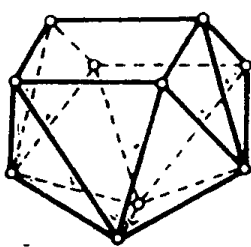


Н. А. КОСТРОМИНА
В. Н. КУМОК Н. А. СКОРИН

ХИМИЯ

КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ



Допущено
Государственным комитетом СССР
по народному образованию
в качестве учебного пособия
для студентов химических
и химико-технологических специальностей
высших учебных заведений



Москва «Высшая школа» 1990

Оглавление

Предисловие	3
Глава 1. Введение в химию координационных соединений	11
§ 1.1. Основные понятия химии координационных соединений	11
§ 1.2. Номенклатура координационных соединений	22
§ 1.3. Детальные, полные и сокращенные формулы координационных соединений	24
§ 1.4. Особенности комплексообразования в различных агрегатных состояниях	28
Рекомендуемая литература	43
Глава 2. Общие сведения о химической связи и геометрической конфигурации комплексных соединений	44
§ 2.1. Идеализированные конфигурации внутренней конфигурационной сферы и их симметрия	45
§ 2.2. Химическая связь с электростатической точки зрения	50
§ 2.3. Теория кристаллического поля	59
§ 2.4. Метод валентных связей (ВС)	61
§ 2.5. Метод молекулярных орбиталей (МО)	67
§ 2.6. Метод молекулярной механики (молекулярного силового поля)	77
Рекомендуемая литература	79
Глава 3. Основные типы комплексных соединений	80
§ 3.1. Доноры и акцепторы, участвующие в комплексообразовании	80
§ 3.2. Карбонилы, цианиды и нитрозилы переходных металлов. Валентное правило 18 электронов	95
§ 3.3. Комплексы с π -связями в качестве донора	106
§ 3.4. Комплексные соединения с полидентатными лигандами	118
§ 3.5. Многоядерные комплексные соединения	131
Рекомендуемая литература	149
Глава 4. Виды изомерии комплексных ионов	151
§ 4.1. Возможность существования изомеров	152
§ 4.2. Структурная изомерия	155
§ 4.3. Изомерия связи	157
§ 4.4. Геометрическая и оптическая изомерия	160
§ 4.5. Конформационная изомерия	166
Глава 5. Химическая связь в комплексных соединениях переходных металлов	169
§ 5.1. Применение теории групп к молекулярным структурам	169

§ 5.2. Расщепление d - и f -подуровня с точки зрения теории кристаллического поля	177
§ 5.3. Применение метода МО к координационным соединениям	187
§ 5.4. Магнитные свойства комплексов	194
Глава 6. Физические методы исследования координационных соединений	199
§ 6.1. Дифракционные методы	200
§ 6.2. Общие положения спектроскопии	211
§ 6.3. Электронные спектры	218
§ 6.4. Инфракрасная и микроволновая спектроскопия, спектры комбинационного рассеяния	267
§ 6.5. Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и ядерного магнитного резонанса (ЯМР)	280
§ 6.6. Спектроскопия ядерного квадрупольного резонанса	327
§ 6.7. γ -резонансная спектроскопия	336
Рекомендуемая литература	345
Глава 7. Термодинамика координационных соединений	346
§ 7.1. Термодинамические характеристики процесса комплексообразования	346
§ 7.2. Определение констант устойчивости комплексных соединений в растворах	350
§ 7.3. Факторы, влияющие на устойчивость комплексов в растворах	364
Рекомендуемая литература	372
Глава 8. Реакции комплексных частиц	373
§ 8.1. Классификация реакций	373
§ 8.2. Некоторые понятия формальной кинетики	378
§ 8.3. Механизм реакций замещения лигандов	380
§ 8.4. <i>trans</i> -Влияние в квадратных и октаэдрических комплексах	389
Рекомендуемая литература	393
Глава 9. Синтез комплексных соединений	395
§ 9.1. Основные принципы синтеза	395
§ 9.2. Равновесные варианты синтеза	397
§ 9.3. Методы синтеза, связанные с замораживанием равновесий	406
§ 9.4. Окисление или восстановление доминирующего комплекса в системе комплексных ионов	408
§ 9.5. "Генеалогический" синтез	411
Рекомендуемая литература	418
Приложение	419

ББК 24.1
К72
УДК 541.49

Рецензенты:

кафедра неорганической химии Кишиневского государственного университета им. В. И. Ленина (зав. кафедрой проф. Н. М. Самусь), проф. Б. Д. Безрезин и д-р хим. наук О.А.Голубчиков (Ивановский химико-технологический институт)

Под общей редакцией проф. Н. А. Костроминной

ПРЕДИСЛОВИЕ

Химия координационных соединений является одним из основных направлений, по которым развивается в настоящее время неорганическая химия. Координационные (комплексные) соединения существенно связаны также с органической химией, био- и геохимией; громадную роль они играют в химической технологии. Наиболее распространенными учебными пособиями по координационной химии являются «Введение в химию комплексных соединений» А. А. Гринберга (1971) «Химия координационных соединений» Н. А. Скорик и В. Н. Кумока (1975), «Основы координационной химии» А. М. Голуба и В. В. Скопенко (1977), «Химия координационных соединений» Ю. И. Кукушкина (1985).

Авторы настоящего пособия стремились избежать характерной для большинства аналогичных пособий концентрации внимания на соединениях *d*-металлов. В книгу введен раздел, посвященный физическим методам исследования координационных соединений, не рассмотренным в ранее изданных учебниках. Необходимость такого раздела обусловлена уникальными возможностями, которые открывают эти методы при исследовании строения и свойств комплексов, а также равновесий комплексообразования в сложных многокомпонентных системах. В книге отражены итоги развития науки в области координационной химии за последние десятилетия: рассмотрена химия макроциклических и металлоорганических соединений, новые методы синтеза комплексов. Более полно, чем в предыдущих изданиях, охвачены имеющиеся подходы к интерпретации материала в химии координационных соединений: включен параграф о методе молекулярной механики, приведено описание энергетичности частиц с помощью термов, которое необходимо для понимания спектральных методов исследования. Обсуждены особенности комплексообразования в различных агрегатных состояниях. Разделы, в которых рассматриваются основные типы комплексных соединений и методы синтеза, иллюстрированы большим количеством примеров.

Глава 6 и часть главы 5 написаны Н. А. Костроминной, остальные главы — В. Н. Кумоком и Н. А. Скорик.

3

Костроминна Н. А., Кумок В. Н., Скорик Н. А.

К72 Химия координационных соединений: Учеб. пособие для хим. фак. ун-тов и хим.-технол. спец. вузов/Под ред. Н. А. Костроминной. — М.: Высш. шк., 1990. — 432 с.: ил.
ISBN 5-06-001020-1

В пособии рассмотрены основные понятия химии координационных соединений. Приведен обзор отдельных классов координационных соединений, их номенклатура, методы исследования. Описаны основные принципы синтеза инертных и лабильных комплексов, кинетика и механизм реакций замещения лигандов, изомерия комплексных ионов. Большое внимание уделено химии лабильных комплексных частиц, факторам, влияющим на их устойчивость, способам определения констант устойчивости комплексных соединений в растворе.

1703000000(4309000000)—252
К 001(01)—90 19—90

ББК 24.1
540

ISBN 5-06-001020-1 © Костроминна Н. А., Кумок В. Н., Скорик Н. А., 1990

Авторы постарались учесть конструктивные замечания, сделанные коллективами кафедр, использовавших учебное пособие Н. А. Скорик и В. Н. Кумока, а также замечания и пожелания рецензентов проф. Б. Д. Березина и О. В. Голубчикова и сотрудников кафедры неорганической химии Кишиневского государственного университета им. В. И. Ленина, руководимой проф. Н. А. Самусь. Авторы выражают им глубокую благодарность.

Учебное пособие может быть использовано для организации спецкурсов по химии координационных соединений в университетах и технических вузах химического профиля, а также для ознакомления с данной отраслью науки специалистов смежных направлений.

Авторы

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- A, A_1, A_2 — симметричные относительно главной оси невырожденные НП
 A — ассоциативный механизм реакции
 A, A_i — константы сверхтонкого и контактного взаимодействия
 A_M — постоянная Маделунга
 a_i — активность i -го вещества
 B, B_1, B_2 — антисимметричные относительно главной оси невырожденные НП
 \vec{B} — магнитная индукция
 B_i — общая константа протонизации лиганда, $B_i = [H_i L] / [L] h^i$
 C_n — ось симметрии n -го порядка
 C_n^k — оператор k -кратного поворота вокруг оси C_n
 C_n, C_{nh}, C_{nv} — осевые точечные группы симметрии
 c — скорость света
 c — концентрация
 c_k — средние вклады донорных атомов и других факторов в $\lg \beta_{ML}$ (гл. 7)
 D — терм с $L=2$
 D, D_{nh}, D_{nd} — диэдрические точечные группы симметрии
 D — диэлектрическая проницаемость
 D — диссоциативный механизм реакции
 D — оптическая плотность
 Dq — характеристика расщепления d -подуровня ($Dq=0,1 \Delta$)
 d — расстояние (между ядрами атомов и др.), длина связи
 E — оператор тождественного преобразования
 E — ЭДС
 E_0 — стандартная ЭДС
 $E (E_g, E_u)$ — дважды вырожденные НП
 E — энергия
 $E_{эл}, E_{дисп}$ — ее электростатическая и дисперсионная составляющие
 $E_i, E_\theta, E_\phi, E_r$ — составляющие энергии напряжения
 E_a — энергия активации
 E_e — энергия сродства к электрону (ЭСЭ)
 E_h — ЭСЭ в атоме или молекуле
 e^- — электрон
 e — заряд электрона
 F — терм с $L=3$
 F — сила
 F — оператор Хартри — Фока
 F — функция закомплексованности (гл. 7)
 f — функция протонирования (гл. 7)
 f_L — параметр лиганда (гл. 7.32)
 G — терм с $L=4$
 G — энергия Гиббса
 g — g -фактор (g_e — электрона, g_N — ядра)
 H — терм с $L=5$

- H — энтальпия
 \vec{H} — напряженность магнитного поля
 \hat{H} — оператор Гамильтона
 h — постоянная Планка ($\hbar = h/2\pi$)
 h, h_k — число элементов группы в классе
 h, k, l — индексы в кристаллографии
 I, I_h — икосаэдрические точечные группы
 I_{m^n} — потенциал ионизации частицы X: $X^{m+} \rightarrow X^{n+} + (n - m)e^-$
 I — интенсивность (света, поглощения энергии и т. д.)
 \hat{I} — ядерный спин
 I_a, I_d — механизмы ассоциативной и диссоциативной активации
 I — ионная сила раствора
 i — центр инверсии
 \hat{i} — оператор инверсии в этом центре
 J — квантовое число
 J — константа спин-спинового взаимодействия
 \vec{J} — момент количества движения (МКД) системы электронов
 \vec{j} — МКД одного электрона
 K — константа равновесия
 k — постоянная Больцмана
 k_l, k_0, k_Φ — коэффициенты метода молекулярной механики
 k — константа скорости реакции
 k_0 — предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса
 L — лиганд
 \vec{L} — орбитальный МКД системы электронов
 \vec{l} — орбитальный МКД одного электрона
 L — орбитальное квантовое число системы электронов
 l — орбитальное квантовое число одного электрона
 l — длина связи
 M — атом либо катион металла
 M — молярная масса
 M_S — молярная масса растворителя
 M_L — магнитное квантовое число системы
 m_e — магнитное квантовое число электрона
 m — масса
 m — молярность
 m — символ монодентатной координации (в $LiBeH_3, LiBH_4$)
 m_s — проекция спинового квантового числа для электрона
 m_I — то же, для ядра
 n — нейтрон
 N_A — постоянная Авогадро
 N_i — молярная доля i -го вещества
 \bar{N} — средняя степень протонизации лиганда
 \bar{n} — функция Бьеррума (среднее число лигандов в комплексе)
 n — главное квантовое число
 n_i — заселенность (а также n_{imk}, n_{ik} и др.)
 O, O_h — октаэдрические точечные группы
 P — терм с $L=1$
 P_{rs} — элемент матрицы порядков связи
 $Q(Q_{ij})$ — ядерный квадрупольный момент и его компоненты
 q — эффективный заряд атома
 $q(q_{zz})$ — градиент напряженности электрического поля и его компоненты
 R — универсальная газовая постоянная
 S — энтропия
 S — терм с $L=0$

- S — интеграл перекрытия
 S_n — инверсионная ось n -го порядка
 S_n^k — оператор k -кратного поворота вокруг нее
 S — площадь сигнала
 \vec{S} — спиновый МКД системы электронов
 s — спиновый МКД одного электрона
 S — спиновое квантовое число
 T, T_h, T_d — тетраэдрические точечные группы
 $T (T_u, T_g)$ — трижды вырожденные НП
 T — кинетическая энергия
 T — абсолютная температура, К
 $t(t_u, t_g \text{ и т. д.})$ — типы МО
 ω — дисперсия
 s — стандартное отклонение
 U — энергия кристаллической решетки
 V — потенциальная энергия, электростатический потенциал
 v — объем; фазовый объем
 v — колебательное квантовое число
 v — скорость
 $\omega, \Delta\omega$ — ширина и уширение линий
 \vec{X} — вектор характеров
 X_k — его элемент
 z — заряд частицы
 Z — заряд ядра
 α_i — доля комплекса ML_i в смеси комплексов, выход
 $\alpha(\alpha_M, \alpha_L)$ — статическая поляризуемость частицы
 β_n — общая константа образования комплекса ML_n
 Δ — характеристика расщепления d -подуровня ($\Delta = 10 Dq$)
 Δ — диамагнитные поправки
 δ — химический сдвиг
 δ — деформационные колебания в плоскости, их частота
 δ — тип МО или химической связи
 δ_{kl}, δ_{ij} — дельта-функция Кронекера
 ϵ_i — энергия МО
 ϵ — молярный коэффициент погашения
 η — «гапто»-указатель способа координации
 θ — валентный угол
 χ — объемная магнитная восприимчивость
 χ_n — ступенчатая константа устойчивости комплекса
 λ — длина волны
 μ — признак мостикового атома
 μ — магнитный момент (μ_e — электрона, μ_N — ядра, μ_s — спиновый, μ_l — орбитальный)
 μ — дипольный момент
 ν — частота
 ν — или ν — волновое число
 ν — стехиометрический коэффициент
 ν — валентные колебания, частота этих колебаний
 ξ — параметр спин-орбитального взаимодействия
 π — тип МО или химической связи
 π — внеплоскостные деформационные колебания, их частота
 π — потенциал электрода
 π_j — диффузионный потенциал
 ρ — плотность вещества
 σ — тип МО или химической связи
 σ — (в том числе $\sigma_h, \sigma_v, \sigma_d$) — плоскость симметрии
 σ — оператор отражения в плоскости симметрии

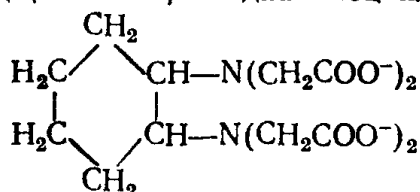
- τ — время, характерное время процесса
 T_1 и T_2 — времена спин-решеточной и спин-спиновой релаксации
 τ_c — время корреляции
 τ — фазовый объем с учетом спина
 τ — химический сдвиг в τ -шкале
 Φ — функция вида $\sum i\beta_i [L]^i$ в гл. 7
 ϕ — одноэлектронные ВФ
 ϕ — функция протонирования вида $\sum iV_i h^i$
 χ — электроотрицательность
 χ — гибризованная АО
 χ — удельная магнитная восприимчивость (χ_m — молярная, χ_a — атомная)
 Ψ — полная ВФ системы
 ψ — спин-орбитали

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ НЕКОТОРЫХ РАДИКАЛОВ,
ЛИГАНДОВ И РАСТВОРИТЕЛЕЙ

ДМСО — диметилсульфоксид $(CH_3)_2SO$

ДМФ — диметилформамид $NC(=O)N(CH_3)_2$

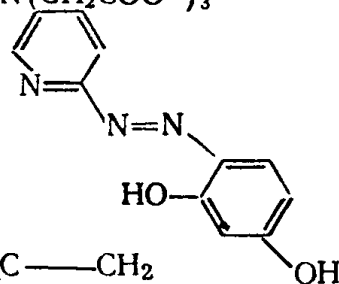
ДЦТА⁴⁻ — *транс*-диаминоциклогексантетраацетат



ДТПА⁵⁻ — диэтилен триаминпентаацетат
 $(-OOCCH_2)_2NCH_2CH_2NCH_2CH_2N(CH_2COO^-)_2$

ИМДА²⁻ — иминодиацетат $HN(CH_2COO^-)_2$
 НТА³⁻ — нитрилотриацетат $N(CH_2COO^-)_3$

ПАР — пиридилазорезорцин



ТГФ — тетрагидрофуран C_4H_8O

ТФЦБ — тетрафенилциклобутадиеи $C_6H_6_4$

ЭДТА⁴⁻ — этилендиаминтетраацетат $(-OOCCH_2)_2NCH_2CH_2N(CH_2COO^-)_2$

Ас — ацетил $CH_3C(=O)-$

АсО⁻ — ацетат CH_3COO^-

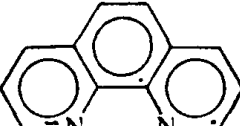
Асас⁻ — ацетилацетонат $CH_3C(=O)-CH=C(SCH_3)O^-$

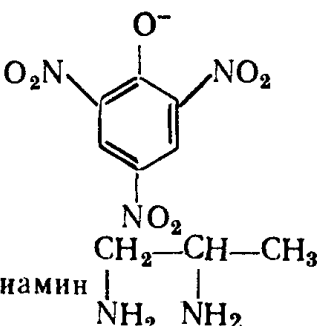
Ви — бутил C_4H_9-

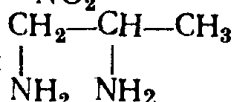
Bz — бензил PhCH₂—
 Cp⁻ — циклопентаденид C₅H₅⁻
 Dien — диэтилентриамин H₂NCH₂CH₂NHCH₂CH₂NH₂

Dipy — 2,2'-дипиридил 

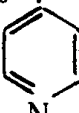
Dtc⁻ — диэтилдитиокарбамат Et₂NCS₂⁻
 En — этилендиамин H₂NCH₂CH₂NH₂
 Et — этил C₂H₅—
 Gly — глицин H₂NCH₂COOH
 L — лиганд
 M — атом или катион металла
 Me — метил CH₃—
 Ox²⁻ — оксалат ⁻OOC—COO⁻
 Ph — фенил C₆H₅—

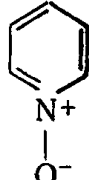
Phen — 1,10-фенантролин 

Pic⁻ — пикрат 

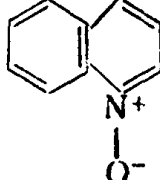
Pp — пропилендиамин 

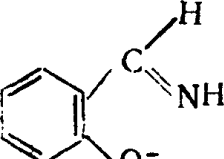
Pr — пропил C₃H₇—

Pu — пиридин 

PuO — пиридиноксид 

Quin — хинолин 

QuinO — хинолиноксид 

SA⁻ — салицилальдиминат 

Trac — трифторацетилацетонат $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})=\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$

Thio — тиомочевина $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$

Trep — триэтилететрамин $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$

Trim — триметилендиамин $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$

СПИСОК ИСПОЛЪЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ

АО — атомная орбиталь	РФС — рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
ВВЛ — взаимное влияние лн-гандов	РЭС — рентгеноэлектронные спектры
ВЗМО — высшая занятая МО	ССП — самосогласованное поле
ВС — (метод) валентных связей	СТС — сверхтонкое расщепление
ВФ — волновая функция	ТГ — термобариметрия
ГО — гибридная орбиталь	ТКП — теория кристаллического поля
ДСТС — дополнительная СТС	УФЭС — УФ-электронная спектроскопия
ДТА — дифференциальный термический анализ	ФЭС — фотоэлектронные спектры
ДТГ — дифференциальная термобариметрия	ЭАН — эффективный атомный номер
ИК — инфракрасный	ЭДС — электродвижущая сила
КР — комбинационное рассеяние	ЭКС — энергия координационной связи
КЧ — координационное число	ЭКСП — ЭКС в растворе
ЛКАО — линейная комбинация АО	ЭО — электроотрицательность
МКД — момент количества движения	ЭПР — электронный парамагнитный резонанс
МНК — метод наименьших квадратов	ЭС — энергия связи
НП — неприводимое представление	ЭСЭ — энергия связи электрона
НП — в Приложении 1: номер предпочтения	ЭСКП — энергия стабилизации кристаллическим полем
НСМО — нижняя свободная МО	ЭСХА — электронная спектроскопия для химического анализа
ОЭС — Оже-электронная спектроскопия	ЭВМ — электронная вычислительная машина
ПИ — парамагнитный ион	ЯКР — ядерный квадрупольный резонанс
ПМР — протонный магнитный резонанс	ЯМР — ядерный магнитный резонанс
ПП — приводимое представление	
ППДП — полное пренебрежение дифференциальным перекрыванием	
ПР — произведение растворимости	
РМХ — расширенный метод Хюккеля	

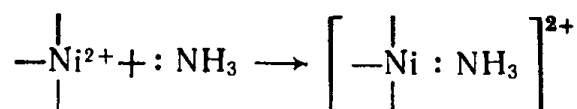
ГЛАВА 1

ВВЕДЕНИЕ В ХИМИЮ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

§ 1.1. Основные понятия химии координационных соединений

Основным объектом изучения в химии координационных соединений являются ионы и молекулы, состоящие из центральной частицы и координированных вокруг нее лигандов (аддендов). Строго говоря, понятие «комплексные соединения» шире, чем понятие «координационные соединения». Оно включает в себя также молекулярные комплексы, в которых невозможно указать центр координации, а также соединения включения. Тем не менее, координационные соединения часто называют просто комплексами, и мы тоже будем следовать этой традиции. Как правило, центральной частицей («ядром» координации) является катион металла или оксокатион типа UO_2^{2+} , а лигандами могут быть ионы либо молекулы неорганической, органической или элементарорганической природы. Друг с другом лиганды либо не связаны и взаимно отталкиваются, либо соединены силами межмолекулярного притяжения типа водородной связи. Совокупность непосредственно связанных с ядром лигандов называют *внутренней координационной сферой*.

К центральному атому лиганды присоединяются двуцентровыми σ -, π - и δ -связями и многоцентровыми связями. Двуцентровые связи ядро — лиганд осуществляются через донорные атомы лиганда; σ -связь металл — лиганд традиционно изображают в виде донорно-акцепторной: неподеленная электронная пара донорного атома лиганда обобществляется с катионом металла, который играет роль акцептора



Лиганды, которые координируются через атом углерода, часто рассматривают как радикалы (например, $\cdot\text{CH}_3$), а их взаимодействие с атомом металла — как образование ковалентной связи путем спаривания электронов. Этот подход традиционен для химии металлорганических соединений. Всегда можно формально изобразить связь $\text{M}-\text{CH}_3$ и как результат взаимодействия донорного атома С в анионе $:\text{CH}_3^-$ с катионом металла. Поэтому оба

соединений. Проанализируем его с трех точек зрения: во-первых, насколько однозначно оно определяется, во-вторых, соответствует ли оно реальному распределению зарядов в комплексной частице и, в-третьих, насколько полно данные по распределению зарядов характеризуют валентное состояние центрального иона.

Рассчитывая степень окисления, принимают, что при координации лиганды не изменяют своей «нормальной» зарядности. Например, ион $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ относят к производным Co^{3+} , приписывая NH_3 нулевой заряд как нейтральной молекуле, а ион $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ — к производным Co^{2+} , приписывая группе SCN^- заряд -1 , как в роданидах щелочных металлов.

Расчет формальной электровалентности затруднен, если свободный лиганд может существовать в нескольких формах, различающихся зарядом. Наиболее известные примеры — это комплексы NO и O_2 . В нитрозилах координация осуществляется через атом N ; молекула NO имеет нечетное число электронов — 15, т. е. является молекулой-радикалом. Комплексы, содержащие NO , можно рассматривать как происходящие от NO^- , NO или NO^+ , например нитропруссид калия $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ — как соединение Fe^{4+} с NO^- , Fe^{3+} с NO или Fe^{2+} с NO^+ . Предполагается, что вариант с низзарядным катионом и NO^+ стабилизируется за счет образования π -связи $\text{M}-\text{L}$: металл является донором π -электронов, лиганд — акцептором. Условием образования кумулированных двойных связей в группировке $\text{M}-\text{N}-\text{O}$ является ее линейность. Поэтому «изогнутые» нитрозилы нельзя производить от NO^+ .

Комплексы «дикислорода» O_2 формально происходят либо от молекулы O_2 (которая содержит два неспаренных электрона и является поэтому бирадикалом), либо от анионов O_2^- (супероксиды) или O_2^{2-} (пероксиды). Предложены структурные критерии классификации: комплексы, в которых $d_{\text{O}-\text{O}}$ составляет 0,130—0,162 нм и группа $\text{O}-\text{O}$ является мостиковой или координируется «боком»

$(\text{M} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ | \\ \diagdown \text{O} \end{array})$, относят к пероксидам. Комплексы с $d_{\text{O}-\text{O}}$ 0,125—0,132 нм

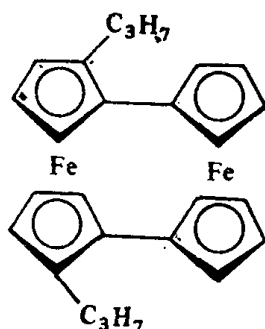
и мостиковой либо «уголковой» $(\text{M}-\text{O} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \end{array})$ координацией группы $\text{O}-\text{O}$ относят к супероксидам. Добавочным критерием считают наличие в комплексе неспаренных электронов, не происходящих от катиона металла.

В многоядерных комплексных соединениях, содержащих одинаковые атомы металла, в простейшем случае они структурно эквивалентны и имеют одинаковую степень окисления. Структурная неэквивалентность может наблюдаться как при разных, так и при одинаковых степенях окисления. Первый вариант реализуется в CsAuCl_3 : формальная электровалентность золота $2+$ возникает за счет наличия равного количества линейных ионов AuCl_2^- и квадратных ионов AuCl_4^- , происходящих от Au^+ и Au^{3+} соответ-

ственно. Примеры второго варианта поведения часто очень неожиданны. Так, в $Mn(NO_3)_2 \cdot H_2O$ 50% ионов Mn^{2+} находятся в окружении четырех бидентатно связанных нитрат-ионов, другие 50% монодентатно связывают четыре иона NO_3^- и две молекулы воды (часть ионов NO_3^- играет мостиковую роль).

Наконец, может наблюдаться и структурная эквивалентность, связанная с объективным усреднением степеней окисления (по аналогии с выравниванием кратности связей в бензоле или в анионе SO_4^{2-}). Так, в ацетатопиридиновом комплексе $Mn_3O(Py)_3 \cdot (CH_3COO)_6$ не обнаруживаются два иона Mn^{2+} и один Mn^{4+} : все атомы Mn расположены симметрично и средняя степень окисления 2,66 одинаково описывает любой из них.

Надо отметить, что усреднение степени окисления часто связано со скоростью обмена электроном между атомами. Когда обмен идет быстрее, чем измерение, атомы кажутся эквивалентными. При снижении температуры скорость обмена уменьшается и усреднение исчезает. Так, в триодиде 1',1'''-дипропилбиферроценила



при 298 К методом рентгенографии наблюдается усредненная степень окисления железа (+2,5), а при 110 К — неравноценность Fe^{2+} и Fe^{3+} , проявляющаяся в разном удалении циклопентадиенных колец от этих катионов.

Степень окисления многих переходных металлов может изменяться на 8 единиц, а некоторых — даже на 10. Так, для Mn она изменяется от +7 в $KMnO_4$ до -3 в ионе $[Mn(CO)_4]^{3-}$; для Os — от +8 в оксиде OsO_4 до -2 в анионе $[Os(PF_3)_4]^{2-}$. Для рутения известно 10 степеней окисления, большинство которых представлено именно координационными соединениями:

Степень окисления	Соединение или ион	Степень окисления	Соединение или ион
-2	$Ru(CO)_4^{2-}$	+4	$K_2[RuCl_6]$
0	$Ru(CO)_5$	+5	$K[RuCl_6]$
+1	$[Ru(CO)Br]_n$	+6	K_2RuO_4
+2	$Ru(C_5H_5)_2$	+7	$KRuO_4$
+3	$[Ru(NH_3)_6]^{3+}$	+8	RuO_4

Идея электровалентности опирается на ионные представления Берцелиуса. Представим себе, что образование комплексного иона, например $[CoCl_4]^{2-}$ из свободных ионов Co^{2+} и Cl^- , происходит

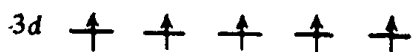
в две стадии: первоначально образуется гипотетический ион $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ с чисто ионным характером связи без поляризации.

Распределение зарядов в таком ионе $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ соответствует формальной электровалентности частиц. При переходе от идеального к реальному распределению зарядов произойдет частичная передача донорных электронов от лигандов к иону металла, что сопровождается уменьшением эффективного положительного заряда центрального иона, эффективных зарядов лигандов и поляриности связей. Этот процесс иногда трактуют как внутримолекулярную реакцию окисления — восстановления. Итак, эффективные заряды кобальта и хлора в $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ по абсолютной величине меньше формальных (2 и 1 соответственно). Таким образом, электровалентность не отражает истинной картины распределения зарядов в соединениях.

Ленгмюр выдвинул «принцип электронейтральности», согласно которому эффективные заряды на атомах уменьшаются в такой степени, что по абсолютной величине не превышают единицы. Согласно этому принципу такие ионы, как Fe^{3+} , La^{3+} , Th^{4+} , должны нести эффективные заряды существенно меньше формальных. Однако установлено, что в целом ряде соединений эффективные заряды катиона близки к формальным. Так, рентгеноспектральным методом в акваионе Zn^{2+} (водный раствор) определен заряд на Zn, близкий к +2, в кристаллах ацетилацетоната цинка заряд на Zn +1,8, в кристаллах $\text{CrSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ заряд на Cr +1,9, в циклопентадиениде марганца $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ заряд на Mn +1,5. При квантовомеханическом расчете иона $[\text{NiF}_6]^{4-}$ методом Рутаана получен заряд на атоме Ni, равный 1,82. В то же время в соединении K_2CrO_4 , где в анионе существенно π -взаимодействие и порядок связей близок к 1,5, определенный тем же рентгеноспектральным методом заряд на Cr равен +0,2 при формальном заряде +6.

В комплексных ионах с формально отрицательным ионным металла, например в $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$, $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ и др., отрицательный заряд распределяется между лигандами. При этом эффективный заряд иона металла, как правило, положителен.

Характеристика распределения зарядов в комплексной частице не исчерпывает вопроса о валентном состоянии центрального иона. В принципе после образования соединения нужно рассматривать не валентные орбитали атома, а возникшие молекулярные орбитали. Однако ряд допустимых приближений иногда позволяет считать, что атомные орбитали иона металла сохраняются при вхождении его в комплексную частицу, но испытывают возмущение под действием лигандов, в связи с чем может измениться порядок их заполнения электронами. В соответствии с этим у иона Fe^{3+} ($3d^5$) в комплексной частице все электроны могут быть неспаренными:



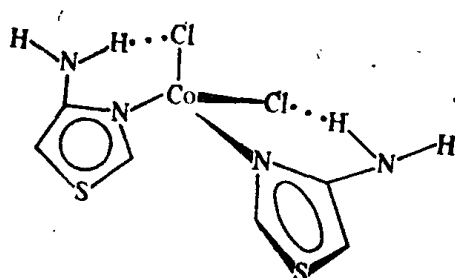
а общий спин равен 2,5, например в ионе $[\text{FeF}_6]^{3-}$, или же электроны могут быть принудительно спаренными:



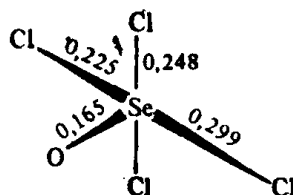
при общем спине 0,5, например в ионе $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Магнитные, спектральные, кинетические свойства этих комплексов настолько различны, что высокоспиновые и низкоспиновые комплексы Fe^{3+} рассматривают обычно отдельно. Таким образом, при сопоставлении комплексов кроме электровалентности нужно указывать магнитное (спиновое) состояние центрального иона.

В некоторых комплексах катионы имеют одинаковые степени окисления, но разное спиновое состояние: например в трехъядерных цепочечных салицилатах железа (III) центральный ион Fe^{3+} высокоспиновый, терминальные — низкоспиновые.

Координационное число проще всего установить, когда методами рентгеноструктурного, нейтроно- или электронографического анализа определено строение изучаемого вещества. Обычно достаточно подсчитать число ближайших соседей центрального иона металла; так, структура бис(2-аминотиазол)дихлоркобальта (II) тетраэдрическая с КЧ 4



Возможность разночтений в самом определении понятия «координационное число» приводит к осложнениям. Во-первых, некоторые атомы в ближайшем окружении центрального иона могут быть аномально удалены. Кратность удлиненных («вторичных») связей меньше единицы и стремится к нулю по мере их удлинения. Например, в $(\text{PyH})_2\text{SeOCl}_4$ строение аниона таково:



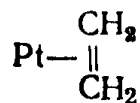
Все расстояния Se—Cl длинее суммы ковалентных радиусов Se и Cl (0,213 нм) и короче суммы ван-дер-ваальсовых радиусов (0,365 нм).

Если считать, что удаленный на 0,299 нм атом Cl связан с Se , то координационное число селена равно 5 и в структуре имеется ион $[\text{SeOCl}_4]^{2-}$; если же принять, что химическая связь на таком расстоянии отсутствует, то координационное число селена равно 4, а в структуре имеются ионы $[\text{SeOCl}_3]^-$ и Cl^- .

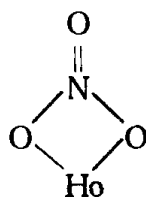
Аналогичная ситуация в кристалле трибензилалюминия $[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$. Молекула имеет вид тригональной пирамиды, в вершине которой находится атом Al ; расстояния Al—C равны 0,198—0,200 нм; фенильные группы располо-

жены пропеллерообразно. Кроме того, невелико расстояние между атомом Al и орто-атомом С одной из фенильных групп соседней молекулы — 0,245 нм. В зависимости от оценки роли взаимодействия атома Al с этим атомом углерода (а точнее с этой группой CH₂) алюминию приписывается КЧ 3 или 4.

Во-вторых, возможны многоцентровые связи металл — лиганд, например



В этих случаях необходимо специально указывать принятый авторами способ подсчета числа позиций в координационной сфере, занимаемых лигандом. Так, в (NO⁺)₂[Ho(NO₃)₅]²⁻ ион гольмия окружен бидентатными ионами NO₃⁻, расположенными в вершинах почти правильной тригональной бипирамиды. Решение вопроса о КЧ Ho³⁺ в таком случае существенно зависит от интерпретации характера связи



Если здесь двуцентровые связи Ho—O, то КЧ=10, если же связь многоцентровая, то можно считать КЧ=5.

На основании только данных химического анализа и формулы соединения координационное число нередко определить невозможно. Надо учесть, что во многих кристаллосольватах, в том числе кристаллогидратах и аммиакатах, часть молекул растворителя не связана с центральным ионом металла. Так, в CuSO₄·5H₂O ион меди координирует четыре молекулы воды и два иона сульфата, каждый из которых связан еще с одним ионом Cu²⁺. Пятая молекула воды расположена во внешней сфере и связана с внутрисферными частицами водородными связями. В MgBr₂·6Py два иона Br⁻ и четыре молекулы пиридина из шести входят в октаэдрическое окружение катиона, а две расположены вне его.

Нередки случаи внешнесферного расположения и заряженных лигандов. Так, структурными единицами, из которых построено соединение Cs₃HgCl₅ являются ионы Cs⁺, [HgCl₄]²⁻ и Cl⁻. Для полидентатных лигандов зачастую неизвестно, какую именно дентатность они проявляют в данном соединении; в многоядерных комплексах некоторые лиганды координируются несколькими ионами металлов одновременно. Все эти осложнения препятствуют непосредственной интерпретации структуры на основе эквивалентной формулы. Показательным примером опасности таких попыток являются соединения Cs₂CrCl₅·4H₂O и Cs₃VCl₆·4H₂O, которые содержат Cr и V в форме катионов *транс*-[Cr(H₂O)₄Cl₂]⁺ и *транс*-[V(H₂O)₄Cl₂]⁺, а единственными анионами в структуре являются хлорид-ионы.

Определение координационных чисел у комплексов в растворах очень затруднено. В частности, числа гидратации для большин-

ства акваионов определены только в последнее время. Рентгено-структурный анализ для изучения растворов удается применить лишь иногда. Чаще используют методы спектроскопии: изучение инфракрасных (колебательных), электронных и ЯМР-спектров. При этом координационное число определяют или при помощи теоретической трактовки спектров, или экстраполяцией полученного для сходных соединений соответствия между КЧ и спектрами. Наибольшие возможности, особенно для определения чисел гидратации, открывает ЯМР (см. § 6.5).

Ковалентностью центрального иона называют число, указывающее, сколько связей он образует с ближайшими соседями. Применение этого понятия существенно ограничено комплексами, в которых связи металл—лиганд двуцентровые. Ковалентность совпадает с КЧ, если все связи металл—лиганд ординарны, и превышает его при наличии кратных связей. Считается, что ординарная двуцентровая связь имеет σ -характер, а кратная двуцентровая связь наряду с σ -содержит π - или δ -компоненты.

Кратность связей металл—металл и металл—лиганд очень разнообразна, она изменяется в пределах от нуля в приведенном выше примере $\text{Cl}^- - \text{SeOCl}_3^-$ до шести в частице Mo_2 , обнаруженной в газовой фазе. Критериями кратности связи являются ее длина, устанавливаемая по рентгеноструктурным данным, силовая постоянная, частота валентных колебаний. С ростом кратности связи длина ее уменьшается, причем резче всего в интервале кратностей от 0 до 1. Известны эмпирические соотношения, связывающие длину (d) некоторых типов связей с их порядком (n). Например, для связи $\text{Mo}-\text{O}$ (в нм):

$$d_{\text{Mo}-\text{O}} = 0,1874 - 0,060 \lg n_{\text{Mo}-\text{O}},$$

т. е. зависимость между $d_{\text{Mo}-\text{O}}$ и $n_{\text{Mo}-\text{O}}$ такова:

$n_{\text{Mo}-\text{O}}$	0,5	1,0	1,5	2,0
$d_{\text{Mo}-\text{O}}$, нм	0,205	0,187	0,177	0,169

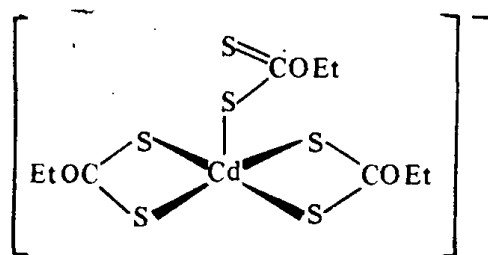
Зачастую в конденсированных фазах ковалентность выше формальной электрвалентности. Так, Be^{2+} обычно образует четыре σ -связи с лигандами, расположенными по вершинам тетраэдра, при этом обобществляется восемь электронов. Ионы Ce^{4+} и Th^{4+} часто имеют КЧ 8 и выше, т. е. минимальное значение ковалентности равно восьми.

Дентатность лиганда и координационное число — непостоянные величины, зависящие от типа связи, объемных соотношений и т. п. Например, ион Co^{2+} в ярко-синем комплексе $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ имеет КЧ 4, а в розовом акваионе $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ КЧ 6. Соединение $\text{CoBr}_2 \cdot 3\text{EtOH}$ образовано тетраэдрическими анионами $[\text{CoBr}_4]^{2-}$ и октаэдрическими катионами $[\text{Co}(\text{EtOH})_6]^{2+}$. Карбонат-ион в $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]^+$ занимает два места в координационной сфере, а в $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CO}_3]^+$ — одно; ион Co^{3+} в обоих этих комплексах имеет КЧ 6, которое вообще характерно для Co^{3+} и Cr^{3+} . Для иона

Ag⁺ характерно КЧ 2; для Hg²⁺ — КЧ 4, но в принципе даже один и тот же ион с одними и теми же лигандами может образовывать ряд комплексных частиц, координационные числа в которых различны. Так, известны ионы [CuCl₄]²⁻ в Cs₂[CuCl₄] и [CuCl₅]³⁻ в [Cr(NH₃)₆][CuCl₅]. В соединениях Na₃[TaF₈], K₂[TaF₇], Cs[TaF₆] переменное координационное число тантала. В водном растворе при 25 °С сосуществуют катионы [Nd(H₂O)₈]³⁺ и [Nd(H₂O)₉]³⁺.

Очевидный способ понижения координационного числа состоит в использовании объемистых лигандов. Так, Cr³⁺ с диизопропиламидным анионом дает летучее соединение [Cr(изо-Pr₂N)₃], в кристаллах которого атомы азота образуют треугольник вокруг атома хрома. Это соединение легко присоединяет малые лиганды (NO и т. д.).

Способ координации лиганда и его дентатность также являются непостоянными характеристиками. Известны случаи, когда в одном и том же комплексном ионе (например, в изомерах K₃[Os(SCN)_x(NCS)_{6-x}]) лиганд присоединяется через разные донорные атомы или, как в анионе трис(этилксантогенато)кадмата (II) тетраэтиламмония



через разное число донорных атомов.

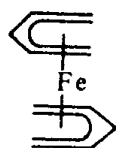
Возможны два подхода к предвидению состава и строения продуктов взаимодействия катиона металла с лигандами. Первый из них — это непосредственный расчет относительной устойчивости всех мыслимых конфигураций для конкретного случая, например методами квантовой механики. Второй — это использование предшествующего опыта, сформулированного в виде описания «типичных» координационных чисел катиона, «типичных» способов координации лигандов, полуэмпирических правил, связывающих термодинамические характеристики связей и стереохимические требования катиона и лиганда с их структурой и т. д. Оба подхода имеют свои достоинства и недостатки. Эффективность обоих подходов мала в тех (нередких в химии координационных соединений) случаях, когда энергетическая выгодность различных продуктов реакции близка.

Рассмотрим в самых общих чертах (без конкретизации механизма) процесс сближения катиона и лиганда с последующим образованием комплекса. На значительных расстояниях от катиона лиганд движется под действием электростатического поля и стремится привести в контакт с катионом наиболее отрицательно

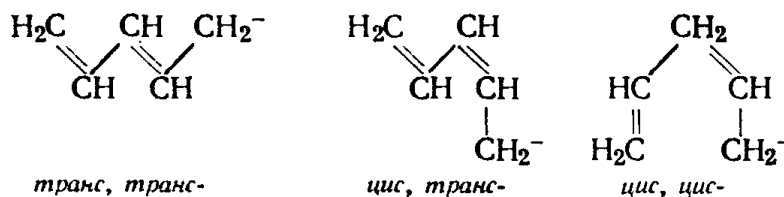
заряженные фрагменты. При сближении металла и лиганда должны пройти следующие процессы.

1. Если реально будут координированы не наиболее отрицательно заряженные фрагменты лиганда (например, Cu^{2+} в водных растворах координирует *n*-аминобензоат через донорный атом азота, а не через COO^-), то лиганд должен переориентироваться.

2. Если лиганд полидентантен и возможны относительные перемещения координируемых групп, он должен принять оптимальную конформацию. Так, для образования аналогичного ферроцену биспентаденильного соединения железа $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7)_2$ согласно схеме



ион C_5H_7^- должен принять *цис, цис*-, т. е. U-образную конформацию:



Изменение конформации лиганда бывает также необходимо при наличии стерических препятствий (за счет уже имеющих лигандов или по другим причинам).

3. При необходимости происходит таутомеризация лиганда: например, в водном растворе глицин находится почти исключительно в виде бетаина $\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^-$, а координируется ионом Pt^{2+} через атом азота в форме $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$. В ряде случаев координация вызывает далеко идущее и практически необратимое изменение структуры лиганда, т. е. координируется уже фактически новый лиганд. Так, при реакции AlCl_3 с S_4N_4 в среде CH_2Cl_2 восьмичленный цикл S_4N_4 распадается, и образуется комплекс $(\text{AlCl}_3)_2\text{S}_2\text{N}_2$, в котором атомы алюминия связаны с атомами азота в четырехчленном цикле S_2N_2 .

Казалось бы, контакт катионов в высокой степени окисления с такими лигандами, как гидрид-ион, сульфиды, фосфины, неизбежно должен приводить к окислительно-восстановительной реакции и комплексы с такими составными частями существовать не должны. Во многих случаях эти ожидания оправдываются: так, K_2RuO_4 восстанавливается цианидом до $\text{K}_4\text{Ru}(\text{CN})_6$, т. е. до комплекса Ru^{2+} . Однако известен, например, комплекс $\text{K}_2[\text{ReH}_9]$ — соединение Re^{7+} и H^- . Более того, дитиокарбаматы R_2NCS_2^- (где R — этил, бутил и другие органические радикалы) применя-

средством стабилизации неустойчивых или вообще неизвестных в свободном состоянии лигандов. Неизвестным в свободном состоянии аналогом иона HF_2^- можно, в частности, считать анион $\text{H}(\text{SO}_3)_2^{3-}$ в комплексе *цис*- $\text{K}_3[\text{Pt}\{\text{H}(\text{SO}_3)_2\}\text{Br}]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Конечно, приведенное расчленение процесса координации на этапы условно. Но оно помогает представить изменения, происходящие с металлом и лигандом при координации, в виде суммы составляющих.

§ 1.2. Номенклатура координационных соединений

При составлении названия комплексного иона руководствуются следующими правилами.

1. К названиям лигандов-анионов добавляют суффикс *-о* (хлоро-, сульфато-, оксалато-). Исключением являются названия тех лигандов, которые традиционно рассматривают как радикалы (метил-, фенил-). Названия нейтральных лигандов суффикса не имеют. Лиганд NH_3 традиционно называют *аммин*.

2. Число координированных групп каждого рода указывают греческими приставками *моно-*, *ди-*, *три-*, *тетра-* и т. д. Если лиганды сложны, то применяют приставки *бис-*, *трис-*, *тетракис-*. Приставку *моно-* часто опускают.

3. Чтобы составить название комплексной частицы, первоначально перечисляют лиганды-анионы, лиганды-молекулы, а затем указывают центральный атом. Записывают формулу комплексного иона в обратном порядке. Комплексную частицу принято выделять квадратными скобками.

Степень окисления центрального атома по системе ИЮПАК (International Union of Pure and Applied Chemistry) обозначают римской цифрой в скобках после названия частицы. Таким образом, соединение $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ называется хлоропентаамминкобальт(III) хлорид. В русском языке предпочитают ставить на первое место внешнесферный анион: хлорид хлоропентаамминкобальта(III). Приставка *моно-* здесь опущена.

Если комплексная частица является анионом, то ее название кончается суффиксом *-ат*.

Соединение $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]$ — так называемая соль Рейнеке — должно быть названо тетрароданоdiamминхромат(III) аммония. Комплексы аниона SCN^- называют роданидными (тиоцианатными), если координация идет через атомы серы (например, в $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$) или изороданидными (изотиоцианатными), если координация идет через атом азота (например, FeNCS^{2+})*.

Помимо номенклатуры ИЮПАК существуют многочисленные «практические» и «рациональные» названия комплексных соединений. Целая серия названий солей Co^{3+} : лутео-соли, розео-соли,

* В настоящем пособии используется название роданид, а формула иона, как правило, записывается в виде SCN^- независимо от способа координации.

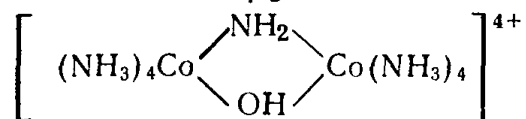
празео-соли и т. д. — основана на их окраске. Немало солей названо по имени ученых, их открывших, например *соль Рейнеке*; от нее произошло и название аниона $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]^-$ — *рейнекат*.

Система Вернера отличается от системы ИЮПАК отсутствием цифры, указывающей на степень окисления. Эту роль выполняет суффикс в наименовании металла:

Степень окисления	+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7	+8
Суффикс	-а	-о	-и	-е	-ан	-он	-ин	-ен

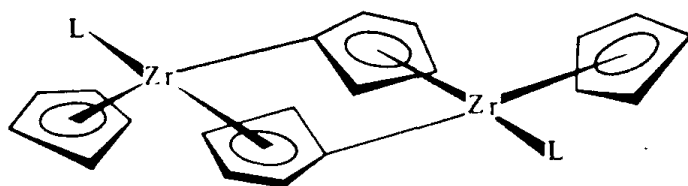
Таким образом, ион $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ называют по этой системе *диамминаргента-ионом*; CoSCN^+ — *монороданокобальто-ионом*; FeSCN^{2+} — *монороданоферри-ионом*, $[\text{SbCl}_6]^-$ — *гексахлоростибат-ионом*.

Если в ионе содержатся мостиковые группы, то они перечисляются после всех лигандов, перед ними ставится буква μ ; мостиковая группа OH^- называется *ол-группой*. Так, ион



называется *октамин- μ -амидо-ол-дикообальт(III)-ион*. В более сложных случаях символами μ^2 -, μ^3 - и т. д. указывают мостиковые лиганды, соединяющие два, три и более центральных атомов. Так, соединение $\text{Ru}_3\text{O}(\text{CO})_8\text{L}_2$, в котором лигандом L является $\text{Ph}_2\text{AsCH}_2\text{AsPh}_2$, содержит треугольник Ru_3 , сверху и снизу от него расположены μ^3 -лиганды O^{2-} и CO , а две из трех связей $\text{Ru}-\text{Ru}$ дополнительно усилены μ^2 -лигандами L.

Для указания тех атомов, через которые координируется лиганд, применяют два способа. Один из них — это указание типа донорного атома. Так, название сульфинато-O,S-комплекс $\text{Pd}(\text{II})$ означает, что анион сульфеновой кислоты RSO_2^- присоединяется к палладию через донорные атомы кислорода и серы в своей таутомерной форме $\text{R}-\ddot{\text{O}}\ddot{\text{S}}\text{O}^-$, так как только в ней атом серы имеет донорную электронную пару. Вторым способом — использование символа η^x перед наименованием лиганда, причем x указывает число донорных или же участвующих в многоцентровых связях атомов лиганда, которые входят во внутреннюю координационную сферу. Так, формула $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{ZrL})_2(\mu = [\eta^1:\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4])_2$, где L — это Me_2PhP , означает, что в биядерном комплексе два циклопентадиенид-аниона C_5H_5^- связаны с атомами циркония шестицентровой связью, а мостиковые анионы $\text{C}_5\text{H}_4^{2-}$ — шестицентровой связью с одним атомом циркония и двуцентровой связью $\text{Zr}-\text{C}$ с другим:



Произносятся символы η^1 -, η^2 - и другие как моногапто-, дигапто- и т. д. (от греч. *haptō* — скреплять).

§ 1.3. Детальные, полные и сокращенные формулы координационных соединений

Детальная формула комплексной частицы перечисляет все лиганды внутренней координационной сферы и указывает способ их присоединения. Таким образом, она должна характеризовать не только состав, но и «статическую» структуру частицы. Химик всегда стремится считать одной и той же частицей все возбужденные состояния, происходящие от одного и того же основного состояния, т. е. расположенные в окрестности одного минимума на поверхности потенциальной энергии. Более того, часто объединяют и состояния, относящиеся к нескольким минимумам, например не считают различными частицами поворотные изомеры.

При таком подходе статичность структуры означает, во-первых, что минимумы поверхности потенциальной энергии разделены достаточно большими энергетическими барьерами, а во-вторых, что область геометрических характеристик, относящаяся к каждому минимуму, достаточно узка, т. е. сохраняется геометрическое сходство основного и возбужденных состояний.

Нестатичные структуры имеют комплексные частицы с чрезвычайно плоской поверхностью потенциальной энергии в окрестности минимума, что влечет за собой большие геометрические смещения атомов в ходе деформационных колебаний. Так, в молекуле LiNC в газовой фазе при увеличении энергии колебаний увеличивается расстояние между атомом Li и группировкой NC, а конфигурация молекулы изменяется от почти линейной до треугольной (т. е. от η^1 - до η^2 -координации иона NC^-).

Ситуация осложняется тем, что ряд минимумов поверхности потенциальной энергии может быть разделен низкими энергетическими барьерами, легко преодолимыми при температуре эксперимента, в результате чего у экспериментатора складывается мнение о частице, как о «совокупности множества мгновенных структур». Например, в молекулах $\text{Na}[\text{AlF}_4]$, $\text{Tl}[\text{ReO}_4]$ и других в газовой фазе катион «квазисвободно» мигрирует вокруг аниона. Структурой таких частиц следует называть либо подробное описание их динамического поведения, либо некоторую усредненную конфигурацию. При этом усредненные конфигурации нехороши в двух отношениях: во-первых, результат усреднения может даже не напоминать ни одну из реальных структур; во-вторых, из-за изменений относительной заселенности различных энергетических уровней с температурой результат усреднения является температурно-зависимым.

Динамическое поведение частиц характеризуют с помощью представлений о структурной или стереохимической нежесткости

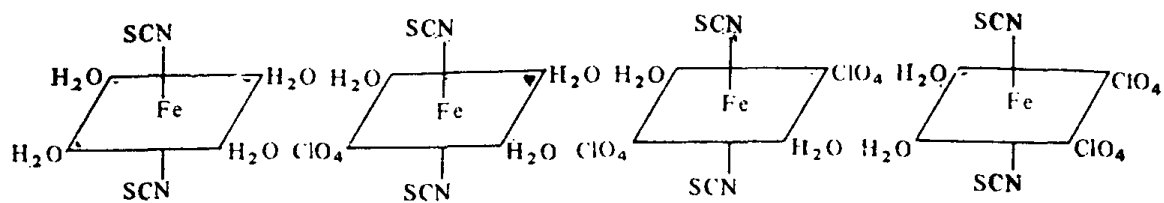
таких частиц, о политопном (буквально — «многоместном») характере химической связи в них и т. д.

При невозможности указать статическую структуру комплексной частицы приходится отказываться и от детальных формул координационных соединений. *Полная формула* просто перечисляет состав комплексной частицы, т. е. является обычной эмпирической формулой. Ее используют и в тех случаях, когда статическую структуру соединения в принципе охарактеризовать можно, но это либо не представляет интереса при рассмотрении какого-нибудь конкретного вопроса, либо исследования структуры еще не выполнены.

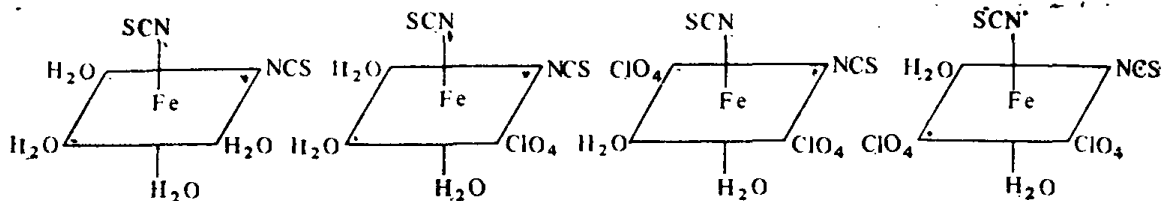
Для веществ, полученных в ходе реакций присоединения, применяют термин *аддукты* (от лат. addere — добавлять, прибавлять); их полные формулы записывают в виде формул исходных веществ, соединенных точкой, например $\text{Vl}_3 \cdot \text{Pl}_3$ или $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Термин «аддукт» употребляют также в более ограниченном смысле для наименования продуктов внешнесферной координации нейтральных молекул незаряженными комплексными соединениями. Такие аддукты известны как в виде индивидуальных соединений, так и в растворах. Пример первого типа — это соединение дигидрата пикрата Li с краун-эфиром бенз-15-корона-5 (см. § 3.4): атом лития окружен расположенными в вершинах тетраэдра двумя атомами кислорода пикрат-иона и двумя — от молекул H_2O ; краун-эфир внешнесферно «привязан» к комплексу четырьмя водородными связями*.

Сокращенные формулы применяют по отношению к лабильным комплексным ионам, существующим в растворах. Существование таких ионов обычно определяется методами исследования равновесий. Для определения их состава прослеживают зависимость концентрации комплекса от концентрации компонентов. Если концентрация некоторых компонентов (обычно растворителя и индифферентной соли) во время исследования не изменяется в достаточной степени, невозможно установить, сколько частиц этих компонентов входит в состав комплексного иона. Поэтому в формуле комплексного соединения предпочитают указывать только те лиганды, наличие которых установлено достоверно. Остальные места в координационной сфере могут быть заполнены по-разному. Например, сокращенная формула иона дитроданожиелеза(III) $\text{Fe}(\text{SCN})_2^+$, обнаруженного в системе $\text{Fe}^{3+} - \text{SCN}^-$ в присутствии 0,5 моль/л HClO_4 , отвечает совокупности изображенных ниже соединений (для всех комплексов принято КЧ 6 и октаэдрическое строение координационной сферы):

* Обзор для растворов см.: Некипелов В. М., Замаев К. И. Журн. структ. химии, 1983, т. 24, № 3. С. 133—157.



примеры *транс*-дигидратоферро (III)-ионов



примеры *цис*-дигидратоферро (III)-ионов

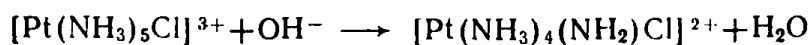
т. е. приближенность сокращенной формулы доходит до того, что под наименованием $[\text{Fe}(\text{SCN})_2]^+$ выступают и ионы совершенно другого заряда: $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{ClO}_4)(\text{SCN})_2]^0$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot (\text{SCN})_2]^-$ и т. д.

Определение детальных или полных формул комплексных частиц чаще всего удается, если частица длительное время существует в растворе или в кристаллическом соединении в виде стабильного образования. Кроме полного химического анализа индивидуальных веществ применяют следующие методы установления формулы:

- 1) синтетическое доказательство строения;
- 2) проведение реакций на лиганды (у инертных комплексных соединений при этом обычно обнаруживают только внешнесферные частицы);
- 3) рентгеноструктурный и электронографический анализ, изучение электронных и инфракрасных спектров поглощения, ЯМР, ЭПР, γ -резонансную спектроскопию, криоскопию, изучение электрической проводимости растворов и т. д.

Простейший способ синтетического доказательства строения состоит в том, чтобы обнаружить неизменность комплексной частицы при реакциях двойного обмена. Так, возможность получения кристаллов $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$ или $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}](\text{NO}_3)_3$ действием на $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ холодной концентрированной соляной или азотной кислоты указывает на присутствие во всех этих веществах комплексного катиона $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$.

Формулы многих координационных соединений с большой вероятностью могут быть записаны при анализе схем их синтеза. Так, соединение $\text{PtH}_{14}\text{N}_5\text{Cl}_3$ получается при действии аммиака на раствор $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$. Предполагаемая схема синтеза



позволяет считать, что продукт представляет собой хлорид амидохлоротетрамминплатины(IV) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NH}_2)\text{Cl}]\text{Cl}_2$.

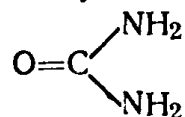
При действии на раствор $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ нитратом серебра на холоде обнаруживаются только два иона Cl^- , что позволяет приписать этому соединению формулу $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$. При нагревании осаждаются все три хлорид-иона.

Наиболее полные и точные результаты, включая сведения о длинах связей и валентных углах, дает рентгеноструктурный анализ. Однако часто его применять не удастся, так как либо не выращен монокристалл вещества, либо речь идет об изучении частицы, присутствующей в растворе и вдобавок в микроконцентрациях. В таких случаях обычно применяют совокупность других методов, результаты которых взаимно дополняют друг друга. Так, молекулярная электрическая проводимость аддукта $\text{PCl}_5 \cdot \text{ReCl}_5$ в ацетонитриле (выбран неводный растворитель во избежание гидролиза) соответствует электрической проводимости двух однозарядных ионов. На этом основании для данного соединения была предложена формула $[\text{PCl}_4]^+[\text{ReCl}_6]^-$, а ИК-спектр соединения дал добавочные сведения, говорящие в пользу такого строения.

Применение метода ИК-спектроскопии для изучения строения частиц базируется или на теоретическом анализе спектра, или на полуэмпирическом методе «характеристических частот». В самом простом случае этот метод используется для идентификации частиц сравнением спектра с литературными данными. Например, известно, что координация нитрит-иона через атом кислорода приводит к появлению в ИК-спектре полос при 1460 и 1065 см^{-1} , а через атом азота — при 1430 , 1315 и 825 см^{-1} . Простое сопоставление ИК-спектра исследуемого комплекса с этими данными позволяет установить характер координации в нем NO_2^- .

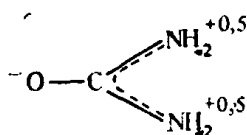
Полосы поглощения, относящиеся к валентным колебаниям металл — лиганд, лежат в области 100 — 800 см^{-1} и мало характерны для различных типов связей. Поэтому основные сведения о структуре комплексов получают анализом положения полос, характерных для лигандов. Лигандные полосы поглощения подтверждают присутствие лиганда в комплексе, а иногда позволяют указать ту его таутомерную форму, которая участвует в комплексообразовании. В результате смещения электронной плотности в лиганде под действием иона металла кратность связей в лиганде изменяется. Это ведет к сдвигу полос валентных колебаний (увеличение кратности связи увеличивает частоту) и позволяет судить о способе присоединения лиганда. Наконец, по расщеплению некоторых полос можно судить о симметрии комплексной частицы и ее фрагментов или установить присутствие неэквивалентно связанных и несвязанных лигандов или функциональных групп.

Рассмотрим в качестве примера ожидаемые изменения в ИК-спектре координированной молекулы мочевины:



В свободной мочеvine донорные электронные пары на атомах азота можно считать занимающими p_z -орбитали (sp^2 -гибридизация у атома азота) и взаимодействующими с p_z -орбиталями углерода и кислорода. Благодаря этому π -орбиталь делокализована и кратность связи С—О меньше двух. При координации мочевины через один из атомов азота его донорная электронная пара не сможет участвовать в π -связи, делокализация π -орбитали уменьшится и кратность связи С—О увеличится. Группы NH_2 станут неэквивалентными друг другу.

При координации мочевины через атом кислорода группы NH_2 будут эквивалентны, а кратность связи С—О уменьшится из-за стремления лиганда к форме



Сопоставлением таких моделей с ИК-спектрами установлено, что в комплексе $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{CONH}_2)_2\text{Cl}_2]$ мочеvина координирована через атом азота, а в соединениях $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{CONH}_2)_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Cr}(\text{NH}_2\text{CONH}_2)_6]\text{Cl}_3$, в комплексах меди и цинка — через атом кислорода.

§ 1.4. Особенности комплексообразования в различных агрегатных состояниях

В конденсированных фазах комплексная частица окружена со всех сторон частицами среды и взаимодействует как со своим ближайшим окружением, так и со всем объемом среды за счет дальнедействующих электростатических сил. Перевод частицы из газовой фазы в конденсированную связан с выделением энергии гидратации, адсорбции или конденсации соответственно для жидких, поверхностных или твердых фаз.

Из-за наличия ближайшего окружения возникает вопрос о возможности существования в конденсированных фазах «открытых» конфигураций комплексов (линейной, угловой, квадратной и др.). На первый взгляд кажется, что те направления, по которым центральный ион доступен извне, обязательно будут заполнены частицами среды и поэтому открытая конфигурация дополнится до закрытой. Это дополнение происходит, но дополняющая частица зачастую расположена на таком большом расстоянии, которое соответствует нулевой кратности связи. Вдобавок она не обязательно ориентирована подходящим образом. Поэтому рентгеноструктурный анализ обнаруживает в водных растворах линейные ионы $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ и $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. Растворы HgCl_2 и $[\text{HgCl}_3]^-$ с добавками LiCl и LiBr в амидах (L), по данным спектров комбинационного рассеяния, содержат как почти тетраэдрические ионы

$[\text{HgCl}_3\text{L}]^-$ и $[\text{HgBr}_3\text{L}]^-$, так и тригональные несольватированные пирамиды $[\text{HgCl}_3]^-$ и $[\text{HgBr}_3]^-$ с доступным извне атомом Hg.

В качестве предельных случаев наблюдаются сорбированные катионы металлов, имеющие практически нулевую координацию. Так, в одном из дегидратированных кальциевых цеолитов пять из каждых шести ионов Ca^{2+} имеют КЧ 3 и удалены от атомов кислорода в алюмосиликатном каркасе на 0,227—0,236 нм; шестой же удален от ближайшего атома кислорода на 0,308 нм, т. е. слишком далеко для того, чтобы можно было говорить об образовании ковалентных связей.

Комплексные частицы в кристаллах и расплавах

Кристаллические фазы упорядочены более других. В низкотемпературных модификациях можно, усреднив колебательные сдвиги, указать положение в кристалле всех атомов. Доля комплексных частиц каждого вида и способ координации в них лиганда определены строением элементарной ячейки кристалла.

За счет теплового движения в кристаллической решетке возникают явления, уменьшающие ее упорядоченность и более характерные для комплексообразования в растворах, расплавах и газовой фазе.

Во-первых, появляется возможность случайных нарушений дальнего порядка. Так, в $\alpha\text{-Ag}_2\text{HgI}_4$ (эта модификация устойчива при температуре выше 50,7 °С) атомы иода образуют кубическую плотно упакованную решетку, атомы же Ag и Hg случайным образом занимают часть ее пустот, т. е. дальний порядок в катионной подрешетке отсутствует.

Во-вторых, наблюдается вращение сложных ионов в узлах решетки. Так, в кристаллах NaNO_3 в интервале 180—275 °С ион NO_3^- вращается вокруг оси третьего порядка; относительное расположение иона Na^+ и донорных атомов все время изменяется. Это далеко идущая аналогия с «политопным» характером координации в газовой фазе.

Из-за наличия у комплексной частицы в конденсированных фазах ближайшего окружения может оказаться дискуссионным сам выбор перечня частиц, существующих в такой фазе. Бесспорен этот выбор для нейтральных комплексов-молекул, образующих (как нейтральные карбонилы) молекулярные кристаллы или жидкости. В разбавленных растворах комплексные ионы разделены растворителем. Здесь имеются свои сложности, возникающие от того, что многие экспериментальные методы не устанавливают количества координируемых молекул растворителя и приходится пользоваться сокращенными формулами, но в принципе индивидуальность комплексной частицы сохраняется.

В кристаллических ионных фазах часты случаи срастания полиэдров ML_n . В результате срастания могут получиться цепочечные

многоядерные комплексные ионы, плоскости или же трехмерные образования. Так, октаэдрические комплексы $[\text{NaCl}_6]^{5-}$, срастаясь всеми гранями с такими же соседними октаэдрами, образуют кристаллическую решетку NaCl . Ее можно рассматривать как многоядерный комплекс с бесконечно большим числом структурных единиц. При этом на каждую структурную единицу (кроме терминальных) действует одинаковое поле дальнедействующих сил, создаваемых окружением; структурные единицы идентичны.

В концентрированных растворах и солевых расплавах каждая область ближнего порядка — это, по сути дела, фрагмент бесконечно большого многоядерного иона, который наблюдается в ионном кристалле. Конфигурация и размеры этих фрагментов разнообразны. Поэтому вместо перечня фрагментов, т. е. тех многоядерных комплексов, которые имеются в растворе или расплаве, разумнее использовать аппарат функций распределения, который позволит оценить как среднее значение, так и «размазанность» каждой характеристики таких комплексов: молекулярной массы, линейных размеров и т. д. «Размазанным» окажется и воздействие окружения на отдельные структурные единицы, а следовательно, и свойства этих единиц. Правда, неидентичность структурных единиц может проявиться в кристаллической фазе тоже: в описанном выше случае $\alpha\text{-Ag}_2\text{HgI}_4$ структурные единицы $[\text{AgI}_4]^{3-}$ и $[\text{HgI}_4]^{2-}$ из-за отсутствия ближнего порядка в подрешетке катионов имеют несколько типов окружения.

Комплексные частицы в растворе

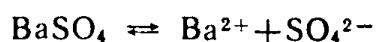
Комплексные ионы в растворе качественно можно обнаружить одним из трех способов:

1) по появлению у раствора свойств, принадлежащих образовавшейся комплексной частице. Комплексообразование, например, наблюдается по изменению окраски раствора, когда спектр поглощения комплексной частицы в видимой области резко отличается от спектров поглощения лиганда и иона металла, а также протонированных форм лиганда, присутствующих в растворе. В аналитической химии комплексные соединения такого рода (роданидные комплексы Fe^{3+} и Co^{2+} , сульфосалицилатный комплекс Fe^{3+} и др.) используются для колориметрического определения иона металла;

2) по исчезновению или ослаблению свойств раствора, которые обуславливались несвязанным ионом металла или лигандом, их протонированными или гидролизованнами формами. Например, после прибавления трилона Б (динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$) к раствору LaCl_3 щелочь не осаждает из такого раствора $\text{La}(\text{OH})_3$, так как практически весь лантан связан в прочный комплекс LaY^- ;

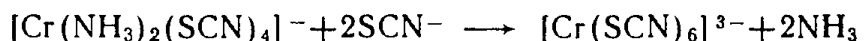
3) по такому изменению свойств раствора, которое можно считать результатом распада конкурирующих соединений. Например,

при введении ионов F^- в раствор, содержащий Fe^{3+} и SCN^- , исчезает кроваво-красная окраска. Это следствие разрушения $FeSCN^{2+}$ и других комплексных роданидов Fe^{3+} за счет образования фторидных комплексов железа. Растворение $BaSO_4$ в растворах полиметафосфатов натрия или калия указывает на сдвиг равновесия



вправо за счет связывания ионов Ba^{2+} в полиметафосфатный комплекс.

Если образование устойчивых комплексов фиксируется легко, то наличие малопрочных комплексов устанавливается при количественном исследовании физико-химических свойств раствора: по индивидуальным спектральным характеристикам каждого комплекса в растворе (см. гл. 6), по зависимости оптической плотности, электрической проводимости и т. д. от состава раствора. Если между комплексами в растворе отсутствует динамическое равновесие, то их смесь можно разделить и указать, из каких частиц она состоит. Например, если водный раствор смеси солей $K_3[Cr(SCN)_6]$ и $K[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]$ (раствор I) нанести на бумажную ленту, смоченную смесью $NH_3 + NH_4SCN$, и к концам ленты приложить разность потенциалов (метод электромиграции), то через некоторое время пятно хромовых солей разделится на два: каждый анион будет двигаться к аноду со своей собственной скоростью. Или же, действуя на раствор I в присутствии $NH_3 + NH_4SCN$ раствором соли Cu^{2+} , получим нерастворимый реинекат $[Cu(NH_3)_4][Cr(NH_3)_2 \cdot (SCN)_4]_2$, а ионы $[Cr(SCN)_6]^{3-}$ останутся в растворе. В обоих случаях разделение удастся потому, что реакция



практически не протекает.

Наоборот, если динамическое равновесие между комплексами устанавливается, то разделить ионы нельзя. Так, в системе $Fe^{3+} - SCN^-$ равновесия комплексообразования устанавливаются быстро. При введении в раствор $KSCN$ иона Fe^{3+} образуется равновесная смесь катионов Fe^{3+} , $[FeSCN]^{2+}$, $[Fe(SCN)_2]^+$, нейтральных частиц $Fe(SCN)_3$ и анионов $[Fe(SCN)_4]^-$, $[Fe(SCN)_5]^{2-}$, $[Fe(SCN)_6]^{3-}$, концентрация которых зависит от концентрации $KSCN$. Если при электромиграции какой-нибудь вид частиц этой смеси будет двигаться отдельно от других, то возникнет область, где концентрации комплексов отличаются от равновесных, но равновесие быстро восстановится за счет расходования избыточных частиц. Поэтому смесь комплексов такого рода может двигаться только как единое целое с некоторой средней скоростью. Если такая смесь движется к катоду, то это свидетельствует о доминировании катионных форм, но не об отсутствии анионных.

Различие в поведении между комплексными роданидами Cr^{3+} и Fe^{3+} является частным случаем различия между лабильными и

Таблица 1.1. Скорость обмена лиганда у некоторых комплексных ионов в водных растворах при 20—30 °С

Катион	Комплекс	Время протекания реакции τ_{α}		
		на 5%	на 50%	на 95%
Cu ²⁺	[CuEn ₂] ²⁺	—	—	3 с (0 °С)
Zn ²⁺	[Zn(H ₂ O) ₆] ²⁺	—	—	2 мин
Al ³⁺	[Al(H ₂ O) ₆] ³⁺	—	—	3 мин
	[Al(C ₂ O ₄) ₃] ³⁻	—	—	20 с
Tl ³⁺	[TlCl ₄] ⁻	—	—	1 мин
Th ⁴⁺	[Th(H ₂ O) _x] ⁴⁺	—	—	3 мин
Bi ³⁺	[BiI ₄] ⁻	—	—	5 мин
Cr ³⁺	[Cr(H ₂ O) ₆] ³⁺	—	17—58 ч	—
	[Cr(CN) ₆] ³⁻	—	24—30 сут	—
	[Cr(NH ₃) ₆] ³⁺	—	25 ч	—
W ³⁺	[W ₂ Cl ₉] ³⁻	—	6,5 ч	—
Fe ³⁺	[Fe(CN) ₆] ³⁻	64 ч	—	—
Fe ²⁺	[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	33 ч	—	—
Pt ²⁺	[PtI ₄] ²⁻	—	4 мин	—
Pt ⁴⁺	[PtI ₆] ²⁻	—	30 мин	—

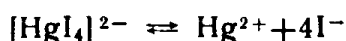
инертными комплексами. Лабильные комплексные ионы находятся со средой в динамическом равновесии. Реакции замещения у них проходят быстро. Реакции замещения лигандов у инертных комплексных ионов протекают медленно и поэтому они медленно реагируют на изменение условий в системе. Но реакции отщепления частей лиганда, реакции осаждения, ассоциации и окисления — восстановления у инертных комплексов зачастую протекают быстро. Эти реакции будут рассмотрены отдельно.

Различие между инертными и лабильными комплексами наложило глубокий отпечаток на химию координационных соединений в растворах, поскольку методы изучения ионов этих классов во многом различны.

Понятие «инертный» и «лабильный» относятся к области кинетики и их нельзя смешивать с выражениями «устойчивый» и «неустойчивый», которые определяют термодинамическую устойчивость. Так, инертный комплексный ион [Co(NH₃)₆]³⁺ в кислой среде термодинамически не устойчив: константа равновесия



равна 10²⁵, а лабильный комплексный ион [HgI₄]²⁻ очень устойчив: для равновесия



константа равна ~ 10⁻³⁰.

Разграничение между инертными и лабильными комплексами условно. В табл. 1.1 приведены данные по скоростям обмена лиганда у некоторых комплексов, по которым можно судить об их

инертности или лабильности. Так как скорость реакций при нагревании увеличивается, то при повышении температуры все большее число комплексов становится лабильными. Инертности комплексов способствуют образование кратных связей металл — лиганд, полидентатность лиганда и некоторые специфические *d*-электронные конфигурации центрального катиона. Из-за наличия двойных связей инертны, например, цианидные комплексы многих катионов, в частности $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, хотя почти все остальные комплексы Fe^{2+} и Fe^{3+} лабильны.

Полидентатные лиганды отщепляются зачастую по сложным ступенчатым механизмам, а если катион металла плотно охвачен циклическим лигандом, то протекание реакций замещения чрезвычайно затруднено. По этой причине инертным оказывается, например, комплекс Mg^{2+} — хлорофилл, хотя комплексы Mg^{2+} с монодентатными лигандами лабильны.

Наконец, особенностями электронной оболочки определяется инертность большинства комплексов Co^{3+} и Cr^{3+} .

Рассмотрим более подробно кинетические свойства комплексов, образованных ионами переходных металлов. Если дентатность лиганда невелика, то внешнеорбитальные комплексы этих ионов лабильны. Использование внешних *d*-орбиталей для гибридизации характерно для конфигураций d^9 (Cu^{2+}) и d^{10} (Ag^+ , Cu^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Tl^{3+}) и для высокоспиновых комплексов ионов с конфигурациями от d^5 (а у октаэдрических комплексов от d^4) до d^8 (Mn^{2+} , Fe^{2+} и Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и др.).

При рассмотрении кинетических свойств внутриорбитальных комплексов видно, что диссоциативным механизмам реакций замещения, связанным с временным удалением замещаемого лиганда или с переходом его в слабо связанное состояние, должны соответствовать большие энергии активации и малые скорости процесса. Другой путь для реакций замещения открывается ассоциативными механизмами, для которых характерно временное присутствие обоих (уходящего и входящего) лигандов в связанном состоянии. При этом для связывания входящего лиганда в комплексе должна иметься акцепторная орбиталь.

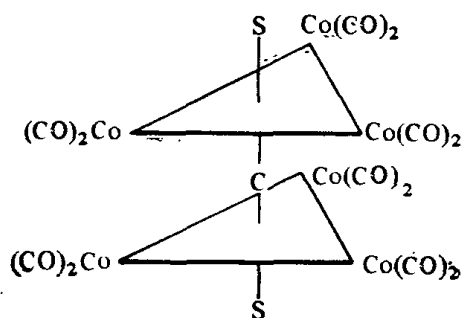
Предложен критерий, согласно которому внутриорбитальный комплекс лабилен, если в нем не занята электронами и может быть использована в качестве акцепторной одна из нижележащих (в приближении теории кристаллического поля) «внутренних» *d*-орбиталей, т. е. для реакции замещения возможен ассоциативный механизм.

При октаэдрическом строении комплексов энергетически более выгодны три орбитали t_{2g} . Поэтому комплексы ионов с одним или двумя *d*-электронами (Ti^{3+} , V^{3+}) должны быть лабильными, а с тремя (Cr^{3+}) — инертными, что и наблюдается на практике. Октаэдрические высокоспиновые комплексы ионов Cr^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Co^{3+} , например $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{FeF}_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{CoF}_6]^{3-}$ и т. д., являются внешнеорбитальными и лабильными, а низкоспиновые, например $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, — внутриорбитальными и инертными. При этом высокоспиновые комплексы для Co^{3+} (d^6) нехарактерны. В частности, не получены соединения акваиона $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$: Co^{3+} разлагает воду с выделением кислорода.

Инертные комплексы в растворе некоторое время могут существовать в виде неравновесной смеси изомеров. Их можно перевести в твердую фазу без изменения строения. Так, соединение $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ и в кристалле, и в растворе состоит из ионов

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ и Cl^- . При растворении же, например, алюмокалиевых квасцов, в кристаллах которых ионы SO_4^{2-} координированы алюминием, оказывается, что лишь очень малая доля ионов Al^{3+} в растворе связана в сульфатные комплексы. По мере разбавления раствора комплексного соединения степень диссоциации лабильных комплексов увеличивается, так как лиганды из них вытесняются растворителем, инертные же комплексные ионы не изменяются.

В химии инертных комплексных ионов, как правило, четко очерчены механизмы реакций; благодаря этому можно проследить генеалогические связи между продуктами реакции и исходными веществами. По мере увеличения лабильности комплексов приходится рассматривать все большее число возможных взаимопревращений; порой получаются довольно неожиданные продукты. Так, при взаимодействии $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ с CS_2 в органических растворителях образуется комплекс со структурой $\text{Co}_6\text{C}(\text{CO})_{12}\text{S}_2$

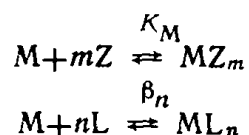


В пределе, при полной лабильности всех связей, структура вновь полученного соединения определяется исключительно ее энергетической выгодностью и может даже отдаленно не напоминать структуры исходных продуктов; роль механизма реакции становится пренебрежимо малой. Так, из раствора $\text{Me}_4\text{NBr} + \text{CdBr}_2$ кристаллизуется соединение $(\text{Me}_4\text{N})_3\text{Cd}_2\text{Br}_7$, содержащее структурно-неэквивалентные ионы кадмия: половина их входит в островные тетраэдры $[\text{CdBr}_4]^{2-}$, а другая половина — в цепочечный ион $(\text{CdBr}_3^-)_n$, состоящий из сросшихся гранями октаэдров.

В комплексных ионах с разнородными лигандами часть лигандов может вести себя инертным образом, а часть — лабильным. Центральный ион с инертными лигандами часто рассматривают как неизменную структурную единицу в реакциях замещения и присоединения. Так ведут себя металлорганические фрагменты типа $\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg}^+$ или $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Pb}^+$, оксокатионы типа UO_2^{2+} и др. Присутствие таких фрагментов в комплексе иногда отражают в его названии. Например, оксоацетатные комплексы U(VI) называют ацетатными комплексами уранил-иона.

Оксокатионы и оксоанионы (табл. 1.2) можно рассматривать как комплексные ионы с лигандами O^{2-} . В водной среде акватированный анион O^{2-} не существует, тем не менее обмен кислородом

описывается разностью уравнений



с константами равновесия K_M и β_n (β_n — общая константа образования комплекса ML_n). Следовательно, ион металла можно обнаружить, если $K_M \gg \beta_n$.

Если комплекс ML_n лабильный, то равновесие достигается быстро, если же инертный — медленно. Таким образом, качественная реакция не откроет присутствия иона металла или лиганда в растворе очень прочных комплексов (лабильного или инертного). В растворе малопрочных комплексов ион металла или лиганд будет открыт немедленно, если комплекс лабилен. Если же он инертен, то положительный результат реакции будет развиваться во времени. Нагревание ускорит этот процесс.

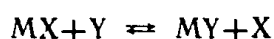
Некоторые реакции свободного и связанного в комплексе лиганда могут протекать аналогично, отличаясь лишь скоростью и условиями. Вместе с тем для связанных лигандов характерен ряд реакций, не наблюдающихся у свободных лигандов.

Итак, при отрицательной качественной реакции открываемая частица может содержаться в растворе, но быть замаскированной, т. е. связанной в комплекс. Возможность «маскировки» часто используется как в качественном, так и в количественном анализе.

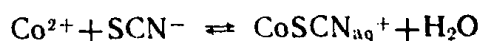
Связывание в комплексные ионы служит средством сдвига равновесия реакций. Очень характерны трансформации в ряду активности металлов, если раствор содержит какой-либо мощный комплексообразующий лиганд. Так, железо не вытесняет меди из аммиачных растворов медного купороса; цинк не восстанавливает платины из растворов $H_2[Pt(CN)_4]$, а растворяется в них с выделением водорода. Наоборот, в растворах, содержащих комплексообразующие агенты, легко растворяются даже благородные металлы: так, общеизвестно окисление Au и Ta азотной кислотой в присутствии HCl и HF соответственно, растворение золота в цианидных ваннах под действием кислорода воздуха.

Обмен комплексного иона со средой лигандами или ионом металла. Реакции обмена позволяют судить о том, лабильна или инертна комплексная частица. К ним относятся следующие реакции.

1. Реакция замещения лиганда



в том числе образование комплексной частицы из акваиона, например



и обмен координированных и свободных лигандов:

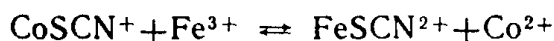


Этот обмен можно наблюдать, если свободные лиганды предварительно помечены каким-либо образом (например, изотопно). Скорость обмена определяют по выравниванию изотопного состава свободного и связанного лиганда. Если метод меченых атомов неприменим, используют ЯМР, а также специальные методы исследования быстрых реакций, например метод температурного скачка. Обмен лигандами — это механизм, через который осуществляется динамическое равновесие иона со средой. Чем выше скорость обмена лигандами со средой, тем выше и скорость реакции замещения лиганда.

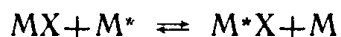
2. Реакция замещения центрального иона



например



в том числе и изотопного замещения:



Поскольку центральный ион окружен лигандами, такая замена не идет без предварительного отщепления хотя бы части лигандов. Эти реакции протекают медленнее реакций обмена лигандами, их механизм сложнее, а их скорость является менее надежным критерием инертности или лабильности комплекса.

Обмен лигандами со средой удобно рассматривать на акваионах. Молекула воды, координированная ионом металла, расположена в потенциальной «яме» (рис. 1.1), причем положение равновесия соответствует точке А. Молекула воды

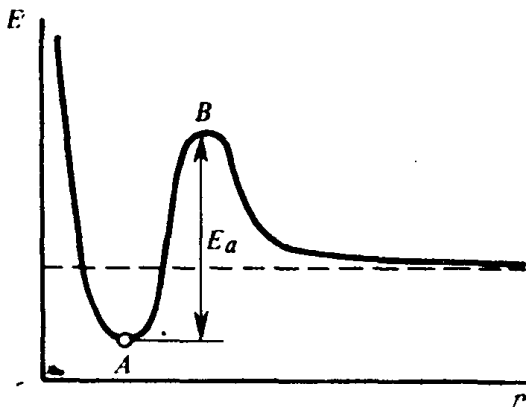


Рис. 1.1. Зависимость потенциальной энергии E лиганда от расстояния r металл — лиганд (комплексная частица в растворе)

все время колеблется около этого положения под воздействием соударений со свободными молекулами растворителя. Если соударение сообщает частице достаточную энергию, чтобы она могла преодолеть энергетический барьер B (E_a — энергия активации), частица покидает внутреннюю координационную сферу, заменяясь другим лигандом. При 25°C период колебаний молекулы воды τ_0 составляет около $1,4 \cdot 10^{-12}$ с, а среднее время пребывания ее в потенциальной «яме» (τ) для некоторых катионов приведено ниже:

Ион	Li^+	Na^+	K^+	Cs^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
$\tau \cdot 10^9, \text{ с}$	5,9	2,5	1,1	0,97	146,7	3,7

Это значит, что молекула воды совершает в координированном состоянии около иона Cs^+ примерно 700 колебаний, около иона Mg^{2+} примерно 100 000 колебаний.

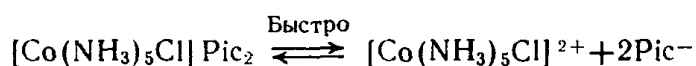
Значения τ и $n = \tau_i/\tau_0$ (среднее число колебаний около точки А) для акваионов ряда переходных металлов приведены ниже:

Ион	Cu ²⁺	Mn ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Fe ³⁺
τ , с.	$3 \cdot 10^{-7}$	$4,5 \cdot 10^{-8}$	$8,3 \cdot 10^{-6}$	$3,1 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$
n	$2 \cdot 10^5$	$3 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^6$	$2 \cdot 10^7$	$3 \cdot 10^6$

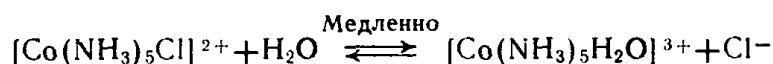
Видно, что внутренняя координационная сфера этих акваионов длительное время существует в виде стабильного образования. Пусть продолжительность активированного скачка примерно равна периоду колебания молекулы воды ($1,4 \cdot 10^{-12}$ с). Тогда доля акваионов, в гидратной оболочке которых в данный момент времени происходит по крайней мере один скачок при координационном числе $N=6$, равна $N\tau_0/\tau_i$, т. е. для Cs⁺ равна $\sim 0,9\%$, а для Ni²⁺ всего $3 \cdot 10^{-5}\%$.

Быстрые реакции инертных комплексных ионов. С участием инертных комплексных ионов быстро протекают реакции, при которых не затрагиваются связи металл — лиганд. Рассмотрим четыре типа таких реакций.

1. Реакции осаждения. В реакциях этого типа комплексный ион участвует как единое целое. Они протекают как типичные быстрые ионные реакции. Растворимость полученных при этом соединений отличается некоторыми особенностями. Например, для гравиметрического определения пикрат-иона (Pic⁻) изучали в качестве осадителя катион $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$. Осадок $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Pic}_2$ малорастворим. При 20°C общая концентрация кобальта в растворе (c_{Co}) заметно возрастает даже через 48 ч после начала насыщения, поскольку кроме реакции

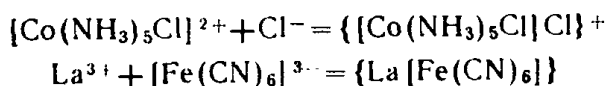


на c_{Co} влияет медленная аквазация иона $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$:



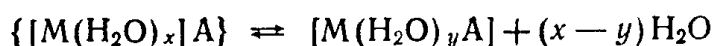
и отождествлять c_{Co} с равновесной концентрацией $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ нельзя. Растворимость осадка, содержащего инертный комплексный ион, может сильно увеличиваться со временем за счет медленных реакций этого иона в растворе. Накопление продуктов таких реакций может привести к выпадению их в виде новых осадков.

2. Реакции ассоциации. Эти реакции называют также реакциями внешнесферного комплексообразования, образования сверхкомплексных соединений и др. Наиболее обычно образование комплексным ионом так называемой ионной пары, т. е. ассоциата в котором частица, находящаяся во внешней сфере, связана с комплексным ионом электростатическими силами:



Ассоциаты могут образовываться инертными и лабильными комплексными ионами. В случае инертных ионов ассоциацию, не осложненную процессами замещения, которые заторможены, можно изучать в более чистом виде. Когда процесс замещения внутрисферного лиганда внешнесферным выгоден термодинамически, ионную пару можно рассматривать как промежуточный продукт реакции замещения. Так, при взаимодействии Fe^{3+} с $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ на первой стадии образуется ионная пара $\{[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Fe}(\text{CN})_6]\}$, а на второй происходит вытеснение молекулы воды из внутренней координационной сферы и образование мостикового двухядерного комплекса $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Fe}(\text{CN})\text{Fe}(\text{CN})_5]$.

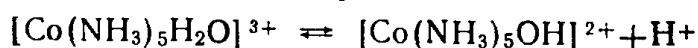
Для лабильных комплексов быстро устанавливается равновесие



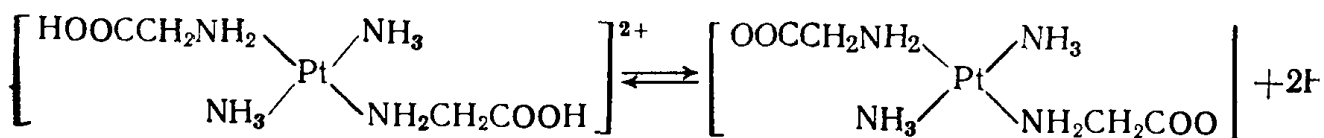
Например, комплекс $[\text{NiSCN}]^+$ состоит из 25% $\{[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_x]\text{SCN}\}^+$ и 75% $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_y\text{SCN}]^+$. При этом частицы $\{[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_x]\text{A}\}$ и $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_y\text{A}]$ (ионная пара и комплекс), отличающиеся по составу только числом молекул растворителя, различимы лишь методами, определяющими структуру частиц, например методом ИК-спектроскопии.

Внешнесферная частица может быть связана неэлектростатическими силами. Например, катион $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}]^{2+}$ ассоциирует с катионом Ag^+ . Ассоциация осуществляется за счет свободного донорного атома S у роданид-иона, и связь в значительной мере ковалентна. При внешнесферной координации катиона образуется двухядерная комплексная частица. Реакции ассоциации инертных комплексных ионов приводят часто к образованию двухядерных частиц, у которых одна из половин ведет себя как инертная, другая — как лабильная. Вся двухядерная частица при этом быстро и обратимо диссоциирует на одноядерные.

3. Быстрые реакции координированных лигандов. Прежде всего следует остановиться на протолитических реакциях. Кислотная диссоциация инертного комплексного иона на первой стадии может сводиться к отщеплению протона от одного из лигандов, например от молекулы воды



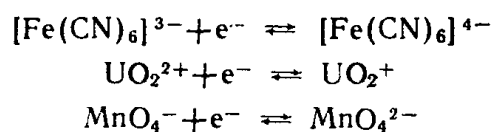
или аминокислоты



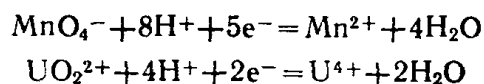
Если протон в молекуле лиганда связан лабильно, то вся реакция идет быстро и обратимо. Поэтому критерием лабильности всей частицы служит скорость обмена ее со средой мечеными донорными атомами, а не гораздо более высокая, как правило, скорость обмена лабильными протонами.

Отщепление протона от координированного лиганда обычно происходит при более низком рН, чем от свободного. Так, рК диссоциации этилендиаминтетраацетат-иона NY^{3-} при ионной силе 0,1 составляет 10,3, а комплекса LaNY — около 2,2. С электростатической точки зрения это объясняется *контраполяризацией* — выталкиванием положительно заряженного иона H^+ положительно заряженным центральным ионом. Этот эффект может привести к диссоциации лигандов, которые сами по себе в водных растворах не отщепляют протона. Так, в аммиачных комплексах Pt^{4+} и Hg^{2+} протон отщепляется от аммиака, превращающегося в координированный амид-ион NH_2^- , а в комплексах металлов с оксикислотами (винной, лимонной и т. п.), глицерином и этиленгликолем отщепляются протоны спиртовых групп. Явление контраполяризации равносильно смещению электронной плотности к центральному иону вдоль σ -связей.

4. Окислительно-восстановительные реакции. Окислительно-восстановительная реакция в растворе может быть представлена как сумма двух сопряженных электрохимических реакций. Такие реакции на внесенном в раствор индифферентном (например, платиновом) электроде протекают быстро, если они не сопровождаются изменением конфигурации комплексного иона, оксоаниона или оксокатиона и связаны только с принятием или отдачей электрона:



Быстрое и обратимое протекание на электроде электрохимических реакций приводит к возникновению на нем равновесного окислительно-восстановительного потенциала. Медленное протекание реакций, например



связано с изменением состава и конфигурации реагирующих частиц. Потенциал индифферентного электрода в системе с такими реакциями обычно далек от равновесного.

Окислительно-восстановительные процессы в растворе в отсутствие электродов протекают по такому механизму, при котором частицы окислителя и восстановителя объединяются в активированный комплекс. Если активированный комплекс образуется легко (например, при помощи реакции ассоциации) и его строение способствует внутримолекулярному переносу электрона, то реакция окисления — восстановления протекает быстро.

Комплексные соединения в газовой фазе

Существует несколько простых методов обнаружения комплексов в газовой фазе. Некоторые внутрикомплексные соединения, например ацетилацетонаты Al и Cu, ферроцен и т. д., перегоняются без разложения. Некоторые галогениды «растворяются» в парах других солей: например, при пропускании паров Al_2Br_6 (270—630 °C) над $CoBr_2$ газовая фаза окрашивается в темно-зеленый цвет комплексом $CoAl_2Br_8$. Образование димера Al_2Br_6 легко установить обычным методом определения молекулярных масс по плотности паров. Эффективным методом исследования состава пара является масс-спектрометрия. Так, с ее помощью установлено, что при сублимации $MgCl_2$ при 650 °C в газовой фазе образуется в основном мономер $MgCl_2$, существенные количества Mg_2Cl_4 и Mg_3Cl_6 , следовые количества Mg_4Cl_8 . В ионно-молекулярных пучках масс-спектрометрически обнаруживается ряд комплексных ионов типа $Va_2Cl_3^+$, $Va_3Br_3^{3+}$, $Li^+ \cdot H_2$, $Li^+ \cdot CO$ и т. д.

Роль электростатических взаимодействий при комплексообразовании в газовой фазе существенно выше, чем в растворах (где эти взаимодействия ослаблены за счет диэлектрических свойств среды). Это, а также отсутствие конкуренции с растворителем за место в координационной сфере благоприятствует полидентатному координированию многих лигандов, представляющих собой анионы тетраэдрической и треугольной форм. Согласно данным квантово-химических расчетов, поверхности потенциальной энергии комплексных гидридов ($LiBeH_3$, $LiBH_4$ и т. д.) имеют минимумы при расположении Li^+ на равном удалении от трех атомов H или от двух атомов H, или на прямой $Be-N$ и т. д., т. е. при симметричной три-, би- или монодентатной координации комплексного иона (конфигурации *t*-, *b*- и *m*-соответственно). Электронографическое изучение молекулы $Cu(NO_3)_2$ в газовой фазе показало, что ионы NO_3^- бидентатны, а атомы кислорода образуют вокруг Cu^{2+} искаженный тетраэдр.

Как правило, для изучения комплексов в газовой фазе применяют высокие температуры. Из-за этого в равновесной смеси комплексов, во-первых, повышена доля простейших стехиометрических форм, а во-вторых, у каждой стехиометрической формы высока роль возбужденных состояний. Первое обстоятельство вызвано тем, что при комплексообразовании в газовой фазе обязательно уменьшается число частиц, поэтому изменение энтропии при комплексообразовании отрицательно. Так как $\Delta S = -\partial \Delta G / \partial T$, то следствием этого является рост ΔG^0 процесса и падение констант устойчивости комплексов ($\Delta G^0 = -RT \ln K_{уст}$) с температурой, — в первую очередь для сложных стехиометрических форм, где уменьшение энтропии ΔS велико.

Высокая роль возбужденных состояний приводит к тому, что структуры комплексов в газовой фазе имеют динамический харак-

тер. Так, у молекулы LiBeH_3 (рис. 1.2) наиболее энергетически выгодна конфигурация b ; энергии t и m конфигураций выше на 60,6 и 78,2 кДж/моль соответственно. Эти величины существенно больше RT (5,0 кДж/моль при 300°C), поэтому концентрация изомеров t и m в равновесной смеси мала. Вдобавок энергетические барьеры на путях $b-t-b'$ или $b-m-b'$ высоки, т. е. миграция Li^+ с одного ребра (b) на другое (b') сильно затруднена. Зато в окрестности конфигурации b поверхность потенциальной энергии очень пологая, в результате чего катион Li^+ может почти свободно передвигаться в довольно большом районе вблизи ребра аниона BeH_3^- . Молекула является локально нежесткой.

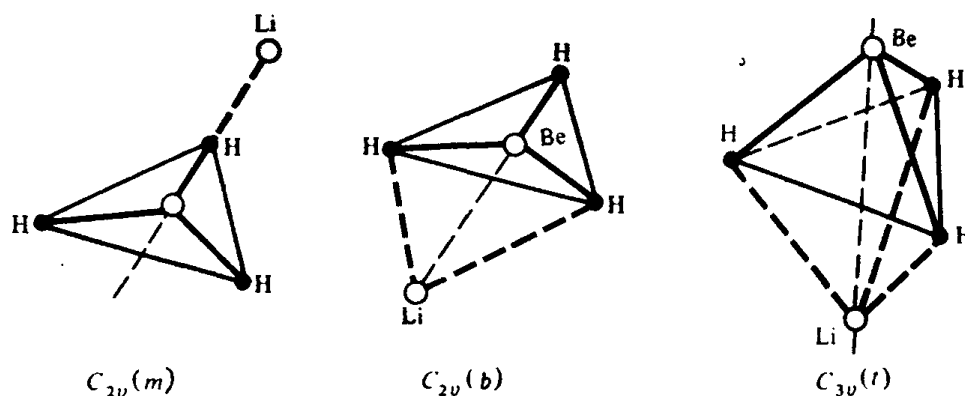


Рис. 1.2. Возможные конфигурации молекулы LiBeH_3

У молекулы LiBH_4 (рис. 1.3) энергия конфигурации b лишь ненамного (на 15,9 кДж/моль) менее выгодна, чем конфигурации t ; конфигурация m невыгодна (ее энергия выше t на 99 кДж/моль). Поэтому равновесная смесь изомеров состоит в основном из конфигураций t и b . Вдобавок энергетический барьер на пути $t-b-t'$ мал (~ 17 кДж/моль). Поэтому при малых возбуждениях ион Li^+ смещается в пределах одной грани; диапазон смещений 0,1—0,15 нм, но конфигурация t сохраняется. При больших возбуждениях начинается миграция Li^+ по маршруту $t-b-t'$ (с одной грани тетраэдра BH_4^- на другую через середину ребра). Молекула становится глобально нежесткой: различные конфигурации, которые она принимает, отвечают разным локальным минимумам энергии.

То обстоятельство, что в газовой фазе преобладают простейшие стехиометрические формы, особенно остро ставит вопрос о том, какие из них считать, а какие не считать комплексными соединениями. Как известно, общепринятое определение комплексного соединения отсутствует. В некоторых предлагаемых вариантах подчеркивается критерий сложности строения, вызванного различием числовых значений степени окисления и координационного числа при координации однозарядных лигандов. С этой точки зрения LiBeH_3 , LiBH_4 и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ при би- или тридентатной координации аниона нужно считать комплексными частицами, при моно-

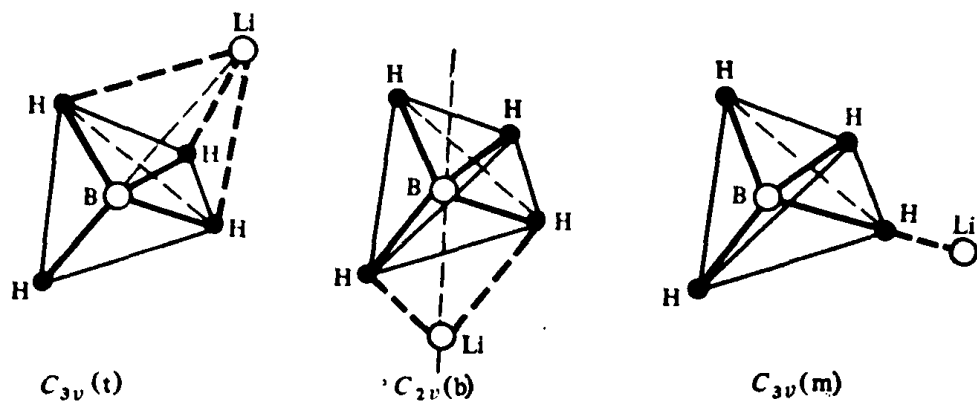


Рис. 1.3. Возможные конфигурации молекулы LiBH_4

дентатной — простыми соединениями. Такое подразделение кажется нежелательным, поскольку при этом теряется возможность единообразно рассматривать ряды типа BaCl^+ , BaCl_2 , BaCl_3^- как совокупность последовательно усложняющихся частиц. Поэтому мы будем называть комплексными любые ионы и молекулы, в которых обнаруживается явление координации. Следует иметь в виду, что «простые» соединения, по-видимому, должны составлять частный случай комплексных, и скорее следует искать критерии простоты, чем сложности.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Басоло Ф., Джонсон Р. Химия координационных соединений. — М.: Мир, 1966.
- Волков С. В., Грищенко В. Ф., Делимарский Ю. К. Координационная химия солевых расплавов. — Киев: Наукова думка, 1977.
- Лидин Р. А., Молочко В. А., Андреева Л. Л., Цветков А. А. Основы номенклатуры неорганических веществ. — М.: Химия, 1983.
- Макашев Ю. А. Соединения в квадратных скобках. — Л.: Химия, 1976.
- Методы и достижения бионеорганической химии. — М.: Мир, 1978.
- Проблемы координационной химии/Под ред. К. Б. Яцимирского. — Киев: Наукова думка, 1977.
- Старосельский П. И., Соловьев Ю. И. Альфред Вернер и развитие координационной химии. — М.: Наука, 1974.
- Соколов Д. Н. Газовая хроматография летучих комплексов металлов. — М.: Наука, 1981.
- Хьюз М. Неорганическая химия биологических процессов. — М.: Мир, 1983.
- Чаркин О. П., Болдырев А. И. Потенциальные поверхности и структурная жесткость неорганических молекул. — М.: ВИНТИ АН СССР, 1980.
- Чаркин О. П. Стабильность и структура неорганических молекул, радикалов и ионов. — М.: Наука, 1980.
- Яцимирский К. Б. Введение в бионеорганическую химию. — Киев: Наукова думка, 1976.

ГЛАВА 2

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ И ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ КОНФИГУРАЦИИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Основой теории химической связи является аппарат квантовой химии. При неупрощенной постановке задачи в рамках неэмпирических методов этой науки можно рассчитать зависимость потенциальной энергии и прочих характеристик «соединения» от каждого конкретного расположения ядер (т. е. для произвольной геометрической конфигурации). Можно считать, что минимуму поверхности потенциальной энергии и окружающему его (до ближайшего «водораздела») участку этой поверхности соответствует область существования одного из «изомеров», который может образоваться при заданном наборе ядер. В принципе расчет позволяет получить геометрические, энергетические и спектральные характеристики всех соединений в системе.

Такой обобщенный подход имеет, однако, два существенных недостатка. Во-первых, это большая трудоемкость вычислений, во-вторых, плохая обзорность результатов, которая вызвана и неединственностью решения, и отсутствием наглядной аналитической связи характеристик соединений с исходными данными: количеством и природой рассматриваемых атомов, числом электронов.

Химик обычно заинтересован в предсказании изменения свойств (в том числе термодинамической стабильности) в группе аналогичных соединений, т. е. в ответах на такие вопросы: почему ртуть образует димерный ион Hg_2^{2+} гораздо легче, чем цинк; почему комплексы Pd^{2+} с КЧ 4 планарны, а аналогичные комплексы Co^{2+} — тетраэдрические; можно ли получить комплексы Cu^{2+} с оксидом углерода и т. д. Ответ типа «расчет показывает, что должны наблюдаться такие-то явления» вряд ли является удовлетворительным: действительно, расчеты такого типа можно считать машинными экспериментами над изучаемыми системами. Их результаты, как и результаты обычных экспериментов, нуждаются в обобщении.

Поэтому наряду с полным и строгим квантово-химическим моделированием комплексообразования используют и ряд упрощенных модельных подходов, в рамках которых облегчается обобщение накопленного химией экспериментального материала и прогнозирование новых соединений и реакций. Это электростатическое моделирование, теория кристаллического поля, методы валентных

Таблица 2.1. Наиболее обычные операции симметрии

Обозначение	Операция
E	Тождественное преобразование
C_n^k	<i>k</i> -Кратный поворот вокруг оси на угол $2\pi/n$
σ	Отражение в плоскости: σ_h — в плоскости, перпендикулярной главной оси (<i>h</i> — горизонтальная); σ_v — в плоскости, содержащей главную ось (<i>v</i> — вертикальная); σ_d — в диагональной (<i>d</i>) плоскости.
S_n^k	<i>k</i> -Кратный поворот вокруг оси на угол $2\pi/n$ с последующим отражением в плоскости, перпендикулярной оси поворота (ось S _n называют зеркально-поворотной)
i	Инверсия в центре симметрии

схем (ВС) и молекулярных орбиталей (МО) в их качественном и полуквантовом вариантах.

Эти подходы могут рассматриваться как следствия строгой квантово-химической модели, полученные путем введения в эту последнюю большого числа допущений, каждое из которых ограничивает применимость выводов. В результате вместо единого теоретического аппарата приходится иметь дело с рядом альтернативных подходов, имеющих не очень четко определенные и часто перекрывающиеся области применимости.

Общей для всех подходов является существенная роль геометрической конфигурации комплекса и его симметрии. Обзор геометрии комплексов мы и выполним в первую очередь.

§ 2.1. Идеализированные конфигурации внутренней координационной сферы и их симметрия

По определению операция симметрии переводит ядра молекулы в положение, не отличимое от исходного. Обычным для молекул операциям симметрии (табл. 2.1) ставят в соответствие операторы **E**, **C_n**, **σ** , **i** и т. д. Действие оператора **A** на объект **X**, в результате которого получается объект **Y**, записывают в виде $Y=AX$. Произведением **BA** операторов **B** и **A** называют оператор, действие которого на объект равносильно действию на этот же объект оператора **A**, а на результат — оператора **B**. В общем случае **BA** не равно **AB** (умножение операторов не коммутативно).

Совокупность всех операций симметрии из числа приведенных в табл. 2.1, которые можно выполнить для данной молекулы, обладает свойствами группы. Так как любая из этих операций оставляет по крайней мере одну из точек молекулы неподвижной, то эта совокупность образует точечную группу симметрии молекулы. Группой порядка *h* в математике называют множество из *h* элементов, которое имеет следующие свойства:

1) произведение AB любых двух элементов множества принадлежит тому же множеству;

2) соблюдается ассоциативный закон умножения, т. е. $(AB)C = A(BC)$;

3) в группе существует единичный элемент E и для всех элементов группы справедливо равенство $EA = AE = A$;

4) каждому элементу A соответствует элемент A^{-1} , называемый обратным, и справедливы равенства

$$A^{-1}A = AA^{-1} = E.$$

Согласно номенклатуре Шенфлиса различают осевые (C_n , C_{nh} и C_{nv}), диэдрические (D_n , D_{nh} и D_{nd}), тетраэдрические (T , T_h и T_d), октаэдрические (O и O_h), икосаэдрические (I и I_h) и некоторые другие точечные группы. Группы C_n содержат единственную

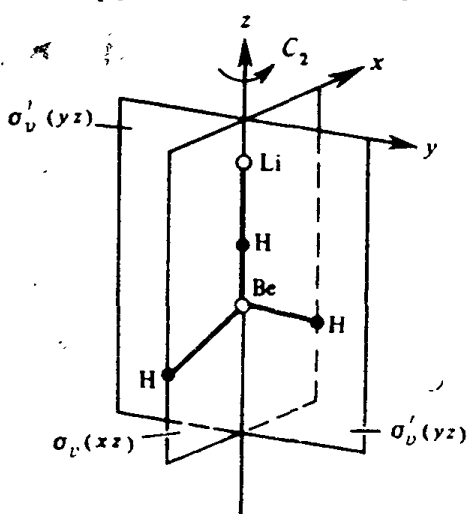


Рис. 2.1. Элементы симметрии для молекулы LiBeH_3 в конфигурации m (см. рис. 1.2)

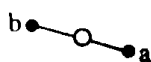
ось симметрии порядка n . По традиции ось высшего порядка при поисках элементов симметрии всегда располагают вертикально вдоль координаты z . В группе C_{nv} наряду с ней есть n вертикальных плоскостей симметрии σ_v , линией пересечения которых является ось C_n ; в группах C_{nh} — одна плоскость σ_h , перпендикулярная оси C_n (точку пересечения обычно совмещают с началом координат). Диэдрические группы D_n содержат одну вертикальную ось C_n или S_{2n} и перпендикулярные ей оси симметрии C_2 . Ось C_n и n осей C_2 в группах D_{nh} порождают еще n плоскостей σ_v и одну плоскость σ_h ; ось S_{2n} и оси C_2 в груп-

пах D_{nh} порождают n диагональных плоскостей симметрии σ_d .
Простой пример анализа симметрии приведен на рис. 2.1: вращение молекулы LiBeH_3 вокруг оси z (C_2) на 180° , отражения в плоскостях симметрии xz и yz приводят к расположению ядер атомов, которое идентично первоначальному. Совокупность операций E , C_2 , σ_v и σ_v' образует точечную группу C_{2v} .

При описании структур соединений их обычно сопоставляют с одной из идеализированных конфигураций, которые перечислены ниже. Для каждой из них указаны: индекс в системе номенклатуры, предложенной Пастернаком и Мак-Доннелом; наименование, обозначение группы симметрии и примеры молекул или ионов, в которых такие конфигурации реализуются*.

* Конфигурации, символы которых приведены в скобках, в перечне Пастернака и Мак-Доннела отсутствуют.

Для координационного числа 2:

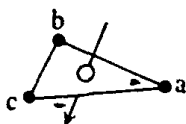


2A. Линейная форма ($D_{\infty h}$):
 $[\text{AgO}_2]^{3-}$ в Na_3AgO_2

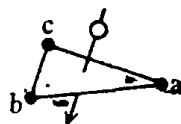


2B. Изогнутая частица (C_{2v})

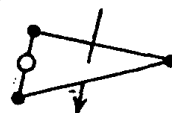
Для координационного числа 3:



3A. Правильный треугольник (D_{3h}):
 $[\text{CoO}_3]^{4-}$ в Na_4CoO_3

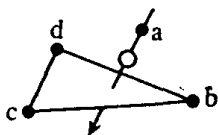


3B. Тригональная пирамида с атомом металла в вершине (C_{3v}):
 $[\text{PbO}_3]^{4-}$ в K_4PbO_3

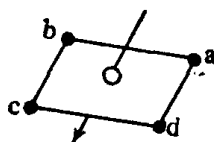


(3C). Равнобедренный треугольник, в том числе T-конфигурации (C_{2v})

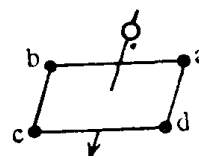
Для координационного числа 4:



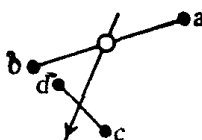
4A. Тетраэдр (T_d):
 $[\text{BF}_4]^-$



4B. Квадрат (D_{4h}):
 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$

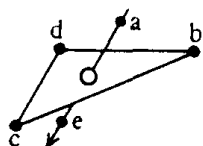


4C. Тетрагональная пирамида с атомом металла в вершине (C_{4v}):
 SnC_2O_4

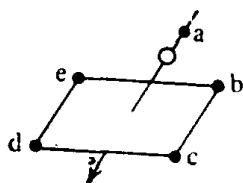


(4D). «Указатель» — один из возможных типов искаженных тетраэдров (C_{2v}):
 SF_4

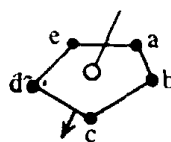
Для координационного числа 5:



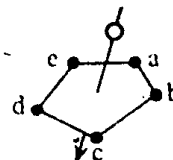
5A. Тригональная бипирамида (D_{3h}):
 $\text{Fe}(\text{CO})_5$



5B. Тетрагональная пирамида (C_{4v}):
 $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$,
 $[\text{MnCl}_5]^{2-}$

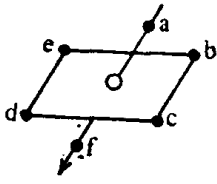


5C. Плоский пятиугольник (D_{5h}):
 $[\text{Te}(\text{EtOCS}_2)_3]^-$

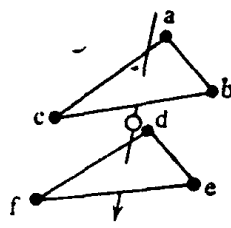


5D. Пентагональная пирамида с атомом металла в вершине (C_{5v})

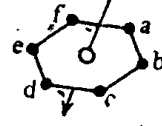
Для координационного числа 6



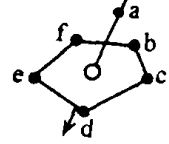
6A. Октаэдр (O_h):
 $[\text{InCl}_6]^{3-}$; тетрагональная бипирамида (D_{4h}):
 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$



6B. Тр Игональная призма (D_{3h}):
 $\text{Re}(\text{PhC}=\text{CPh})_3$
 $\begin{array}{c} | \\ \text{S}-\text{S}- \\ | \end{array}$

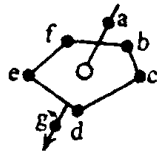


(6C). Плоский шестиугольник (D_{6h})

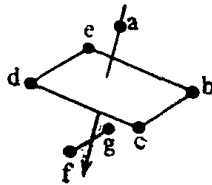


(6D). Пентагональная пирамида (C_{5v}):
 $\text{Sb}(\text{Ph}_2\text{PCS}_2)_3$ — дифенилдитнофосфинат Sb(III)

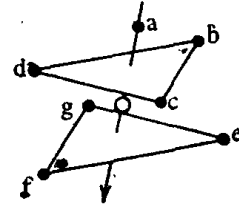
Для координационного числа 7



7A. Пентагональная бипирамида (C_{5v}):
 $\text{K}_4[\text{V}(\text{CN})_7] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

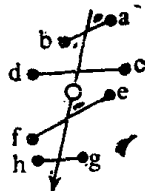


7B. Одношапочная тригональная призма (C_{2v}):
 $\text{K}_2[\text{NbF}_7]$

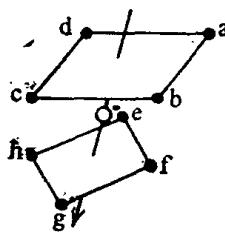


(7C). Одношапочный октаэдр (C_{3v}):
 $[\text{W}(\text{CO})_4\text{Br}_3]^-$

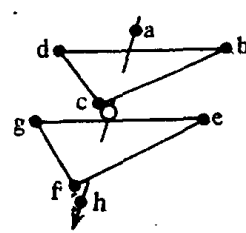
Для координационного числа 8



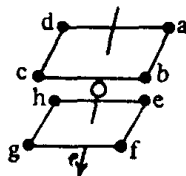
8A. Додекаэдр с треугольными гранями (D_{2d}):
 $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$ в $\text{CaHgI}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$



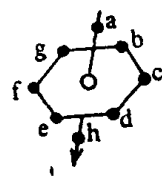
8B. Архимедова антипризма (D_{4d}):
 $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$ в $\text{Sr}[\text{HgI}_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$



8C. Двухшапочная тригональная призма (D_{3h}):
 $\text{Th}(\text{Acac})_4$

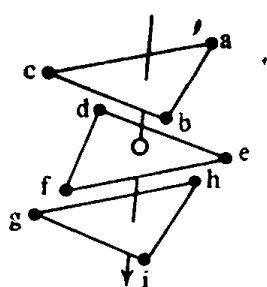


8D. Куб (O_h):
 $[\text{U}(\text{NCS})_8]^{4-}$ в $[\text{Et}_4\text{N}]_4[\text{U}(\text{NCS})_8]$, Na_3PaF_8

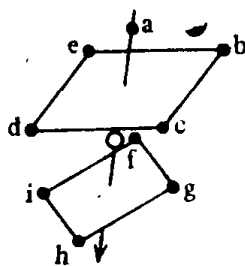


(8E). Гексагональная бипирамида (C_{6h}):
 $\text{Cs}_2[\text{NpO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]$

Для координационного числа 9



9A. Тригональная бипризма (трипирамиды, трехшапочная призма, D_{3h}):
 $K_2[ReH_9]$, $[Bi_9]^{5+}$



(9B). Одношапочная квадратная антипризма (C_{4v}):
 $[Sn_9]^{4-}$

Более сложные конфигурации будут рассмотрены по мере необходимости.

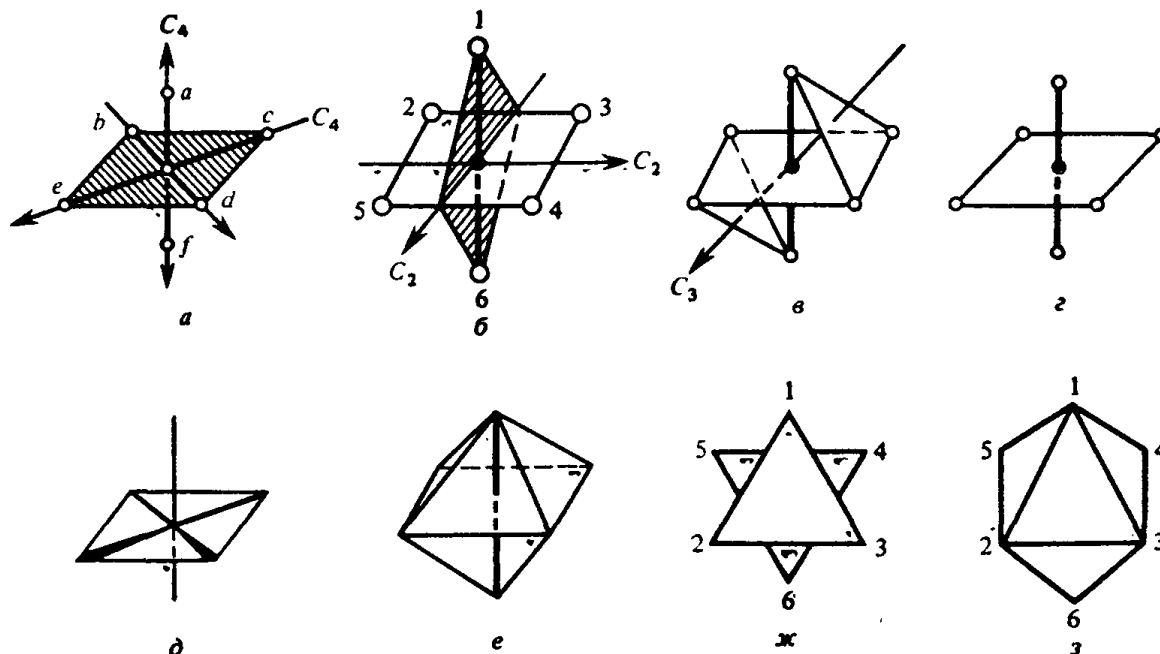


Рис. 2.2. Способы изображения октаэдра и элементы симметрии в нем:

a — указаны три оси C_4 и одна из трех плоскостей σ_h ; остальные две — это плоскости $abdf$ и $acef$; *b* — указаны две из шести осей C_2 и одна из шести плоскостей σ_v , каждая из которых проходит через C_2 ; *в* — указана одна из четырех осей C_3 , проходящих через середины противоположных граней октаэдра; *г, д, е* — различные способы изображения октаэдра со стороны оси C_2 ; *ж, з* — способы изображения со стороны оси C_3

Ввиду особой важности октаэдрической конфигурации (рис. 2.2) рассмотрим ее более подробно. У группы октаэдра O_h 48 операций симметрии, образующих 10 классов. Четыре оси третьего порядка проходят через центры противоположных граней и генерируют восемь поворотов C_3^1 и C_3^2 . Три оси четвертого порядка проходят через противоположные вершины и генерируют шесть поворотов C_4^1 и C_4^3 и три оси второго порядка $C_2 = C_4^2$. Шесть осей второго порядка C_2^* проходят через середины противоположных

ных ребер. Символ * поставлен, чтобы отличить эти оси от операций $C_2=C_4^2$.

К операциям симметрии группы O_h относятся также инверсия i и ее произведения на все остальные операции симметрии:

$$8iC_3=8S_6; \quad 6iC_4=6S_4; \quad 3iC_2=3\sigma_h; \quad 6iC_2^*=6\sigma_d,$$

где S_6 и S_4 — зеркально-поворотные оси шестого и четвертого порядка; три плоскости σ_h совпадают с плоскостями xy , yz и xz ; плоскости σ_d делят пополам противоположные ребра.

Используя качественные и полуколичественные модели для описания химической связи в комплексных соединениях, можно получить и приближенные выводы о наиболее выгодной конфигурации комплекса. Сопоставление этих выводов с экспериментом служит одним из критериев правильности использования моделей.

§ 2.2. Химическая связь с электростатической точки зрения

Существует мнение, согласно которому электростатический подход к описанию химической связи противоположен и враждебен квантово-механическому. Это мнение является полемическим преувеличением и по сути своей неверно.

В конечном счете единственными существенными силами, действующими на молекулярном уровне, являются электростатические. Теорема Геллмана—Фейнмана позволяет утверждать, что химическая связь осуществляется за счет компенсации сил отталкивания между ядрами силами притяжения ядер к электронным облакам. Взаимное расположение ядер и характер распределения электронной плотности в системе прогнозируются, конечно, в ходе квантово-химического анализа молекулы, но в ряде предельных случаев удается сформулировать упрощенные правила оценки этих величин и перейти к электростатическим моделям. Вариантов реализации электростатического подхода в химии комплексных соединений много. Мы ограничимся двумя из них.

Модель мультипольных взаимодействий

Рассмотрим единственную связь $M-L$ и представим катион как частицу с центральным зарядом z_M , а лиганд — как частицу с центральным зарядом z_L , диполем μ_L и т. д. При достаточном расстоянии между частицами r_{ML} , пока оно больше их собственных размеров, это приближение является удовлетворительным. Энергия системы E , отсчитываемая от энергии бесконечно удаленных частиц как от нулевого уровня, складывается из ион-ионного ($z_M z_L e^2 / r_{ML}$), ион-дипольного ($z_M \mu_L e^3 / r_{ML}^2$) и аналогичных слагаемых. Она отрицательна, а учет взаимной поляризации частиц, т. е. появления наведенных (индуцированных) диполей у M и L , делает ее еще более

отрицательной. Эта электростатическая составляющая энергии $E_{эл}$ при больших r_{ML} точно описывает реальную энергию системы и является фактически рядом Тейлора по степеням $1/r_{ML}$ с коэффициентами, которые полностью определяются характеристиками индивидуальных частиц.

По мере уменьшения r_{ML} отличия $E_{эл}$ от E увеличиваются, даже если лигандом является сферический анион типа F^- , Cl^- , Br^- или I^- , т. е. если несущественны ориентационные эффекты и сложная конфигурация лиганда. В разложении E по степеням $1/r_{ML}$ обнаруживаются вклады, пропорциональные $1/r_{ML}^6$ и др., отсутствующие в $E_{эл}$. Их можно специально добавить к $E_{эл}$ как энергию дисперсионного взаимодействия, например в виде упрощенной формулы Лондона:

$$E_{дисп} = -\frac{3}{2} \alpha_M \alpha_L \frac{I_{01}^M I_{01}^L}{I_{01}^M + I_{01}^L} \frac{1}{r_{ML}^6},$$

где α — статические поляризуемости, I_{01} — первые потенциалы ионизации.

Наконец, при дальнейшем уменьшении r_{ML} обнаруживается принципиальный дефект этой модели: E уменьшается до $-\infty$, не проходя через минимум при равновесном расстоянии металл — лиганд ($r = r_{равн}$). Таким образом, из модели следует, что лиганд должен «упасть» на катион. Эту трудность преодолевают, дополняя модель потенциалом отталкивания $E_{от}$ — функцией, ведущей к резкому возрастанию энергии при $r_{ML} \rightarrow 0$. Наиболее употребительны так называемый потенциал жестких сфер, который равен нулю при $r > r_{равн}$ и $+\infty$ — при $r < r_{равн}$, и потенциалы вида

$$E_{от} = A e^{-r_{ML}/\rho}; \quad (2.1)$$

$$E_{от} = A r_{ML}^{-n} \quad (2.2)$$

(где n , например, 12).

Чтобы задать потенциал жестких сфер, нужно знать $r_{равн}$, а для задания остальных потенциалов отталкивания — коэффициенты в уравнениях (2.1) — (2.2), значение же $r_{равн}$ в этом случае получается из условия $(\partial E / \partial r) |_{r=r_{равн}} = 0$. Коэффициенты в (2.1) — (2.2) не всегда удается оценить правильно, если исходить только из характеристик индивидуальных частиц.

Если задан потенциал жестких сфер, то предсказываемая энергия системы равна $E_{эл} + E_{дисп}$, т. е. сумме электростатической энергии и дисперсионных поправок при $r = r_{равн}$. При других формах потенциала отталкивания предсказываемая энергия по модулю меньше $E_{эл} + E_{дисп}$. Таким образом, модель мультипольных взаимодействий, дополненная дисперсионными поправками и потенциалом отталкивания, неспособна прогнозировать энергии взаимодействия, превосходящие $E_{эл} + E_{дисп}$.

При переходе к комплексу с несколькими связями $M-L$ в обсуждаемой модели нужно учесть силы взаимодействия между

Таблица 2.2. Ионные радиусы по Гольдшмидту и Полингу.
(Значения r_6 соответствуют КЧ 6, для КЧ 4, 8 и 12 рекомендуется система поправок: $r_4=0,94 r_6$; $r_8=1,03 r_6$; $r_{12}=1,12 r_6$)

Ион	r_6 , нм		Ион	r_6 , нм	
	По Гольдшмидту	По Полингу		По Гольдшмидту	По Полингу
Li ⁺	0,078	0,060	Cd ²⁺	0,103	0,097
Na ⁺	0,098	0,095	Hg ²⁺	0,112	0,110
K ⁺	0,133	0,133	Ga ³⁺	0,062	0,062
Rb ⁺	0,149	0,148	In ³⁺	0,092	0,081
Cs ⁺	0,165	0,169	Ge ⁴⁺	0,044	0,053
Be ²⁺	0,034	0,031	Sn ⁴⁺	0,074	0,071
Mg ²⁺	0,078	0,065	Pb ⁴⁺	0,084	0,084
Ca ²⁺	0,106	0,099	Mn ²⁺	0,091	0,080
Sr ²⁺	0,127	0,113	Fe ²⁺	0,083	0,075
Ba ²⁺	0,143	0,135	Co ²⁺	0,082	0,072
B ³⁺	0,020	—	Ni ²⁺	0,078	0,069
Al ³⁺	0,057	0,050	Pb ²⁺	0,132	0,121
Sc ³⁺	0,083	0,081	Co ³⁺	0,064	—
Y ³⁺	0,106	0,093	Fe ³⁺	0,070	—
La ³⁺	0,122	0,115	Mn ³⁺	0,070	—
Ce ⁴⁺	0,102	0,101	H ⁻	0,154	0,208
U ⁴⁺	0,105	0,097	F ⁻	0,133	0,136
Th ⁴⁺	0,110	0,102	Cl ⁻	0,181	0,181
Ti ⁴⁺	0,064	0,068	Br ⁻	0,196	0,195
Zr ⁴⁺	0,087	0,080	I ⁻	0,220	0,216
Ag ⁺	0,113	0,126	O ²⁻	0,132	0,140
Zn ²⁺	0,083	0,074	S ²⁻	0,174	0,184
			Se ²⁻	0,191	0,198

лигандами, а при переходе к кристаллической решетке или к раствору — взаимодействия за пределами первой координационной сферы. Для предсказания $r_{\text{равн}}$ в конденсированных фазах разработаны аддитивные системы ионных радиусов. Наиболее известны системы Гольдшмидта и Полинга (табл. 2.2). В более современной системе ионных радиусов, построенной Шенноном и Превитом, детально учтена зависимость радиусов катионов и анионов от их координационного числа (табл. 2.3), причем отдельно охарактеризованы *d*-катионы в низко- и высокоспиновом состоянии. Так, при КЧ 6 радиусы Cr²⁺, Mn²⁺, Fe²⁺ и Co²⁺ в низкоспиновом состоянии равны 0,073, 0,067, 0,061 и 0,065 нм, а в высокоспиновом — 0,082, 0,082, 0,077 и 0,0735 нм соответственно.

Наряду с ионными радиусами для большинства элементов известны оценки так называемых атомных радиусов и нормальных ковалентных радиусов, применяющиеся для оценки длин связей в существенно неионных соединениях. Как правило, для одного и того же элемента радиус увеличивается при уменьшении степени окисления: так, радиус Te⁶⁺ в системе Полинга 0,056 нм, Te⁴⁺ — 0,081 нм; нормальный ковалентный радиус Te 0,137 нм и, наконец, радиус Te²⁻ 0,221 нм. Таким образом, возникает впечатление, что

Таблица 2.3. Эффективные ионные радиусы по Шеннону и Превиту для s^2 - и s^2p^6 -ионов (в нм)

Ион	Координационное число									
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12
O^{2-}	0,135	0,136	0,138	—	0,140	—	0,142			
F^-	0,1285	0,130	0,131	—	0,133					
Li^+			0,059	—	0,074					
Na^+			0,099	0,100	0,102	0,113	0,116	0,132		
K^+					0,138	0,146	0,151	0,155	0,159	0,160
Rb^+					0,149	0,156	0,160	—	—	0,173
Cs^+					0,170	—	—	0,178	0,181	0,188
Be^{2+}		0,017	0,027							
Mg^{2+}			0,049	—	0,072	—	0,089			
Ca^{2+}					0,100	0,107	0,112	0,118	0,128	0,135
Sr^{2+}					0,116	0,121	0,125	—	0,132	0,144
Ba^{2+}					0,136	0,139	0,142	0,147	0,152	0,160
Sc^{3+}					0,073	—	0,087			
Y^{3+}					0,0892	—	0,1015	0,110		
La^{3+}					0,1061	0,110	0,118	0,120	0,128	0,132
Ti^{4+}				0,053	0,0605					
Zr^{4+}					0,072	0,078	0,084			
Hf^{4+}					0,071	—	0,083			

ковалентные радиусы соответствуют нулевой степени окисления. Это неверно, так как они применяются к соединениям с ковалентными связями независимо от формальной степени окисления в них каждого данного элемента.

Мультипольная модель в значительном числе случаев способна правильно предсказывать энергетику взаимодействия, а также геометрические конфигурации комплексов. Однако она ошибочно описывает как энергетику взаимодействия, так и геометрию комплексов при существенной роли π - и δ -связей, неспособна отобразить свойства, связанные непосредственно со схемой энергетических уровней: электронные спектры, магнитные характеристики и т. д., не может интерпретировать образование комплексов формально нульзарядных металлов, связей металл—металл и т. д. Тем не менее в рамках своих возможностей мультипольная модель успешно применяется. В этих же ограниченных рамках справедливы и те обобщения, к которым она приводит.

Во-первых, это представление о расположении лигандов вокруг катиона: лиганд ориентируется так, чтобы отрицательный конец его диполя или атом, несущий отрицательный заряд, находились в непосредственном контакте с центральным ионом. Ориентированные таким образом лиганды электростатически расталкиваются. Если лиганды одинаковы, то они должны при этом занять положения, максимально удаленные друг от друга. Согласно стереохимической концепции Гиллеспи—Ньюолма (основные идеи были,

Таблица 2.4. Равновесное распределение одинаковых частиц на сфере при силе взаимодействия, пропорциональной r^{-n}

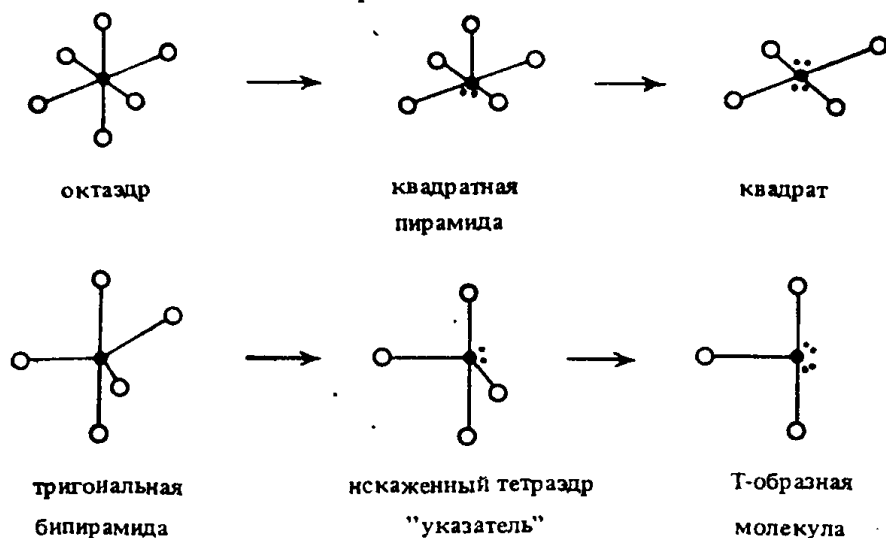
Число частиц	Индекс и геометрическая форма
2	2А. Линейная
3	3А. Равносторонний треугольник
4	4А. Тетраэдр
5	7С. Пентагональная бипирамида
6	6А. Октаэдр
7	7С. Пентагональная бипирамида ($n=2$)
8	8В. Квадратная антипризма
9	9А. Трипирамида

впрочем, высказаны еще Сиджвиком и Пауэллом в 1940 г.) расположение лигандов определяется взаимным отталкиванием донорных электронных пар, которые изображаются в виде точечных частиц, равноудаленных от центра катиона. Сила отталкивания (F) пропорциональна $1/r^n$ ($n \geq 2$). Наиболее выгодное энергетически взаимное расположение таких частиц обычно соответствует максимальному взаимному удалению (табл. 2.4).

Как при $n=2$ (число кулоновское отталкивание, $F \sim 1/r^2$), так и при $n > 2$ получаются одни и те же конфигурации, за исключением полиэдра для КЧ 7. Для него при $n=2$ получается пентагональная бипирамида (осуществляется у IF_7 , $[UF_7]^{3-}$, при $n \geq 6$ — неправильный октаэдр с седьмой электронной парой против середины одной из его граней (реализуется у оксидов La, Ce, Pr, Nd), наконец, при $2 < n < 6$ — тригональная призма с седьмой парой электронов против одной из прямоугольных граней (у $[TaF_7]^{2-}$, $[NbF_7]^{2-}$).

Отклонения от описанной простой схемы возникают по двум основным причинам. Во-первых, может быть принципиально неудовлетворительным моделирование некоторых лигандов точечным зарядом: у полидентатных лигандов донорные атомы не могут изменять свое взаимное положение; некоторые лиганды могут быть связаны с центральным ионом кратными связями; наконец, могут быть несоизмеримы размеры лигандов. Во-вторых, неподеленные электронные пары и неспаренные электроны во многих комплексах, особенно у непереходных элементов, влияют на геометрию соединений, являясь стереохимически активными. Это обстоятельство, учитывают в модели Гиллеспи следующим образом: считают, что такая электронная пара занимает одну из позиций в полиэдре, но имеет более высокие электростатические характеристики, чем связывающая. Поэтому сильнее всего отталкиваются друг от друга неподеленные (донорные) электронные пары, слабее — неподеленная и связывающая и еще слабее —

связывающие пары. При уменьшении числа лигандов конфигурация комплекса изменяется по рядам



Действительно, SbCl_5 в газовой фазе имеет конфигурацию тригональной бипирамиды, $\text{TeCl}_2(\text{CH}_3)_2$ — конфигурацию «указателя» (пять пар электронов, из них одна донорная), ClF_3 — T-образную конфигурацию (пять пар электронов, из них две донорные). Наличие неподеленных электронных пар характерно для соединений непереходных элементов в пониженной степени окисления: по одной такой паре имеют многие соединения Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Sb^{3+} , Te^{4+} и т. д., по две — соединения Cl^{3+} , I^{3+} , S^{2+} , Te^{2+} .

О. П. Чаркин с сотр. предложил вариант использования модели Гиллеспи для предсказания конфигураций частиц ML_x , имеющих на M неспаренный электрон. С этой целью по правилам Гиллеспи строят два независимых полиэдра — для электронов с одним (α) и с другим (β) направлением спина. Например, в радикале $\cdot\text{PF}_4$ пять электронов со спином α располагают в вершинах тригональной бипирамиды, а четыре электрона со спином β — в вершинах тетраэдра. Оба полиэдра сводят до максимального совмещения и усредняют положения близлежащих вершин. Эта методика правильно предсказывает угловую конфигурацию для $\cdot\text{AlF}_2$, тригонально-пирамидальную для $\cdot\text{AlF}_3^-$, $\cdot\text{SiF}_3$ и т. д.

Таким образом, концепция Гиллеспи и ее модификации удовлетворительно описывают основную массу структурных данных для комплексов непереходных катионов с монодентатными лигандами. Известные исключения связаны с отсутствием стереохимической активности неподеленной электронной пары. Так, в $:\text{NH}_3$ эта пара активна, и молекула имеет форму пирамиды с атомом N в вершине. Молекула же $:\text{N}(\text{SiH}_3)_3$ имеет вид плоского треугольника: донорная пара электронов на геометрию не влияет. Не искажает она и октаэдрической структуры ионов $[\text{TeBr}_6]^{2-}$, $[\text{TeCl}_6]^{2-}$, $[\text{SbBr}_6]^{3-}$, хотя $[\text{IF}_6]^-$ и XeF_6 существенно искажены. Потерю донорными электронами центрального атома стереохимической активности объясняют обычно их делокализацией.

Конфигурации комплексов переходных металлов не вполне согласуются с концепцией Гиллесли. В большинстве случаев требование максимального взаимного удаления лигандов соблюдается, но ни пары d -электронов, ни спаренные d -электроны не влияют на конфигурацию комплекса в той форме, которая вытекает из концепции. Действительно, гексааквакомплексы Zn^{2+} (d^{10}), Cr^{3+} (d^3), Ni^{2+} (d^8) имеют структуру октаэдра, несмотря на различное число d -электронов. Влияние d -электронов на стереохимию (появление плоских квадратных комплексов при низкоспиновой d^8 -оболочке, искажение правильных конфигураций за счет эффекта Яна — Теллера и т. д.) прогнозируется с использованием квантово-химических соображений.

Электростатическая модель, дополненная представлением о ионах — «жестких сферах», позволяет не только указать расположение лигандов при данном КЧ, но и оценить максимальное КЧ катиона. Качественные рассуждения при этом таковы: при заданном КЧ слишком малые лиганды разместятся вокруг катиона, не

Таблица 2.5. Критические значения r_L/r_M и r_M/r_L

КЧ	r_L/r_M	r_M/r_L
3	6,5	0,15
4	4,4	0,22
5	2,4	0,41
6	2,4	0,41
7	1,7	0,59
8	1,5	0,65
9	1,4	0,73
10	1,2	0,83
11	1,1	0,90
12	1,1	0,90

касаясь друг друга. При большем размере лигандов они касаются и друг друга, и центрального иона. Отвечающее этому отношение r_L/r_M называется *критическим*. При дальнейшем увеличении r_L получится конфигурация, в которой лиганды удалены от центрального иона, но касаются друг друга. Такая конфигурация неустойчива и преобразуется в устойчивую с уменьшением КЧ путем удаления лишнего лиганда. Итак, по отношению r_L/r_M (табл. 2.5) можно судить о максимальном КЧ, допускаемом пространственными факторами. Например, если $6,5 > r_L/r_M > 4,4$, то максимальное КЧ равно 3; если уменьшить r_L так, чтобы $4,4 > r_L/r_M > 2,4$, появится возможность разместить в координационной сфере четвертый лиганд и т. д.

Наконец, еще один качественный вывод состоит в том, что устойчивость комплексных соединений должна расти по мере увели-

чения электростатических характеристик центрального иона (с ростом заряда и уменьшением радиуса), а также заряда и полярности лигандов. Нарушения этого обобщения прямо указывают на большую роль в образовании рассматриваемого комплекса таких взаимодействий, которые не могут быть удовлетворительно переданы мультипольной моделью. Например, обнаружив, что однозарядный и довольно крупный ион Ag^+ дает гораздо более устойчивые цианидные комплексы, чем s^2p^6 -катион Ca^{2+} , мы должны сделать вывод о существенном π -взаимодействии между Ag^+ и CN^- .

Концепция электроотрицательности

Основой второй электростатической модели, широко распространенной в современной химии, является концепция электроотрицательности (ЭО). При образовании атомами А и В ионной или полярной связи роль каждого из атомов предопределяется значениями потенциалов ионизации I (I_{01} для потери первого; $I_{12}, I_{n,n+1}$ для потери второго электрона и т. д.) и сродства к электрону E_e . Атомы с низким потенциалом ионизации стремятся стать катионами, с высоким E_e — анионами. Электроотрицательность χ является комбинированной оценкой донорно-акцепторных свойств атома.

Поллинг определил значения χ через превышение реальной энергии связи $M-L$ над «энергией нормальной ковалентной связи» D_{M-L} , которую задавал выражением

$$D^N_{M-L} = \sqrt{D_{M-M}D_{L-L}}. \quad (2.3)$$

Шкала ЭО (табл. 2.6) была задана выражением

$$D_{M-L} - D^N_{M-L} \approx 125,5(\chi_M - \chi_L)^2.$$

Для атома водорода было принято $\chi_H = 2,1$.

С разностью ЭО связывают и ионный характер связи (i , %). Например, по уравнению Хеннея — Смита:

$$i = 16|\chi_M - \chi_L| + 3,5|\chi_M - \chi_L|^2.$$

Использование шкалы ЭО позволяет качественно обсуждать целый ряд вопросов, в частности, о σ -донорных свойствах лигандов. Так, в CO , CN^- , NO^+ каждый атом имеет по донорной электронной паре, но легче отдается та, которая принадлежит атому с меньшей ЭО, т. е. слабее связана. Так как $\chi_O > \chi_N > \chi_C$, то лучшими σ -донорными свойствами в CO и CN^- обладает атом С, а в NO^+ — атом N.

Попытки более прямо связать ЭО с I и E_e начались с определения χ по Малликену как суммы $I_{01} + E_0$. В дальнейшем они привели к понятию орбитальной ЭО как производной энергии орбитали по заряду атома. Несколько более упрощенно иногда записывают работу A удаления заряда от атома M в виде интеграла

$$A = \int_{q_1}^{q_2} \chi_m dq, \quad (2.4)$$

Таблица 2.6. Электроотрицательности (ЭО, кДж/моль) элементов по Полннгу

Элемент	ЭО	Элемент	ЭО	Элемент	ЭО
Li	1,0	C	2,5	Ag	1,9
Na	0,9	Si	1,8	Cu	1,9
K	0,8	Ti	1,5	Au	2,4
Rb	0,8	Zr	1,4	Zn	1,6
Cs	0,7	Hf	1,3	Cd	1,7
Be	1,5	N	3,0	Hg	1,9
Mg	1,2	P	2,1	Ga	1,6
Ca	1,0	As	2,0	In	1,7
Sr	1,0	Sb	1,9	Tl	1,8
Ba	0,9	Bi	1,9	Ge, Sn, Pb	1,8
Ra	0,9	O	3,5	V, Nb	1,6
B	2,0	S	2,5	Ta	1,5
Al	1,5	Se	2,4	Cr	1,6
Sc	1,3	Te	1,9	Mo	1,8
Y	1,3	Po	2,0	W	1,7
La—Lu	1,1—1,2	F	4,0	Mn	1,5
Ac	1,1	Cl	3,0	Re	1,9
Th	1,3	Br	2,8	Fe—Ni	1,8
Pa	1,5	I	2,5	Ru—Pd	2,2
U	1,7	At	2,2	Os—Pt	2,2
Np	1,3				

где q_1 и q_2 — начальное и конечное значения эффективного заряда атома. Задают χ_M в виде линейной функции q , тогда A становится квадратичной функцией q :

$$A = \frac{a}{2} (q_2^2 - q_1^2) + b(q_2 - q_1),$$

коэффициенты которой можно связать с ионизационными потенциалами. Когда $q_1=0$, $q_2=1$, $A=I_{01}=0,5a+b$; когда $q_1=1$, $q_2=2$, $A=I_{12}=1,5a+b$. Таким образом, $a=(3I_{01}-I_{12})/2$; $b=I_{12}-I_{01}$. Когда эффективные заряды изменяются в области от 0 до -1 , лучше выражать a и b через E_e и I_{01} .

На базе уравнения (2.4) развит целый ряд моделей образования химической связи. В простейшем случае постулируется, что перенос электронов с атома на атом происходит до тех пор, пока χ_M и χ_L не станут равными. Более сложные модели рассматривают энергию связи как сумму вкладов ковалентного связывания, энергии переноса заряда и кулоновского взаимодействия, представляя ее в виде функции от q :

$$D_{M-L} = D_{M-L}^N \mu(q) + \delta(q) + \Phi(q).$$

При этом D_{M-L} по смыслу совпадает с выражением (2.3), $\mu(q)$ — убывающая функция q , благодаря чему вклад D_{M-L}^N в D_{M-L} уменьшается при росте полярности связи; $\delta(q)$ — это комбинация

выражений (2.4) для M и L : наконец, $\Phi(q)$ — это кулоновское выражение типа

$$\Phi(q) = \frac{A_M(qe)^2}{r_{ML}} \left(1 - \frac{1}{n}\right),$$

где A_M — постоянная Маделунга; n — показатель потенциала отталкивания по Борну — Майеру. В пределах довольно большого круга соединений удастся, изменяя q так, чтобы максимизировать D_{M-L} , правильно предсказать как значения q , так и энергию взаимодействия.

Следует отметить, что концепция электроотрицательности не является чисто электростатической. Подспудно признается, что заряды переносятся между некоторыми энергетическими уровнями, положение которых зависит от эффективного заряда атома.

Сопоставим энергию переноса заряда и кулоновское взаимодействие. В среде с диэлектрической проницаемостью D кулоновское взаимодействие ослабляется в D раз, а поскольку D резко убывает с температурой (например, для воды $D = D_0 e^{-T/219}$), то производная кулоновской части ΔG по температуре отрицательна, вклад кулоновского взаимодействия в ΔS положителен. Энергия переноса заряда, определяемая эффективными зарядами и ионизационными потенциалами, слабо зависит от температуры. Изменения температуры и растворителя могут довольно сильно влиять на соотношение этих энергетических эффектов: падение D увеличивает роль кулоновской составляющей.

Понятно, что концепция ЭО также не может интерпретировать спектральных, магнитных и других свойств комплексов, связанных с их электронной структурой.

§ 2.3. Теория кристаллического поля

Теория кристаллического поля (ТКП) является одной из попыток сочетать квантово-химические представления с электростатическим подходом. Лиганды рассматриваются как точечные отрицательные заряды с фиксированным расположением. Для иона металла формулируется задача квантово-химического расчета атома, находящегося в электростатическом поле лигандов («кристаллическом поле»). Это является сильным упрощением по сравнению с необходимостью рассматривать комплексное соединение в целом. Оно открывает возможность опираться на хорошо разработанные расчеты для изолированного атома и рассматривать влияние кристаллического поля как малое возмущение.

В частности, сохраняется в основном схема орбиталей центрального иона, хотя они несколько смещаются по энергии. Однако d - или f -орбитали одного подуровня оказываются неравноценными в полях наиболее обычной симметрии и их энергия становится неодинаковой: d - или f -подуровень расщепляется.

Пусть, например, октаэдрический комплекс расположен так, что оси декартовых координат совмещены с осями симметрии 4-го порядка, ядро катиона находится в начале системы координат (рис. 2.3). Тогда лиганды расположены на осях координат, и орбитали d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ направлены непосредственно к ним, тогда как орбитали d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} — в пространство между лигандами. Поэтому электрон, находясь на одной из e_g -орбиталей, как называют в этом случае d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$, сильнее отталкивается от отрицательных зарядов (моделей лигандов) и имеет более высокую энергию, чем находясь на одной из t_{2g} -орбиталей (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz})*.

По аналогичным причинам расщепляется d -подуровень и в полях иной симметрии (рис. 2.4). Разность энергии орбиталей характеризуют параметром расщепления, который в случае октаэдрических и тетраэдрических комплексов обозначают Δ или $10Dq$. Он зависит от ряда факторов: природы катиона и лигандов

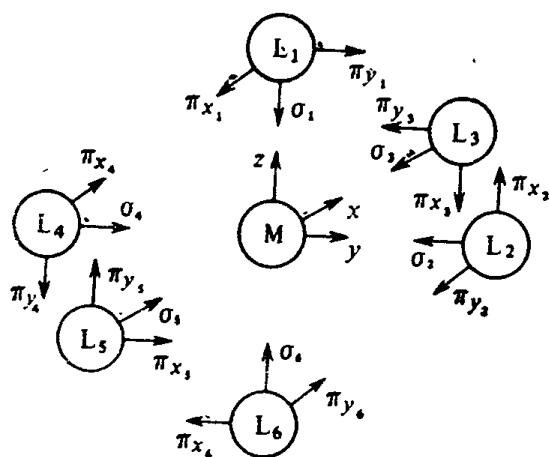


Рис. 2.3. Расположение лигандов и локальные системы координат в октаэдрическом комплексе

(к большим расщеплениям приводят так называемые лиганды сильного поля: CO , CN^- , NO^+ и т. д.), числа лигандов (расщепление у октаэдра с КЧ 6 больше, чем у тетраэдра с КЧ 4). При больших значениях Δ первоначально заполняются электронами нижележащие d -орбитали и получается низкоспиновый комплекс. Если же Δ недостаточно велик, то все d -орбитали подуровня заполняются сначала электронами по одному, и лишь затем вторым электроном. Получаются высокоспиновые комплексы.

ТКП предсказывает дополнительную стабилизацию некоторых комплексных частиц полем лигандов, а также искажение высокосимметричных конфигураций комплексов некоторых металлов (Cu^{2+} , Cr^{2+} и др.). Эта теория объясняет цвет соединений, связывая спектры комплексов с $d-d$ -переходами электронов, а также магнитные свойства комплексов d - и f -катионов. Для s^2p^6 -катионов ТКП не дает каких-либо интересных результатов. Она мало пригодна также для комплексных частиц с сильно выраженным ковалентным характером связей, особенно при наличии π -взаимодействия.

* Символы e и t соответствуют дважды и трижды вырожденным состояниям электрона — см. § 5.1.

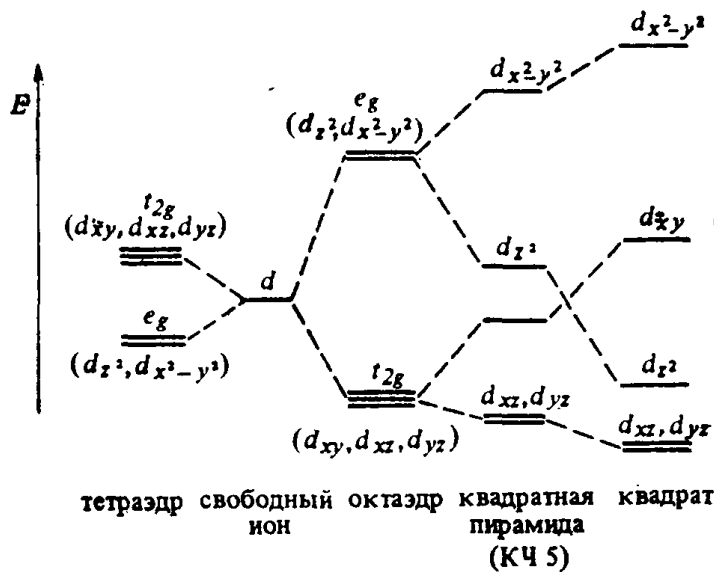


Рис. 2.4. Энергетическое расщепление d -подуровня в комплексах различной симметрии

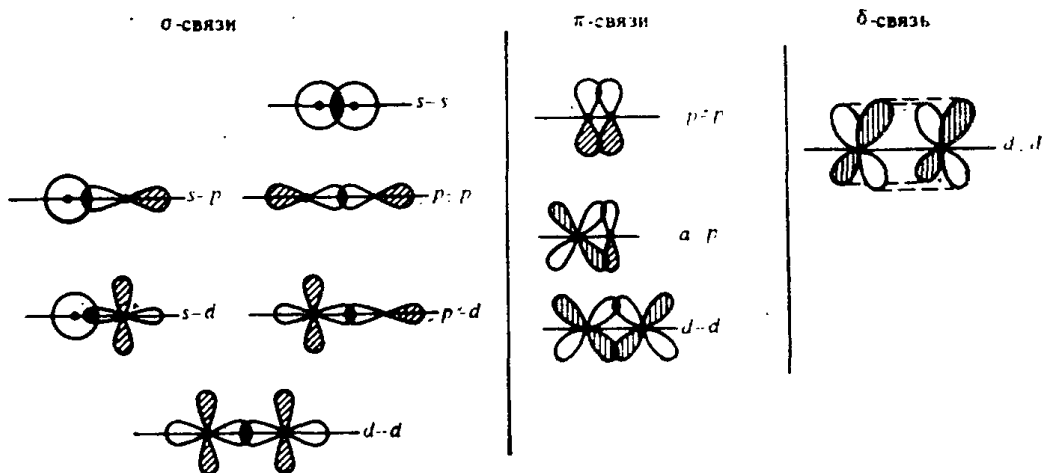


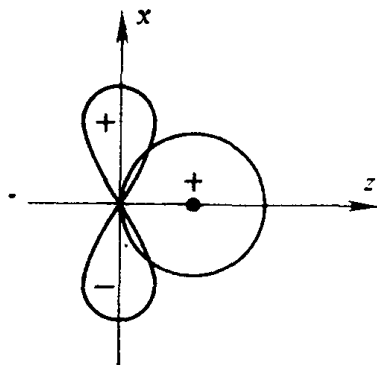
Рис. 2.5. Образование связей за счет перекрывания орбиталей. Заштрихованные области АО имеют знак угловой части «—»

§ 2.4. Метод валентных связей (ВС)

Говоря о методе валентных связей, подразумевают, с одной стороны, один из квантово-химических способов расчета электронной структуры молекулы, с другой — связанную с этим способом методику описания и анализа химических связей в системе. Согласно этой методике выделяют валентную группу атомных орбиталей (АО), охватывающую наивысшие по энергии занятые и наименьшие по энергии свободные АО. Образование химической связи рассматривают в духе концепции Льюиса: за счет спаривания электронов соседних атомов по схеме $A \cdot + \cdot B \rightarrow A : B$ (ковалентная связь) или передачи электронной пары от донора к акцептору по схеме $A : + B \rightarrow A : B$. Таким образом, электронная пара соответствует валентному штриху в структурных формулах.

В отличие от представлений Льюиса конкретно указывают взаимодействующие орбитали атомов: χ_A и χ_B . Мерой взаимодействия (и прочности образующейся связи) считается квадрат интеграла перекрывания $S = \int \chi_A \chi_B d\tau$. Электронное облако связи концентрируется в области перекрывания орбиталей. Анализ картины этого перекрывания приводит к выводу о существовании трех типов двуцентровых связей: с одним (σ -), двумя (π -) и четырьмя (δ -) областями сгущений электронной плотности (рис. 2.5).

Интегралы перекрывания равны нулю, когда взаимодействующие АО по-разному преобразуются под действием операций симметрии. Удобно проиллюстрировать это, снабдив «лепестки» p - и d -орбиталей символами «+» или «-», указывающими знак угловой части АО. «Перекрывание» s - и p -орбиталей по схеме



с очевидностью приводит к $S=0$, так как интегралы по верхнему и нижнему полупространствам равны по абсолютной величине и противоположны по знаку. Это прямое следствие того, что s -функция симметрична, а p_x — антисимметрична по отношению к плоскости yz .

Донорно-акцепторной называют связь, которая образуется при перекрывании занятой орбитали, принадлежащей донору, и свободной орбитали, принадлежащей акцептору, т. е. по схеме $A : +B$. Так как процесс $A : +B \rightarrow A \cdot + \cdot B \rightarrow A : B$ приводит к тому же соединению, ясно, что термин «донорно-акцепторная» характеризует не саму связь, а наши представления о наиболее естественном способе ее образования. Тем не менее термин этот очень полезен и широко используется. При образовании донорно-акцепторных связей перекрываются вакантные орбитали иона металла с заполненными орбиталями донорной группы лиганда. Электронные пары лиганда поступают в общее пользование лиганда и центрального иона.

Донорно-акцепторные связи π -типа образуются только наряду с σ -связями. Зачастую донором служит ион металла, представляющий в общем пользование свои спаренные d -электроны, а акцептором является лиганд, имеющий достаточно выгодные энергетические вакантные орбитали. Связи такого типа, которые особенно

характерны для низкозарядных катионов с большим количеством d -электронов, называют *дативными*.

Дативные связи образуются: а) за счет перекрывания d -орбитали иона металла, на которой находятся электроны, не участвующие в σ -связывании, с вакантными p -орбиталями или π^* -МО лиганда (взаимодействие $d_{\pi}-p_{\pi}$, рис. 2.6, а); б) за счет перекрывания заполненных d -орбиталей металла и вакантных d -орбиталей лигандов (взаимодействие $d_{\pi}-d_{\pi}$, рис. 2.6, б).

Взаимодействие $d_{\pi}-p_{\pi}$ характерно для донорных атомов второго периода (С, N, O), а $d_{\pi}-d_{\pi}$ для донорных атомов третьего и последующих периодов, имеющих низкорасположенные вакантные d -орбитали.

При образовании дативных π -связей электроны переносятся от металла к лиганду. В результате увеличивается положительный заряд и акцепторные свойства иона металла, поэтому становится более прочной σ -связь металл — лиганд. Наоборот, чем прочнее

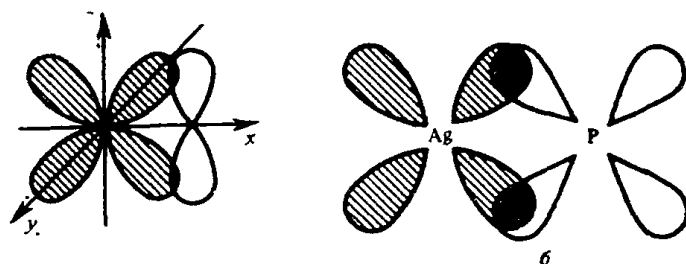


Рис. 2.6. Образование дативных связей:

а — при перекрывании атомных орбиталей d_{xz} и p_z ;
б — при перекрывании d -орбиталей металла и лиганда

σ -связь металл — лиганд, тем выше электронная плотность на ионе металла и его донорные свойства, которые ведут к образованию π -связи. Таким образом, донорно-акцепторные σ -связи и дативные связи взаимно усиливают друг друга. Например, ион Ag^+ (d^{10}) в донорно-акцепторных σ -связях служит акцептором за счет вакантных $5s$ - и $5p$ -орбиталей



Но если донорный атом лиганда имеет низколежащие вакантные d -орбитали, то ион Ag^+ может служить и донором. Образование дативной связи приводит, например, к резкому увеличению устойчивости комплекса Ag^+ с трифенилфосфином по сравнению с трифениламиноном: при $25^\circ C$ логарифм константы устойчивости комплекса $[AgNPh_3]^+$ в диметилсульфоксиде равен 0,19, а для комплекса $[AgPPh_3]^+$ — 6,58. В комплексе $[AgPPh_3]^+$ возможно $d_{\pi}-d_{\pi}$ -взаимодействие по схеме, приведенной на рис. 2.6, б, тогда как у атома N (второй период) нет энергетически выгодных вакантных d -орбиталей.

Орбитали χ_A и χ_B не обязательно должны быть «чистыми» s -, p -, d - или f -орбиталями. Возможно их линейное комбинирование — так называемая гибридизация. В частности, смешение одной s - и одной p -орбитали в общем виде приводит к набору двух

неравноценных гибридных орбиталей (ГО), ориентированных под углом 180° друг к другу, т. е. взаимно противоположно:

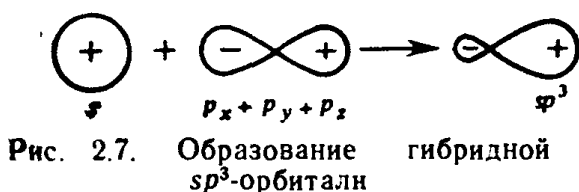
$$\chi_1 = (s + \lambda p) / \sqrt{1 + \lambda^2},$$

$$\chi_2 = (\lambda s - p) / \sqrt{1 + \lambda^2}$$

(коэффициенты выбраны из условий нормировки и ортогональности ГО, т. е. $\int \chi_1^2 d\nu = \int \chi_2^2 d\nu = 1$; $\int \chi_1 \chi_2 d\nu = 0$). Если требовать эквивалентности ГО, то $\lambda = 1$ и

$$\chi_1 = (s + p) / \sqrt{2}, \quad \chi_2 = (s - p) / \sqrt{2}.$$

Электронные облака ГО имеют вид асимметричных гантелей (рис. 2.7), расположение их в пространстве легко анализируется путем суммирования векторов исходных функций. Так, если при гибридизации dsp^2 как d -, так и обе p -орбитали лежат в одной плоскости (например, d_{xy} , p_x и p_y), то четыре симметричные ГО направлены к вершинам плоского квадрата, валентный угол равен 90° .

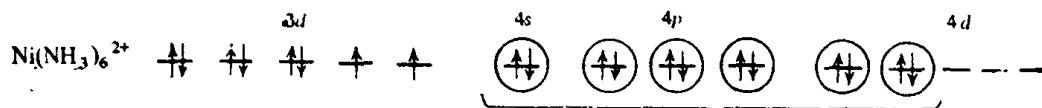


Указан ряд «типичных» симметричных гибридизаций, приводящих к идеализированным конфигурациям координационной сферы: кроме sp к ним относятся sp^2 (равносторонний треугольник), sp^3 и d^3s (тетраэдр),

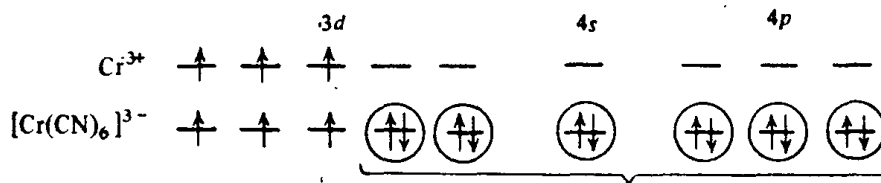
sp^3d^2 и d^2sp^3 (октаэдр) и т. д. (табл. 2.7). Равноправие симметричных ГО требует их равной вакантности или же заселенности одним либо двумя электронами. Для перехода к такому состоянию необходимо бывает удалить электрон (например, если готовить атом Р к образованию sp^3 -связей) или промотировать его, например перейти у атома С от заселенности s^2p^2 к заселенности $(sp^3)^4$. Поэтому при оценке выгодности комплексообразования сумму энергий отдельных связей, пропорциональную S^2 , нужно скорректировать на энергию ионизации или промотирования, которые могут быть известны из спектральных данных.

Необходимость удаления либо промотирования электронов, либо отвлечения их с других связей представляет собой своеобразный барьер, и совокупность гибридизирующихся орбиталей строится зачастую таким образом, чтобы его не преодолевать. Так, в молекулах этилена и ацетилена каждый атом С отдает на образование π -связей одну (в C_2H_4) или две (в C_2H_2) p -орбитали; оставшиеся орбитали гибридизуются, приводя к sp^2 - и sp -конфигурациям соответственно.

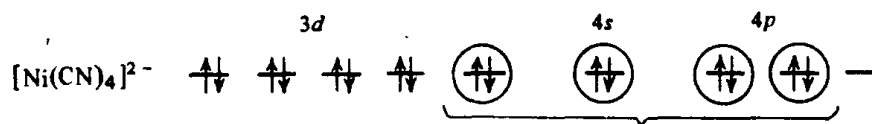
Гибридизация вакантных орбиталей ионов металлов с образованием группы равноценных акцепторных ГО зависит как от электронной структуры иона металла, так и от природы лиганда.



Внутренняя гибридизация осуществляется, если часть внутренних d -орбиталей центрального иона или свободна, или может освободиться за счет принудительного спаривания электронов. Так, при образовании $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$



гибридные вакантные орбитали хрома d^2sp^3 взаимодействуют с неподеленными электронными парами цианид-ионов, образуя шесть σ -связей. При образовании комплекса $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ внутренняя гибридизация dsp^2 осуществляется за счет принудительного спаривания d -электронов. Комплекс имеет плоское строение и диамагнитен:



Чтобы представить себе образование $\text{Ni}(\text{CO})_4$ из атома Ni, можно считать, что сначала его $4s$ -электроны переходят на $3d$ -орбитали, спариваясь с имеющимися там неспаренными $3d$ -электронами, затем происходит sp^3 -гибридизация и образуются донорно-акцепторные связи за счет донорных электронных пар молекул CO:



В полном соответствии с этой схемой молекула $\text{Ni}(\text{CO})_4$ тетраэдрическая и диамагнитная.

Таким образом, качественный вариант метода ВС позволяет сделать некоторые предсказания относительно геометрической конфигурации и магнитных свойств комплексов. Так, он указывает на парамагнетизм комплексов $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ и $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ и диамагнетизм комплекса $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, что подтверждается экспериментом. Этот метод позволяет предсказать, что реакции замещения лигандов проходят быстро у внешнеорбитальных комплексов. Некоторые обобщения, полученные с помощью метода ВС, имеют довольно широкий характер и успешно подтверждаются. К их числу относится, например, предсказание квадратной структуры комплексов d^8 -катионов с лигандами сильного поля. Проверенное на

комплексах Ni^{2+} , Pt^{2+} и Pd^{2+} , оно оказалось справедливым и для комплексов Rh^+ , Au^{3+} , Cu^{3+} и т. д.

Вместе с тем известны случаи неудачных прогнозов, сделанных методом ВС. В частности, постулировалось, что нитрозильные комплексы происходят либо от лиганда $(:N\equiv O)^+$, содержащего донорный атом азота в sp -гибридизованном состоянии, либо от лиганда $(:N=O)^-$ с гибридизацией sp^2 . В связи с этим ожидалось, что в линейных нитрозилах (первый вариант) будет существенно короче связь $N-O$ и значительно выше частота ее валентных колебаний, чем в «изогнутых». Кроме того, в нитрозилах с линейными группировками $M-N-O$ ожидали существенного участия металла в дативной связи с атомами азота. На практике же оказалось, что «изогнутые» нитрозилы ведут себя согласно ожиданиям, в линейных же наблюдаются сильные изменения кратности связей по сравнению с предсказываемыми, дативные связи в некоторых присутствуют, а в некоторых — нет.

Главный дефект качественного варианта метода ВС состоит в том, что рассматриваются только связывающие орбитали и только в основном состоянии комплекса. Это сильно затрудняет описание спектральных свойств соединений.

Серьезные затруднения возникают при описании делокализованных связей. Аппарат, созданный для схематичного изображения делокализации в структурных формулах — использование символов типа



неудобен для применения в формулах кластеров и других соединений с многоцентровыми связями. Одно из основных преимуществ метода ВС состоит в наглядной интерпретации двухцентровых химических связей. Именно доверие к валентному штриху как к изображению материального объекта позволило предсказать существование сцепленных, как звенья цепи, молекул (катенанов) и синтезировать их.

§ 2.5. Метод молекулярных орбиталей (МО)

Квантово-механический анализ химической связи требует решения уравнения Шредингера $H\Psi = E\Psi$ (Ψ — полная волновая функция (ВФ) системы; H — оператор Гамильтона, E — некоторая константа), т. е. получения функциональной зависимости Ψ от характеристик всех электронов и ядер системы. Известно, что эта задача имеет спектральный характер, т. е. решение ее возможно при ряде фиксированных значений E , которые носят название собственных чисел оператора H и играют роль квантованных значений энергии системы.

Решение задачи в общем виде чрезвычайно затруднено. Обычно в ее постановке применяют следующие упрощения.

1. Адиабатическое приближение, т. е. упрощение оператора \mathbf{H} за счет предположения о том, что движение электронов и ядер можно рассматривать раздельно: электроны движутся в потенциальном поле мгновенной конфигурации ядер. Уравнение Шредингера переформулируется для электронной волновой функции, которую по-прежнему обозначают Ψ . Его решения при ряде фиксированных конфигураций ядер определяют поверхность потенциальной энергии, минимумам которой соответствуют варианты равновесной геометрии молекулы. Пренебрежение электронно-колебательным взаимодействием, характерное для этого приближения, незаконно при анализе Ян — Теллеровского расщепления вырожденных конфигураций.

2. Одноэлектронное приближение — так называемый орбитальный подход, в котором пренебрегают реально имеющей место согласованностью движения электронов (электронной корреляцией). Считается, что каждый электрон движется независимо от других в усредненном эффективном поле ядер и остальных электронов и может быть охарактеризован одноэлектронной волновой функцией φ_i^μ , которая зависит только от характеристик данного μ -го электрона на i -й орбитали и от взаимного расположения ядер, но не от характеристик остальных электронов. Характеризуют спиновые состояния электрона функциями α^μ и β^μ для спинов $1/2$ и $-1/2$ соответственно и вводят понятие спин-орбитали:

$$\psi_{k^\mu} = \varphi_{i(k)} \alpha^\mu \quad \text{или} \quad \psi_{k^\mu} = \varphi_{i(k)} \beta^\mu.$$

Накладывают на орбитали и спин-орбитали условие ортонормированности:

$$\int \psi_k^* \psi_l d\tau = \delta_{kl}; \quad \int \varphi_i^* \varphi_j dv = \delta_{ij}; \quad \delta_{kl} = \begin{cases} 1 & \text{при } k=l \\ 0 & \text{при } k \neq l \end{cases}$$

где $d\tau$ и dv — элементы фазового объема с учетом и без учета спинового пространства; звездочка — символ комплексно-сопряженной величины (приходится учитывать возможность того, что функции φ_i и φ_k являются комплексными).

Общую N -электронную функцию всей системы строят как антисимметричный (т. е. изменяющий знак при перестановке пары координат) определитель, элементами которого являются спин-орбитали:

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1^1 & \psi_2^1 & \dots & \psi_N^1 \\ \psi_1^2 & \psi_2^2 & \dots & \psi_N^2 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1^N & \psi_2^N & \dots & \psi_N^N \end{vmatrix}$$

Тогда $\int \Phi^* \Phi d\tau = 1$, а полная электронная энергия системы

$$E = \int \Phi^* \mathbf{H} \Phi d\tau. \quad (2.5)$$

Ядерная составляющая равна

$$\sum_{a=1}^N \sum_{b=a+1}^N \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}} \quad (2.6)$$

и постоянна при фиксированном расположении ядер. В уравнении (2.5) использован оператор Гамильтона H в форме

$$H = \sum_{\mu} H^{\mu} + \frac{e^2}{2} \sum_{\mu \neq \nu} \frac{1}{r^{(\mu\nu)}},$$

где H^{μ} — оператор Гамильтона для μ -го электрона в поле ядер. Требование минимума E при данной конфигурации ядер приводит к системе уравнений, которым должны удовлетворять наилучшие МО, т. е. φ_i :

$$F\varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i, \quad (2.7)$$

где F — оператор Хартри — Фока.

Как это принято в теории дифференциальных уравнений, ищут решение системы в виде сходящихся рядов — разложений функций φ_i в каком-либо базисе. Удобным является базис атомных орбиталей φ_{mk} , где k — индекс атома, а m — номер АО, т. е. φ_{mk} — это m -я АО k -го атома. Тогда

$$\varphi_i = \sum_k \sum_m c_{imk} \varphi_{mk}. \quad (2.8)$$

Мерой участия φ_{mk} в характеристиках φ_i , не зависящих от координат, является c_{imk} . Например, если орбиталь φ_i занята N_i электронами (N_i — нуль, единица или два), говорят, что заселенность φ_i равна N_i , а вклад φ_{mk} в заселенность φ_i равен $c_{imk}^2 N_i$.

Из выражения (2.8) следует, что электрон, описываемый функцией φ_i с какой-то вероятностью можно найти на любом из атомов, т. е. электрон делокализован по всей молекуле.

Сгруппируем в выражении (2.8) члены, содержащие орбитали k -го атома, и обозначим сумму через $c_{ik}\chi_{ik}$:

$$c_{ik}\chi_{ik} = \sum_m c_{imk} \varphi_{mk}, \quad (2.9)$$

где χ_{ik} — гибридная орбиталь; будем считать ее нормированной, т. е. $\int \chi_{ik}^2 dv = 1$. Перепишем уравнение (2.8) в виде

$$\varphi_i = \sum_m c_{imk} \varphi_{mk}, \quad (2.10)$$

где $C_{imk} = c_{imk}/c_{ik}$.

Ортонормированность функций φ_{mk} приводит при этом к соотношениям

$$c_{ik}^2 = \sum_m c_{imk}^2, \quad \sum C_{imk}^2 = 1.$$

Величина $C_{imk}^2 = c_{imk}^2/c_{ik}^2$ является мерой участия φ_{mk} в тех характеристиках χ_{ik} , которые зависят от пространственных коор-

динат. Если заселенность орбитали χ_{ik} электронами равна n_{ik} , то доля ее n_{imk} , внесенная орбиталью φ_{mk} , составляет

$$n_{imk} = C_{imk}^2 n_{ik} = \frac{C_{imk}^2}{C_{ik}^2} n_{ik}.$$

При помощи гибридных орбиталей выражение (2.8) преобразуется к виду

$$\varphi_i = \sum_k c_{ik} \chi_{ik}, \quad (2.11)$$

в котором каждый атом представлен единственной гибридной орбиталью. Величины $S_{ikr} = \int \chi_{ik} \chi_{ir} dV$ называются интегралами перекрывания гибридных орбиталей. При этом

$$S_{ikr} = S_{irk}. \quad (2.12)$$

Уравнение (2.7) преобразуется в

$$\sum_i \sum_k c_{ik} (F - E) \chi_{ik} = 0. \quad (2.13)$$

Не рассматривая дальнейшей вычислительной схемы, позволяющей оценить значения c_{ik} и энергий МО, остановимся на смысле сделанных допущений и формальных следствиях уравнений (2.8) и (2.11).

Схема молекулярных орбиталей. Схему МО представляют в виде диаграммы, у которой вертикальная ось соответствует энергии орбиталей ϵ_i (чем выше расположена орбиталь, тем менее она выгодна энергетически), а каждая орбиталь изображается горизонтальной чертой. Для анализа химической связи обычно достаточно рассматривать валентную группу МО, т. е. высшие по энергии занятые орбитали и наименее по энергии свободные.

От каждого атома также рассматривается валентная группа АО, т. е. те АО, которые содержат валентные электроны, и ближайшие к ним по энергии вакантные орбитали.

МО образуется из АО, обладающих одинаковой симметрией по отношению к преобразованиям симметрии комплексной частицы. Максимум электронной плотности связывающей МО расположен между ядрами атомов в области перекрывания АО, что вызывает стяжение ядер. Связывающая МО тем энергетически выгоднее, чем сильнее перекрываются АО, т. е. чем больше интеграл перекрывания. Электронное облако разрыхляющей МО расположено вне пространства между ядрами. Поэтому локализация электрона на разрыхляющей МО вызывает отталкивание между ядрами и дестабилизацию молекулы.

Для образования химической связи необходимо, чтобы суммарная заселенность связывающих МО была выше, чем разрыхляющих.

Двухцентровые МО по характеру электронного облака делят на молекулярные σ -, π - и δ -орбитали. При образовании связываю-

щих σ -, π - и δ -орбиталей зачастую получается такое же число разрыхляющих орбиталей, которые обозначают σ^* , π^* и δ^* . Электронные облака связывающих и разрыхляющих σ - и π -МО представлены на рис. 2.8; результаты для связывающих МО аналогичны получаемым в методе ВС. В то же время в методе МО легко рассматриваются многоцентровые орбитали.

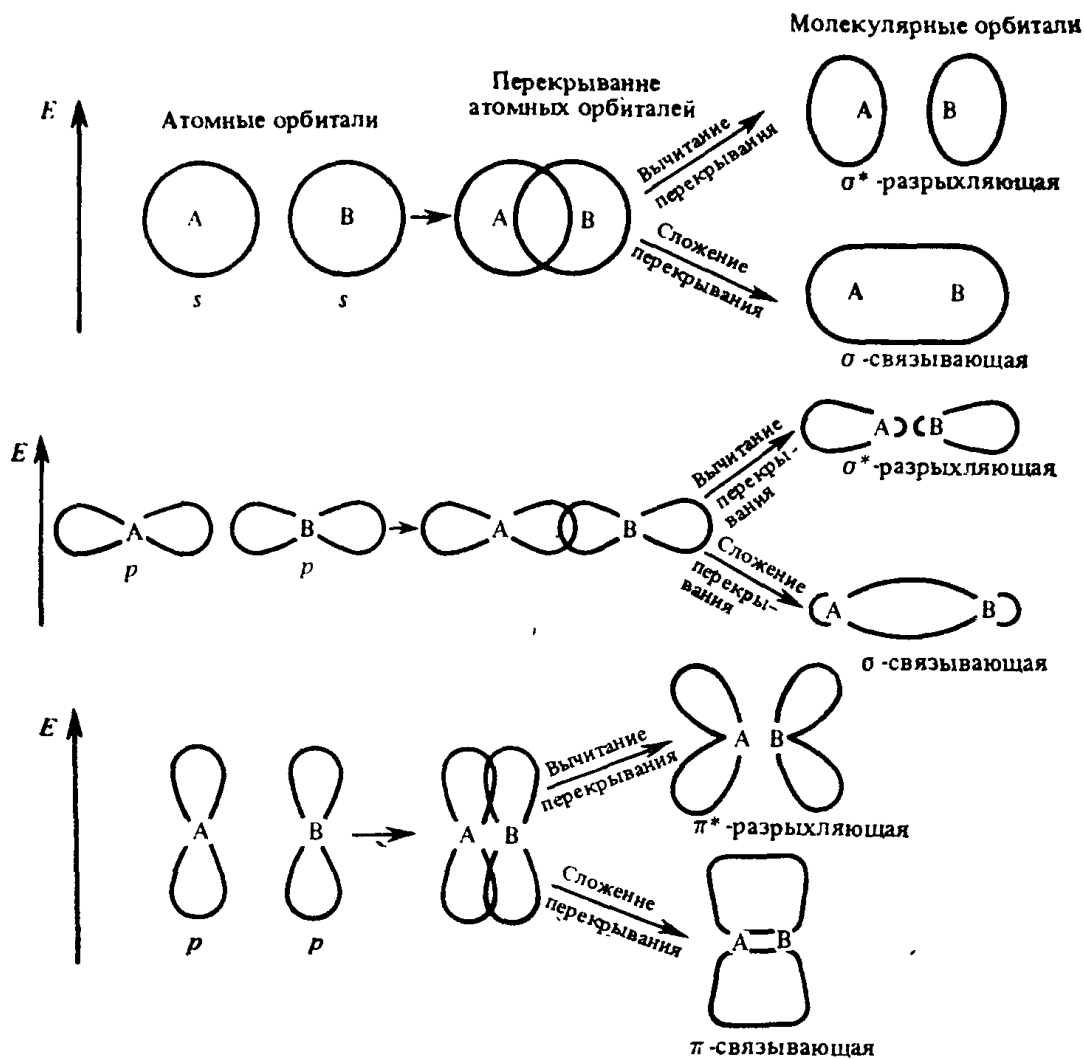


Рис. 2.8. Электронные облака связывающих и разрыхляющих молекулярных орбиталей

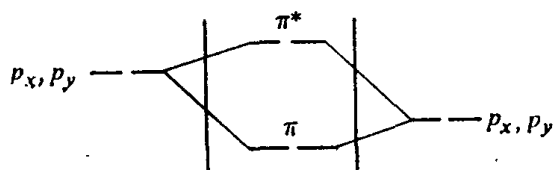
МО заполняются электронами в порядке их энергетической выгоды. При этом соблюдается правило Хунда о максимальнойности спина системы, т. е. в основном состоянии энергетически эквивалентные (вырожденные) орбитали сначала заполняются электронами по одному так, чтобы спины электронов были параллельны.

Самые высокие по энергии из заполненных электронами орбиталей (ВЗМО) легко становятся донорами электронов. Наобо-

рот, самые низкие по энергии незаполненные электронами (вакантные) орбитали становятся акцепторами электронов.

Рассмотрим качественно построение схемы МО двухатомных молекул и ионов, образованных атомами второго периода: N_2 , O_2 , F_2 , CO , CN^- , NO и т. д. Многие из них впоследствии будут рассмотрены в качестве лигандов.

Каждый из взаимодействующих атомов имеет в валентной группе одну s - и три p -орбитали. Если расположить ядра атомов вдоль оси z , то орбитали p_x и p_y обоих атомов взаимодействуют, давая две π -связывающие и две π^* -разрыхляющие МО. Из-за эквивалентности орбиталей p_x и p_y связывающие орбитали эквивалентны друг другу, и также равноценны π^* -разрыхляющие орбитали:



Орбитали s и p_z обоих атомов взаимодействуют, давая четыре орбитали σ -типа. В первом приближении можно считать, что ор-

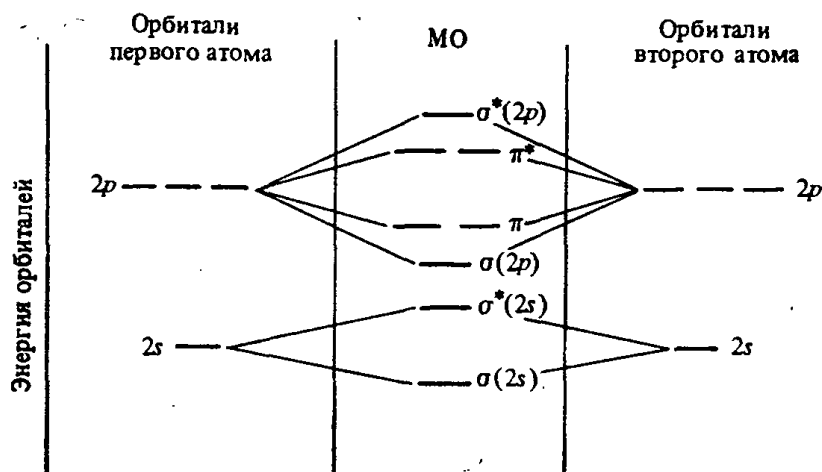


Рис. 2.9. Схема МО молекул N_2 , O_2 , F_2 и т. д., получения упрощенным методом

битали s и p_z одного атома взаимодействуют только с одноименными орбиталями другого атома. Тогда должны появиться орбитали $\sigma(2s)$ и $\sigma^*(2s)$, которые по энергии ниже π -орбиталей; орбиталь $\pi(2p_z)$ по энергии ниже, чем орбитали π , так как взаимодействие p -орбиталей по σ -типу сильнее, чем по π -типу, и, наконец, орбиталь $\sigma^*(2p_z)$, которая по энергии выше, чем π^* (рис. 2.9). Такая схема не соответствует действительности, так как при ее составлении не учтено взаимодействие орбиталей $2s$ и $2p$. С учетом этого взаимодействия π -орбитали оказываются более выгод-

ными, чем 3σ -орбиталь (рис. 2.10). Уровни энергии в молекуле азота таковы (1 эВ соответствует 96,5 кДж/моль):

Орбиталь	2σ	$2\sigma^*$	1π	3σ	$1\pi^*$	$3\sigma^*$
Энергия, эВ	-39,5	-18,7	-17,1	-15,6	-7,0	-3,8

Валентные электроны молекул CO , N_2 и аниона CN^- заполняют орбитали 2σ , $2\sigma^*$, 1π и 3σ , образуя тройную связь и две донорные электронные пары. В отличие от метода ВС донорные пары получают не локализованными на конкретных донорных атомах, а в случае симметричных молекул, например N_2 , являются неравноценными.

Детальный анализ указывает на то, что решения уравнений метода МО, как всякие решения систем дифференциальных уравнений, могут быть преобразованы путем линейного комбинирования, и среди преобразованных систем МО могут быть найдены более локализованные и менее локализованные. Это обстоятельство указывает путь для снятия противоречий, возникающих во многих случаях между результатами методов МО и ВС.

В молекуле NO одиннадцатый валентный электрон расположится на одной из π -разрыхляющих МО. Молекула NO представляет собой молекулу-радикал, т. е. молекулу, имеющую неспаренный электрон. Она парамагнитна.

В молекуле O_2 12 валентных электронов: на двух π -разрыхляющих орбиталях по правилу Хунда расположатся два неспаренных электрона. Молекула кислорода сильно парамагнитна и является бирадикалом. Наличие в NO и O_2 электронов на π -разрыхляющих орбиталях дестабилизирует эти молекулы. Энергия связи в них ближе к энергии двойной, чем тройной связи.

Схемы МО для комплексов металлов более сложны. Рассмотрим МО в октаэдрическом комплексе $[\text{CoF}_6]^{3-}$, учитывая в качестве валентных шесть p -орбиталей лигандов (от каждого по одной, имеющей подходящую направленность для участия в σ -связывании) и орбитали $3d$, $4s$ и $4p$ иона Co^{3+} . Энергия орбиталей лигандов ниже энергии орбиталей иона металла, поэтому связывающие МО по энергии ближе к энергии АО лигандов. Вдоль осей x , y и z , на которых расположены лиганды, ориентированы орбитали $\text{Co } 4p$, $3d_{z^2}$ и $3d_{x^2-y^2}$. Шесть d^2sp^3 -гибридных орбиталей Co^{3+} перекрываются с шестью АО лигандов и образуют шесть связывающих и шесть разрыхляющих МО: σ_s , $3\sigma_p$, $2\sigma_d$, $2\sigma_d^*$, σ_s^* , $3\sigma_p^*$.

При использовании только p_σ -орбиталей лигандов орбитали d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} не имеют соответствующих по симметрии орбиталей

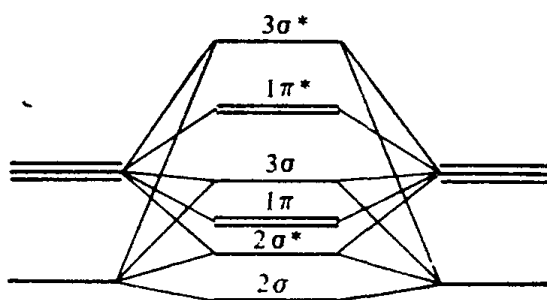
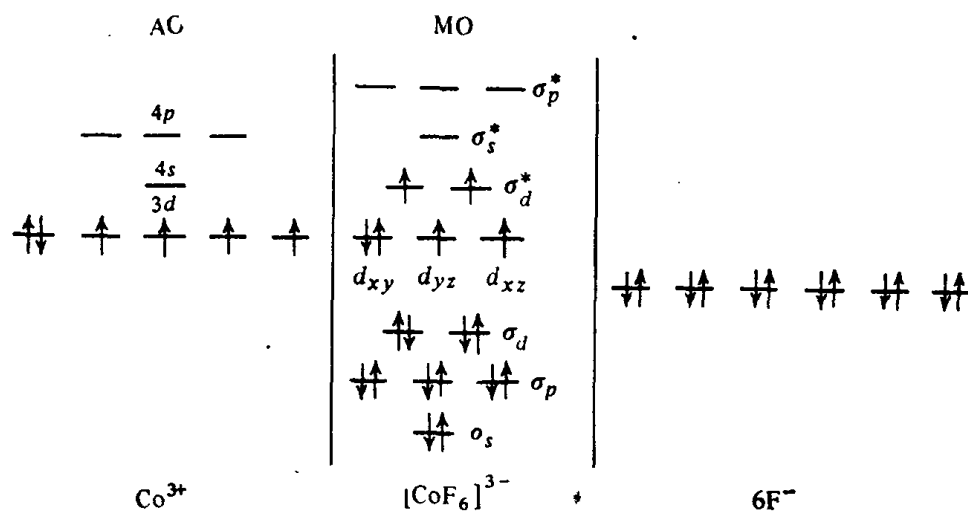


Рис. 2.10. Схема МО для молекулы азота (не показаны на рисунке 1σ и $1\sigma^*$ -орбитали, происходящие от АО $1s$)

лиганда и поэтому дают несвязывающие МО, близкие по энергии к исходным АО. При рассмотрении всех орбиталей лигандов среди них найдутся и такие, с которыми орбитали d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} взаимодействуют, образуя МО л-типа, эти МО рассмотрены в § 5.3. Заполнение МО электронами происходит следующим образом: сначала заполняются шесть связывающих МО, обладающих низкими энергиями, а остальные электроны распределяются между несвязывающими и σ_d^* -разрыхляющими МО. Так, например, схема МО иона $[\text{CoF}_6]^{3-}$ имеет вид



Заселенность и эффективный заряд по Малликену. Используя уравнения (2.10) и (2.11), рассчитаем заселенность i -й МО как среднее значение физической величины с учетом независимости от пространственных координат:

$$N_i = \int \varphi_i N_i \varphi_i dV = N_i \int \left(\sum_k c_{ik} \chi_{ik} \right)^2 dV =$$

$$= N_i \left\{ \sum_k c_{ik}^2 + \sum_k c_{ik} \sum_{r \neq k} c_{ir} S_{ikr} \right\} = N_i \sum_k c_{ik} \left\{ c_{ik} + \sum_{r \neq k} c_{ir} S_{ikr} \right\}.$$

Представим N_i в виде суммы вкладов атомов. Выпишем члены, содержащие индексы k : $N_i c_{ik}^2$, $N_i c_{ik} c_{ir} S_{ikr}$ и $N_i c_{ir} c_{ik} S_{ikr}$ (при разных r). Две последние величины согласно (2.12) равны между собой. Логично считать $N_i c_{ik}^2$ долей N_i , принадлежащей k -му атому, а $2N_i c_{ik} c_{ir} S_{ikr}$ — принадлежащей совместно k -му и r -му атомам. Малликен предлагает делить величину $2N_i c_{ik} c_{ir} S_{ikr}$ между k -м и r -м атомами поровну. Тогда величина N_{ik} , рассчитанная по уравнению

$$N_{ik} = N_i c_{ik} \left(c_{ik} + \sum_{r \neq k} c_{ir} S_{ikr} \right),$$

определяет долю N_i , связанную с k -м атомом, а точнее, с его орбиталью χ_{ik} , и соответствует n_k в уравнении (2.4). Сумма значений N_{ik} должна составлять полную заселенность i -й орбитали

$$\sum_k N_{ik} = N_i.$$

Суммируя N_{ik} по i , получим общее количество электронов N_k на k -м атоме:

$$\sum_i N_{ik} = N_k.$$

Разность заряда ядра Z_k и N_k равна эффективному заряду q_k на k -м атоме:

$$q_k = Z_k - N_k.$$

Из уравнения (2.4) вытекает, что с орбиталью φ_{mk} k -го атома связана часть N_i , выражаемая формулой

$$n_{imk} = C_{imk}^2 N_{ik} = \frac{C_{imk}^2}{C_{ik}^2} N_{ik}.$$

Суммирование по всем МО дает заселенность n_{mk} для АО φ_{mk} :

$$n_{mk} = \sum_i n_{imk}.$$

Валентное состояние. При помощи коэффициентов C_{ik} и C_{ikm} можно оценить заселенность отдельных АО в соединении. Например, в одном из вариантов расчета схемы МО для MnO_4^- получилось, что суммарная заселенность $3d$ -орбиталей атома Mn равна 5,82 электрона; $4s$ -орбиталей — 0,18 электрона, $4p$ -орбиталей — 0,34 электрона. Запись $3d^{5,82}4s^{0,18}p^{0,34}$ можно рассматривать как часть электронной формулы валентного состояния атома Mn.

Для оценки эффективного заряда атома Mn в таком состоянии учтем, что нижележащие орбитали Mn полностью заполнены и содержат в сумме 18 электронов ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$), а $4d$ и вышележащие — пустые. Тогда общее число электронов на марганце $N_{\text{Mn}} = 18 + 5,82 + 0,18 + 0,34 = 24,34$. Так как $Z_{\text{Mn}} = 25$, то $q_{\text{Mn}} = 25 - 24,34 = 0,66$. Это мало по сравнению со степенью окисления марганца в MnO_4^- , равной +7. Малое q_{Mn} указывает на значительную ковалентность связей в системе.

Особенности применения метода МО ЛКАО. Пренебрегая электронной корреляцией, одноэлектронное приближение заведомо завышает энергию системы, так как независимое движение электронов менее выгодно, чем согласованное. Поскольку ядерная составляющая энергии согласно (2.6) считается постоянной, это завышение должно войти в электронную составляющую энергии, в том числе вкладами $\Delta \varepsilon_i$ в энергию МО ε_i .

Поскольку распределение $\Delta \varepsilon_i$ между МО неочевидно, существует возможность искажения не только самих значений ε_i , но и относительного положения отдельных МО. Имеются два пути преодоления этой трудности. Один из них состоит в использовании метода «взаимодействия конфигураций». Расчет проводится в одноэлектронном приближении как для основной конфигурации,

Таблица 2.8. Сопоставление результатов расчета электронного строения KMnO_4 различными методами

Метод расчета	Орбиталь	ССП МО ЛКАО неэмпирический	ССП МО ЛКАО ППДП неэмпирический	ССП МО ЛКАО ППДП полуэмпирический	PMX
Заселенность орбиталей Mn	3d	4,94	5,12	6,71	4,42
	4s	0,32	1,72	0,10	0,26
	4p	0,74	3,18	0,02	0,47
Заряд Mn		+0,99	-3,00	+0,17	+1,85

так и для значительного числа возбужденных электронных конфигураций. Истинная волновая функция основной конфигурации строится как линейная комбинация полученных таким образом ВФ с коэффициентами, подобранными исходя из требования минимизации энергии. Этот метод чрезвычайно трудоемок, но считается корректным. Второй способ состоит в том, что матричные элементы векового уравнения (см. гл. 5), к которому после некоторых преобразований сводится (2.23), не вычисляют строго по определению, а используют их оценки, специально подбираемые так, чтобы расчет какой-либо из физических характеристик для группы родственных веществ совпадал с экспериментом. Первый вариант приводит к неэмпирической методике расчета, второй — к целой плеяде полуэмпирических методов. Особенность создавшейся в химической литературе ситуации состоит в том, что параллельно публикуются сильно различающиеся расчеты различными методами. Так, М. Е. Дяткина составила сводку расчетных характеристик MnO_4^- , опубликованных несколькими авторами; удобнее всего сравнить просто валентные состояния и эффективные заряды на Mn (табл. 2.8).

Очень большие различия результатов, в том числе отличие всех упрощенных методов от первого метода, который рассматривался как корректный, приводят к выводу, что результаты большинства опубликованных квантово-химических расчетов комплексных соединений не могут быть использованы в качестве достоверного справочного материала.

Вторая особенность применения метода МО к комплексным соединениям состоит в том, что при наличии неспаренных электронов энергетическое состояние частицы (терм — см. гл. V) зачастую производится от нескольких электронных конфигураций, что требует представления Φ в виде линейной комбинации определителей.

На практике приходится параллельно рассчитывать несколько возможных ситуаций (высокоспиновый или низкоспиновый характер комплекса и т. д.) и отбирать результат по критерию энергетической выгодности.

§ 2.6. Метод молекулярной механики (молекулярного силового поля)

Этот метод является развитием идей Байера, согласно которым энергетически наиболее выгодны те соединения, в которых сохраняются нормальные валентные углы и нормальные длины связей.

Нормальная длина некоторых связей l , нм

C—C	0,154	C—O	0,143	N—H	0,100
C=C	0,134	C=O	0,122	Co—N	0,200
C≡C	0,120	C—H	0,110	Co—Cl	0,230
C—N	0,147	C—Cl	0,176		
C≡N	0,116	C—Br	0,191		

В чисто качественной форме этот метод применяют для указания ненапряженных конфигураций циклических соединений. Напряженными называют те конфигурации, в которых валентные углы или длины связей сильно отличаются от нормальных. Этот термин вызывает представление о связях как о пружинах, исходящих из атома под определенным углом друг к другу и способных с некоторым напряжением изгибаться или растягиваться.

Сумма внутренних углов плоского выпуклого n -угольника, равная $180^\circ (n-2)$, больше, чем у неплоского. Поэтому цикл должен быть неплоским, если сумма нормальных валентных углов между образующими его связями меньше $180^\circ (n-2)$. Рассмотрим, например, строение циклопарафинов. В полиметиленовой цепочке $—CH_2—CH_2—CH_2—$ нормальный валентный угол $\theta = 109,5^\circ$, т. е. является тетраэдрическим углом, характерным для sp^3 -гибридизации. По формуле

$$\Delta = \frac{180(n-2)}{n} - 109,5$$

рассчитаем разность между валентным углом θ и $\theta_{\text{норм}}$ в гипотетических плоских циклопарафинах:

n	4	5	6	7
	(циклобутан)	(циклопентан)	(циклогексан)	(циклогептан)
θ , град	90	108	120	128,3
$\Delta = \theta - 109,5^\circ$	-19,5	-1,5	+10,5	+18,8

Так как при переходе к неплоской конфигурации Δ уменьшается, ясно, что циклогексан и циклогептан могут приобрести неплоскую структуру, а циклопентан и циклобутан должны быть плоскими (если пренебречь динамическими искажениями плоской структуры за счет эффекта Яна — Теллера). Действительно, циклогексан существует в виде неплоских конформаций (изомеров) с валентными углами $109,5^\circ$: кресло, ванна, твист (с. 78).

Расчеты конфигураций циклических комплексных соединений осложняются разнообразием валентных углов и длин связей. Тет-



раздирческий угол $109,5^\circ$ является нормальным для атомов лиганда, в том числе донорных, с КЧ 4: $\begin{array}{c} | \\ -C- \\ | \end{array}$, $\begin{array}{c} | \\ -N- \\ | \end{array}$ и т. д. При атомах лиганда с КЧ 3 (гибридизация sp^2): $\begin{array}{c} | \\ -C= \\ | \end{array}$, $\begin{array}{c} | \\ -N= \\ | \end{array}$, $\begin{array}{c} | \\ -O- \\ | \end{array}$ и $\begin{array}{c} | \\ -S- \\ | \end{array}$ нормальный валентный угол 120° . Что касается нормальных валентных углов у атома металла, то они разнообразны и зависят от строения координационной сферы: от 180° при линейной конфигурации до 90° в квадрате и октаэдре, а при большом КЧ — еще меньше.

При количественном подходе считается, что суммарная энергия напряжения складывается из:

1) энергий искажения длин связей

$$E_l = 0,5k_l(\Delta l)^2,$$

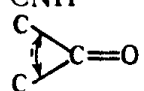
где k_l — силовая постоянная продольной деформации. Рекомендуемые Хоккинсом значения k_l (в $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{нм}^{-2}$) таковы:

Связь	Co—N	Co—Cl	N—N	C—H	C—N	C—C	C—O	C=O
$k_l \cdot 10^{-4}$	6,7	5,0	34,3	35,5	17,7	15,1	37,7	46

2) энергий деформаций валентных углов θ :

$$E_\theta = 0,5k_\theta(\Delta\theta)^2.$$

В этом выражении, аналогичном закону Гука, k_θ — эмпирические константы, рекомендуемые значения которых (в $\text{кДж} \times \text{моль}^{-1} \cdot \text{рад}^{-2}$) таковы:

Угол	k_θ	Угол	k_θ	Угол	k_θ
NCoN	250	CoNH	167	CCH	418
NCoCl	167	CoOC	167	CNH	414
NCoO	209	CCC	418		218
CoNC	167	CCN	418		

3) энергий поворота фрагмента молекулы вокруг ординарных связей на торсионный угол φ (принимается, что $\varphi=0$ соответствует минимуму энергии):

$$E_\varphi = 0,5k_\varphi(1 + \cos n\varphi);$$

4) энергий взаимодействия между валентно-несвязанными атомами, расстояние между центрами которых r :

$$E_r = -Ar^{-6} + Be^{-\alpha r}.$$

Существует мнение, что при учете E_r автоматически учитываются и E_v , т. е. вращательные барьеры целиком обусловлены взаимодействием валентно-несвязанных атомов.

Минимизация суммарной энергии напряжения позволяет определить наиболее выгодную конформацию комплекса.

Описанная схема имеет ряд недостатков, связанных с тем, что искажения длин связей и валентных углов трактуются независимо. На самом деле удлинение одной связи при укорочении другой, или уменьшение одного валентного угла при увеличении другого часто являются компенсирующими друг друга эффектами. В. К. Михайлов и В. А. Шляпочников предложили усовершенствование методики, связанное с учетом взаимовлияния искажения длин связей и валентных углов при одном и том же атоме.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

(к гл. II и V)

- Берсукер И. Б. Электронное строение и свойства координационных соединений. — Л.: Химия, 1986.
- Берсукер И. Б. Эффект Яна — Теллера и вибронные взаимодействия в современной химии. — М.: Наука, 1987.
- Гиллеспи Р. Геометрия молекул. — М.: Мир, 1975.
- Губанов В. А., Жуков В. П., Литинский А. О. Полуэмпирические методы молекулярных орбиталей в квантовой химии. — М.: Наука, 1976.
- Дей К., Селбин Д. Теоретическая неорганическая химия. — М. — Л.: Химия, 1976.
- Джаффе Г., Орчин М. Симметрия в химии. — М.: Мир, 1968.
- Дяткина М. Е., Розенберг Е. Л. Квантово-химические расчеты соединений переходных элементов. — М.: ВИНТИ АН СССР, 1974.
- Карапетьянц М. Х., Дракин С. И. Строение вещества. — М.: Высшая школа, 1978.
- Картмелл Э., Фоулс Г. В. А. Валентность и строение молекул. — М.: Химия, 1979.
- Киперт Д. Неорганическая стереохимия. — М.: Мир, 1985.
- Клименко Н. М. Квантово-химические расчеты комплексных соединений переходных металлов. — М.: ВИНТИ АН СССР, 1978.
- Краснов К. С. Молекулы и химическая связь. — М.: Высшая школа, 1984.
- Кребс Г. Основы кристаллохимии неорганических соединений. — М.: Мир, 1971.
- Минкин В. И., Симкин Б. Я., Минаев Р. М. Теория строения молекул. Электронные оболочки. — М.: Высшая школа, 1979.
- Нефедов В. И., Гофман М. М. Взаимное влияние лигандов в неорганических соединениях. — М.: ВИНТИ АН СССР, 1978.
- Оргел Л. Введение в химию переходных металлов. — М.: Мир, 1964.
- Орчин М., Джаффе Г. Разрыхляющие орбитали. — М.: Мир, 1969.
- Харгиттай М., Харгиттай И. Геометрия молекул координационных соединений в газовой фазе. — М.: Мир, 1976.
- Хокинс К. Абсолютная конфигурация комплексов металлов. — М.: Мир, 1974.
- Чаркин О. П. Проблемы теории валентности, химической связи, молекулярной структуры. — М.: Знание, 1987.
- Шембелов Г. А., Устынюк Ю. А., Мамаев В. М. и др. Квантово-химические методы расчета молекул. — М.: Химия, 1980.
- Яцимирский К. Б., Яцимирский В. К. Химическая связь. — Киев: Вища школа, 1975.

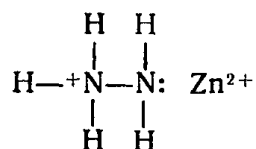
ГЛАВА 3 ОСНОВНЫЕ ТИПЫ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Комплексные соединения в этой главе классифицированы по структурному принципу. Выделены группы одноядерных комплексов с монодентатными лигандами, комплексов с полидентатными лигандами и многоядерных комплексов и, наконец, группа координационных соединений, при образовании которых значительную роль играют π^* -орбитали лигандов (алкеновые комплексы, сэндвичевые соединения, карбонилы, цианиды и нитрилы).

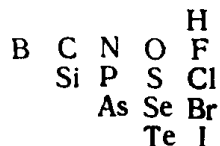
§ 3.1. Доноры и акцепторы, участвующие в комплексообразовании

В этом параграфе сделан обзор наиболее характерных групп катионов (акцепторов) и лигандов (доноров), причем иллюстрирован он в основном простейшими примерами: одноядерными комплексами с монодентатными лигандами.

Лигандами являются обычно анионы (они образуют так называемые ацидокомплексы) или нейтральные молекулы, поскольку приближение положительно заряженного лиганда к иону металла энергетически невыгодно. Тем не менее известны примеры комплексных соединений с лигандами — катионами. Как правило, при этом положительный заряд удален от донорного атома. Так, в кристалле $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2$ катион Zn^{2+} координирует катион гидразиния через незаряженный атом азота:



В качестве донорных будем рассматривать атомы неметаллов



Можно считать донорными и те атомы разнообразных металлов, с которыми контактирует центральный ион, входя в скелет клас-

тера или образуя связь металл — металл с металлсодержащим фрагментом — лигандом. Хотя такие фрагменты ($:\text{Mn}(\text{CO})_5$, $:\text{BiCl}^{2+}$, $:\text{HgCH}_3$ и т. д.) в ходе реакций замещения полностью эквивалентны обычным лигандам, мы исключим их из рассмотрения в данном параграфе, так как при их координации образуются многоядерные комплексы.

Одноядерные комплексные ионы играют роль изолированных структурных единиц в кристаллической решетке и занимают ее узлы. Так, при кристаллизации $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ ионы K^+ и $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ занимают соответственно положения F^- и Ca^{2+} в структуре флюорита (рис. 3.1). Широко известным рядом соединений обсуждаемого типа являются аммиакаты гексамминового ($[\text{M}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_n$, $\text{M}^{n+} = \text{Cr}^{3+}, \text{Ir}^{3+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{3+}, \dots$) и тетраамминового ($[\text{M}(\text{NH}_3)_4]\text{X}_n$, $\text{M}^{n+} = \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \dots$) типов. Молекулы аммиака в этих комплексах могут быть частично замещены ионами или нейтральными молекулами: $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{X}_3$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ и т. д. Изучение этого ряда соединений сыграло исключительную важную роль в формулировке основных принципов координационной химии, поэтому часто их называют вернеровскими комплексами.

Разнообразны галогенидные ацидокомплексы $[\text{MX}_6]^{n-6}$. Центральными ионами в них чаще всего служат трех- или четырехзарядные катионы металлов и неметаллов: $[\text{AlF}_6]^{3-}$, $[\text{SiF}_6]^{2-}$, $[\text{PF}_6]^-$, $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ и др. Известны галогенидные комплексы с высоким КЧ: $[\text{NbF}_7]^{2-}$, $[\text{ZrF}_9]^{5-}$. Устойчивые ацидокомплексы, образуются и псевдогалогенидами, т. е. роданидом, цианатом, селеноцианатом и т. д.*

Дадим сравнительную характеристику донорным атомам V—VII групп Периодической системы. Атомы галогенов являются донорами почти исключительно в виде галогенид- или полигалогенид-ионов (F^- , Cl^- , Br^- , I^- , I_3^- и т. д.). Остальные атомы выступают в роли донорных в разнообразных по характеру молекулах. В табл. 3.1 приведены примеры проявления донорных свойств атомов кислорода. Для сопоставления донорных свойств атомов V—VII групп удобно подразделить реагирующие с ними ионы металлов на следующие типы:

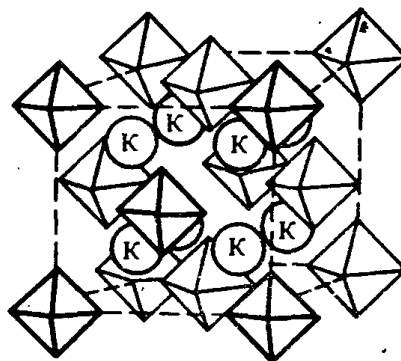


Рис. 3.1. Октаэдрические ионы $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ и катионы K^+ в кристаллической решетке $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ (структура флюорита)

* Химия этих соединений подробно описана в кн.: Химия псевдогалогенидов/Под ред. А. М. Голуба, Х. Келера, В. В. Скопенко. — Киев: Вища школа, 1981.

Т а б л и ц а 3.1. Некоторые типы лигандов, содержащих донорный атом кислорода

Тип лиганда	Примеры		Обычное КЧ атома кислорода
	лиганда	комплекса	
Вода, ненонизированные спирты, простые эфиры	H ₂ O; CH ₃ OH; C ₄ H ₈ O ₂ (диоксан)	[Al(H ₂ O) ₆] ³⁺	3
Гидроксид-ион, анионы спиртов и фенолов (RO ⁻), анионы карбоновых кислот (RCOO ⁻)	OH ⁻ ; OMe ⁻ ; OPh ⁻ ; CH ₃ COO ⁻	FeOH ²⁺ ; La(OPh) ²⁺ ; Cu(CH ₃ COO) ²⁺	2
Кетоны и альдегиды (RCOR'), амиды (RCONR'R'')	CH ₃ COCH ₃ (ацетон); $\begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HC} \\ \diagdown \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$ (диметилформамид, ДМФ)	[La(ДМФ) ₈] [Cr(SCN) ₆]	2
Оксиды амнов и фосфинов, сульфоксиды и т. д.	C ₅ H ₅ NO (оксид пиридина, PyO); CH ₃ SOCH ₃ (диметилсульфоксид, ДМСО)	[Sc(PyO) ₆] [Cr(SCN) ₆]	2
Анионы кислородных неорганических кислот	SO ₄ ²⁻ ; CO ₃ ²⁻	[Co(NH ₃) ₅ CO ₃] ⁺	2
Оксид-анион	O ²⁻	WO ₄ ²⁻	1; 1+водородная связь

1) с «благородногазовыми» внешними электронными оболочками s^2 (Li⁺, Be²⁺) и s^2p^6 (Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Ra²⁺, Sc³⁺, Y³⁺, La³⁺, Ac³⁺, Th⁴⁺, Ce⁴⁺, Zr⁴⁺, Hf⁴⁺);

2) *f*-катионы с полностью (Lu³⁺) или частично заполненной *f*-электронной оболочкой (Ce³⁺, ..., Yb³⁺, U³⁺, U⁴⁺, Am³⁺, ...);

3) переходные *d*-катионы с заполненной оболочкой $s^2p^6d^{10}$ (Cu⁺, Ag⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Hg²⁺, Ga³⁺, In³⁺, Tl³⁺, ...) и с частично заполненной *d*-оболочкой (Ti³⁺, V²⁺, Cr²⁺, Cr³⁺, Mn²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Pd²⁺, Pt²⁺, ...);

4) катионы с надстроенной «восемнадцатиелектронной» оболочкой $s^2p^6d^{10}$, так называемые постпереходные (Ge²⁺, Sn²⁺, Pb²⁺, Tl⁺, Sb³⁺ и т. д.).

Большинство комплексов s^2 и s^2p^6 -катионов лабильны, устойчивость их зависит от электростатических характеристик центрального катиона и лиганда: она тем больше, чем выше заряд и меньше радиус этих частиц (конечно, у лигандов сложного строе-

ния основную роль играют размеры функциональной группы или же непосредственно донорного атома и локальный заряд). Наиболее устойчивые комплексы образуются лигандами, на донорных атомах которых максимален эффективный заряд при минимальном радиусе: ионом F^- и лигандами, координирующимися через отрицательно заряженные атомы кислорода. Сродство донорных атомов к катионам этого типа можно изобразить схемой:

в V группе $N > P > As$

в VI группе $O > S > Se$

в VII группе $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$

Соотношение между группами $N < O < F$.

Комплексные фториды известны для большинства высокозарядных ионов этой группы, а в некоторых случаях играют важную роль в технологии (при разделении ниобия и тантала в виде соединений $K_2[TaF_7]$ и $K_2[NbOF_5]$, при электролитическом получении Al из расплавов криолита $Na_3[AlF_6]$ и т. д.). Такие металлы, как титан, ниобий, тантал, хорошо сопротивляются действию кислот. Однако их можно растворить в смеси азотной и плавиковой кислот, причем первая играет роль окислителя, а вторая — комплексообразователя.

Катионы с частично заполненной f -электронной оболочкой ведут себя аналогично, т. е. образуют электростатические лабильные комплексы; различия в структуре f -оболочки не вызывают значительных качественных изменений. Однако за счет энергии стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП) устойчивость их комплексов несколько повышена. ЭСКП отсутствует у f^7 - и f^{14} -катионов (Gd^{3+} , Am^{3+} , Eu^{2+} , Yb^{2+} и Lu^{3+}). Катионы с электронными оболочками s^2 , s^2p^6 и f -катионы, а также часть d -катионов объединяют в класс А.

Низкозарядные $s^2p^6d^{10}$ -катионы (Cu^+ , Ag^+ , Hg^{2+} , ...) и некоторые d -катионы со значительным числом d -электронных пар (Pd^{2+} , Pt^{2+} , ...) склонны к образованию дативных $d_\pi-d_\pi$ связей с акцепторными d -орбиталями донорных атомов S, Se и Te (но не O), P и As (но не N) и анионами Cl^- , Br^- , I^- (но не F^-). Эти, а также некоторые постпереходные катионы (Tl^+ , Pb^{2+} и др.) относят к классу Б. Для некоторых из них характерно также образование дативных связей $d_\pi-p_\pi$ с донорными атомами C, N и другими в комплексах карбенов, карбинов, нитрилов и их аналогов.

Элементы, проявляющие в некоторых степенях окисления свойства катионов класса Б (а Rh, Ir, Pd, Pt, Au, Ag и Hg проявляют эти свойства во всех степенях окисления), выделены в табл. 3.2 штриховкой.

Образование дативных связей обычно проявляется в увеличении инертности комплекса, а у переходных катионов — в принудительном спаривании их d -электронов с соответственным умень-

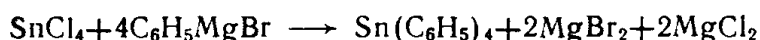
ным атомам азота. Действительно, при взаимодействии с растворами аммиака, в которых содержатся «кислородные» лиганды OH^- и «азотные» лиганды NH_3 , d -катионы обычно дают аммиачные комплексы, тогда как «благородногазовые» и f -катионы либо осаждаются в виде гидроксидов (La^{3+} , Sc^{3+} и т. д.), либо дают прочные гидроксокомплексы (Be^{2+}). Увеличение заряда или появление электронной оболочки типа d^5 усиливает электростатический характер комплексообразования. Так, ион Fe^{3+} образует прочные фторидные комплексы, а раствором NH_3 осаждается в виде гидроксида, т. е. ведет себя как катион класса А.

В электронной теории кислот и оснований Льюиса акцепторы играют роль кислот, а доноры — оснований. Согласно представлениям части ученых (Пирсон и др.) кислоты и основания делятся на «жесткие» (слабо поляризующиеся частицы с высокими электростатическими характеристиками) и «мягкие» (легко поляризующиеся частицы с низким зарядом и большими размерами). Мягкие кислоты эффективно взаимодействуют с мягкими основаниями, а жесткие — с жесткими. Таким образом, проводится соответствие между катионами класса А и жесткими кислотами Льюиса, катионами класса Б и мягкими кислотами. К мягким основаниям Льюиса относят сульфиды, цианид, CO , алкены и другие лиганды, обладающие повышенным сродством к катионам класса Б, а к жестким — кислородсодержащие лиганды, фторид-ион и т. д.

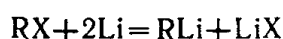
Существенные отличия в устойчивости комплексных соединений катионов различных классов позволяют создавать групповые аналитические реактивы и применять метод маскировки. Этот метод, используемый в технологии и аналитической химии, состоит в том, что раствор, содержащий смесь катионов, обрабатывают двумя реактивами, один из которых — групповой — связывает ряд катионов в комплексы, маскируя их. Благодаря этому второй реактив связывает в комплексы или осаждаст только незамаскированные ионы и его действие становится более специфичным. Катионы класса А обычно маскируют фторидом, с которым они дают очень прочные комплексы или осадки; хорошо они маскируются также многими кислородсодержащими реактивами. Переходные металлы чаще всего маскируют аминами. Для катионов класса Б и некоторых переходных катионов, не входящих в этот класс, превосходным маскирующим агентом является цианид; успешно используются также серосодержащие лиганды (диэтилдитиокарбамат и др.), с которыми катионы класса А практически не реагируют.

Пока что нами практически не рассмотрены лиганды с донорными атомами В, С, Si и гидридные комплексы. Донорные атомы углерода имеются в CO , CN^- (см. § 3.2) и в карбанионах $:\text{CH}_3^-$, $:\text{C}_6\text{H}_5^-$ и т. д. Комплексы, происходящие от этого последнего типа лигандов (или от соответствующих им радикалов $\cdot\text{CH}_3$, $\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ и др.), являются объектом исследования химии как координацион-

ных, так и металлорганических соединений. Обычные пути их синтеза лежат через комплексы непереходных катионов: Li^+ , Mg^{2+} и Al^{3+} . В частности, синтез Гриньяра, в ходе которого алкил- или арилгалогениды RX реагируют с металлическим Mg (обычно в присутствии иода) в среде диэтилового эфира или циклического эфира — тетрагидрофурана (ТГФ) с образованием RMgX , служит основой для дальнейшего получения соединений других элементов со связью M—C :

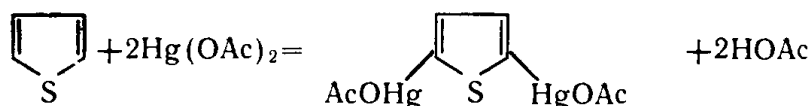


Взаимодействием металлического лития с хлористыми алкилами или арилами в среде углеводорода или эфира получают литийорганические соединения:

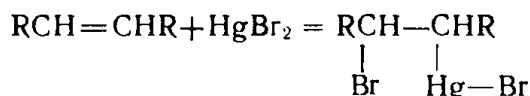


Примером использования их для синтеза комплексов других элементов является получение оранжевых светочувствительных кристаллов $[\text{Li}(\text{ТГФ})_4]^+[\text{Ta}(\text{C}_6\text{H}_5)_6]^-$ при взаимодействии LiC_6H_5 с TaCl_5 в бензольно-эфирном растворе с последующим добавлением ТГФ.

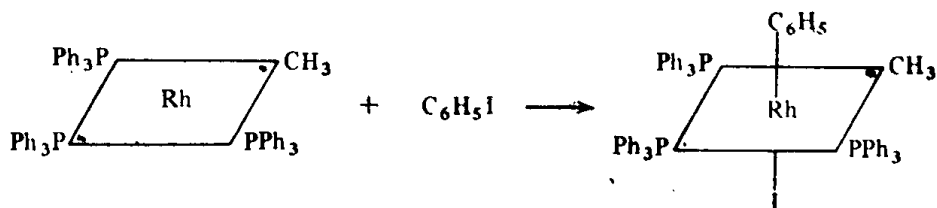
Сравнительно легко получают также ртуть- и таллийорганические соединения со связью M—C . В частности, при действии ацетата ртути $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ на ароматические соединения происходит их меркурирование, т. е. электрофильная реакция замещения атома водорода ртутьсодержащим фрагментом. Например, для тиофена:



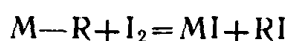
В алифатическом ряду меркурируются соединения с подвижным атомом водорода: альдегиды, кетоны, сложные эфиры и т. д. Непредельные соединения присоединяют соли ртути по двойной связи:



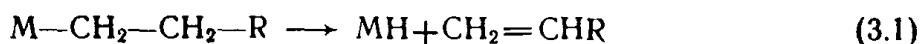
Характерно образование связи M—C многими переходными катионами в ходе реакций окислительного присоединения к плоским квадратным комплексам. Например, для $\text{Rh}(\text{I})$:



В атмосфере кислорода алкилы металлов окисляются до алкоксидов. Галогены обычно разрывают связь металл — углерод:

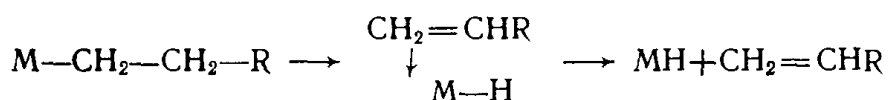


Металлорганические соединения переходных металлов легко, особенно при нагревании, разлагаются с образованием гидридов и алкенов:



причем гидридным становится β -атом водорода. Одно из наиболее устойчивых соединений, содержащих такой атом, — это трис(изопропил)хром, который синтезирован путем взаимодействия $CrCl_3$ с *изо*- $PrMgBr$ в диэтиловом эфире при $-78^\circ C$ и освещении ультрафиолетом. Он пирофорен, но в атмосфере азота может быть доведен до температуры плавления ($20^\circ C$). На металлических поверхностях это соединение спонтанно разлагается.

Считается, что реакция β -элиминирования (3.1) проходит через промежуточное образование π -алкенового комплекса:



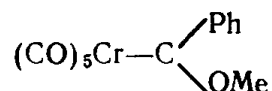
т. е. для ее протекания необходима возможность временного увеличения КЧ катиона металла и проявление им π -донорных свойств (за счет спаренных d -электронов). Поэтому соединения d^0 -катионов устойчивы к β -элиминированию. Более того, они склонны реагировать с алкенами, давая σ -связанные алкильные соединения, т. е. реакция (3.1) идет у них преимущественно влево. Так реагирует, например, $HZr(C_5H_5)_2Cl$ и ряд других веществ.

Наиболее надежный способ помешать β -элиминированию — это использовать лиганды, не содержащие β -атома H. К ним относятся метил, соединения с третичным или полностью фторированным β -атомом углерода и лиганды, содержащие в β -положении вообще не атом углерода (а, например, группу $-SiMe_2-$).

Лиганд $(Me_3Si)_2CH-$, используемый для того, чтобы избежать β -элиминирования, имеет еще ряд любопытных свойств. В частности, он стабилизирует свободнорадикальный комплекс $[(Me_3Si)_2CH]_3Sn\cdot$, который не может димеризоваться из-за стерических затруднений, а малая прочность связи $Sn-H$ делает энергетически невыгодной рекомбинацию его с атомом H \cdot , оторванным от таких растворителей, как бензол. В результате раствор, содержащий эти радикалы, хранится при $20^\circ C$ в темноте без какого-либо разложения месяцами.

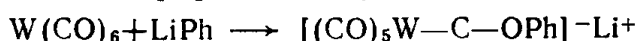
Еще одна крупная группа лигандов, координируемых через углерод, это карбены $:C \begin{array}{l} \diagup \\ X \\ \diagdown \\ Y \end{array}$, т. е. производные двухвалентного углерода в их синглетном состоянии (это приходится специально

оговаривать, так как основным состоянием многих карбенов, в том числе метилена :CH₂ является триплетное, а в нем донорная электронная пара как таковая отсутствует). После координации, например в комплексе

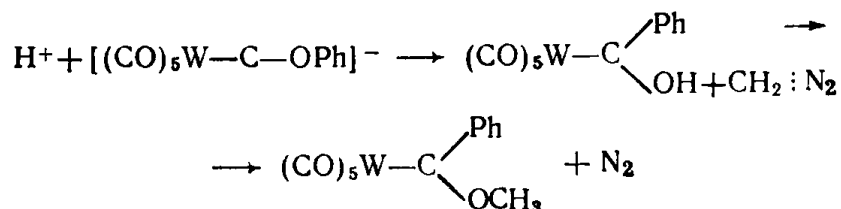


(т. е. X=Ph, Y=OMe), карбеновый углерод имеет КЧ 3 и находится в гибридизации sp^2 ; фрагмент $\text{M}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{X} \\ \searrow \text{Y} \end{array}$ плоский. В нем имеется существенное π -взаимодействие за счет занятой d_z^2 -орбитали металла, вакантной p_z -орбитали карбенового углерода и занятых p_z -орбиталей атомов O, S или N, входящих в состав групп X и Y. Таким образом, металл является π -донором по отношению к лиганду: кроме σ -связи $\text{M} \leftarrow \text{C}$ образуется дативная π -связь. Фенильное кольцо в $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{CPh}(\text{OMe})$ перпендикулярно плоскости $\text{M}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{X} \\ \searrow \text{Y} \end{array}$ и не участвует в π -сопряжении. Следствием π -взаимодействия является укорочение связей по сравнению с ординарными и стабилизация комплекса. Так, в комплексе $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{CPh}(\text{OMe})$ длина связи C—O 0,133 нм, тогда как ординарная связь имела бы длину 0,143 нм. Но связь Cr—C_{карб} имеет длину 0,204 нм, что значительно больше расстояния Cr—CO в том же комплексе (0,186—0,191 нм). Это значит, что π -акцепторные свойства карбена меньше, чем CO.

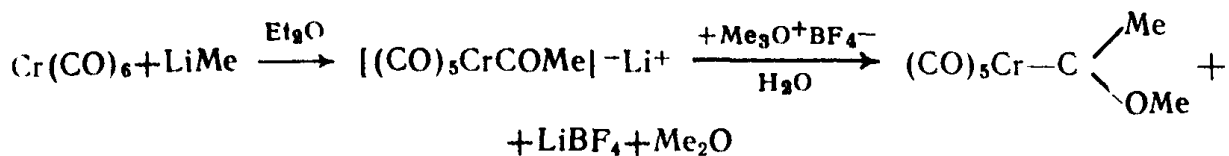
Так как свободные карбены практически недоступны, синтез их комплексов осуществляют, модифицируя координированный через углерод некарбеновый лиганд, например путем взаимодействия карбониллов с нуклеофильными реагентами (LiMe, LiPh и т. д.) в диэтиловом эфире. На первой стадии получается соль:



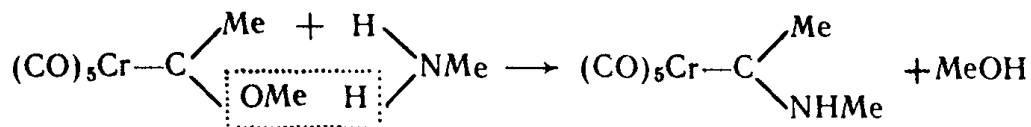
При помощи тетраалкиламмониевых катионов осаждают анион этой соли, например в виде $[\text{Me}_4\text{N}]^+ [(\text{CO})_5\text{WCOPh}]^-$. Обработывая это вещество кислотой в присутствии диазومتана CH₂N₂, осуществляют серию превращений:



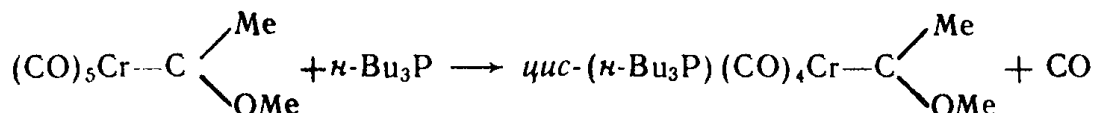
Более удобным оказалось использование в качестве алкилирующих агентов не диазومتана, а оксониевых солей без подкисления:



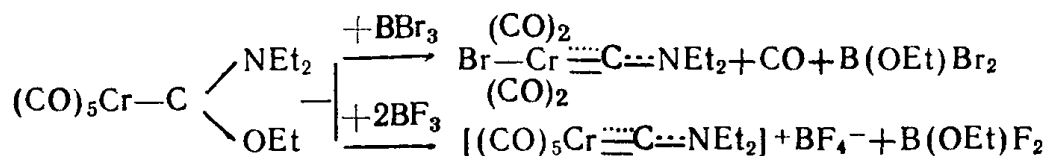
Комплекс, который уже содержит карбеновый лиганд, можно видоизменить, либо проводя замещение в самом карбене



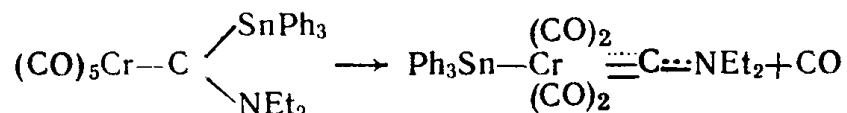
либо замещая другие лиганды



Карбиновые лиганды, например, в комплексе (*транс*-Br)·Cr(CO)₄CNEt₂ координируются через двухвалентный атом углерода. Такие комплексы были синтезированы школой Фишера (ФРГ) путем обработки карбеновых комплексов акцепторами

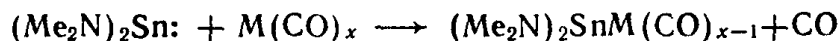


либо путем спонтанной реорганизации некоторых карбеновых комплексов:



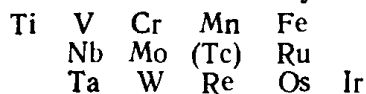
Большинство из них содержит линейную группировку M≡C≡N. Неподделенная пара электронов атома N участвует в сопряжении с кратной связью M—C, в результате чего связь C—N является практически двойной

В отличие от карбенов их аналоги — силилены, гермилены, станнилены — зачастую известны в свободном состоянии. Так, станниленами можно считать большинство мономерных в газовой фазе и в некоторых растворителях соединений двухвалентного олова: ацетилацетонат, амиды, галогениды, дициклопентадиенилово и т. д. Поэтому карбеноподобные комплексы этих лигандов можно получить непосредственно реакцией замещения, например



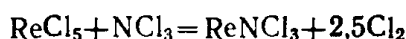
где M — это Cr, Mo, W или Fe.

Аналогичен координирующемуся через кратную связь атому С карбеновых и карбиновых лигандов «нитридный лиганд», т. е. атом N. Кратные связи M—N найдены у следующих элементов:

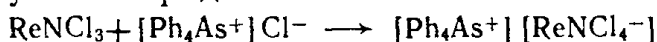


Наиболее известен осмиамат калия $K[OsO_3N]$. Его получают, прибавляя водный раствор NH_3 к раствору $K[OsO_4(OH)_2]$. Соединение кристаллизуется в виде светло-желтых кристаллов, незначительно растворимых в воде. Рентгеноструктурный анализ показал, что анион $[OsO_3N]^-$ имеет форму искаженного тетраэдра. При действии *трет*-бутиламина на раствор OsO_4 в гексане образуются желтые кристаллы $O_3Os=NC(CH_3)_3$.

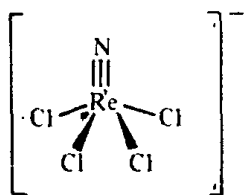
Реакция



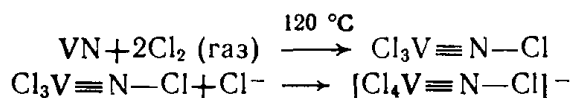
протекает при слабом нагреве в среде CCl_4 . Получившийся $ReNCl_3$ реагирует с хлоридами:



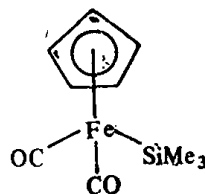
приводя к соединениям, в которых содержится анион



Окисление некоторых нитридов приводит к комплексам, содержащим лиганды $\equiv N-Cl$ и их аналоги:



Комплексы переходных металлов, содержащие лиганды с донорным атомом Si, изучены довольно слабо. Обычные способы их получения — это взаимодействие галогенидных производных Si с карбонильными анионами. Так, при смешении растворов $SiMe_3Cl$ и $Na^+[Fe(CO)_5(C_2H_5)]^-$ в атмосфере азота получается соединение

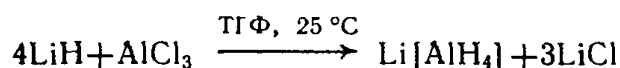


В отличие от алкильных соединений, силильные не склонны к реакции β -элиминирования водорода и поэтому более устойчивы термически.

Лучше изучены ртутькремнийорганические соединения типа $\text{Hg}(\text{SiR}_3)_2$. Их термическая устойчивость (по отношению к распаду на ртуть и соответствующий дисилан) невелика, но повышается в ряду $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{F}_5$. Цепочки $\text{Si}-\text{Hg}-\text{Si}$ в этих соединениях линейны, что характерно для комплексов $\text{Hg}(\text{II})$. Расстояния $\text{Hg}-\text{Si}$ сопоставимы с суммой ковалентных радиусов Hg и Si .

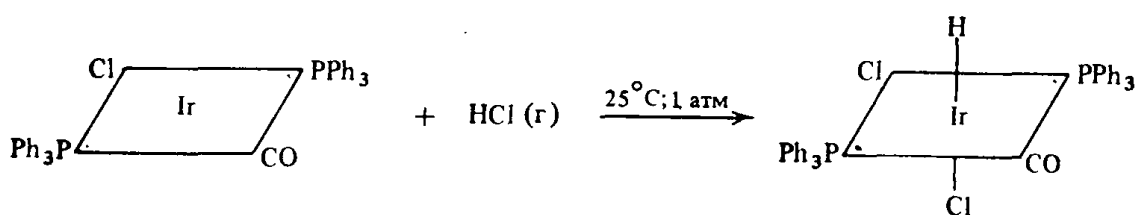
Более устойчивы соединения постпереходных катионов со связями $\text{M}-\text{Si}$. Так, синтез $\text{Bi}(\text{Me}_3\text{Si})_3$ проводится при нагревании до 85°C порошка Bi с Me_3SiCl в диметоксиэтаноле (в атмосфере аргона и с добавлением сплава Na/K).

Комплексные гидриды непереходных элементов получают взаимодействием гидридов щелочных металлов с солями катионно-комплексобразователя:

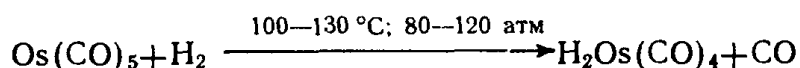


Тетрагидридоалюминат (алюмогидрид) лития — это бесцветное кристаллическое вещество, широко используемое в органическом синтезе как быстрый и сильный селективный восстановитель. С водой он бурно реагирует и воспламеняется, плаывая на ее поверхности (его плотность $0,917 \text{ г/см}^3$).

Гидридные комплексы переходных элементов получают разнообразными способами. При высоких температурах и давлениях свежевосстановленный Co реагирует со смесью $\text{H}_2 + \text{CO}$, продуктом является $\text{HCo}(\text{CO})_4$. Это же соединение получается, если восстанавливать* CoS или CoI_2 порошкообразной медью в присутствии $\text{H}_2 + \text{CO}$ при 200°C и 250 атм ** . Водород окисляет многие комплексы, либо внедряясь по связи металл — металл, например в $\text{Mn}(\text{CO})_{10}$, либо присоединяясь. Особенно характерны реакции присоединения к квадратным комплексам:



В комплексах с КЧ 5 один из лигандов обычно вытесняется:



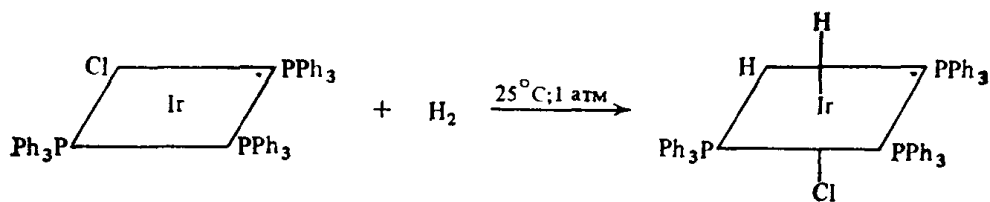
* Изменение степеней окисления в реакции



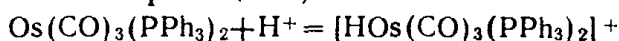
таково: $\text{Cu}^0 \rightarrow \text{Cu}^+$; $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^+$; $\text{H}^0 \rightarrow \text{H}^-$.

** $1 \text{ атм} \approx 0,1 \text{ МПа} = 10^5 \text{ Па}$.

Гидридные комплексы получают при окислительном присоединении не только H_2 , но и галогеноводородов:



Протон (ион гидроксония) также может выступать в качестве окислителя. При таких реакциях, как



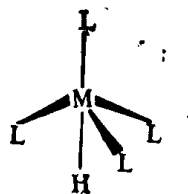
образуются стабильные в водных растворах (т. е. не вступающие с водой в реакцию сопропорционирования $H^- + H_2O = H_2 + OH^-$) гидридные комплексы. Образование связи $M-H$ обнаруживается по спектрам ПМР.

Широко используют реакции замещения, применяя сравнительно доступные $Li[AlH_4]$ или $Na[BH_4]$ в качестве источника гидрид-ионов. Нередко при этом происходит частичное восстановление катиона. Так, $Na[BH_4]$ реагирует с $CoCl_2$ в спиртовом растворе в присутствии трифенилфосфита (L); получается комплекс Co(I):



К образованию гидридных комплексов приводит использование многих сильных восстановителей в присутствии протонодонорных веществ. Так, $K_2[ReO_4]$ при взаимодействии с калием в водных или спиртовых растворах этилендиамина превращается в $K_2[ReH_9]$. Характерно, что в этом процессе под действием сильных восстановителей (калия и гидрид-иона) происходит окисление $Re(VI)$ до $Re(VII)$, т. е. $Re(VI)$ также вовлекается в процесс восстановления воды.

Обычной чертой комплексов, содержащих кроме H^- другие лиганды, является нарушение правильной конфигурации внутренней координационной сферы. За счет малого объема координированного атома водорода оказывается возможным сдвиг более объемистых лигандов в его сторону. Так, в тригональной бипирамиде с H в одной из аксиальных позиций



экваториальные лиганды опускаются ниже иона M . В пределе, когда лиганд L очень велик (например, трифенилфосфин), четыре такие лиганда образуют почти правильный тетраэдр.

Расстояния М—Н в гидридах переходных металлов близки к сумме ковалентных радиусов атомов. Для первого ряда переходных металлов они составляют 0,14—0,17 нм, тогда как ионный радиус гидрид-иона в системе Гольдшмидта 0,154 нм.

Среди лигандов, координирующихся через атомы бора, наиболее многочисленны бораны и карбораны. Они подразделяются на три структурных типа: *клозо-* (закрытые), *нидо-* (имеющие полость) и *арахно-* (паукообразные). *клозо-*Структуры у анионов боранов $B_nH_n^{2-}$ ($6 \leq n \leq 12$) и карборанов $C_2B_{n-2}H_n$ ($5 \leq n \leq 12$). В этих структурах n скелетных атомов бора и углерода занимают все вершины правильного полиэдра с треугольными гранями (рис. 3.2). *нидо-*Структуры у боранов B_nH_{n+4} , карборанов $CB_{n-1}H_{n+3}$,

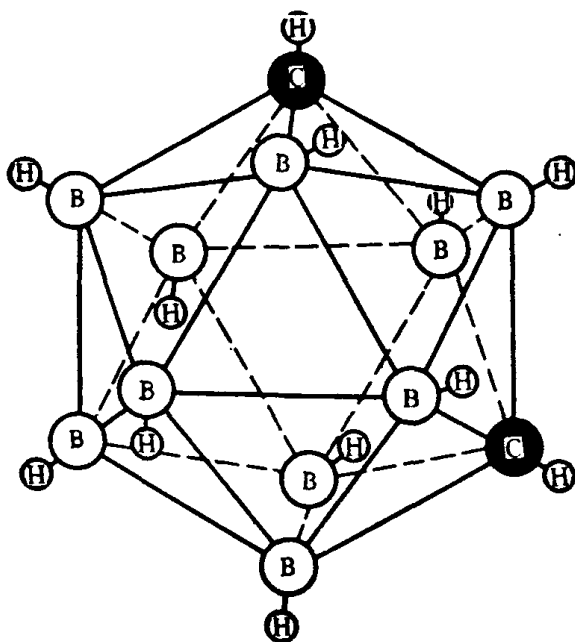
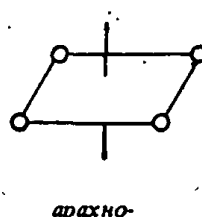
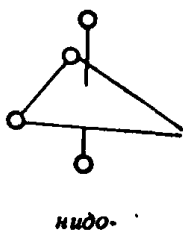
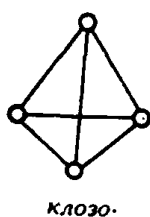


Рис. 3.2. *клозо-*Структура карборана $C_2B_{10}H_{12}$ (необарена)

$C_2B_{n-2}H_{n+2}$, $C_3B_{n-3}H_{n+1}$ и $C_4B_{n-4}H_n$ и у ионов, происходящих от этих соединений. Здесь n скелетных атомов занимают все вершины кроме одной в $(n+1)$ -вершиннике. В *арахно-*структурах B_nH_{n+6} n скелетных атомов оставляют свободными две вершины $(n+2)$ -вершинника. Упрощенный пример соответствия этих структурных типов продемонстрируем для $n=4$: n -вершинник — тетраэдр, $(n+1)$ -вершинник — тригональная бипирамида, $(n+2)$ -вершинник — октаэдр. Возникающая геометрия скелета: *клозо-* — тетраэдр, *нидо-* — «указатель», *арахно-* — квадрат:



Во всех этих типах соединений n связей В—Н (т. е. в *клозо*-боранах — все связи) расположены по направлению из центра полиэдра, атомы Н занимают *экзо*- (внешние) положения. Остальные атомы Н либо участвуют в мостиках В—Н—В, закрывающих открытую часть полиэдра, либо (в *арахно*-структурах) *эндо*-связаны. *эндо*-Связи В—Н тангенциальны, т. е. направлены по касательной к поверхности сферы, описанной вокруг скелетного полиэдра, и тоже заполняют брешь в скелете. В дальнейшем будем считать, что половина s -орбиталей остальных атомов Н расходуется на связи В—Н, которые одновременно участвуют в связывании скелета.

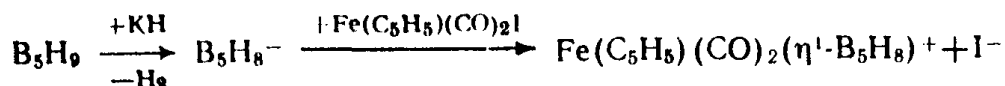
Пусть атомы В находятся в состоянии sp -гибридизации; одна из орбиталей sp направлена радиально от центра полиэдра и используется на образование *экзо*-связи В—Н; противоположная ей и две оставшиеся тангенциальные p -орбитали участвуют в образовании скелетных связей. Реализуются такие полиэдры, что в схеме МО из этих $3n$ орбиталей все время наиболее низколежащей, т. е. связывающей, оказывается группа $n+1$ МО. Одна a_1 - или a_g -МО образуется путем линейного комбинирования всех n sp -АО с одинаковыми коэффициентами, что приводит к максимальному перекрыванию в центре полиэдра. Остальные n связывающих МО происходят от тангенциальных p -орбиталей. Таким образом, в число несвязывающих, разрыхляющих и использованных на связи В—Н попадает $3n-1$ орбиталь атомов В.

Из трех электронов каждого атома бора один уходит на связь В—Н. Итак, в *клозо*-структурах $B_nH_n^{2-}$ в скелетном связывании участвует как раз $n+1$ пара электронов (n — от атомов бора и одна за счет заряда), т. е. полностью заняты все связывающие МО. Связь является принципиально многоцентровой.

Такая схема объясняет и структуры соединений B_nH_{n+x} . Действительно, после вычитания n орбиталей *экзо*-атомов Н, $3n-1$ орбиталей атомов В и $x/2$ орбиталей «избыточных» атомов Н остается $n+x/2$ связывающих орбиталей, которые полностью заняты $2n+x$ электронами. Таким образом, соединениям B_nH_{n+4} и B_nH_{n+6} соответствует $n+2$ или $n+3$ связывающие орбитали, как в *клозо*-($n+1$)- или ($n+2$)-вершинниках соответственно. Именно неполные (*нидо*- или *арахно*-) структуры этих полиэдров и реализуются.

В качестве монодентатных бораны и карбораны фигурируют фактически только в единственном случае: когда атом металла замещает *эндо*-атом водорода. При замещении *экзо*-атома или группы ВН металл фактически участвует в образовании скелета металлокарборана (смешанного полиядерного соединения).

Общим методом синтеза металлоборанов является взаимодействие одноядерного комплекса металла с анионом борана. Однако реакции простого замещения, приводящие к ординарной связи металл — бор, например



довольно редки. Как правило, они осложняются дополнительными процессами, и результатом является:

- а) полигаптокоординация борана металлом, причем боранный кластер может перегруппироваться;
- б) окислительное внедрение металла с образованием расширенного кластера;
- в) частично разложение боранного аниона или металлоборанного интермедната с получением металлоборана с меньшим числом атомов бора.

§ 3.2. Карбонилы, цианиды и нитрозилы переходных металлов. Валентное правило 18 электронов

Получены стабильные карбонилы для переходных металлов V—VIII групп периодической системы:

V	$\text{V}(\text{CO})_6$
Cr, Mo, W	$\text{Cr}(\text{CO})_6, \text{Mo}(\text{CO})_6, \text{W}(\text{CO})_6$
Mn, Re	$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}, [\text{Re}(\text{CO})_5]_n$
Fe, Ru, Os	$\text{Fe}(\text{CO})_5, \text{Ru}(\text{CO})_5, \text{Os}(\text{CO})_5, \text{Fe}_2(\text{CO})_9, \text{Ru}_2(\text{CO})_9, \text{Os}_2(\text{CO})_9, \text{Fe}_3(\text{CO})_{12}, \text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$
Co, Rh, Ir	$\text{Co}_2(\text{CO})_8, [\text{Rh}(\text{CO})_4]_n, [\text{Ir}(\text{CO})_4]_n, \text{Co}_4(\text{CO})_{12}, [\text{Rh}(\text{CO})_3]_n$
Ni	$\text{Ni}(\text{CO})_4$

При соконденсации атомов Ti с CO при 10—15 К образуется, по-видимому, $\text{Ti}(\text{CO})_6$. Растворы AgClO_4 и $\text{CuCl} + \text{HCl}$ при 25 °С поглощают CO в соотношении 1:1, а при —30 °С в растворах получают $[\text{Ag}(\text{CO})_2]^+$ и $[\text{Cu}(\text{CO})_4]^+$. При конденсации в матрице аргона при гелиевых температурах образуются AuCO , $\text{Au}(\text{CO})_2$ и CuCO , из которого получены (также стабильные лишь в условиях матричной изоляции) $\text{Cu}(\text{CO})_2$, $\text{Cu}(\text{CO})_3$ и $\text{Cu}_2(\text{CO})_6$. Довольно устойчив $\text{Au}(\text{CO})\text{Cl}$.

Карбонилы $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Ru}(\text{CO})_5$, $\text{Os}(\text{CO})_5$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ представляют собой жидкости. Последние три устойчивы при 20—25 °С, но разлагаются при температуре ниже 100 °С с образованием устойчивых многоядерных карбонилов. Соединения металлов VI группы сублимируются при 100—200 °С без разложения. При более сильном нагревании все карбонилы разлагаются на металл и CO. Карбонилы растворимы в органических растворителях, но не в воде. Ниже приведены типичные реакции карбонилов на примере $\text{Fe}(\text{CO})_5$:

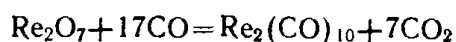
- а) на свету димеризуется в $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$;
- б) иодом окисляется до $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{I}_2$;
- в) под действием растворов NaOH превращается в соли $\text{Na}[\text{HFe}(\text{CO})_4]$ и $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$;

г) при действии циклопентадиена при 300 °С получается ферроцен.

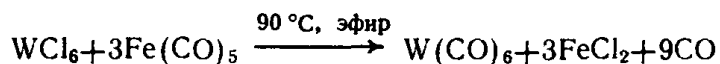
Получают карбонилы следующими методами:

1) непосредственным взаимодействием мелкодисперсных металлов или их паров с СО; у никеля эта реакция протекает при комнатной температуре даже при невысоких (порядка 0,1 МПа, или 1 атм) давлениях СО;

2) восстановлением соединений металлов в присутствии СО, находящегося под давлением 20—30 МПа (200—300 атм). В качестве восстановителей используют H₂, металлы (Na, Mg, Al, Cu), металлорганические соединения (EtMgBr, LiPh и т. д.) или сам оксид углерода:



Легко синтезируемый карбонил железа является удобным карбонилирующим агентом, играющим одновременно роль восстановителя:



Подсчитаем в стабильных карбонилах внешние электроны атома металла и донорные электроны лигандов. При этом для металла n -го периода будем учитывать d -электроны $(n-1)$ -го и s -электроны n -го уровня, молекулу СО будем считать донором двух электронов. Атомы V, Cr, Mn, Fe, Co и Ni представляют 5, 6, 7, 8, 9 и 10 электронов соответственно, так как имеют конфигурации от $3d^34s^2$ до $3d^84s^2$. Для Cr, Fe и Ni известны стабильные одноядерные карбонилы с шестью, пятью и четырьмя молекулами СО соответственно: $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и $\text{Ni}(\text{CO})_4$, т. е. число внешних электронов равно 18. Это один из примеров выполнимости валентного правила, известного под названием правила 18 электронов или правила эффективного атомного номера (ЭАН). Оно гласит, что каждый элемент стремится дополнить свою внешнюю электронную оболочку до конфигурации ближайшего следующего за ним инертного атома, т. е. при том способе подсчета, который описан выше, переходные катионы должны накапливать вокруг себя 18 электронов.

Это правило эквивалентно утверждению о том, что в стабильных комплексах число связывающих МО равно 9 на каждый атом металла и все они заполнены электронами, а на несвязывающих и разрыхляющих орбиталях электронов нет.

При фиксированной степени окисления металла правило ЭАН требует и фиксированного числа лигандов в одноядерном комплексе. Так, для переходных катионов M^{2+} с конфигурациями $d^6(\text{Fe}^{2+})$, $d^8(\text{Ni}^{2+})$ и $d^{10}(\text{Hg}^{2+})$ предсказываются комплексы с шестью, пятью и четырьмя двухэлектронными лигандами соответственно. Практика показывает, что d^8 - и d^{10} -катионы часто

нарушают правило ЭАН, образуя устойчивые комплексы с уменьшенным числом лигандов и электронов: 16-электронные плоские квадратные комплексы Ni^{2+} и аналогов, 14-электронные линейные комплексы d^{10} -катионов Hg^{2+} и Ag^+ .

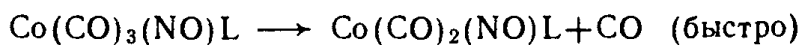
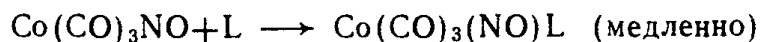
Правило ЭАН при фиксированном соотношении металл:лиганд выполняется путем приобретения или потери комплексом электронов, т. е. происходит изменение степени окисления. Согласно этому правилу комплексы с избыточным числом электронов (например, 19-электронные октаэдрические комплексы Co^{2+}) должны терять лишний электрон, превращаясь в комплексы Co^{3+} , т. е. быть сильными восстановителями. На самом деле многие из них, в том числе акваионы Co^{2+} , окисляются лишь с большим трудом. Это свидетельствует о том, что «избыточный» электрон располагается на несвязывающей орбитали и его потеря не ведет к крупному выигрышу энергии.

Приведенные примеры указывают на ограниченность правила ЭАН. Эта ограниченность проявляется и в химии карбониллов. Так, несмотря на 18-электронную конфигурацию, карбонилы $Pd(CO)_4$ и $Pt(CO)_4$ термически нестабильны. Их образование удается наблюдать лишь при очень низких температурах: при конденсации атомов металлов в матрицу твердой смеси $Ag+CO$.

Согласно правилу ЭАН атомы с нечетным числом электронов (V, Mn, Co и их аналоги) не могут образовать стабильных одноядерных карбониллов. И действительно, из этих продуктов устойчив лишь 17-электронный $V(CO)_6$. Остальные могут быть получены в условиях искусственной стабилизации. Например, при фотоллизе $Mn(CO)_4NO$ в матрице твердого CO получают $Mn(CO)_4$, $Mn(CO)_5$, $Mn(CO)_6$. Аналогичным образом получены нарушающие правило ЭАН нестойкие карбонилы и других металлов, например $Ni(CO)_3$, $Fe(CO)_4$, $Cr(CO)_5$ и т. д. Интермедиаты в реакциях замещения имеют либо уменьшенное, либо увеличенное по сравнению с исходным комплексом число лигандов (при диссоциативном механизме реакции соответственно). Поэтому реакции стабильных карбониллов протекают через интермедиаты, нарушающие правило ЭАН. Так, замещение CO в $Ni(CO)_4$ лигандом L обычно идет через 16-электронный $Ni(CO)_3$:



а в реакциях $Co(CO)_3NO$ или $(\eta^5-C_5H_5)Co(CO)_2$ участвуют 20-электронные ассоциаты:



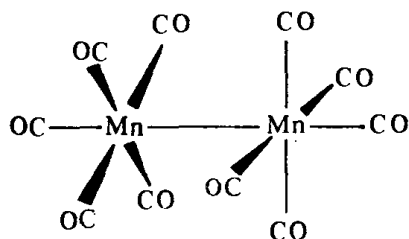
По мнению Ф. Басоло, ассоциативный механизм осуществляется в тех случаях, когда избыточная электронная пара в интермедиате может быть оттянута на лиганд. Так, в приведенных вы-

ше примерах он реализуется в присутствии NO^+ и $\eta^5\text{-C}_6\text{H}_5^-$, которые обладают лучшими π -акцепторными свойствами, чем CO .

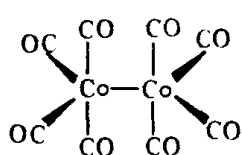
Для карбониллов с нечетным числом электронов возможны следующие превращения:

а) комплекс, имеющий избыточное число электронов, стабилизируется, теряя электрон. Так, у $\cdot\text{Mn}(\text{CO})_6$ 19 электронов, из него образуется катион $[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$ с 18 электронами и степенью окисления марганца $+1$.

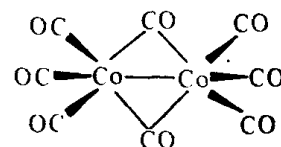
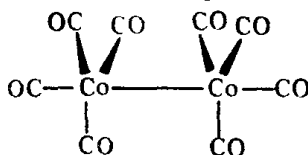
б) комплекс с недостаточным числом электронов, например $\cdot\text{Mn}(\text{CO})_5$ с 17 электронами, может стабилизироваться несколькими способами: приобретение электрона ведет к образованию анионного комплекса $[:\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ со степенью окисления марганца -1^* ; объединение с другим радикалом дает смешанные комплексы типа $\text{C}_6\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_5$. Частным случаем этого второго варианта является димеризация, приводящая к образованию димерного карбонила со связью металл — металл



Аналогичный продукт димеризации $\text{Co}(\text{CO})_4$ существует в растворах в виде равновесной смеси трех изомеров



немостиговые $\text{Co}_2(\text{CO})_8$



мостиговый $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

Особенностью проверки правила ЭАН в мостиговом изомере является то, что от μ^x -мостигового двухэлектронного лиганда учитывают поступление $2/x$ электронов к каждому связанному с ним ядру. В $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ($\mu\text{-CO}$)₂ и девять электронов Co , шесть от трех терминальных, два от двух мостиговых лигандов CO и один от

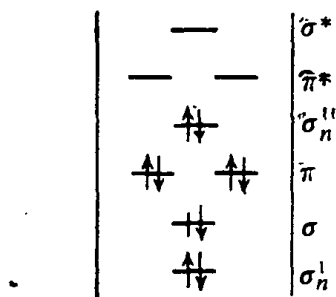
* Некоторые соли этого аниона, например $\text{Hg}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$, $\text{Zn}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$, $\text{Cd}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$, аналогично нону $[\text{HCr}_2(\text{CO})_{10}]^-$ имеют линейную структуру $(\text{CO})_5\text{Mn}-\text{M}-\text{Mn}(\text{CO})_5$ со связями металл—металл. $\text{Cd}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ получают взаимодействием порошка Cd с $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ при 120°C в инертной атмосфере. В $\text{In}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_3$ атомы Mn образуют вокруг In правильный треугольник. Соли аниона $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ в ДМФ ассоциируют на ионы.

Карбонильные анионы образуются не только переходными металлами с нечетным числом электронов. Реактив Коллмана $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ получают, восстанавливая $\text{Fe}(\text{CO})_5$ расплавленным Na в кипящем диоксановом растворе бензофенона, который служит катализатором.

соседнего атома Со (связь Со—Со) образуют как раз 18-электронную оболочку.

Не вполне ясны причины, по которым эти способы стабилизации не используются нарушающим правило ЭАН 17-электронным карбонилем $\cdot V(CO)_6$. Считают, что димеризация его затруднена стерическими препятствиями [хотя известны 7-координационные комплексы типа $(CO)_6VAuPPh_3$], а анион $[V(CO)_6]^-$ при реакции V с СО не получается просто потому, что в системе нет частицы, способной стать катионом.

Для анализа связи в карбонилах рассмотрим схему МО оксида углерода (10 электронов на 8 МО):



Орбитали σ и σ^* образуются за счет перекрывания sp -гибридных орбиталей по линии связи С—О. Еще две МО σ -характера

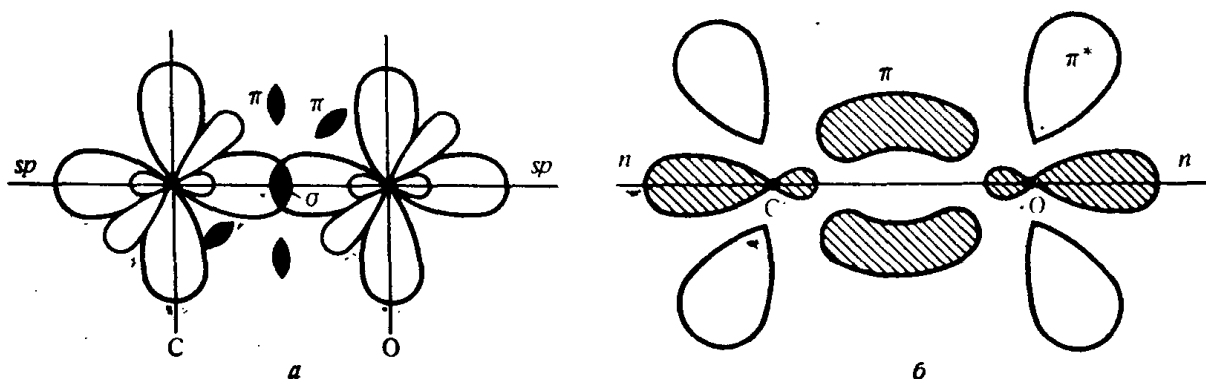


Рис. 3.3. Связи и орбитали в молекуле СО:

a — схема образования σ - и двух π -связей; *б* — π -связывающая, π^* -разрыхляющая и n -орбитали

(σ_n' и σ_n'') происходят в основном от донорных $5p$ -орбиталей атомов С и О. Они являются несвязывающими и заполнены электронами. Заполнены электронами и две π -орбитали, все разрыхляющие орбитали вакантны (рис. 3.3).

Донорно-акцепторная σ -связь в карбонилах образуется за счет взаимодействия d -орбитали металла, например $d_{x^2-y^2}$, с n -электронами СО, находящимися на той из sp -гибридных орбиталей, которая локализована на атоме углерода. Дативная π -связь образуется за счет вакантных разрыхляющих π^* -орбиталей СО и донорных d -орбиталей металла, например d_{xy} . Такая упрощенная схема образования связи (рис. 3.4) игнорирует в целях нагляд-

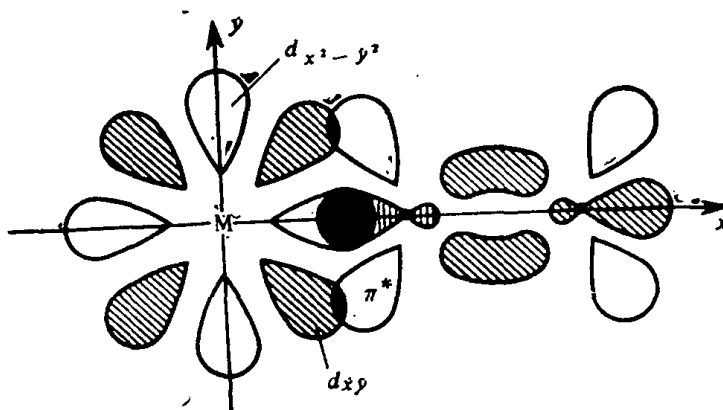


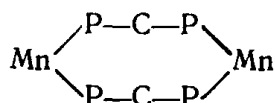
Рис. 3.4. Упрощенная схема образования σ - и π -связей в карбониле металла

ности то обстоятельство, что со стороны металла в связывании также участвуют гибридизованные согласно требованиям симметрии АО.

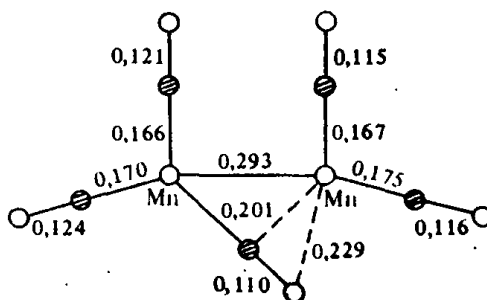
В типичном карбониле, например в $\text{Ni}(\text{CO})_4$, группа $\text{Ni}-\text{C}-\text{O}$ линейна и связь $\text{Ni}-\text{C}$ короче ординарной (на 0,037 нм). Линейность подтверждает донорный характер π -электронов CO (при донорном характере π -электронов структура имела бы вид $\text{M} \leftarrow \begin{array}{c} \text{C} \\ ||| \\ \text{O} \end{array}$). Уменьшение длины связи $\text{Ni}-\text{C}$ подтверждает наличие

дативных взаимодействий.

Во всех рассмотренных соединениях молекула CO координируется через углеродный атом, причем терминальные группы $\text{M}-\text{C}-\text{O}$ являются линейными. Мостиковые группы CO обычно перпендикулярны линии $\text{M}-\text{M}$, но возможны и другие способы их координации, в частности смешанная (углеродным концом к одному атому металла и «бокoм» — к другому). Так, в красном диамагнитном комплексе $\text{Mn}_2(\text{CO})_5(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)_2$ фосфорсодержащие лиганды образуют цикл



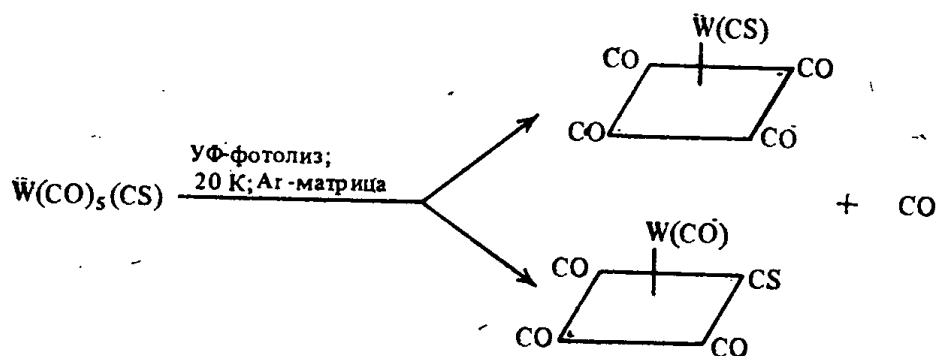
а в плоскости, перпендикулярной по отношению к нему, расположены связи $\text{Mn}-\text{CO}$:



Аналог CO — тиооксид углерода CS — в свободном состоянии чрезвычайно неустойчив. Соединения, в которых он играет роль лиганда, синтезируют обычно с помощью CS₂ или тиофосгена CSCl₂:



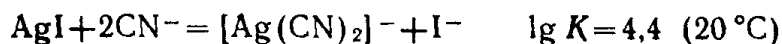
CS координируется через С. Он является несколько более сильным σ -донором и существенно лучшим π -акцептором, чем CO. Из-за увеличения кратности связи расстояние M—CS обычно короче, чем M—CO; из смешанных комплексов, содержащих CO и CS, молекулы CO удаляются легче:



Двухатомные лиганды, изоэлектронные с CO — это CN⁻, NO⁺ и N₂. Комплексы этих лигандов имеют много общего с карбонилами, отличаясь прочностью связей M—L и относительной ролью σ - и π -связывания.

Цианид-ион является сильным σ -донором, координирующимся, как правило, через атом С. Правда, в аналогичных солях AuCN известны мостиковые структуры типа M—CN—M, в которых проявляются и донорные свойства азота. Благодаря своему отрицательному заряду цианид может образовывать и «электростатические» комплексы с непереходными катионами. В таких комплексах возможно вращение CN⁻ в узлах кристаллической решетки, а молекула LiNC в газовой фазе является обычным примером нежесткого комплекса.

В соединениях с переходными катионами группировка M—C—N линейна, что указывает на дативное взаимодействие d_π — π^* . Акцепторные свойства CN⁻ ниже, чем у CO. В комплексах высокозарядных катионов их роль довольно мала. Ярko проявляется дативное взаимодействие в повышенной устойчивости комплексов d^{10} -катионов и в стабилизации цианидом низких степеней окисления центрального катиона (табл. 3.3). Благодаря высокой устойчивости комплексов, в водных растворах цианидов растворяется иодид серебра

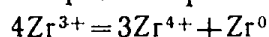


металлическое золото в присутствии кислорода воздуха и другие

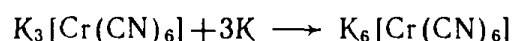
Таблица 3.3. Цианидные комплексы с низкими степенями окисления металла

Число внешних <i>d</i> - и <i>s</i> -электронов в ионе металла	Состав комплекса	КЧ металла	Структура комплекса	Сумма электронов по схеме ЭАН
10	$[M(CN)_4]^{4-}$, где $M = Ni^0, Pd^0, Pt^0$	4	Тетраэдр	18
9	$[Ni^I(CN)_4]^{3-}$	4	»	17
9	$[Co_2^0(CN)_8]^{8-}$	5	Квадратные пирамиды с атомом Со в вершине, соединенные связью Со—Со	18
8	$[Co^I(CN)_4]^{3-}$	4	Квадрат	16
7	$[Co^{II}(CN)_{10}]^{6-}$	6	Квадратные пирамиды с атомом Со в центре основания, соединенные связью Со—Со	18
7	$[Mn^0(CN)_6]^{6-}$	6	Октаэдр	19
6	$[Mn^I(CN)_6]^{5-}$, $[Re^I(CN)_6]^{5-}$, $[Co^0(CN)_6]^{6-}$	6	»	18

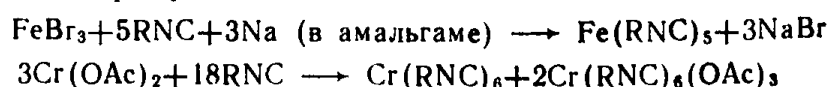
осадки. Действие KCN на раствор $ZrBr_3$ в жидком NH_3 при $-50^\circ C$ приводит к диспропорционированию



с выделением осадка $K_5[Zr(CN)_5]$, т. е. стабилизируется комплекс нульзарядного Zr. Многие цианидные комплексы восстанавливаются амальгамами металлов:



Группировка CN входит в две группы органических соединений: нитрилы $R-C \equiv N$ и изоцианиды $R-N=C$. По способу координации металлами (через атом углерода) непосредственными аналогами CO и CN^- являются изоцианиды; они лучшие σ -доноры и худшие π -акцепторы, чем CO. При этом акцепторные свойства наименее выражены у алифатических изоцианидов. Поэтому $Ni(PhNC)_4$ можно синтезировать, вытесняя CO из $Ni(CO)_4$, а алифатические изоцианиды лишь частично замещают CO в тетракарбониле никеля. Удобно получать изоцианидные комплексы низкозарядных катионов путем восстановления или диспропорционирования солей в присутствии RNC:

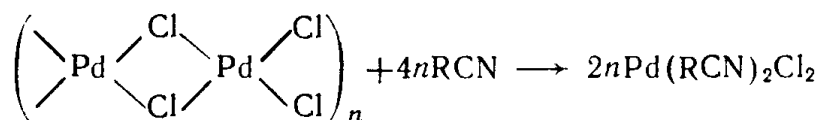


Изоцианиды вытесняют циклопентадиенид и алкены из их комплексов. Так, $Ni(RNC)_4$ получают из никелоцена:



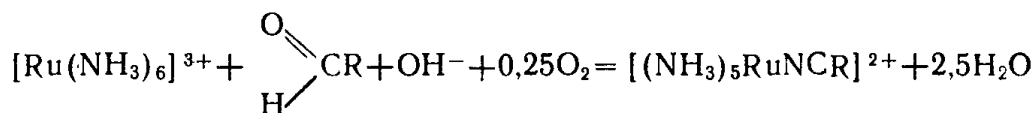
Группировка $M-C-N$ в комплексах изоцианидов обычно линейна, т. е. угол MCN равен 180° . Зато угол CNR у координированных изоцианидов, в отличие от свободных, часто меньше 180° : так, в $Fe(\text{транс-}BuNC)$ угол $C-N-C_{\text{трет}}$ составляет 134° . Это связано с отвлечением π -электронной плотности на связь $M-C$, поэтому связь $N-R$ выводится из сопряжения.

При сравнении σ -донорных свойств электронных пар в CO и CN^- было показано, что координация этих лигандов через O и N невыгодна. По аналогии нитрилы, координирующиеся через N , являются более слабыми σ -донорами, чем CO и изоцианиды. Они имеют и более слабые π -акцепторные свойства. Поэтому замещение других лигандов нитрилами идет с трудом, их комплексы обычно получают в ходе таких реакций, при которых у металлов получают «свободные валентности». Для этого, в частности, деполимеризуют многоядерные комплексы в присутствии нитрилов

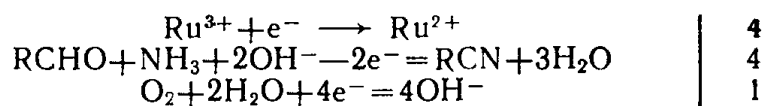


или соконденсируют нитрилы с парами металлов и т. д.

Кроме синтеза из свободных лигандов известны пути, ведущие к получению этих комплексов из аммиачных и карбонильных. Так, при взаимодействии альдегидов с $[Ru(NH_3)_6]Br_3$ в щелочной среде получают комплексы нитрилов с Ru^{2+} :



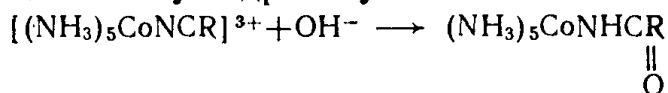
Парадоксальное течение этой реакции, т. е. восстановление Ru^{3+} при действии кислорода:



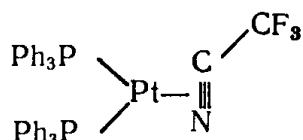
объясняется стабилизирующим действием $R-C \equiv N$ на низкую степень окисления Ru .

Довольно слабо удерживаясь во внутренней координационной сфере, нитрилы легко вытесняются. Поэтому нитрильные комплексы являются удобными полупродуктами во многих синтезах. Так, способ получения комплексов палладия с алкенами состоит во взаимодействии $PdCl_2$ с бензонитрилом с последующим вытеснением $PhCN$ из комплекса $[(PhCN)_2PdCl_2]$. Координированные

нитрилы быстро (примерно в миллион раз быстрее свободных) подвергаются щелочному гидролизу:



Еще одно характерное свойство нитрилов — это часто наблюдающиеся случаи координации их «бокком», по аналогии с алкенами:



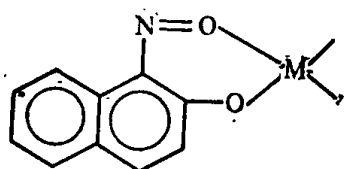
Аналогом иона CN^- является также ацетирид-анион, $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}^-$: комплексы которого исследованы Р. Настом. Почти все они, кроме высокоспинового $\text{K}_2[\text{Mn}(\text{C}_2\text{H})_4]$, низкоспинового $\text{Na}_4[\text{Co}(\text{C}_2\text{Me})_6]$ и некоторых других, в смысле структуры и магнитных свойств копируют соответствующие цианиды. Однако ацетирид является гораздо худшим π -акцептором; в результате длина связи $\text{M}-\text{C}$ соответствует ординарной; ацетиридные комплексы переходных катионов, как правило, взрываются от удара. Более устойчивы комплексы d^5 - и d^{10} -катионов. Если в комплекс кроме ацетиридов входят и другие лиганды сильного поля (CO , фосфины, циклопентадиенид и т. д.), это также оказывает стабилизирующее действие.

Комплексы, содержащие группировку NO , координированную через азот, формально могут быть произведены от NO^+ , $\cdot\text{NO}$ и NO^- . С точки зрения метода валентных схем кажется естественным, что структуры $(:\text{N}\equiv\text{O})^+$ и $(\text{N}=\text{O})^-$ содержат азот в гибридизации sp - и sp^2 -соответственно, поэтому в комплексах NO^+ ожидали линейную конфигурацию $\text{M}-\text{N}-\text{O}$, высокую кратность связи NO и сильное дативное взаимодействие $d_\pi-\pi^*$, укорачивающее связь $\text{M}-\text{N}$. Комплексы же с изогнутой группировкой $\text{M}-\text{N}-\text{O}$ и малым дативным взаимодействием считали происходящими от NO^- и ожидали в них пониженной кратности связи $\text{N}-\text{O}$. В ходе синтеза как катион, так и лиганд могут изменить заряд, поэтому способ синтеза не предрешает строения комплекса.

К настоящему времени получено большое количество нитрозилов. Один из обычных путей их синтеза — это реакция карбониллов или цианидов с NO , азотистой или азотной кислотами, солями катиона NO^+ . Так, при облучении смеси $\text{NO} + \text{Co}_2(\text{CO})_8$ солнечным светом при 25°C получают черные кристаллы $\text{Co}(\text{NO})_3$. При действии NaNO_2 на $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ в ледяной уксусной кислоте получается $\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_3$; продуктом взаимодействия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ с HNO_3 является нитропруссид калия (нитрозопентацианоферрат калия) $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$. Взаимодействие $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$ с NO^+PF_6^- (при -30°C в атмосфере азота, растворитель — CH_2Cl_2) приводит к образованию $[\text{Fe}_2(\text{NO})_6](\text{PF}_6)_2$. Экспериментальные

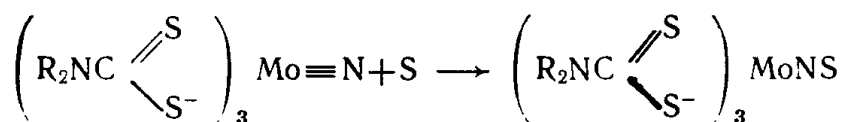
исследования этих комплексов не подтвердили прогнозов. Так, длина связи NO и частота ее валентных колебаний оказались слабо связаны с величиной угла MNO: в линейном нитрозиле $[\text{Co}(\text{NO})(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ $d_{\text{NO}}=0,1154$ нм, т. е. даже больше, чем в угловом (с углом MNO 119°) соединении $\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_3$, где $d_{\text{NO}}=0,110$ нм. Рентгеноэлектронная спектроскопия показала, что группа NO в комплексах всегда заряжена отрицательно, а это автоматически приводит к выбору более высоких, чем в вариантах с NO^+ или $\cdot\text{NO}$, степеней окисления металла. Согласно В. И. Нефедову, нитропруссид-ион $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ следует рассматривать как соединение Fe^{4+} с NO^- .

Органические нитрозилы, имеющие общую формулу R—NO, могут координироваться через азот, но известны и примеры донорного характера атома кислорода, особенно в полидентатных лигандах. Через кислород координируется, например, α -нитрозо- β -нафтол (реактив Ильинского):



Серосодержащий аналог NO — молекула-радикал NS — известен по спектроскопическим наблюдениям за высокотемпературными газовыми смесями. При обычных температурах стабилен тетрамер — циклическое соединение S_4N_4 . При 220°C оно переходит в S_2N_2 .

Комплексы NS, в которых эта частица координирована через N, получают двойко: либо присоединением серы к нитридным лигандам

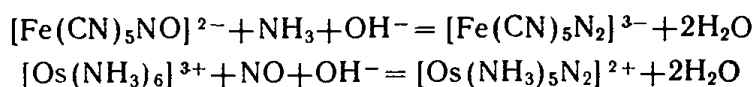


либо путем расщепления ClSN : эта молекула в сольватированном виде получается при растворении циклического тримера $(\text{ClSN})_3$ в ТГФ.

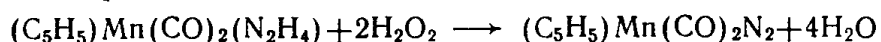
Как и ранее рассмотренные аналоги CO, молекула N_2 также координируется обычно «торцом», причем кроме σ -связи $\text{M} \leftarrow \text{N} \equiv \text{N}$ образуется дативная связь $d_\pi \rightarrow \pi^*$. Комплексы N_2 (дiazота) можно получить либо непосредственным взаимодействием соединений переходных металлов с молекулярным азотом, либо преобразованием связанных азотсодержащих лигандов. Первый вариант осуществляется при реагировании, например, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ с N_2 в водном растворе: получается $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2]^{2+}$. Синтезы этого типа характерны также для фосфиновых комплексов Co, Fe, Ru, для ряда комплексов Mo, Os, Fe, Co в присутствии сильных восстановителей. Так, взаимодействие смеси $\text{MoCl}_5 + \text{Ph}_2\text{PMe}$ с амаль-

гамой натрия в ТГФ в атмосфере азота приводит к образованию ярко-оранжевых кристаллов $\text{Mo}(\text{N}_2)_2\text{Ph}_2\text{PMe}$. Непосредственное связывание азота из атмосферы, как известно, является важной задачей химической технологии, и использование реакций комплексообразования может открыть новые пути ее решения.

Примерами преобразования координированных лигандов в связанный диазот являются реакции NO с гидразином или аммиаком:



окисление гидразина пероксидом водорода:

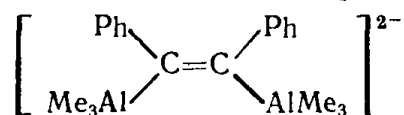


взаимодействие азид-иона с азотистой кислотой и т. д.

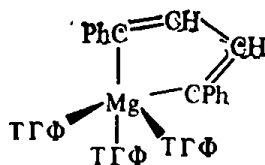
Связанный в качестве лиганда диазот сравнительно легко замещается другими лигандами. Однако для фиксации атмосферного азота нужно уметь восстановить связанный диазот, например, до NH_3 , вытеснить из получившегося соединения аммиак (продукт), вернуть комплекс-катализатор вновь в форму, подготовленную к реакции с N_2 . Уже операция восстановления диазота вызывает значительные затруднения и удается в немногих случаях (обычно в биядерных комплексах).

§ 3.3. Комплексы с π -связями в качестве донора

Известны устойчивые комплексы, в которых лигандами являются непредельные углеводороды. Часть таких комплексов, особенно образованные s^2p^6 -катионами, представляет собой σ -связанные металлоорганические соединения, например ион



или трис(тетрагидрофуран)дифенилбутадиенильный комплекс магния:



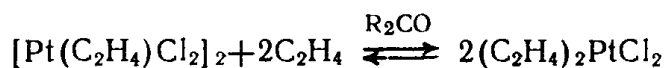
Во многих комплексах алкенов σ -связи металл — углерод отсутствуют. Такие комплексы получают, например, обработкой безводного хлорида или бромида Pt(IV) непредельными органическими соединениями в безводных растворителях. Ионы $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, Ag^+ и некоторые другие реагируют с этиленом в водном растворе: константа равновесия $K = \frac{[\text{Pd}(\pi\text{-C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3^-][\text{Cl}^-]}{[\text{PdCl}_4^{2-}][\text{C}_2\text{H}_4]}$ при

25 °С и ионной силе 2,0 равна 17,4, а при барботаже C₂H₄ через раствор AgNO₃ при 0 °С выпадают кристаллы 2AgNO₃·C₂H₄. В этанольных растворах Na₂[PtCl₄] через некоторое время образуется Na[Pt(π-C₂H₄)Cl₃], т. е. энергетически выгодным является разложение C₂H₅OH на воду и связанный в качестве лиганда C₂H₄.

В ряде синтезов алкены одновременно играют роль восстановителей, окисляясь в водной среде до кетонов, 1,2-диолов или β-хлорспиртов, а в органических растворителях — до хлоралкенов. Так, этилен реагирует с водно-метанольным раствором RhCl₃, давая димерный комплекс [(C₂H₄)₂RhCl]₂ с Rh(I).

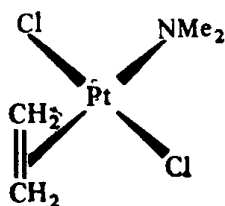
Молекулы СО в карбонилах металлов замещаются алкенами при условии фотохимического возбуждения. Промежуточным продуктом этих реакций является координационно-ненасыщенный фрагмент карбонила, иногда стабилизированный путем присоединения молекулы растворителя. Так, в ТГФ из (π-C₅H₅)Mn(CO)₃ можно получить комплекс (π-C₅H₅)Mn(CO)₂ ТГФ, в котором потом ТГФ замещается алкеном.

Алкены расщепляют дядерные комплексы металлов с мостиковыми лигандами. Так, димер [Pt(C₂H₄)Cl₂]₂ реагирует с этиленом в безводных кетонах (ацетоне или метилэтилкетоне) при —70 °С. Предполагается, что сначала растворитель R₂СО разрушает мостик, а затем этилен вытесняет растворитель из одноядерного фрагмента [(C₂H₄)PtCl₂(R₂СО)]:



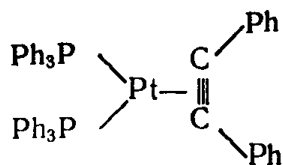
При замещении другими лигандами этилен удаляется в виде газа. Это делает этиленсодержащие комплексы важными исходными веществами при синтезах, аналогично карбонатным комплексам, из которых вытесняется СО₃²⁻, удаляемый в виде СО₂. В частности, важную роль в химии Pt(0) играет комплекс Pt(π-C₂H₄)₃ — белые кристаллы, возгоняющиеся при 20 °С в атмосфере этилена.

В π-комплексах алкенов с изолированной двойной связью центр связи занимает место донорного атома в координационном полиэдре. Например, в этилендиметиламин-*транс*-дихлороплатине(II)



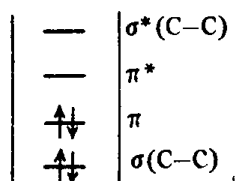
в углах несколько искаженного квадрата расположены атомы N, Cl и центр двойной связи, которая перпендикулярна плоскости квадрата. Такая «аксиальная» координация алкена характерна

для Pt^{2+} и Pd^{2+} . В комплексах $Pt(0)$ обычна «экваториальная» координация, когда алкен или алкин лежит почти в той же плоскости, что и остальные лиганды. Примером является соединение



Молекула дифенилацетилена в нем сильно искажена (длина связи $C\equiv C$ на 0,012 нм больше нормальной, углы $C-C-C$ составляют около 140° вместо 180°). Эти искажения связаны с уменьшением кратности связи $C-C$ из-за использования ее π -компонент на связь с ионом металла. Они типичны для π -комплексов.

Рассмотрим образование связи между Pt^{2+} и этиленом. Схема МО этилена имеет вид



d -комплексы с ионами металлов, у которых много (обычно более пяти) d -электронов.

Алкины, имея две занятые π -орбитали, могут являться донорами как одной, так и двух электронных пар. Так, дифенилацетилен (толан Т) образует комплексы $[\text{CoT}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{PMe}_3)_3]\text{VPh}_4$ и $[\text{CoT}(\text{PMe}_3)_3]\text{VPh}_4$. Катион первого из них имеет структуру тригональной пирамиды: 5 двухэлектронных лигандов и 8-электронный ион Co^+ создают 18-электронную оболочку, требуемую правилом ЭАН. Во втором из катионов толан является донором четырех электронов, располагаясь между двумя узлами координационной сферы. Образуются две изогнутые связи M с $\text{C}\equiv\text{C}$



При координации непредельных соединений с несколькими двойными связями может оказаться достаточно в основном акцепторного или же чисто донорного поведения металла. Первый

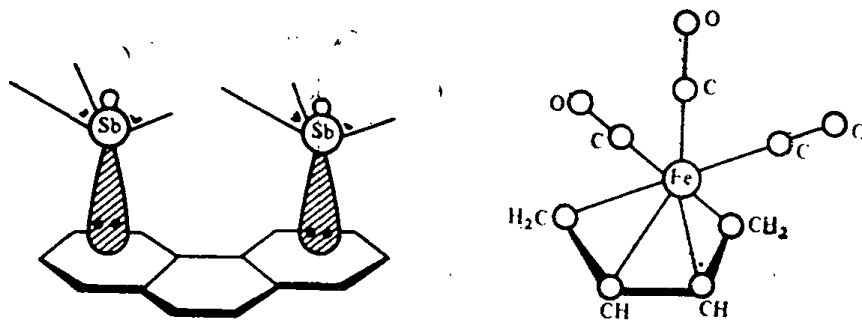
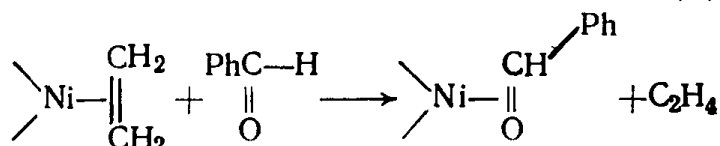


Рис. 3.6. Структура π -комплексов:
 а-гексахлоро[μ - η^6 : η^6 -фенантрен]дисурьма; б — бутадиентрикарбонилжелезо

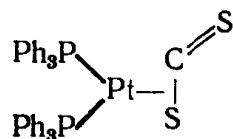
вариант реализуется в манганоцене $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$. Высокоспиновая конфигурация d^5 , которую Mn^{2+} имеет в этом соединении, указывает на отсутствие существенного донорного взаимодействия. Вторым вариантом обычен в комплексах постпереходных катионов в низких степенях окисления, например в комплексе $:\text{SbCl}_3$ с фенантrenom (рис. 3.6, а).

Координируются «бокoм», аналогично алкенам, и другие лиганды, содержащие двойную связь. Например, бензальдегид и его производные вытесняют этилен из комплексов $\text{Ni}(0)$:



При таком способе координации альдегиды имеют низкую σ -донорную и высокую π -акцепторную способность, поэтому для протекания процесса нужна как можно более высокая электронная плотность на атоме металла.

Обычна координация «бокком» для сероуглерода. Молекула CS_2 вытесняет, например, дифенилацетилен из фосфинового комплекса $\text{Pt}(0)$. Образуется соединение



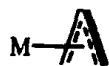
с резко неравноценными связями $\text{C}-\text{S}$: координированная имеет длину 0,172 нм, а несвязанная — 0,154 нм. В свободном CS_2 длина обеих связей 0,1554 нм.

Координация «бокком» известна и для обычных связей. Образующиеся трехчленные циклы, как правило, стабилизированы многоцентровой связью. Характерными примерами являются координация

фенилгидразида в $\left[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{W} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ | \\ \text{NPh} \end{array} \right]^+$ и ацетила

CH_3CO через связь $\text{C}-\text{H}$ в комплексе $\text{Mo}(\text{CH}_3\text{CO})(\text{S}_2\text{CNMe}_2) \cdot (\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$. В этом последнем случае $d_{\text{Mo}-\text{C}} = 0,260$ нм; $d_{\text{Mo}-\text{H}} = 0,206$ нм. В комплексах Mo и W состава *транс*- $\text{M}(\text{Alk}_3\text{P})_2 \cdot (\text{CO})_3(\text{H}_2)$ «бокком» координирована молекула водорода.

Очень часто координированный неопределенный лиганд представляет собой основание пирамиды, вершиной же является центральный катион. Так, аллильный анион $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2^-$ с делокализованной π -связью координируется по η^3 -типу:



Возможно и образование им σ -связи $\text{M}-\text{C}$, т. е. η^1 -координация; при этом взаимопереходы $\eta^3 \rightleftharpoons \eta^1$ довольно обычны.

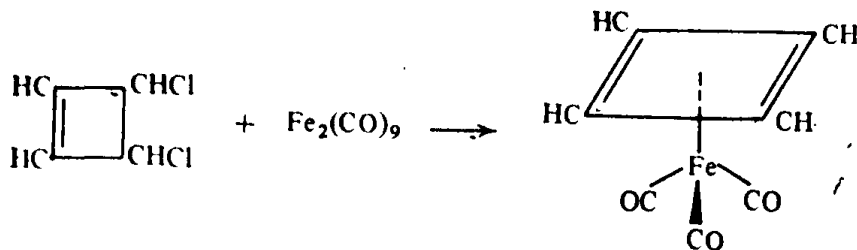
В неплоском циклооктатетраене



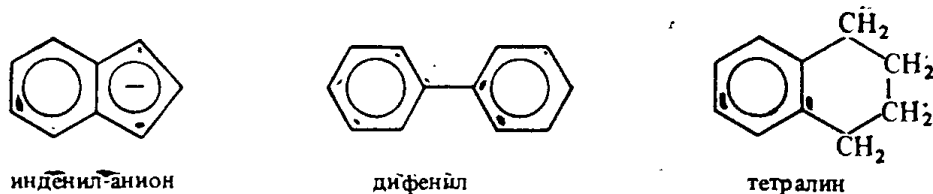
двойные связи не сопряжены, каждая такая молекула ведет себя как тетрадентатный η^8 -лиганд. Бутадиен либо присоединяется по η^4 -типу (рис. 3.6, б), либо занимает по одному координационному месту у двух атомов металлов. В комплексах хинонов, циклооктадиена и некоторых других лигандов нет ароматически сопряженной системы π -связей лиганда, поэтому они координируются в конфигурации «ванна»:



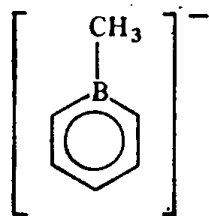
Получены π -комплексы металлов с производными циклобутадие-на. Этот лиганд, гораздо более напряженный, чем циклобутан, неустойчив и не выделен, но он стабилизируется, входя в качестве π -лиганда в комплекс. Так, реакцией дихлорциклобутена с $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ в пентане при 30°C получены трикарбонил (π -цикло-бутадиеи)железо:



Широко известна координация рассматриваемым способом ароматических лигандов, в первую очередь бензола и других ароматических карбоциклов: инденил-аниона, дифенила, тетралина и т. д.:

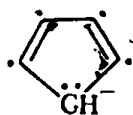


В состав ароматических гетероциклов входят донорные атомы азота, серы, кислорода и др., склонные к образованию σ -связи с атомом металла. Тем не менее синтезированы трикарбонилы π -тиофенхрома и π -2,4,6-трифенилфосфоринхрома, дикарбонил π -тиофенжелеза и другие комплексы с π -связанными гетероциклами. Нагреванием $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ с пирролом в петролейном эфире получены оранжевые кристаллы π -пирролилтрикарбонила марганца π -($\text{C}_4\text{H}_4\text{N})\text{Mn}(\text{CO})_3$. Надо отметить, что группировки VH^- или BR^- (VCH_3^- и т. д.), замещающие CH в боробензольных ароматических анионах типа

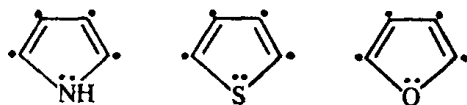


не являются донорными и не препятствуют связыванию этих анионов по η^6 -типу.

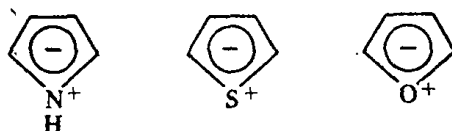
В очень многих π -комплексах (рис. 3.7) лигандом является циклопентадиенид-анион C_5H_5^-



для которого часто употребляется специальный символ Cp^- . У него также есть система из шести π -электронов, аналогичная ароматическому секстету бензола, а еще точнее — его гетероциклических аналогов — пиrolа, тиофена и фурана:



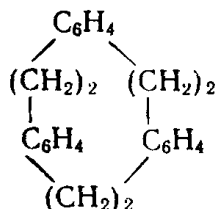
В таких веществах происходит делокализация π -электронов, и их систему можно рассматривать как единое целое:



Отрицательный заряд циклопентадиенид-иона также делокализуется до такой степени, что эффективные заряды всех пяти атомов С становятся одинаковыми, а центром тяжести заряда становится центр кольца:



Когда в комплексе скапливается несколько π -координируемых циклов, конфигурация его может стать довольно необычной. Так, лиганд



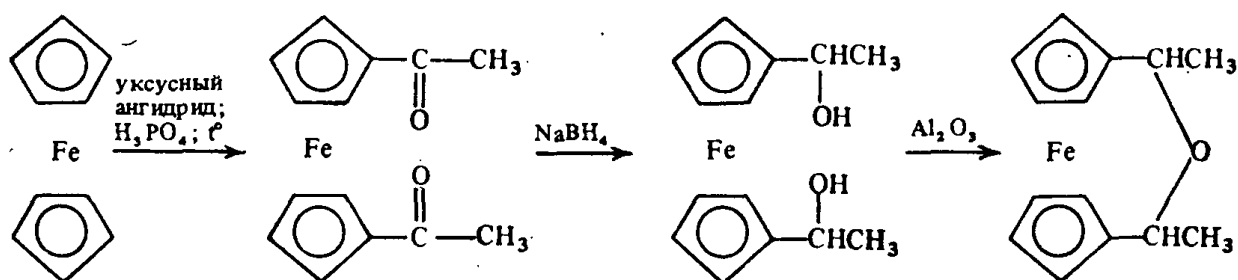
содержит три бензольных кольца, образующих трехгранную призматическую полость, в которую попадает центральный катион Ag^+ . Часто наблюдается параллельное расположение двух плоских лигандов, между которыми заключен атом металла: своеобразный «бутерброд с помидором». Соединения такого типа называют сэндвичевыми. Наиболее известный их представитель — ферроцен, т. е. бис(π -циклопентадиенил)железо $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$. Это кристаллическое соединение с т. пл. 174°C и т. кип. 249°C , оранжевого цвета, устойчиво на воздухе. Оно не разлагается при нагревании до 470°C , перегоняется с водяным паром и выдерживает нагревание с концентрированной HCl или со щелочью. Эти свойства показывают, что ферроцен не является диарильным производным железа с σ -связями $\text{Fe}-\text{C}$: такие соединения легко подвергаются гидролизу.

Низкотемпературная модификация ферроцена (орторомбическая) содержит молекулы со структурой пентагональной призмы: симметрия D_{5h} , положение колец заслоненное. При 242 К она переходит в высокотемпературную моноклинную модификацию, содержащую молекулы со структурой пентагональной антипризмы. Еще одна модификация — триклинная — метастабильна во всем интервале температур, но может быть выделена ниже 164 К. Циклопентадиенильные кольца в ней разворачиваются примерно до 9° от заслоненной конфигурации, причем разворот в каждой паре соседних молекул носит взаимно-компенсирующий характер. Таким образом, в обычных конфигурациях молекулы ферроцена (рис. 3.7, б) все атомы С равноудалены от атома Fe, связь принципиально многоцентровая.

В первом приближении можно считать, что Cp^- является донором за счет ароматических секстетов π -электронов, акцепторными же являются две $3d$ -, одна $4s$ - и три $4p$ -орбитали Fe^{2+} . Шесть d -электронов Fe^{2+} при этом принудительно спариваются (диамагнетизм) и в свою очередь участвуют в дативных связях с кольцами, у которых акцепторными являются π^* -орбитали. На атоме Fe в результате остается небольшой положительный заряд, а молекула дополнительно стабилизируется.

Рассмотрим эту ситуацию с несколько иной точки зрения. В образовании связи участвуют шесть π - и шесть π^* -орбиталей от двух лигандов и 9 орбиталей ($3d$ -, $4s$ - и $4p$ -) центрального иона, — итого 21 орбиталь. Их занимают 12 электронов из π -оболочек лигандов и 6 электронов иона Fe^{2+} — итого 18 электронов, т. е. электронами занято менее половины орбиталей, правило ЭАН соблюдается, разрыхляющие орбитали свободны.

При растворении ферроцена в серной или азотной кислоте образуются окрашенные в синий цвет растворы, содержащие 17-электронный катион ферриция $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}]^+$ с железом в степени окисления +3. Получены многочисленные аналоги ферроцена, содержащие замещенные ионы Cp^- : заместители могут быть введены либо в свободный лиганд до синтеза ферроцена, либо непосредственно в ферроцен. Характерна, например, такая цепочка превращений:



Дициклопентадиенильные производные типа ферроцена известны также для V, Cr, Co, Ni, Ru, Os и ряда других элементов.

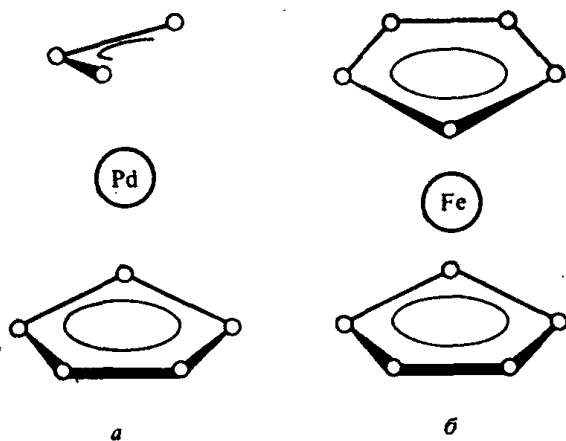


Рис. 3.7. Строение π -комплексов:

a — π -аллил- π -циклопентаденилпалладий (C_3H_5)Pd(C_5H_5); *б* — ферроцен $Fe(\eta^5-C_5H_5)_2$

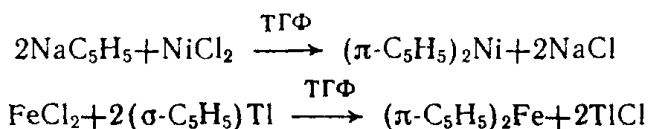
Способные к существованию в водных растворах катионы $[(\pi-C_5H_5)_2Co]^+$, $[(\pi-(C_5H_5)_2 \cdot Rh)^+]$ и $[(\pi-C_5H_5)_2Ir]^+$ могут быть выделены в виде солей с крупными анионами: пикратом, тетрафенилборатом и т. д., обнаруживая в этом сходство с K^+ , Rb^+ , Cs^+ . Синтезированы также соли 18-электронного аниона $[Mn(C_5Me_5)_2]^-$.

Относительная роль донорно-акцепторного и дативного взаимодействия в устойчивости сэндвичевых соединений

меняется в широких пределах. Характерен пример манганоценов. Декаметилманганоцен, т. е. производное пентаметилциклопентадиена, низкоспиновый: за счет спаривания d -электронов Mn^{2+} образованы две электронные пары, участвующие в дативном взаимодействии.

1,1'-Диметилманганоцен в растворах существует в виде равновесной смеси низко- и высокоспинового изомеров, а сам манганоцен $Mn(C_5H_5)_2$ высокоспиновый. Дативные взаимодействия металл — лиганд в нем, по-видимому, отсутствуют. Очевидная близость энергий связи металл — лиганд в описанных соединениях свидетельствует о незначительной роли дативного взаимодействия в стабилизации манганоценов.

Дициклопентаденильные комплексы получают по обменной реакции соли металла с ионным NaCr или с σ -TiCr в среде ТГФ или эфира:



Необходимый для этих реакций NaCr получают из металлического натрия и циклопентадиена. Синтез проводят в атмосфере инертного газа в среде ТГФ. TiCr выпадает в осадок при взаимодействии водного раствора TiOH с циклопентадиеном.

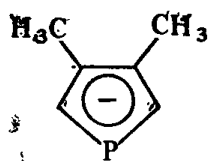
Введение небольших алкильных заместителей в циклопентадиен уменьшает температуры плавления и кипения металлоценов. Так, давление паров трис(изопропилциклопентаденил)лантанондов выше, чем у незамещенных циклопентаденильных комплексов. Синтезируют $(i-PrC_5H_4)_3Ln$ обменной реакцией изопропилциклопентаденида натрия с безводным $LnCl_3$ в ТГФ в инертной атмосфере. От непрореагировавших веществ и побочных продук-

гов комплексы отделяют перегонкой при 200—300 °С и пониженном давлении.

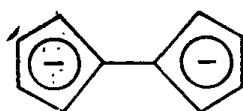
Анионы связаны по η^5 -типу и, конечно, непараллельны: они окружают атом Ln, располагаясь по вершинам правильного треугольника. По мере накопления лигандов Cp^- в комплексе, структуры становятся еще сложнее: так, в ZrCp_4 атом Zr связан с тремя кольцами по η^5 -типу (расстояние $\text{Zr}-\text{C}$ 0,252—0,263 нм), а с четвертым образует σ -связь длиной 0,245 нм. Такие соединения не называют металлоценами, и вообще этот термин используют иногда довольно неожиданным образом. Так, по традиции ураноценом называют бис(π -циклооктатетраен)уран, который содержит два параллельно расположенных плоских кольца C_8H_8 . Эта аналогия с ферроценом и послужила причиной такого названия. Получают ураноцен реакцией амальгамированного порошка U с C_8H_8 в ТГФ. Восстановление ураноцена эквимольным количеством нафталида лития в ТГФ дает коричневые пирофорные на воздухе иглы $\text{Li}[\text{U}(\text{C}_8\text{H}_8)_2] \cdot \text{ТГФ}$. Формальная степень окисления урана в этом соединении —1.

Циклопентадиен, реагируя со свежеприготовленным порошком урана в бензоле в присутствии алкилбромидов, дает соединение $\text{U}^{4+} : (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{UBr}$. Оно восстанавливается (например, описанным выше комплексом $\text{Li}[\text{U}(\text{C}_8\text{H}_8)_2] \cdot \text{ТГФ}$) до $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{U}$. Соединений состава MCp_2 уран не образует.

Еще один нестандартно названный металлоцен — это фосаферроцен ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) ($\eta^5\text{-PC}_4\text{H}_2\text{Me}_2$)Fe, т. е. продукт замещения Cp^- в ферроцене диметилфосфолилом:

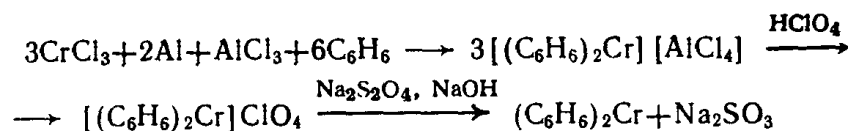


Биферроцениленом названо бис(фульвен)дижелезо, т. е. комплекс, содержащий два атома железа между анионами



Другие ароматические молекулы также способны быть лигандами в соединениях сэндвичевого типа. Синтезированы дибензолхром и его аналоги, например дитолуолхром; соли катиона $[(\pi\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}]^+$, дибензолные производные ванадия, молибдена и др. Лучшим методом получения таких комплексов является взаимодействие ароматического углеводорода с галогенидом металла в присутствии металлического алюминия и AlCl_3 , причем Al играет роль восстановителя и акцептора галогена, а AlCl_3 —

роль активатора. Обычно после окончания реакции обрабатывают реакционную смесь разбавленной кислотой, в растворе образуются соли катионов $[(\pi\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}]^+$ и т. д., их восстанавливают до нейтральных молекул, например дитионитом натрия. Синтез дибензолхрома можно представить следующей схемой:



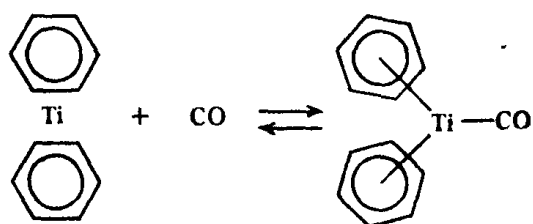
Дибензолхром можно получить также взаимодействием CrCl_3 с реактивом Гриньяра $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$. Дибензолхром — это темно-коричневые кристаллы, более чувствительные к кислороду воздуха, чем ферроцен. При реакциях электрофильного замещения $(\pi\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}$ разрушается.

Синтезированы «трехпалубные» сэндвичи, например производное $[\text{Ni}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3]^+$. Считают, что в ходе его синтеза к никелю присоединяется катион $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}]^+$. В ходе реакции «трехпалубного» катиона с диенами, например с 1,5-циклооктадиеном, этот пирамидальный катион отщепляется и образует смешанный сэндвич.

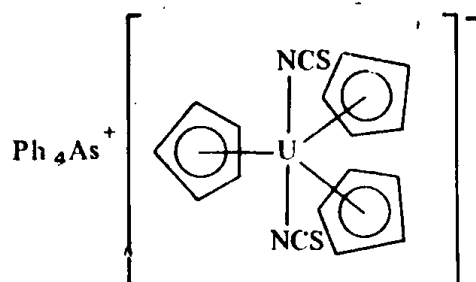
Обычно при образовании сэндвичевых соединений как акцептором π -электронов лиганда, так и источником «дативных» электронов, акцептируемых π^* -орбиталями лиганда, является d -подуровень металла. Поэтому желательно, чтобы в нем отсутствовало не менее двух электронов и присутствовал хотя бы один. Неизвестны сэндвичевые π -комплексы для элементов подгрупп цинка и меди, а в подгруппах никеля и кобальта — со степенью окисления металлов 0 и +1 (правда, сообщалось о синтезе бистолуолкобальта, устойчивого до -90°C , обнаруженного по ИК-спектрам). При том способе подсчета валентных электронов, который был применен выше, в ферроцене и дибензолхроме их 18. Это число довольно типично для комплексов с сэндвичевой структурой. Однако известны сэндвичи и с меньшим, и с большим числом валентных электронов: у феррициний-катиона их 17, у кобалтоцена и никелоцена 19 и 20 соответственно.

Возможны другие способы координации ароматических циклов атомами металлов:

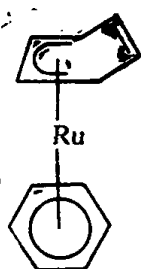
1. Непараллельная координация двух плоских циклических лигандов, обычная при наличии дополнительных лигандов



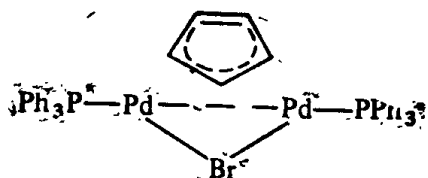
в том числе и циклических



2. Несимметричная (η^2 - или η^4 -) координация, например связывание гексаметилбензола ртутью через одну из его π -связей в $(\text{Me}_6\text{C}_6)\text{Hg}(\text{CF}_3\text{COO})_2$, или рутением через две π -связи в $\text{Ru}(\text{C}_6\text{Me}_6)_2$:



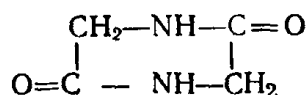
По-видимому, η^4 -координирование должно быть одним из этапов реакции замещения лигандов типа C_6H_6 , C_5H_5^- и др.: трудно представить себе одновременное отщепление всех координированных атомов углерода. Вариантом частичной координации цикла является его связывание в качестве мостикового лиганда одновременно двумя атомами металла, например в соединении



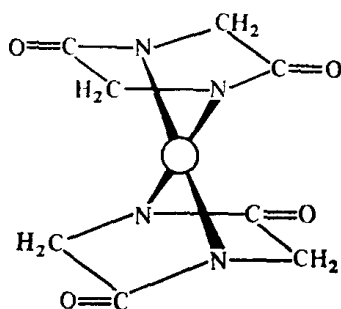
3. σ -Связывание через один из атомов углерода, которое осуществляется в бис(σ -циклопентадиенил)олове и в аналогичных соединениях свинца, висмута, индия, ртути, т. е. у ионов с электронной оболочкой d^{10} или $d^{10}s^2$. Ионные соединения, образуемые щелочными металлами, Mg^{2+} и т. д., называют циклопентадиенидами.

Сэндвичевое строение молекулы не обязательно указывает на наличие в ней π -связанных лигандов. Если лиганд связан электростатически, а отрицательный заряд на нем делокализован, то при отсутствии геометрических затруднений наиболее близкой к катиону должна быть точка, соответствующая центру тяжести отрицательного заряда, т. е. у C_5H_5^- — центру кольца. Поэтому в ионных циклопентадиенидах могут осуществляться configura-

ции, сходные с сэндвичевыми. Такие конфигурации получаются также, если циклический лиганд имеет симметрично расположенные донорные атомы, образующие σ -связи с катионом. Так, дикетопиперазин



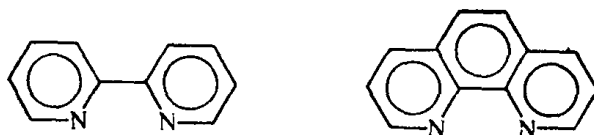
в водном растворе в присутствии KOH взаимодействует со свежесажженным $\text{Cu}(\text{OH})_2$, образуя пурпурные призматические кристаллы $\text{K}_2[\text{CuL}_2]$. Анион этой соли имеет сэндвичевое строение:



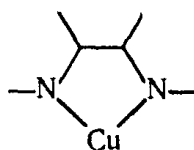
Наконец, сэндвичевое строение может быть обусловлено особенностями размещения внешнесферных ионов. Так, в тетрабромопалладате(II) тропилия плоский анион $[\text{PdBr}_4]^{2-}$ расположен между двумя плоскими циклическими катионами C_7H_7^+ .

§ 3.4. Комплексные соединения с полидентатными лигандами

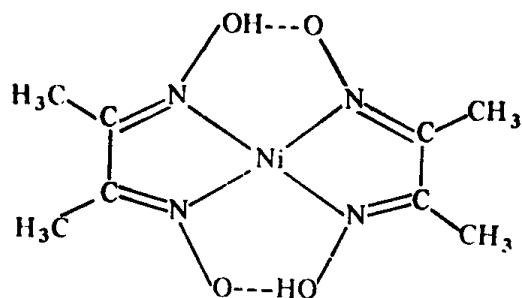
Образуя комплекс, полидентатный лиганд замыкает один или несколько циклов, содержащих ион металла. Так ведут себя, в частности, многие органические аналитические реактивы. Например, 2,2'-дипиридил и 1,10-фенантролин



образуют с ионами Cu^+ комплексы, имеющие ярко-красную окраску и содержащие циклы



Два цикла содержится в известном красном осадке диметилглиоксимата Ni^{2+}



По традиции осадки, выпадающие при действии циклообразующих реактивов (α -нитрозо- β -нафтол, 8-оксихинолин и др.) на ионы металлов, называют «внутрикомплексными» соединениями, понимая под этим термином нейтральные молекулы, в которых лиганд-анион связан силами как главной, так и побочной валентности. Термин *хелат*, или *хелатное соединение* (от греч. *chēlē* — клешня), является более общим: он описывает как нейтральные, так и заряженные комплексы полидентатных лигандов.

Как правило, полидентатный лиганд занимает во внутренней координационной сфере соседние места. В октаэдрических и квадратных комплексах бидентатные лиганды занимают два *цис*-положения (рис. 3.8, *а*). Возможны и исключения из этого правила, но для этого нужно, чтобы цепь, разделяющая донорные атомы лиганда, была достаточно длинной и могла обогнуть апикально (от лат. *arx* — верхушка) расположенный лиганд (рис. 3.8, *б*). *транс*-

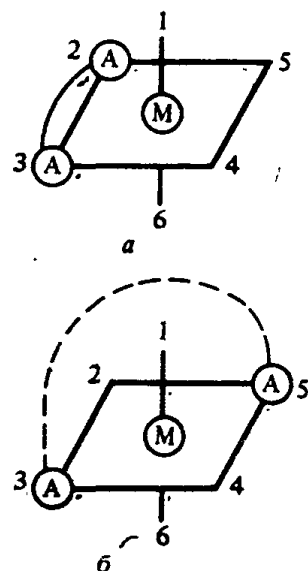
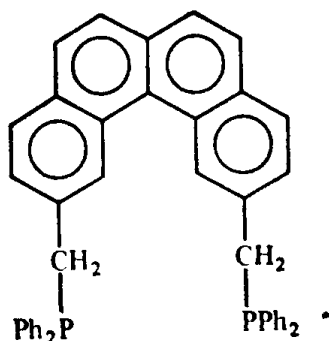


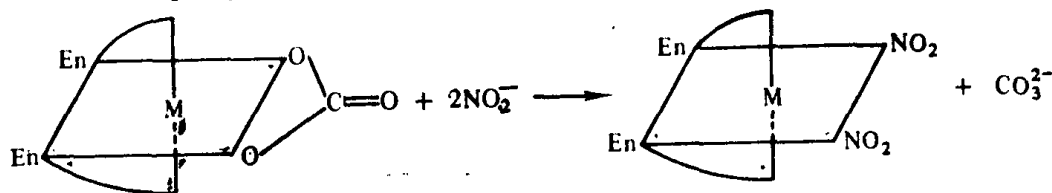
Рис. 3.8. Варианты расположения бидентатного лиганда в октаэдрическом комплексе: донорные атомы в *цис*-(*а*) и в *транс*-(*б*) положениях

Координацию лиганда предполагают в фиолетовых изомерах комплексов Cu^{2+} с анионами бис- α -аминокислот $\text{HOOC}-\text{CRR}'\text{NH}(\text{CH}_2)_n\text{NHCRR}'-\text{COOH}$ при $n \geq 5$, т. е. когда в цикле семь или более членов. Специально синтезирован ряд *транс*-координирующихся лигандов, например 2,11-бис-(дифенилфосфинометил)бензофенантрен:



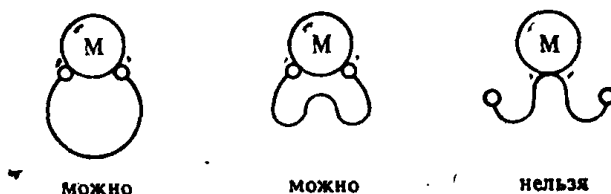
Правило о *цис*-координации, согласно Гринбергу, можно исполь-

зовать для определения геометрической конфигурации комплексов, генетически связанных с хелатом. Например, динитритный комплекс, образующийся по реакции



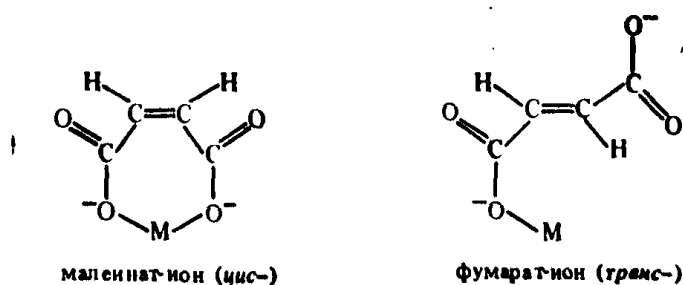
вероятно, имеет *цис*-строение. Метод генетического доказательства строения ограничен. Так как интермедиат в ходе большинства реакций замещения имеет измененное по сравнению с исходным комплексом КЧ, создаются условия для того, чтобы процесс замещения сопровождался *цис-транс*-изомеризацией.

Основными структурными элементами строения полидентатных лигандов являются донорные атомы и их попарные связи — «клешни». Чтобы два соседних донорных атома образовали клешню, координирующуюся в *цис*-положения, хорда, которая их соединяет, должна не пересекать никаких химических связей и иметь длину не более 0,4 нм. Другими словами, сфера, изображающая катион, должна иметь возможность касаться обоих донорных атомов:

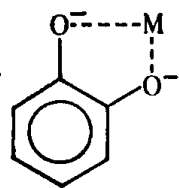


Клешня может иметь жесткую конфигурацию. Тогда она существует уже в свободном лиганде и сохраняется, несколько деформируясь, при переходе к комплексу. Если же клешня гибкая, то в свободном лиганде функциональные группы могут вращаться вокруг соединяющих их ординарных связей. Тогда лишь небольшая часть их взаимных ориентаций благоприятна для комплексообразования. Гибкость лиганда в целом связана как с гибкостью каждой отдельной клешни, так и со способом их сочленения.

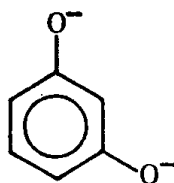
Типичными лигандами с жесткой клешней являются *цис*-замещенные этилена. Так, малеинат-ион бидентатен в отличие от фумарата:



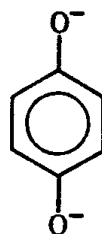
Если лиганд циклический, а катион металла располагается сбоку от цикла, клешня образуется 1,2-, т. е. орто-заместителями. Так, анион пирокатехина бидентатен в отличие от анионов резорцина и гидрохинона:



пирокатехин



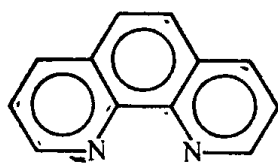
резорцин



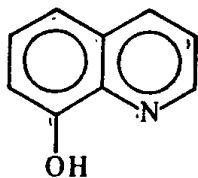
гидрохинон

Легко указать и приводящие к появлению клешней положения заместителей в би- и полициклических лигандах:

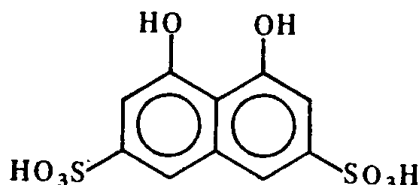
Бидентатные



1,10-фенантролин

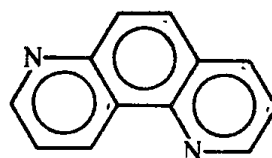


8-оксихинолин

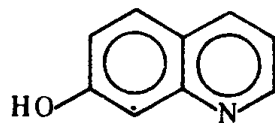


хромотроповая кислота

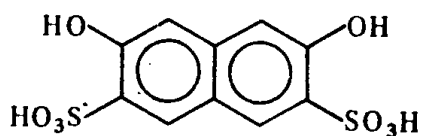
Моно- или экзобидентатные



1,7-фенантролин

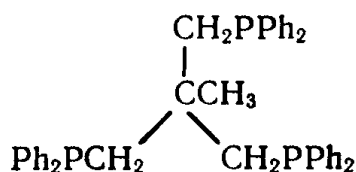


7-оксихинолин



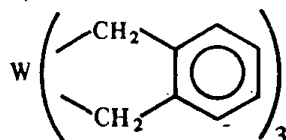
2,7-диокси-3,6-нафталиндисульфокислота

Когда донорные атомы входят в состав цикла, катион металла может расположиться над плоскостью цикла. Например, в соединении $[Ag(S_8)_2]AsF_6$, которое образуется при взаимодействии $Ag[AsF_6]$ с серой в жидком SO_2 , атом Ag координирует циклы S_8 через атомы в положениях 1 и 3. В катионе комплекса $[LNi(\mu^3-P_3)CoL](BF_4)_2$ как мостиковый цикл P_3 , так и два лиганда

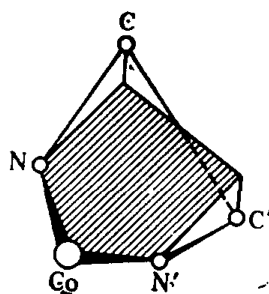


условно обозначенные L, координируются через три атома фосфора и расположены перпендикулярно оси Ni—Co, образуя трехпалубный сэндвичеобразный комплекс. Хелатный сэндвич, образуемый ионом Cu^{2+} при координации дикетопиперазина, описан в § 3.3.

При анализе способности лиганда координироваться не следует упускать из виду возможности диссоциации протонов, связанных с атомами углерода (т. е. явления С-кислотности). Как бидентатный лиганд ведет себя, например, анион орто-ксилола в соединении



Чтобы представить себе геометрию хелатного цикла, рассмотрим результаты расчета конфигурации комплекса Co^{3+} с этилендиамином $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{NH}_2$ (En) упрощенным методом молекулярного силового поля (см. § 2.6):



Если задать все длины связей и четыре валентных угла, то пятый угол определится из требования замкнутости цикла. Если он близок к нормальному, то цикл не напряжен. Пусть валентные углы при атомах С и N равны $109,5^\circ$ (КЧ 4 при тетраэдрическом окружении) и длины связей составляют 0,154 нм (С—С), 0,147 нм (С—N), 0,200 нм (Co—N). Расчет приводит к следующим координатам атомов (нм):

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Co	-0,146	0	0
N	0	0,137	0
N'	0	-0,137	0
C	0,128	0,074	0,030
C'	0,128	-0,074	-0,030

причем угол NCoN' равен $86,2^\circ$. Нормальный валентный угол при атоме Co с октаэдрической конфигурацией комплексного соединения равен 90° . Таким образом, искажение угла равно $3,8^\circ$, к тому же оно может быть распределено между всеми углами, поэтому цикл почти ненапряженный. При этом он неплоский: атом С рас-

положен выше плоскости CoNN' , а атом C' — ниже. Результаты расчетов удовлетворительно совпадают с экспериментом: рентгенографическое определение структуры $[\text{Co}(\text{En}_3)]^{3+}$ показало, что при тех же длинах связи угол CoNC равен $109,5^\circ$, угол NCC' — $109,6^\circ$ и угол NCoN' — $87,4^\circ$.

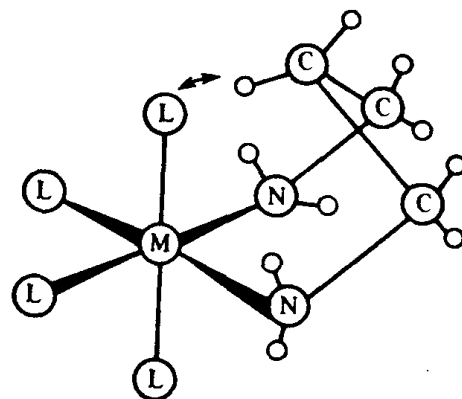
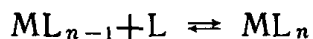


Рис. 3.9. Возникновение напряжения в комплексах с триметилендиамином в конформации «ванна»

Пятичленные циклы не напряжены и являются неплоскими в большинстве комплексных соединений. Шестичленные циклы при отсутствии сопряжения также неплоски и не напряжены. Как и циклогексан, они могут существовать в конформациях твист-, ванна и кресло. При этом конформация ванны менее выгодна энергетически из-за взаимного отталкивания группировки, занимающей n -положение по отношению к металлу в хелатном цикле, и аксиального лиганда (рис. 3.9). С другой стороны, если возможно образование водородной связи между ними, это стабилизирует конформацию ванны. Как правило, шестичленные металл-содержащие циклы гораздо сильнее изогнуты, чем циклогексан, и менее устойчивы по сравнению со своими пятичленными аналогами. Это можно показать, сравнив константы κ_n для реакций образования комплексов Cu^{2+} и Ni^{2+} с этилендиамином (En) и триметилендиамином (Trim) по уравнению



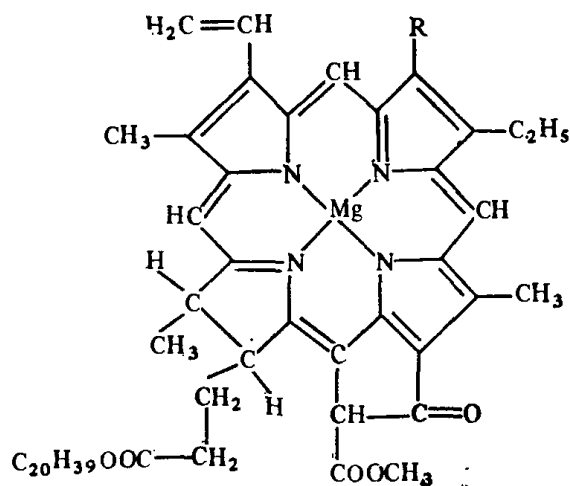
Из табл. 3.4 видно, что En во всех случаях образует более устойчивые комплексы, чем имеющий дополнительную метиленовую группу Trim, и этот эффект тем отчетливее, чем больше n , т. е. чем больше циклов в комплексной частице.

Стереохимические свойства иона металла играют менее важную роль в циклообразовании, чем стереохимические свойства лиганда. Очень часто наблюдаются нетипичные для данного катиона конфигурации внутренней координационной сферы, а значит, и способы гибридизации его акцепторных орбиталей, если при этом возрастает устойчивость комплекса, например за счет увеличения числа связей между металлом и лигандом. Возникающие при этом конфигурации комплексов называют вынужденными. Например, в комплексе Pt^{2+} с β, β', β'' -триаминотриэтиламино $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$ четыре донорных атома азота занимают вершины тетраэдра, а не квадрата, являющегося обычной координационной фигурой для Pt^{2+} . В хлорофилле — зеленом пигменте растений — комплекс Mg^{2+} имеет необычную для этого катиона плос-

Таблица 3.4. Константы образования комплексных соединений Cu^{2+} и Ni^{2+} с En и Trim при 0°C и $I=0,15$

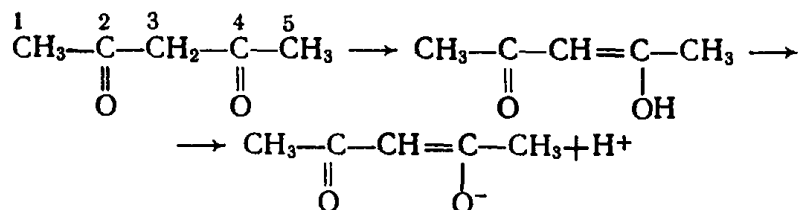
Система	$\lg \kappa_1$	$\lg \kappa_2$	$\lg \kappa_3$
$\text{Cu}^{2+} - \text{En}$	11,45	9,83	—
$\text{Cu}^{2+} - \text{Trim}$	10,52	7,94	—
	$\Delta \lg \kappa_1 = 0,93$	$\Delta \lg \kappa_2 = 1,89$	
$\text{Ni}^{2+} - \text{En}$	7,88	6,70	4,78
$\text{Ni}^{2+} - \text{Trim}$	6,98	4,93	1,90
	$\Delta \lg \kappa_1 = 0,90$	$\Delta \lg \kappa_2 = 1,77$	$\Delta \lg \kappa_3 = 2,88$

кую квадратную конфигурацию, обусловленную планарным строением порфиринового кольца:

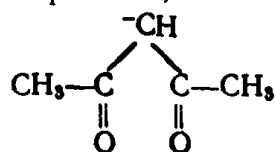


(здесь $R = \text{CH}_3$ у хлорофилла *a*, $R = \text{CHO}$ у хлорофилла *b*; $\text{C}_{20}\text{H}_{39}$ — остаток спирта фитола).

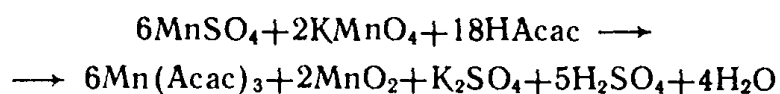
Плоские шестичленные циклы содержатся практически во всех ацетилацетонатах металлов. Ацетилацетон (HAcac), как правило, реагирует с ионами металлов в енольной форме через атомы кислорода:



хотя известны случаи координации его через атом углерода C_3 после потери этим атомом протона, т. е. в форме

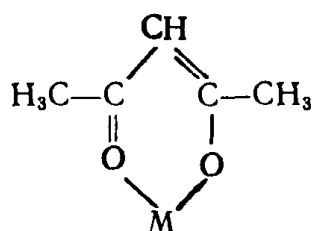


Для синтеза ацетилацетонатов используют либо реакции HAcac с оксидами и гидроксидами (или солями металлов в присутствии аммиака или щелочей), либо реакции NaAcac или NH_4Acac с солями металлов. Комплекс Mn^{3+} получают, окисляя перманганатом раствор MnSO_4 , содержащий HAcac :

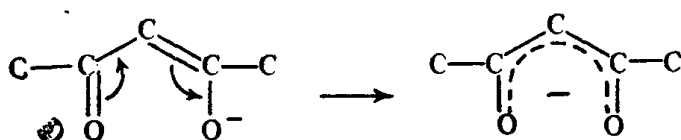


Ацетилацетонаты устойчивы; многие из них перегоняются без разложения. Термическое разложение паров этих или родственных им комплексов на горячих подложках служит средством покрытия этих подложек оксидными пленками.

Рентгенографические исследования показывают, что цикл



построен симметрично и является плоским. При этом связи $\text{C}-\text{CH}_3$ соответствуют по длине ординарным, а связи $\text{C}-\text{O}$ и $\text{C}-\text{C}$ имеют кратность $1 < n < 2$. Это значит, что в результате сопряжения двойных связей лиганд становится полностью симметричным:

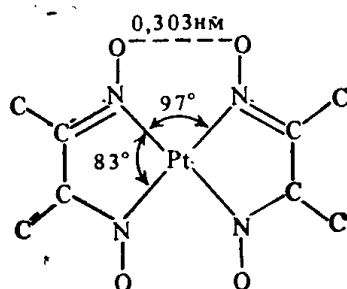


Сопряжение иона металла с лигандом отсутствует: связи $\text{M}-\text{O}$ имеют длину, соответствующую ординарным. Таким образом, цикл в целом не сопряжен. Тем не менее под воздействием ряда агентов он ведет себя как ароматический: при атоме углерода C^3 проходят реакции галогенирования, нитрования, ацилирования и т. п.

Плоские пятичленные циклы с двумя сопряженными двойными связями образует с ионами переходных металлов диметилглиоксим в *анти*-форме

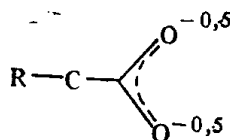


Валентный угол при атоме металла в диметилглиоксиматах меньше 90° и составляет 78° при Co^{3+} , 80° при Ni^{2+} , $79,5^\circ$ при Cu^{2+} , 83° при Pt^{2+} :

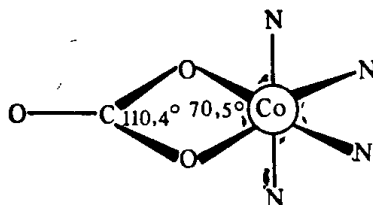


Во всех этих случаях нет заметного уменьшения длины связи металл — азот, т. е. металл не вовлекается в сопряжение.

Четырехчленные циклы с точки зрения концепции Байера напряжены чрезвычайно. К лигандам, которые в принципе способны координироваться с замыканием таких циклов, принадлежат треугольные и тетраэдрические оксо-анионы (NO_3^- , IO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} и т. д.) и разнообразные карбоксилат-ионы RCOO^- . Как правило, связи N—O , I—O , S—O , C—O в таких ионах выравнены до полного равенства длин связей и кратности:

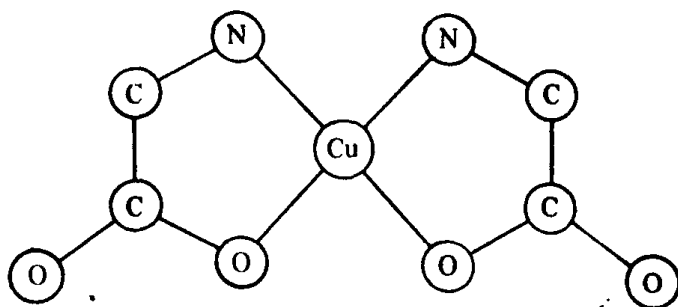


а нормальный валентный угол составляет 120° у треугольных и $109,5^\circ$ у тетраэдрических ионов. Бидентатная координация треугольных ионов обычна в газовой фазе и часто наблюдается в кристаллах, например в комплексе $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]^+$:



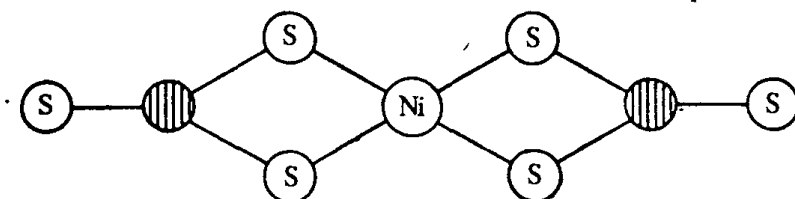
Очень часто бидентатно координируемый оксо-анион занимает позицию в узле координационного полиэдра, характерного для низкого КЧ. Например, нитрат-ионы в анионе соединения $(\text{NO})_2[\text{Y}(\text{NO}_3)_5]$ расположены в вершинах тригональной бипирамиды. Это приводит к появлению специфических (далеких от идеализированных) конфигураций для «истинного» удвоенного КЧ. Такое поведение особенно характерно для комплексов крупных высокочарядных катионов (тория, циркония, лантана и др.).

Подавляющее большинство комплексов содержит группу COO^- , координированную асимметрично — через один из атомов кислорода. Использованию второго атома кислорода препятствует наличие в молекуле лиганда другого, более благоприятно расположенного донорного атома, как в комплексе меди с анионом глицина:

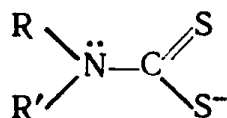


В растворах второй атом O может не выдержать конкуренции с молекулой растворителя.

В отличие от группы COO^- дитиокарбоксовая группа CSS^- координируется ионами переходных металлов, как правило, через два атома серы с образованием четырехчленного цикла:



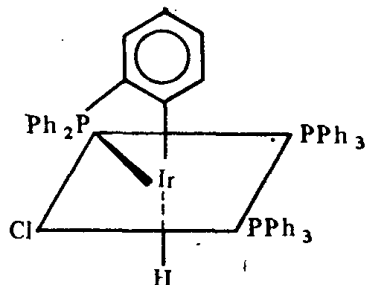
Это свидетельствует о чрезвычайной энергетической выгоде связи этих катионов с донорным атомом серы. Лиганды, содержащие дитиокарбоксовую группу, особенно сопряженную с двухвалентной серой как в анионе CS_3^{2-} или с трехвалентным азотом как в дитиокарбамат-ионах



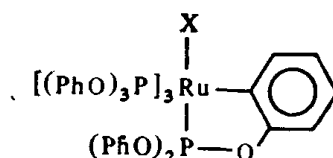
участвуют в образовании π -связей с катионом металла. Поскольку π -электронная плотность на лиганде довольно высока, они во многих случаях играют по отношению к металлу роль не акцептора, а донора π -электронов. От π -акцепторных серосодержащих лигандов их поведение отличается следующим. Во-первых, они менее способствуют низкоспиновому состоянию катиона. Так, хотя бис(циклогексил)дитиокарбамат Fe(III) низкоспиновый ($\mu = 1,8 \mu_B$), аналогичное биспирролидиновое соединение является высокоспиновым ($\mu = 5,9 \mu_B$), а многие другие (бисметильное, бисфенильное и т. д.) при низкой температуре ($\sim 90 \text{ K}$) низкоспиновые, а при комнатной температуре переходят (как иногда говорят, претерпевают «кроссовер») в высокоспиновые.

Во-вторых, эти лиганды склонны к стабилизации не низких, а высоких степеней окисления: за счет передачи катиону как σ -, так и π -донорных электронов лиганда эффективный заряд на формально высокочarged катионе резко уменьшается. В качестве примера можно привести окисление диэтилдитиокарбаматов FeL_3 (воздухом в присутствии газообразного BF_3) и CuL_2 (йодом), которое приводит к производным Fe(IV) и Cu(III) : $[\text{FeL}_3]^+[\text{BF}_4]^-$ и $[\text{CuL}_2]^+\text{I}_3^-$.

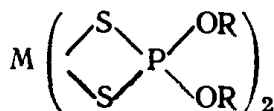
Четырехчленные циклы неожиданно образуют такой, казалось бы, монодентатный лиганд, как трифенилфосфин: атом водорода бензольного кольца в *o*-положении в ряде случаев отщепляется и образуются комплексы типа



с циклом Ir—C—C—P. Образование этого комплекса — пример новой в химии ароматических соединений реакции *орто*-металлирования. Конечно, эта реакция не обязательно приводит к образованию четырехчленных циклов. Так, при *орто*-металлировании трифенилфосфита замыкается пятичленный цикл:



Особенностью практически всех четырехчленных циклов является сильное *транс*-аннулярное взаимодействие, т. е. взаимодействие катиона с *транс*-расположенным атомом не через систему σ - и π -связей, а непосредственно «через пространство». Так, квантово-химические расчеты дитиофосфатных комплексов меди, никеля и др.

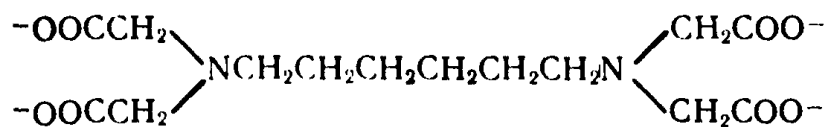


показали, что взаимодействие металл — фосфор дает вклад в суммарную энергию связи всего лишь в три раза меньший, чем взаимодействие металл — сера. Это означает, что внутри цикла довольно велика электронная плотность связывающих МО, имеющих многоцентровый характер.

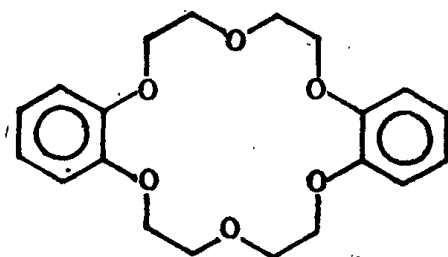
Еще резче многоцентровый характер связей проявляется в трехчленных циклах, которые образуют многочисленные координированные «бокком» лиганды (см. § 3.3). В этих случаях обычно вообще лучше не говорить об образовании двуцентровых связей атома металла с ближайшими к нему атомами лиганда (а следовательно, и трехчленного цикла, звеньями которого они являются), а рассматривать многоцентровые взаимодействия.

Образование цикла гибким полидентатным лигандом затрудняется, если число атомов в цикле больше 6—7. При дальнейшем

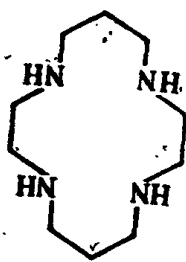
увеличении числа звеньев, разделяющих функциональные группировки, начинает сказываться стремление к полимеризации. Высокой способностью к образованию двудерных комплексов за счет присоединения двух разных катионов к иминодиуксусным группировкам обладает, например, гексаметилендиаминтетраацетат



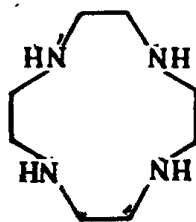
Важной группой полиидентатных лигандов являются макроциклические соединения. К ним относятся, во-первых, циклические полиэфиры (краун-, т. е. короноподобные эфиры) типа



(опущены обозначения групп CH_2 и CH в узлах структуры). Для них утвердились сокращенные наименования типа дибензо-18-корона-6, указывающие число бензольных колец, размер цикла (18) и число атомов кислорода (6). Во-вторых, синтезированы многочисленные плоские и неплоские лиганды, содержащие обычно 4 донорных атома азота или серы, например,



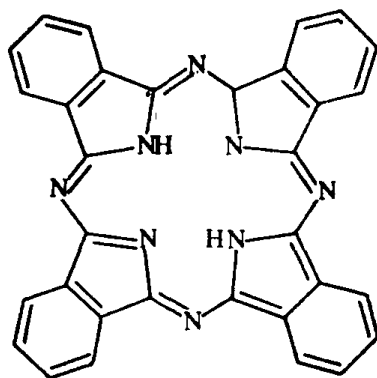
циклам



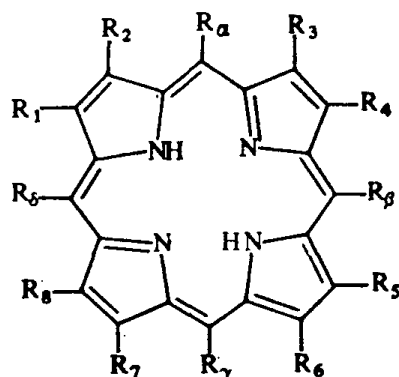
циклен

Один из встречающихся в природе комплексов таких соединений — порфириновый комплекс Mg^{2+} — описан несколько ранее.

Производные порфиринов и фталоцианина занимают особое место среди макроциклических лигандов. Будучи донорами четырех атомов азота, т. е. являясь с этой точки зрения аналогами циклена или циклама, анионы этих соединений имеют важную особенность — систему сопряженных двойных связей с 30-ю π - и n -электронами на ней, что удовлетворяет критерию ароматичности ($n_e = 4n + 2$), предложенному Хюккелем (действительно, $30 = 4 \cdot 7 + 2$):



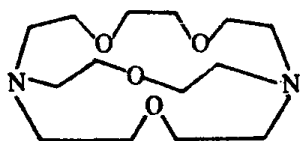
фталоцианин



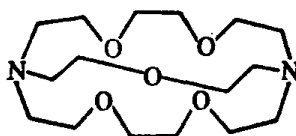
обобщенная формула порфирина

Из-за этого они имеют близкую к планарной конфигурацию и фиксированную симметричную внутреннюю полость (радиус ее у фталоцианина равен 0,135 нм). Дативное взаимодействие d -катионов с π^* -разрыхляющими орбиталями лиганда создает условия для высокой кинетической и термодинамической устойчивости комплексов этих лигандов.

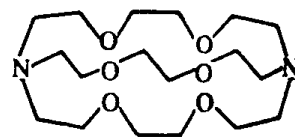
В-третьих, к макроциклическим относят и *криптан*ды (от греч. *kryptos* — тайный, скрытый) — лиганды типа



[2.1.1]



[2.2.1]

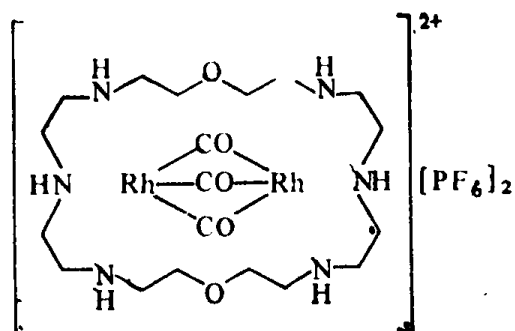


[2.2.2]

которые при координации образуют *криптан*: охватывают катион металла со всех сторон, заключая его в своеобразную клетку. Комплексы такого рода близки по строению к соединениям включения — клатратам.

Интерес к комплексам макроциклов вызван несколькими причинами. Наличие в лигандах полостей почти фиксированного размера приводит к тому, что слишком малые катионы либо «скатываются» в один из углов полости и координируют лишь часть донорных атомов, либо координируют все атомы, но длины связей при этом аномально велики. Слишком большие катионы не могут войти в полость; комплекс, если он образуется, имеет пирамидальную «полусэндвичевую» конфигурацию. В обоих случаях устойчивость комплекса оказывается уменьшенной по сравнению с комплексом катиона, точно соответствующего геометрическим размерам полости. Таким образом, создается возможность резкого усиления избирательности комплексообразования. Лиганды [2.1.1], [2.2.1], [2.2.2], имеющие полости радиусом 0,08, 0,11 и 0,14 нм, избирательны по отношению к ионам Li^+ (0,078 нм), Na^+ (0,098 нм) и K^+ (0,133 нм) соответственно.

При достаточно большом размере полости криптанда в нее могут быть включены несколько катионов вместе с мостиковыми атомами:

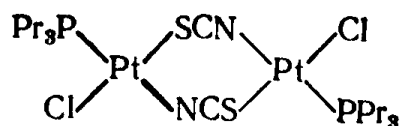


Высокая устойчивость криптатов щелочных катионов позволяет синтезировать путем диспропорционирования нейтральных соединений необычные и очень сильные восстановители, которые в отсутствие криптантов должны были бы восстановить эти катионы. В частности, щелочные металлы взаимодействуют с криптандами в органических растворителях. Получающийся раствор при избытке свободного лиганда содержит комплекс катиона M^+ , а также сольватированный электрон. При дальнейшем растворении металла в растворе вместо электронов появляются анионы M^- : K^- , Na^- и т. д. Из таких растворов были выделены золотистые кристаллы $[Na^+ \subset 2.2.2]Na^-$ (символ \subset означает включение) и синее парамагнитное вещество $[Na^+ \subset 2.2.2]e^-$ — «электрид» криптата натрия. Растворением сплавов Na_3Sb_7 , Na_2Pb_5 , Na_4Sn_9 впервые синтезированы соединения, содержащие анионы Sb_7^{3-} , Pb_5^{2-} , Sn_9^{4-} .

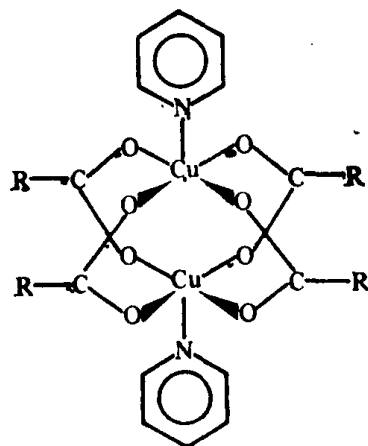
§ 3.5. Многоядерные комплексные соединения

Основными группами многоядерных комплексов являются комплексы с лигандами в качестве мостика, комплексы, в которых роль каркаса частицы играет полимерный лиганд, присоединяющий большое число ионов металла, комплексы с непосредственной связью металл — металл (в том числе кластеры).

Комплексы с мостиковыми лигандами. Во-первых, роль мостиков играют лиганды, имеющие две функциональные группы (или два их набора), которые выступают в качестве донорных по отношению к двум различным ионам металлов. Если эти группы не способны по геометрическим соображениям замыкать цикл на одном и том же ионе металла, т. е. образовывать хелаты, лиганд называют экзобидентатным. Примерами являются роданид-ион в комплексе



n-дизамещенные бензола и т. д. Хелатообразующие лиганды также могут выступить в роли мостиковых. Известны, например, димерные комплексы Cu^{2+} с анионами карбоновых кислот, имеющие структуру «фонарика»:



Во-вторых, мостиком может быть один донорный атом, координируемый одновременно двумя соседними ядрами. Получающиеся при этом структуры представляют как результат срастания координационных сфер вершинами, ребрами или гранями:

	Срастание вершинами	Срастание ребрами	Срастание гранями
Гетраэдры	 $\text{Ga}_2\text{O}_7^{2-}$ в $\text{Na}_3\text{Ga}_2\text{O}_7$	 Al_2Cl_6	 $[\text{Cu}_2\text{I}_3]^{2-}$ в $[\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{S}]^+ [\text{Cu}_2\text{I}_3]^-$
Квадраты	 $[\text{Re}_2\text{OCl}_{10}]^{4-}$ в $\text{K}_4[\text{ReOCl}_{10}]$	 $\text{Pt}_2\text{Cl}_6^{2-}$ в $[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{C}_3]^+ [\text{Pt}_2\text{Cl}_6]^{2-}$	
Октаэдры	 $[\text{Re}_2\text{OCl}_{10}]^{4-}$ в $\text{K}_4[\text{ReOCl}_{10}]$	 $[\text{Bi}_2\text{Br}_{10}]^{4-}$ в $\text{K}_4[\text{Bi}_2\text{Br}_{10}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	 $[\text{Sb}_2\text{I}_9]^{3-}$ в $\text{C}_{23}[\text{Sb}_2\text{I}_9]$

Сросшиеся координационные сферы, как правило, искажены за счет того, что мостиковые атомы более удалены от центрального иона, чем терминальные. Так, в $[\text{Bi}_2\text{Br}_{10}]^{4-}$ расстояния Bi—Br равны 0,275—0,288 нм для терминальных и 0,298—0,301 нм для мостиковых атомов Br. Исключения из этой закономерности наиболее часты у комплексов Cu^{2+} . При срастании характерных для этого катиона удлинненно-октаэдрических комплексов аксиальные атомы могут оказаться более удаленными, чем мостиковые.

В качестве примеров рассмотрим три характерные группы комплексов. Одна из них — это димерные галогениды трехзарядных катионов (алюминия, галлия, индия, железа, золота) и их аналоги, например $(\text{AlCl}_2\text{CH}_3)_2$, $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$ и т. д. Они имеют структуру сросшихся ребром тетраэдров, легко летучи, гидролизуются в воде и во влажном воздухе, при растворении в неполярных растворителях переходят в раствор в виде димеров. В органическом синтезе широко употребляются в качестве катализаторов.

Вторая группа — это «бесконечные» цепочечные комплексные ионы типа $[\text{AlF}_5^{2-}]_n$ в Tl_2AlF_5 , $[\text{AsS}_2^-]_n$ в TlAsS_2 , $[\text{ZrF}_6^{2-}]_n$ в K_2ZrF_6 , $(\text{AuI})_n$ в AuI и т. д. (рис. 3.10).

Третья группа — это продукты гидролиза или сольволиза одноядерных ионов, в том числе димерные оксо-анионы (пиросульфат, пирофосфат, дихромат). Для них характерны мостиковые группы OH^- , O^{2-} , NH_2^- :

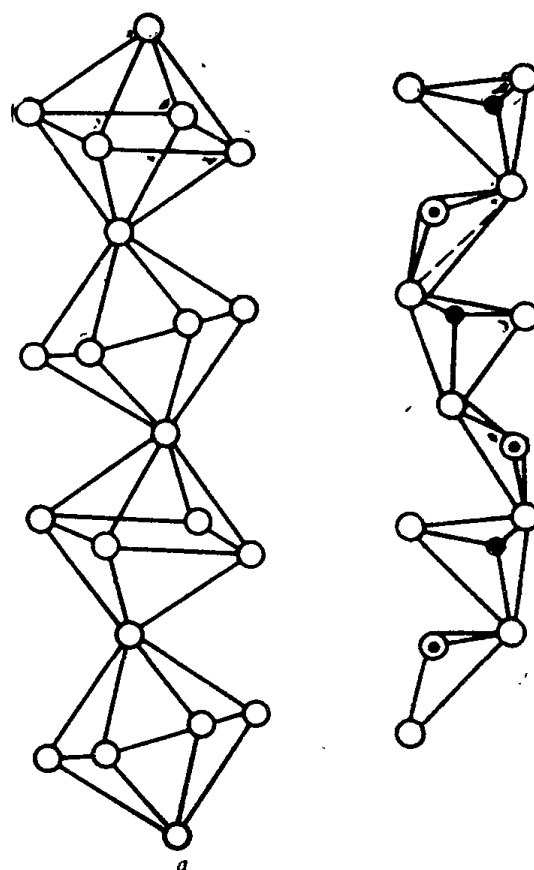
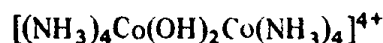
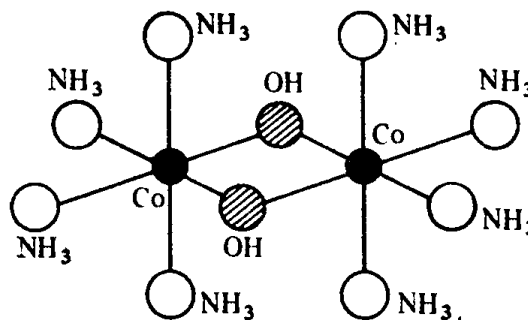
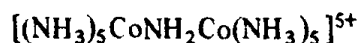
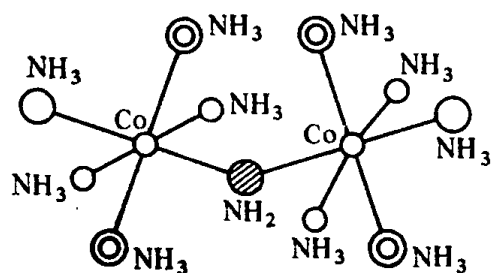


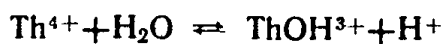
Рис. 3.10. Структура полимерных анионов:

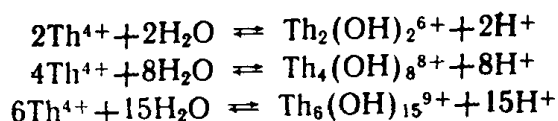
$a - [\text{AlF}_5]_n^{2-}$; $b - [\text{AsS}_2]_n^-$

характерны мостиковые

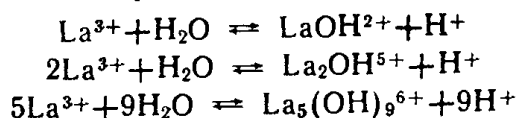


Гидролиз большинства катионов в водных растворах ведет к образованию многоядерных продуктов. В частности, для тория описана следующая схема гидролитических равновесий:

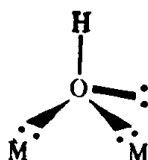




Описан многоядерный гидролиз и для лантана:

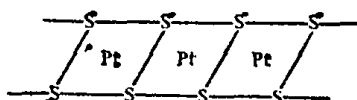


Мостиковая роль донорного атома в рамках упрощенных моделей химической связи, например концепции Льюиса, хорошо интерпретируется только в том случае, если этот атом имеет несколько донорных электронных пар, каждая из которых используется на образовании двуцентровой донорно-акцепторной σ -связи

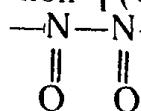


Это объяснение в принципе непригодно для гидридных мостиков. Диборан B_2H_6 , структура которого вполне аналогична структуре Al_2Cl_6 , был одним из первых примеров образования трехцентровой связи. Понятие многоцентровой связи обязательно используется теперь для качественного описания мостиковой роли донорного атома, независимо от того, имеет ли он несколько донорных электронных пар, как $\text{:}\ddot{\text{Cl}}\text{:}^-$, или одну, как :H^- .

Цепочечные ионы типа $[\text{AsS}_2^-]_n$ (рис. 3.10, б) образуются при кристаллизации соли, если при этом достигается наибольшая энергетическая выгодность кристаллической решетки как целого. Так, взаимодействием K_2S_2 с платиной и серой при 950°C в токе сухого азота получается соединение K_2PtS_2 , содержащее цепочечный ион



При растворении соли цепочечные ионы разрушаются до мономеров. Существование же димерных конфигураций обычно связано с их собственной энергетической или кинетической стабильностью, а роль «общерешеточных» факторов мала. Поэтому такие конфигурации склонны сохраняться в растворах, а иногда даже в парах вещества. Однако бывают исключения. Например, в водных растворах ион $[(\text{CN})_5\text{Co}(\text{N}_2\text{O}_2)\text{Co}(\text{CN})_5]^{6-}$ с гипонитритным мостиком



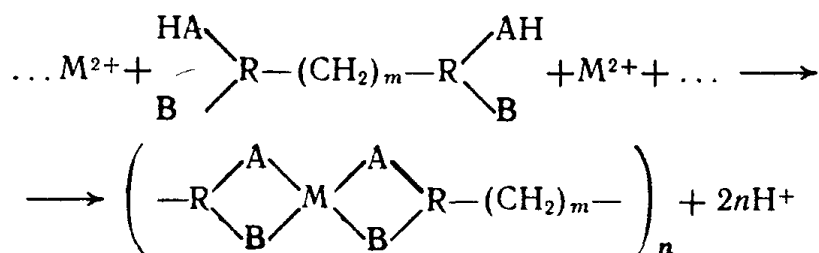
$[\text{Co}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$.

У «бесконечных» ионов типа цепей или сеток при сращивании координационных полиэдров отношение металл:лиганд в эмпирической формуле соединения обусловлено стехиометрией общего члена цепи (рис. 3.11). Оно меньше КЧ: так, многоядерный ион $[\text{AlF}_5^{2-}]_n$ (см. рис. 3.10, а) построен из октаэдров $[\text{AlF}_6]$, сросшихся вершинами, т. е. Al имеет КЧ 6, а не 5.

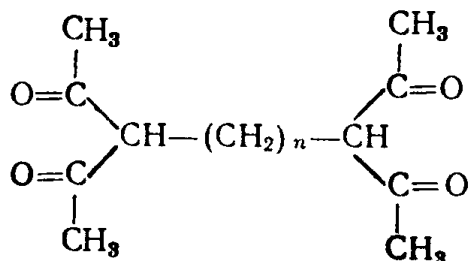
Припишем каждому i -му лиганду ($i=1, \dots, N$) в полиэдре степень связанности q_i , которая обратна числу центральных ионов, с которыми связан данный лиганд. Если формула комплекса $(\text{ML}_x)_n$, то $x = \sum_{i=1}^N q_i$. Действительно, в структуре NaCl ($x=1$) ион Na^+ окружен шестью хлорид-ионами, каждый из которых, в свою очередь, связан с шестью окружающими его ионами Na^+ , т. е. все $q_i = 1/6$, и формула также приводит к $x = 6 \cdot \frac{1}{6} = 1$.

В структуре $[\text{AlF}_5^{2-}]_n$ для четырех терминальных атомов F $q_i = 1$, для двух мостиковых — по $1/2$, т. е. $x = 5$ в соответствии с действительным составом соединения.

При достаточной удаленности функциональных группировок друг от друга мономерный лиганд может служить мостиком не только в димере, но и в полимере. По аналогии с полимеризацией и поликонденсацией реакции типа



называются *реакциями поликоординации*. Их продукты могут получаться как в специальных условиях, так и при непосредственном взаимодействии реактивов. Например, при кипячении тетракетона



с ацетилацетонатом бериллия при 200°C образуется полимерный комплекс, а выделяющийся ацетилацетон отгоняется. При смешении раствора бис- α -тиопиколиламида в ДМФ с метанольным

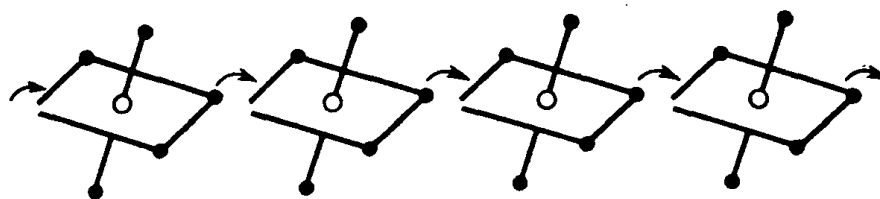
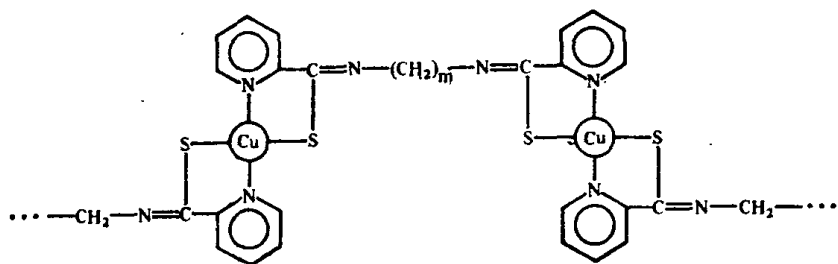


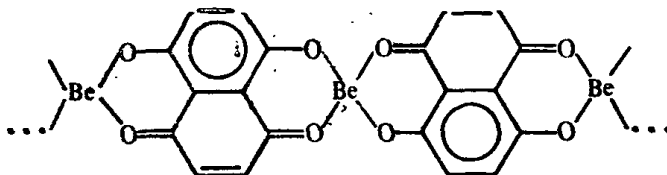
Рис. 3.11. Образование иона $[ML_5]_n$ при срастании октаэдров вершинами

раствором ацетата меди выпадает полимер с молекулярной массой около 15 000:

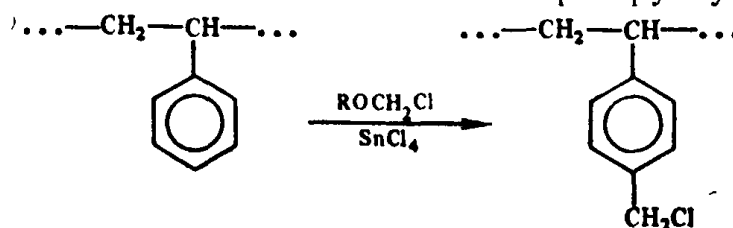


Аналогичное соединение цинка, содержащее $(C_6H_4)_2$ вместо $(CH_2)_m$, устойчиво в отсутствие воздуха до $400^\circ C$.

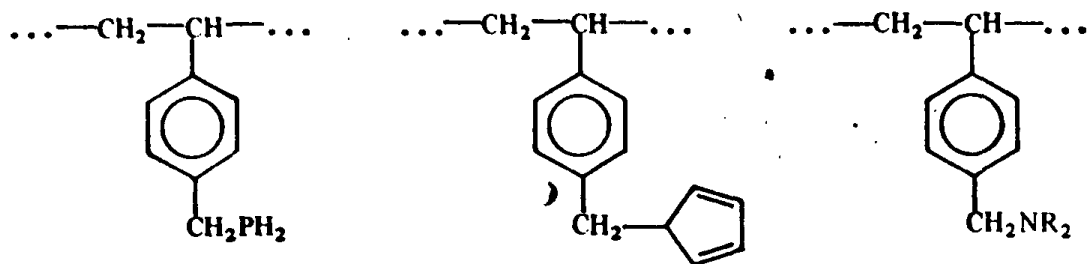
Малоизученные нерастворимые и окрашенные комплексы металлов с полиоксисоединениями (лаки), по-видимому, являются полимерами, содержащими ион металла в основной цепи. В качестве примера приведем предполагаемую формулу лака Be^{2+} с оксинафтахином:



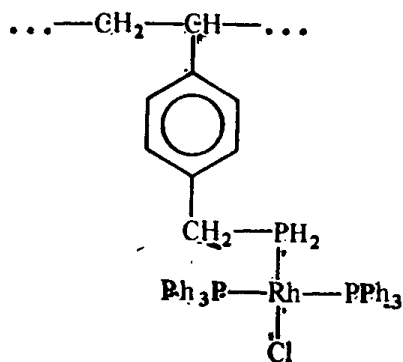
Комплексы полимерных лигандов. Особую группу многоядерных комплексов представляют комплексы полимерных лигандов. Они могут быть получены как непосредственным присоединением ионов металлов к растворимым полимерам, так и полимеризацией комплексов. Известны полимерные водорастворимые лиганды, имеющие функциональные группы, которые способны к координации: поливиниловый спирт, поливинилпиридин, полиакриловая кислота. Разработано множество методов так называемой прививки — введения групп, способных к координации, — в структуру уже готовых полимеров, например полистирола. Так, прививают к бензольным кольцам этого полимера группу CH_2Cl :



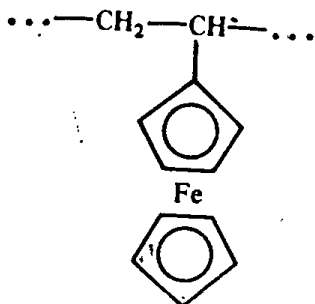
Действуя на продукт Rh_2PLi , циклопентадиенидом натрия или вторичными аминами, получают полимерные лиганды типа



Такие лиганды применяют, в частности, для получения родиевых катализаторов на полимерной подложке:



Наиболее известным примером полимеризации комплексов является синтез поливинилферроцена



Две группы полимерных лигандов заслуживают особого упоминания. Во-первых, это полипептидные цепи



полисахариды и молекулы дезоксирибонуклеиновых кислот (ДНК), являющиеся важнейшими участниками жизненных процессов. Во-вторых, это многочисленные естественные и синтетические иониты, начиная с сульфогрупп. Эти вещества используют для хроматографического разделения металлов и отдельных форм их существования в растворах, а также в аналитической химии и химической технологии.

Комплексы со связями металл — металл. Большей частью они образуются переходными и постпереходными катионами. Во многих соединениях центральные катионы соединены только связью

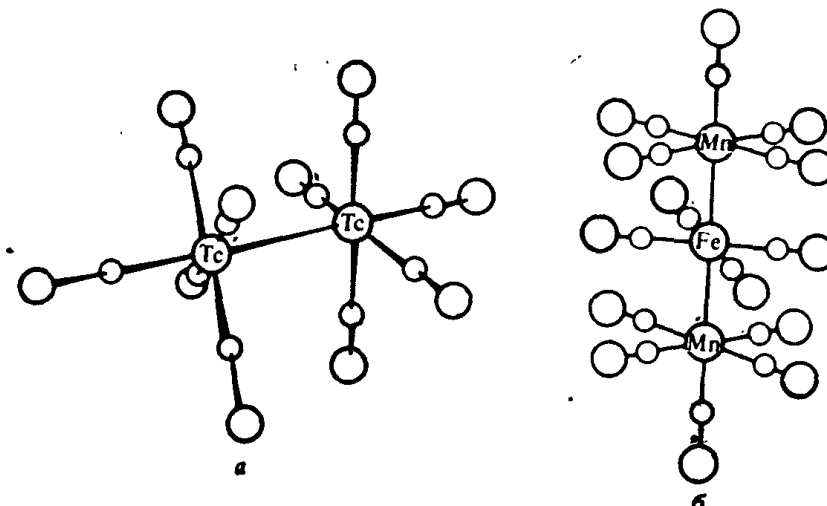
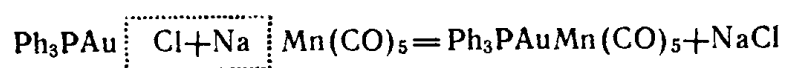


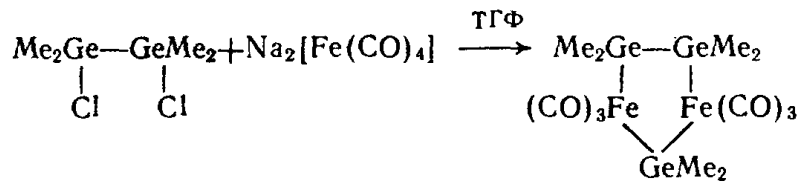
Рис. 3.12. Строение многоядерных карбонилы:
 а — декакарбонил дитехничия $Tc_2(CO)_{10}$; б — смешанный карбонил $Mn_2Fe(CO)_{14}$

M—M (рис. 3.12). Разработаны общие методы синтеза соединений с такой связью:

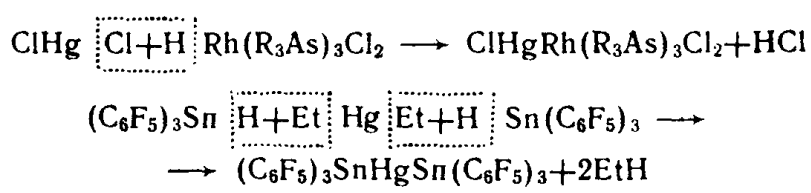
а) вытеснение карбонильным анионом σ -связанных лигандов:



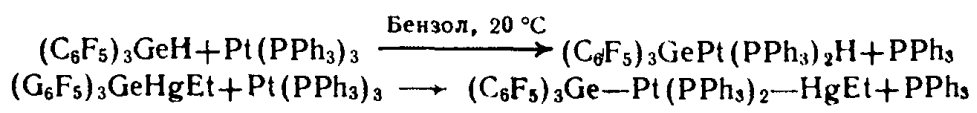
Некоторые из этих реакций приводят к неожиданным продуктам:



б) реакции гидридных комплексов с галогенидами, алкил-, амино- и алкокси-производными и т. д.:

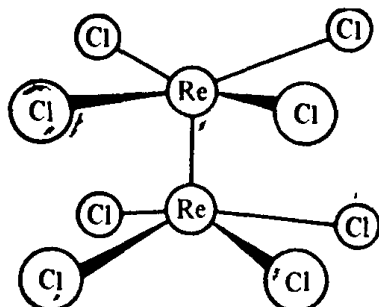


в) внедрение металла или его низковалентного комплекса в связи металл — водород или металл — металл:



г) замещение одного металла другим (трансметаллирование), например многие металлы вытесняют ртуть из соединений типа $[(C_6F_5)_3Ge]_2Hg$, становясь на ее место.

Связи металл — металл сильно изменяют свою длину и кратность при переходе от соединения к соединению. Характерны примеры из химии Mo и Re. При 90°C восстановлением ReO_4^- в солянокислом растворе при помощи H_3PO_2 получают соли иона $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$. Для этого иона установлено строение



с заслоненным расположением хлоридов и расстоянием Re—Re 0,224 нм, тогда как в металлическом Re эти расстояния составляют 0,274—0,276 нм. Считают, что связь Re—Re в $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ четырехкратная, а именно: если ось z направлена вдоль линии Re—Re , а лиганды расположены в плоскостях xz и yz , то на связи с хлорид-ионами используются орбитали p_x , p_y , $d_{x^2-y^2}$ и гибридная орбиталь $d_{z^2}s$. Степень использования орбитали d_{z^2} в этой гибридизации мала: атомы Cl образуют вокруг атома Re почти плоские квадраты. Тогда перекрывание орбиталей p_z и d_{z^2} атомов Re дает две σ -МО, одна из которых практически не связывающая; за счет d_{xz} и d_{yz} образуются две π -связи, а за счет орбиталей d_{xy} образуется δ -связь. В карбониле $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ орбитали рения в большей мере используются на связи с лигандами, связь Re—Re близка к однократной, длина ее 0,302 нм.

Максимально возможная — шестикратная — связь предполагается в безлигандной частице Mo_2 , которую получают при импульсном газофазном фотолизе $\text{Mo}(\text{CO})_6$. Кроме четырех описанных выше связей образуются еще σ - и δ -связь за счет $5s$ - и $4d_{x^2-y^2}$ -орбиталей, которые освобождены от взаимодействия с лигандами. Расстояние Mo—Mo в этой частице 0,193 нм, что на 0,01 нм короче четверной связи.

Димеры $\text{Mo}_2(\text{OR})_6$ содержат трехкратную связь Mo—Mo , причем $d_{\text{Mo—Mo}} \approx 0,222$ нм. Они могут присоединить по два лиганда-донора, не изменяя порядка связи Mo—Mo : в $\text{Mo}_2(\text{OSiMe}_3)_6 \cdot (\text{HNMe}_2)_2$ $d_{\text{Mo—Mo}} = 0,224$ нм. Считают, что порядок связи в этом случае не меняется из-за того, что соединения $\text{Mo}_2(\text{OR})_6$ не насыщены с точки зрения правила ЭАН: вокруг каждого Mo скапливается всего 12 электронов (6 собственных, 3 — от одноэлектронных лигандов $\text{RO}\cdot$ и 3 от соседнего атома Mo). Когда к димерам $\text{Mo}_2(\text{OR})_6$ присоединяются (обычно в роли мостика) лиганды, обладающие σ -донорными и π -акцепторными свойствами: CO, изонитрилы и т. д., — кратность связи Mo—Mo уменьшается до

двух. Например, $\text{Mo}_2(\text{трет-ВuO})_6$, обратимо реагируя с CO в углеводородных растворителях при комнатной температуре и нормальном давлении, дает темно-пурпурные кристаллы $\text{Mo}_2(\text{трет-ВuO})_6\text{CO}$, в которых $d_{\text{Mo-Mo}} = 0,250$ нм.

Взаимодействие между ионами металлов может привести в принципе к возникновению только несвязывающих или разрыхляющих МО. При этом молекула сохраняет устойчивость за счет мостиковых лигандов, связывающих ионы металла. Такое «альтруистическое» взаимодействие M—M , которое может привести к спариванию спинов, но вносит отрицательный или близкий к нулевому вклад в энергию связи, трудно считать химической связью. Вообще при наличии мостиковых лигандов вопрос о наличии связи M—M становится довольно сложным. В частности, в структуре монопиридинкупроацетата (см. с. 132) атомы Cu удалены друг от друга на $0,263$ нм, что всего на $0,010$ нм больше, чем в металле. Имеется обменное взаимодействие между ионами Cu^{2+} , проявляющееся в магнитных свойствах соединения, однако расчет показывает, что оно осуществляется через цепочку Cu—O—C—O—Cu ; перекрывание d -орбиталей ионов Cu^{2+} несущественно, связь Cu—Cu отсутствует.

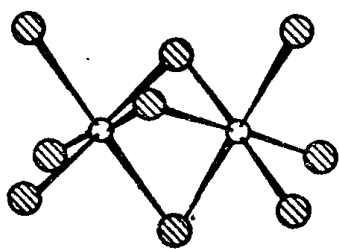


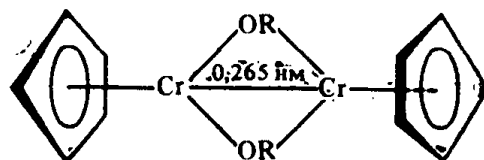
Рис. 3.13. Строение комплексных анионов $[\text{W}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ и $[\text{Cr}_2\text{Cl}_9]^{3-}$

В качестве критерия связи M—M при наличии мостиковых лигандов использовали уменьшение расстояний M—M до значений, меньших ковалентного диаметра металла, изменения в спектрах поглощения (т. е. появление нетипичных окрасок соединения) и спаривание спинов, приводящее к диамагнитности комплекса. Так, ионы $[\text{W}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ и $[\text{Cr}_2\text{Cl}_9]^{3-}$, имеющие структуру сросшихся гранью октаэдров (рис. 3.13), существенно отличаются друг от друга: анион $[\text{W}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ диамагнитен и $d_{\text{W-W}}$ в нем $0,241$ нм при ковалентном радиусе W $0,140$ нм, т. е. ожидается связь M—M . В $[\text{Cr}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ расстояние M—M равно $0,312$ нм, связь металл — металл отсутствует.

Прямым критерием наличия связи M—M является оценка электронной плотности в области между атомами металла, получаемая с помощью рентгеноструктурных исследований. Результаты такой оценки иногда противоречат косвенным критериям. Красный ацетат хрома(II) резко отличается по цвету от синих растворов Cr^{2+} , а расстояние Cr—Cr в нем составляет $0,2385$ нм при ковалентном диаметре Cr $0,25$ нм. Наличие связи Cr—Cr в этом соединении считалось несомненным, однако рентгеноструктурный анализ не обнаружил существенного перекрывания в области σ -связи Cr—Cr .

В некоторых комплексах со связью M—M основное диамагнитное (синглетное) состояние лишь незначительно более выгодно

энергетически, чем низколежащее возбужденное триплетное состояние. Это ведет к тому, что рост температуры вызывает существенное увеличение числа неспаренных электронов, а следовательно, и магнитной восприимчивости вещества. Такое поведение характерно для антиферромагнетиков. Примером является комплекс



полученный реакцией хромоцена с *трет*-бутанолом в кипящем гептане. Рост температуры с 214 до 333 К увеличивает его магнитный момент с 1,49 до 1,88 μ_B .

При смешении бесцветного раствора $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ с розовым раствором $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ выпадает зеленый осадок соли Магнуса $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$. Резкое отличие цвета этой соли от цвета образующих ее ионов, от цвета ее аналогов $[\text{Pt}(\text{EtNH}_2)_4] \cdot [\text{PtCl}_4]$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Pt}(\text{SCN})_4]$ и ее собственного изомера (все эти соли розовые) указывает на наличие в ней сильного взаимодействия между ионами. Соль Магнуса диамагнитна. Квадратные катионы $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и анионы $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ упакованы в ней друг под другом (рис. 3.14). Расстояние между атомами Pt составляет 0,331 нм. Все это наряду с малой растворимостью соли Магнуса, т. е. большой энергией ее кристаллической решетки, согласованно указывает на наличие в нем связей Pt—Pt.

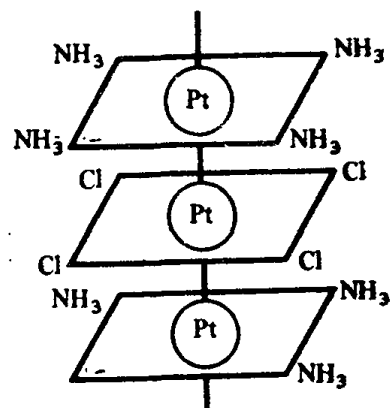


Рис. 3.14. Строение соли Магнуса

Такие соединения с «колоннами» из атомов металлов очень интересны тем, что многие из них имеют почти металлическую электрическую проводимость в направлении «колонны». Согласно теории при контакте n атомов (металла) образуются группы из n МО, перекрывающие некоторый интервал энергий конечной ширины каждая. При $n \rightarrow \infty$ можно считать, что уровни энергии в этой зоне расположены непрерывно. Если зона заполнена электронами лишь частично, то электрон легко переводится на свободные орбитали этой же зоны, становится подвижным и обуславливает металлическую электрическую проводимость. Чтобы заполнить зону частично, нужно частично окислить комплекс так, чтобы степень окисления катиона была нецелочисленной. Для этого используют: комплексы d^8 -катионов с планарной конфигурацией (например, окисляют $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ иодом); комплексы с планарными макроциклами (частично

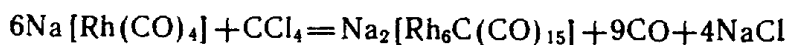
окисленный фталоцианин никеля и др.); не вполне планарные комплексы с органическими лигандами (диметилглиоксиматы Ni или Pd и др.).

Некоторые группировки со связями металл — металл, как «укрепленные» мостиковыми лигандами, так и без них, очень прочны и характерны для целых серий соединений. Так, ReCl_3 состоит из частиц Re_3Cl_9 , которые сохраняются даже в газовой фазе; группировка Re_3 не изменяется в ходе синтеза многих производных Re из ReCl_3 . Такие группировки получили название *кластеров* (от англ. cluster — гроздь, группа).

Известны безлигандные кластеры, например ион Vi_9^{5+} , имеющий конфигурацию трипирамиды. Он является одним из структурных элементов соединения с эмпирическим составом Vi_6Cl_7 , которое образуется при взаимодействии Vi с ViCl_3 . Описанные ранее анионы Pb_5^{2-} и Sn_9^{4-} , соединения которых получены при реагировании натриевых сплавов свинца и олова с криптаном [2.2.2], имеют форму тригональной пирамиды и одношапочной тетрагональной антипризмы. В антимониде BaSb_3 двумерный бесконечный полианион $(\text{Sb}_3^{2-})_n$ представляет собой гофрированный слой, образованный сросшимися 14-членными кольцами из атомов Sb.

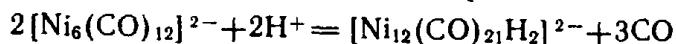
При помощи аналогичных пульверизаторам газодинамических устройств из расплавленных металлов получают частицы с числом атомов 30—700. Их также называют (безлигандными) кластерами, хотя взаимосвязь этих частиц с химией координационных соединений практически отсутствует.

Вообще же в кластере выделяют лигандное окружение и скелет; при этом неметаллические атомы C, Si, N зачастую считают тоже частью скелета. В частности, очень характерная группировка Fe_6C (октаэдр Fe_6 с включенным внутрь него атомом C) образует скелет как многих кластеров железа, так и цементита Fe_3C . Аналогичная группировка Rh_6C легко образуется при взаимодействии $[\text{Rh}(\text{CO})_4]^-$ с CCl_4 в изопропиловом спирте при комнатной температуре:

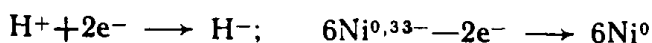


К укрупнению кластеров ведут три типа синтезов:

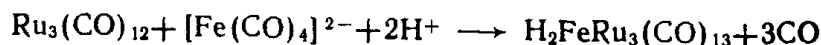
1. Окислительная конденсация. Например, в водных растворах при рН с выходом около 90% проходит реакция



в ходе которой степени окисления изменяются следующим образом:



В реакциях этого типа широко используют реактив Коллмана $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ с последующим подкислением:



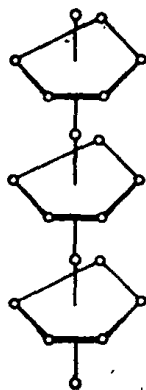
2. Восстановительная конденсация. Например, при реакции $(PPh_3)AuCl$ с дибораном в бензоле получается соединение приблизительного состава $Au_{55}(PPh_3)_{12}Cl_6$.

3. Термическая конденсация, которая может сопровождаться как окислением, так и восстановлением. Так, при $80^\circ C$ в щелочных изопропанольных растворах с выходом около 50% проходит реакция



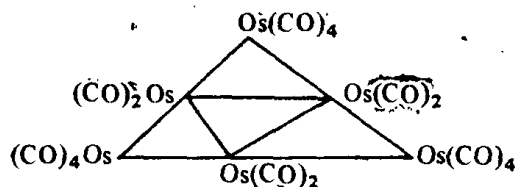
Характерным для последней группы реакций является образование множества побочных продуктов, что сильно осложняет стадию очистки.

Не следует думать, что во всех крупных кластерах расположение атомов металла копирует структуру соответствующей металлической фазы. В ряде случаев отклонения очень сильны: так, анион $[Pt_{19}(CO)_{12}(\mu-CO)_{10}]^{4-}$ имеет симметрию D_{5h}



(здесь \circ — атомы Pt), вообще не встречающуюся у плотноупакованных решеток.

Другой пример — кластер $Os_6O(CO)_{19}$, получающийся при пропускании кислорода в кипящий толуольный раствор $Os_6(CO)_{20}$. Он имеет конфигурацию «плота»: слегка выпуклая структура:



скреплена μ^3 -лигандами O и CO, расположенными с обеих сторон центрального треугольника.

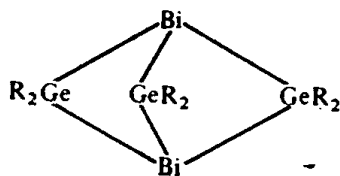
По мере увеличения размеров кластера доля наружных атомов скелета, которые способны к координации лигандов, либо остается постоянной, либо уменьшается. Первый вариант характерен для цепочечных структур типа $I(GePh_2)_4I$. При втором варианте появляется все больше и больше «внутренних» атомов, и структура в пределе приближается к структуре кристаллическо-

го металла. Некоторые авторы склонны называть кластерами только частицы этого типа.

При втором варианте конденсации уменьшаются геометрические возможности для присоединения лигандов. Помимо того что уменьшается доля поверхностных атомов в скелете, каждый такой атом в пределе — на плоской металлической поверхности — по видимому, не может присоединить больше одной молекулы CO, тогда как свободные атомы металлов присоединяют до шести таких молекул. Поэтому такие процессы конденсации идут с уменьшением отношения лиганд/металл или с заменой объемистых лигандов на менее крупные. Для сдвига равновесия в сторону конденсации рекомендуется использовать лиганды малого объема и металлы с большим числом электронов (т. е. требующие небольшого числа лигандов для выполнения правила ЭАН или аналогичных валентных правил).

Примером крупного кластера является описанный выше комплекс $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ с молекулярной массой около 14 000. Вдоль его диаметра размещается около четырех атомов Au, поэтому 8 (т. е. 2^3) атомов Au является внутренними. Значительная часть поверхностных атомов экранирована фенильными группами и не связана с донорными атомами лигандов. Растворы этого соединения в пиридине ведут себя как коллоидные. В ходе ультрацентрифугирования происходит их седиментация.

Важнейшей проблемой химии кластеров является формулировка валентных правил, позволяющих предсказывать состав и геометрическое строение этих соединений. В металлоцепных и металлокаркасных соединениях, как правило, выполняется правило ЭАН (правило 18 электронов). Так, в соединении



два атома Bi соединены мостиками $\text{Ge}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$; вокруг каждого атома Bi ($d^{10}s^2p^3$) накапливается 18 электронов: 15 собственных и по одному от каждой из мостиковых групп. Вокруг каждого атома Ge ($d^{10}s^2p^2$) также группируется 18 электронов: 14 собственных, по одному от двух радикалов C_6F_5 и по одному от каждого атома Bi (атом Bi рассматривается как донор трех электронов).

Пусть заданы количества атомов металла (n_M), лигандов (n_L), учитываемых электронов (n_e). В рассмотренном выше примере $n_M=5$, $n_L=6$; $n_e=2 \cdot 15$ (от Bi) + $3 \cdot 14$ (от Ge) + $6 \cdot 1$ (от R) = 78. Отметим, что n_e меньше, чем $(n_e)_{\text{lim}} = 18n_M + 2n_L = 102$, т. е. чем то число электронов, которое казалось бы необходимо для насыщения валентных требований всех частиц. Это происходит из-за того, что электроны, участвующие в двуцентровой связи, одновре-

менно засчитываются обоим ее участникам, т. е. разность $(n_c)_{\text{lim}} - n_c$ равна удвоенному числу двуцентровых связей (n_s). Таким образом, в $\text{Vi}_2(\text{GeR}_2)_3$ ожидается $n_s = 12$, в том числе 6 связей $\text{Ge}-\text{R}$ и 6 скелетных связей, что и обуславливает приведенную выше структуру соединения. Очевидно, что можно с самого начала вычесть электроны, вносимые лигандами, из $(n_e)_{\text{lim}}$, а связи $\text{M}-\text{L}$ из n_s , т. е. подсчитывать число скелетных связей по формуле

$$n_{\text{ск}} = (18n_{\text{M}} - n_e)/2. \quad (3.2)$$

Уравнение (3.2) можно привести к виду

$$n_e = 18n_{\text{M}} - 2n_{\text{ск}}. \quad (3.3)$$

Таким образом, при выполнимости правила ЭАН n_e однозначно связано с конфигурацией. В частности, для кластеров с четырьмя атомами металла взаимосвязь такова:

	цепочка	треугольник	"бакен"	ромб	"бабочка"	тетраэдр
$n_{\text{ск}}$	3	3	4	4	5	6
n_e	66	66	64	64	62	60
n_e/n_{M}	16,5	16,5	16	16	15,5	15

Эту схему можно получить и несколько иначе. Будем считать, что избыточная электронная пара разрывает одну из связей вдоль ребра полиэдра (т. е. занимает локализованную разрыхляющую МО). Действительно, «бабочка» получается из тетраэдра разрывом одной связи, ромб и «бакен» — двух, цепочка и треугольник — трех.

Приведенной схеме подчиняется большинство синтезированных кластеров с $n_{\text{M}} = 4$. В четырехзвенной цепочке $\text{I}(\text{GePh}_2)_4\text{I}$ $n_e = 66$, 60-электронные $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ и $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ — тетраэдры, $[\text{Re}_4(\text{CO})_{16}]^{2-}$ с $n_e = 62$ имеет конфигурацию «бабочки»; а $\text{Pt}_4(\text{CH}_3\text{COO})_8$ с $n_e = 64$ — квадрата; 64-электронный $\text{Os}_4\text{H}_2(\text{CO})_{13}$ — пример «бакена».

Если кластер имеет конфигурацию, в которой более трех ребер $\text{M}-\text{M}$ имеет общую точку (как в октаэдре), связи $\text{M}-\text{M}$ трудно считать двуцентровыми. Это ограничивает применимость уравнения (3.3). Действительно, большинство октаэдрических кластеров имеет $n_e = 86$: $[\text{Co}_6(\text{CO})_{15}]^{2-}$, $\text{Co}_6(\text{CO})_{16}$, $\text{H}_2\text{Ru}_6(\text{CO})_{18}$ и т. д., тогда как уравнение (3.3) предсказывает $n_e = 108 - 24 = 84$.

В некотором интервале n_{M} удовлетворительной является аналогия между металлическими кластерами и карборанами. Для клозо-кластера с треугольными гранями (дельтаэдра) согласно Уэйду число связывающих МО равно $7n_{\text{M}} + 1$. Оно складывается

из $n_M + 1$ скелетных МО, n_M гибридных sp -орбиталей и $5n_M$ d -орбиталей, которые обслуживают экзо-связи металл — лиганд и упрочняют скелет. Таким образом, для *клозо*-конфигураций ожидается $n_e = 14n_M + 2$, а по аналогии с карборанами для *нидо*-конфигураций $n_e = 14n_M + 4$, для *арахно*-конфигураций $n_e = 14n_M + 6$. И наоборот, *клозо*-конфигурации с «шапкой», т. е. дополнительным атомом металла над центром грани, должны иметь меньше электронов при том же n_M : $n_e = 14n_M$.

Эти правила правильно предсказывают для октаэдрических *клозо*-кластеров $n_e = 14 \cdot 6 + 2 = 86$, для тригональных бипирамид, например, $Os_5(CO)_{16}$, $n_e = 14 \cdot 5 + 2 = 72$; для квадратной пирамиды $Fe_5(CO)_{15}C$ (*нидо*-конфигурация из ряда октаэдра) $n_e = 74$; для одношапочного октаэдра $[Rh_7(CO)_{16}]^{3-}$ $n_e = 98$ и т. д.

Но если ядра кластеров при увеличении степени конденсации стремятся к структуре металлической фазы, то схема МО приближается к схеме зон металла: выделяются и постепенно расходятся по энергии «блоки» МО, происходящие в основном от $(n-1)d$ -, ns - и np -орбиталей металла, причем нижележащий блок p -орбиталей переходит в область несвязывающего, а затем и разрыхляющего поведения. В металлических фазах переходные металлы используют на связь с соседями не более 6 своих валентных орбиталей: пять $(n-1)d$ и одну ns . Это значит, что по мере усложнения кластеров отношение n_e/n_M должно уменьшаться, стремясь к 12. Действительно, если у $Ni(CO)_4$ оно равно 18, а при переходе к $Ir_4(CO)_{12}$ уменьшается до 15, то у $[Rh_{13}(CO)_{24}H_3]^{2-}$ составляет уже 13,08 ($n_e = 170$, $n_M = 13$). Поэтому правила Уэйда, согласно которым $n_e/n_M \rightarrow 14$, не выполняются. В результате обобщения квантово-механического машинного эксперимента (расчета серии кластеров Rh) Лауэр предложил эмпирическое валентное правило для *клозо*-конфигураций

$$n_e = 12n_M + 14.$$

Оно указывает правильный предел n_e/n_M , т. е. 12; верно описывает октаэдрические ($n_e = 12 \cdot 6 + 14 = 86$) и более сложные кластеры, например искаженную гексагональную бипирамиду $[Rh_{13} \cdot (CO)_{24}H_3]^{2-}$ ($n_e = 170$). Переходу к *нидо*- и *арахно*-конфигурациям соответствует переход к правилам $n_e = 12n_M + 16$ или $n_e = 12n_M + 18$. Будучи ограниченной со стороны низких n_M (она предсказывает для тетраэдра $n_e = 62$ вместо 60, для тригональной бипирамиды $n_e = 74$ вместо 72), эта система правил является наилучшей для передачи наиболее типичных составов кластеров с $n_M \geq 6$.

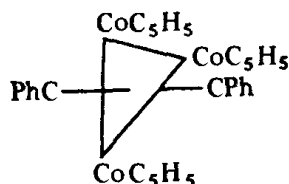
Как и правило ЭАН, обсужденные валентные правила основаны на приблизительном указании числа связывающих МО. Даже если считать, что это число указано совершенно точно, неполное заполнение связывающих МО электронами может привести к соединению, которое склонно к реакциям окисления, но терми-

чески вполне устойчиво. Аналогично этому, если ВЗМО является несвязывающей или даже разрыхляющей, это придает соединению свойства восстановителя, но не обязательно ведет к его распаду. Поэтому «основная последовательность» стабильных кластеров окружена множеством соединений с «ненормальным» n_e . В частности, кластеры Pt и металлов подгруппы меди обычно имеют меньшее число лигандов и меньшее значение n_e , чем предсказывается. Так, в $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ $n_e/n_M \approx 11,5$, что даже меньше 12, т. е. предельной при $n_M \rightarrow \infty$ оценки по Лауэру.

Тригональные кластеры типа $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$, как правило, 48-электронные, т. е. при $n_M = 3$ подчиняются правилу ЭАН. Тем не менее известны $\text{Os}_3\text{H}_2(\text{CO})_{10}$ с $n_e = 46$, $\text{Fe}_3\text{S}_2(\text{CO})_9$ с $n_e = 50$ и т. д.

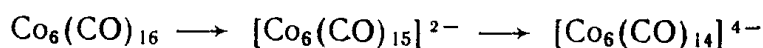
Неясно, как применять описанные правила в тех случаях, когда между атомами металлов образуются кратные связи, как это имеет место в хлоридных кластерах. Несмотря на все указанные ограничения, валентные правила ЭАН, Уэйда и Лауэра позволяют:

1) указывать координационно-ненасыщенные кластеры, способные к присоединению дополнительных лигандов. Так, образующийся при конденсации $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2$ кластер $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\cdot\text{Co}]_3$ с $n_e = 42$ вместо 48 «ненасыщен» и легко внедряется в алкины. Когда раствор дифенилацетилен и $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2$ в декалине медленно добавляют к кипящему продукту азотом декалину, получается 48-электронный бискарбиновый кластер



(Co^+ рассматривается как источник восьми электронов, C_5H_5^- — шести, а углерод с КЧ 2 — трех);

2) предсказать изменение заряда кластерного иона, которое должно протекать после отщепления нейтрального лиганда, если конфигурация скелета сохраняется:



или конфигурации кластера при изменении числа лигандов.

Если вопрос о предсказании формы скелета кластера удастся решить, возникает следующий вопрос — о размещении лигандов. Требуется, например, объяснить, почему в низкотемпературной модификации 60-электронного кластера $\{\text{Cu}(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{I}\}_4$ с тетраэдрическим каркасом Cu_4 молекулы 3-пиколина играют роль терминальных лигандов, симметрично располагаясь у атомов меди, а иодид-ионы располагаются над центрами граней каркаса, являясь μ^3 -лигандами. Один из путей прогнозирования — это применение методов молекулярной механики (см. § 2.6). Второй —

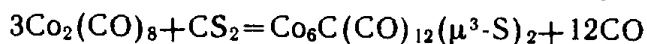
это использование выдвинутой Толменом концепции конического угла лиганда α_L

Определяют α_L как угол раскрытия конуса с вершиной в центре катиона (или кластера, как предложено Мингосом) и полностью охватывающего лиганд. Для фосфинов PR_3 значения α_L изменяются от 87° ($R=H$) до 212° ($R=$ мезитил). Ряд выводов из оценок α_L очевиден. С увеличением α_L растет угол между связями соседних лигандов с металлом, увеличиваются длины этих связей, возникает тенденция к уменьшению КЧ. Вместе с тем упрощенное использование этой концепции приводит к ошибкам. Так, α_L для PPh_3 равен 145° , поэтому кажется, что вокруг катиона нельзя разместить даже три таких лиганда ($3 \cdot 145^\circ > 360^\circ$). Однако соединение $Pt(PPh_3)_4$ существует и довольно стабильно. Действительно, лиганды, не имеющие конической симметрии, можно разместить вокруг катиона так, что выступы одного попадут во впадины другого: это не позволит им свободно вращаться, но приведет к значительной экономии места. Предложено характеризовать лиганд не только толменовским (максимальным), но и еще одним — минимальным значением α_L . Оценка этой величины для PPh_3 равна 95° , поэтому существование плоского $Pt(PPh_3)_4$ оказывается оправданным.

Концепция конического угла применялась в основном для анализа одноядерных комплексов, однако в модификации Мингоса она применима и для кластеров. Нужно только учитывать, что в кластерах ограничена сама область пространства, доступная для размещения лигандов.

Атомы неметаллов в кластерах можно рассматривать двояко: или как лиганды, или как часть скелета. Как правило, их считают лигандами, за исключением следующих характерных случаев: когда скелет кластера образован в основном атомами неметаллов (особенно бора или углерода); когда атом неметалла является внутренним, т. е. окружен со всех сторон атомами металла.

«Внутренний» атом углерода является обычным для карбидных кластеров, которые получают несколькими путями: пиролизом карбонильных комплексов; реакцией карбонилметаллат-ионов с $CHCl_3$ или CCl_4 (например, при взаимодействии $[Co(CO)_4]^-$ с CCl_4 получается $[Co_6C(CO)_{15}]^{2-}$); реакцией карбониллов с CS_2 :



В последнем примере атом С включен в тригональную призму из групп $Co(CO)_2$, треугольные грани которой стянуты мостиками S. Таким образом, КЧ углерода в этом кластере равно шести. В кластере $[Co_8C(CO)_{18}]$ атомы Co, окружающие углерод, образуют тетрагональную антипризму с двумя типами расстояний Co—C: 4 по 0,199 нм и 4 по 0,215 нм; КЧ углерода 8.

Нитридсодержащий кластер $[Co_6N(CO)_{15}]^-$ получен при реакции $[Co_6(CO)_{15}]^{2-}$ с $NOBF_4$. Кластер $[Co_6P(CO)_{16}]$, полученный

реакцией PCl_3 с $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$, содержит «полузакрытый» атом Р, окруженный «ванной» из атомов Со.

Применяя валентные правила к внутрислобным атомам неметаллов (кроме Н), считают, что такой атом вносит 4 МО, из которых две попадают в группу связывающих, т. е. должны быть заполнены четырьмя электронами. Поэтому внутрислобной атом С, вносящий как раз 4 электрона, не изменяет требований к соотношению $n_M : n_L$ и к заряду кластера, а атом N (5 электронов) позволяет при том же $n_M : n_L$ сделать заряд на единицу более положительным. Действительно, из $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}]^{2-}$ получаются $[\text{Rh}_6\text{C}(\text{CO})_{15}]^{2-}$ и $[\text{Rh}_6\text{N}(\text{CO})_{15}]^-$.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Баев А. К. Структура и энергетика карбониллов металлов. — Минск: Высшая школа, 1986.
- Березин Б. Д. Координационные соединения порфинов и фталоцианина. — М.: Наука, 1978.
- Братушко Ю. И. Координационные соединения 3d-переходных металлов с молекулярным кислородом. — Киев: Наукова думка, 1987.
- Гарновский А. Д. и др. Жестко-мягкие взаимодействия в координационной химии. — Изд-во Рост. гос. ун-та, 1986.
- Гельман А. Д. и др. Комплексные соединения трансураниевых элементов. — М.: Изд-во АН СССР, 1961.
- Гидриды металлов/Под ред. В. Мюллера и др. — М.: Атомиздат, 1978.
- Гидриды переходных металлов. — М.: Мир, 1975.
- Граймс Р. Карбораны. — М.: Мир, 1974.
- Губин С. П. Химия кластеров. Основы классификации и строение. — М.: Наука, 1987.
- Губин С. П., Голоуниин А. В. Диены и их π -комплексы. — Новосибирск: Наука, 1983.
- Губин С. П., Шульпин Г. Б. Химия комплексов со связями металл — углерод. — Новосибирск: Наука, 1984.
- Гурьянова Е. Н., Гольдштейн И. П., Ромм И. П. Донорно-акцепторная связь. — М.: Химия, 1973.
- Дашевский В. Г., Баранов А. П., Кабачник М. И. Пространственные аспекты образования хелатных комплексов металлов//Успехи химии, 1983. Т. 52, № 2. С. 268—293.
- Давыдов Ю. П. Состояние радионуклидов в растворах. — Минск: Наука и техника, 1978.
- Дятлова Н. М., Темкина В. Я., Попов К. И. Комплексоны и комплексонаты металлов. — М.: Химия, 1988.
- Инциеди Я. Применение комплексов в аналитической химии. — М.: Мир, 1979.
- Координационная химия редкоземельных элементов/Под ред. В. И. Спициной, Л. И. Мартыненко. — М.: Изд-во МГУ, 1979.
- Костромина Н. А. Комплексоны редкоземельных элементов. — М.: Наука, 1980.
- Коттон Ф. А., Уолтон Р. Кратные связи металл — металл. — М.: Мир, 1985.
- Лантаноиды и актиноиды/Под ред. К. У. Бэгналла. — М.: Атомиздат, 1977.
- Лантанонды: простые и комплексные соединения/Панюшкин В. Т., Афанасьев Ю. А., Ханяев Е. И. и др. Изд-во Рост. гос. ун-та, 1980.
- Ливингстон С. Химия рутения, родия, палладия, осмия, иридия, платины. — М.: Мир, 1978.

Металлорганические полимеры/Под ред. Ч. Карраера, Дж. Шиттса, Ч. Питтмена. — М.: Мир, 1981.

Пилипенко А. Т., Тананайко М. М. Разнолигандные и разнометалльные комплексы и их применение в аналитической химии. — М.: Химия, 1983.

Проблемы химии и применения β -дикетонатов металлов/Под ред. В. И. Спицына. — М.: Наука, 1982.

Спицын В. И., Федосеев И. В. Карбоильные комплексы платиновых металлов. — М., Наука, 1980.

Сыркин В. Г. Карбоилы металлов. — М.: Химия, 1983.

Фишер Э., Вернер Г. π -Комплексы металлов. — М.: Мир, 1968.

Херберхольд М. Комплексы металлов. Комплексы с моноолефиновыми лигандами. — М.: Мир, 1975.

Яцимирский К. Б. и др. Химия комплексных соединений редкоземельных элементов. — Киев: Наукова думка, 1966.

Яцимирский К. Б., Лампека Я. Д. Физикохимия комплексов металлов с макроциклическими лигандами. — Киев: Наукова думка, 1985.

Г Л А В А 4

ВИДЫ ИЗОМЕРИИ КОМПЛЕКСНЫХ ИОНОВ

Некоторые виды изомерии комплексных соединений не связаны с изомерией самого комплексного иона. Их классифицируют следующим образом:

1. *Координационная изомерия* соединений, состоящих по крайней мере из двух комплексных ионов, обусловлена неодинаковым распределением лигандов в составе комплексных ионов: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$ и $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$.

2. *Координационная полимерия* — явление, сходное с предыдущим видом изомерии, но соединения одинакового эмпирического состава обладают разной молекулярной массой. Так, формулы $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]_2$ можно записать в виде $\{\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\}_2$ и $\{\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\}_3$. По результатам элементного химического анализа эти вещества невозможно отличить друг от друга и от дихлородиамминплатины $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$.

3. *Гидратная изомерия*: изомеры различаются по функции воды, входящей в состав соединения. Для гексагидрата хлорида хрома, например, известны три модификации:

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ сине-серая (растворы фиолетовые)

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ светло-зеленая

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ темно-зеленая

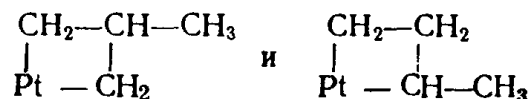
ЯМР на ядрах ^{103}Rh показал, что технический гидратированный RhCl_3 состоит из смеси изомеров: родий входит в состав комплексов *цис*- и *транс*- $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$, экваториального и граневого изомеров $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$ и *транс*- $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^-$; относительные количества изомеров переменны. В водном растворе при 80°C смесь изомеров примерно за 12 ч приходит к равновесию.

4. *Ионизационная метамерия*: изомеры различаются по распределению анионов между внешней и внутренней сферами комплексного иона: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Br}_2$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{Cl}_2$.

Нужно сказать, что это далеко не полная классификация. Хорошо известна изомерия, связанная с межвалентным переходом. Так, под действием света $[\text{Ru}^{3+}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}_2^+\text{Pu}(\text{CN})_5]$ переходит в $[\text{Ru}^{2+}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}^{3+}\text{Pu}(\text{CN})_5]$ — соединение, отличающееся от своего изомера только распределением зарядов на центральных атомах. Наиболее сложные виды изомерии соединения в целом возникают в тех случаях, когда становится возможной структур-

ная неэквивалентность центральных атомов. Так, в PCl_5 атомы фосфора образуют катионы $[\text{PCl}_4]^+$ и анионы $[\text{PCl}_6]^-$. Стабильная модификация PCl_5 имеет структуру $[\text{PCl}_4][\text{PCl}_6]$, а метастабильная — $[\text{PCl}_4]_2[\text{PCl}_6]\text{Cl}$.

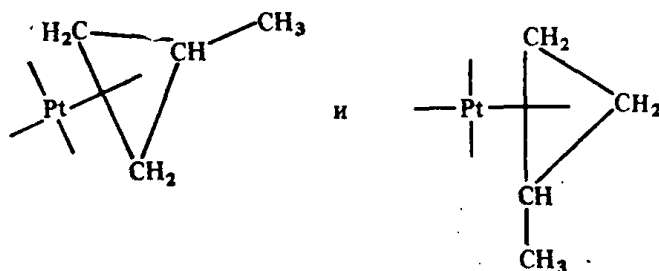
Рассмотрим более подробно изомерию собственно комплексной частицы, если она не вызвана координацией изомерных лигандов. Правда, бывают парадоксальные ситуации, когда констатация изомерии у лиганда зависит от точки зрения на строение комплекса. Так, комплекс Pt^{2+} с метилциклопропаном, имеющий формулу $\text{PtPt}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{CH}_3)\text{Cl}_2$, существует в виде изомеров, имеющих фрагменты



Если Pt связана с углеродом двуцентровыми связями, а циклопропановое кольцо раскрыто, то это — комплексы изомерных лигандов



Если же Pt связана с циклопропановым кольцом многоцентровой связью, то изомерные фрагменты можно представить в виде



т. е. речь идет о разных способах координации одного и того же лиганда.

§ 4.1. Возможность существования изомеров

Пусть изомерия двух веществ вызвана изомерией комплексной частицы, входящей в их состав. Обозначим комплексную частицу R, все вещество в целом RA, где A — все частицы, не входящие во внутреннюю координационную сферу. Рассмотрим возможные случаи существования и сосуществования изомеров с точки зрения термодинамики, считая, что все реакции приходят к состоянию равновесия.

Изомеризация в твердой фазе. Запишем реакцию в виде



Соответствующее ей стандартное изменение энергии Гиббса обозначим через ΔG^0 . Возможны два варианта.

1. Если RA и R'A образуют отдельные фазы, то ΔG^0 равно разности свободных энергий образования R'A и RA соответственно:

$$\Delta G^0 = \Delta^0 G_{f(R'A)} - \Delta G^0_{f(RA)}. \quad (4.2)$$

Если $\Delta G^0 < 0$, т. е. $\Delta G^0_{f(R'A)} < \Delta G^0_{f(RA)}$, то вещество R'A энергетически более выгодно и реакция идет до конца вправо. Если же $\Delta G^0 > 0$, то реакция идет до конца влево. Если при изменении внешних условий (например, температуры) ΔG^0 сохраняет знак, то устойчив один и тот же изомер. Если ΔG^0 изменяет знак, то на фазовой диаграмме точка или линия, соответствующая равенству $\Delta G^0 = 0$, является границей областей устойчивости обоих изомеров. Изомеры могут находиться в равновесии только при внешних условиях, соответствующих этой границе (линии перехода).

2. Если RA и R'A дают друг с другом твердые растворы, то $\Delta G^0 = -RT \ln K$, где $K = a_{R'A} / a_{RA}$ — константа равновесия реакции (4.1). Пусть активности веществ пропорциональны их молярным долям ($N_{R'A}$ и $N_{RA} = 1 - N_{R'A}$ соответственно). Тогда из уравнения

$$\Delta G^0 = -RT \ln \frac{N_{R'A}}{1 - N_{R'A}}$$

видно, что при $\Delta G^0 = 0$ концентрации изомеров равны ($N' = 0,5$), а при увеличении ΔG^0 концентрация энергетически менее выгодного изомера резко уменьшается; при 25°C и $\Delta G^0 = 5,7$ кДж/моль $N' = 0,1$; при $\Delta G^0 \approx 11,4$ кДж/моль $N' = 0,01$ и далее уменьшается в 10 раз при увеличении ΔG^0 на 5,7 кДж/моль.

Таким образом, изомер практически исчезает из равновесной смеси, если на его образование требуется затрата энергии на 30—35 кДж/моль больше, чем на образование более устойчивого изомера.

Изомеризация в растворе. Поскольку частицы внешней координационной сферы в растворе можно не учитывать, реакция (4.1) упрощается до



Тогда $\Delta G^0 = \Delta G^0_{f(R')} - \Delta G^0_{f(R)}$, т. е. стандартное изменение свободной энергии в ходе реакции равно разности свободных энергий образования частиц R и R' в данном растворе. С другой стороны,

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \approx -RT \ln \frac{[R']}{[R]}. \quad (4.3)$$

Итак, отношение равновесных концентраций зависит от разности свободных энергий образования изомеров. Как и в случае твердых растворов, изомер практически исчезает из равновесной смеси, если на его образование тратится работы на 30 кДж/моль больше, чем на образование более устойчивого изомера. При ма-

лых различиях в энергии концентрации обеих изомерных форм сопоставимы.

Кинетические возможности существования изомеров. Согласно термодинамике сосуществовать с наиболее устойчивым изомером могут только изомеры, близкие к нему по энергии образования.

На самом же деле возможно сосуществование соединений-изомеров, свободные энергии образования которых ΔG^0_f очень сильно различаются. Так, ΔG^0_f диметилового эфира CH_3OCH_3 на 54,4 кДж/моль выше, чем у изомерного ему этилового спирта. Равновесная смесь этих веществ практически не должна содержать диметилового эфира.

Тем не менее устойчивые во времени смеси диметилового спирта и этилового спирта могут быть составлены с каким угодно соотношением концентраций. Это объясняется тем, что равновесие реакции $\text{R} \rightleftharpoons \text{R}'$ не достигается, так как реакции $\text{R} \rightarrow \text{R}'$ и $\text{R}' \rightarrow \text{R}$ протекают с неизмеримо малой скоростью. При заметной скорости взаимопревращения равновесие с течением времени достигается, но неустойчивый изомер довольно долго сосуществует с устойчивым. При больших скоростях изомеризации существование изомеров определяется только термодинамическими критериями.

Таким образом, область существования термодинамически неустойчивых изомеров существенно расширяется кинетическими факторами, действие которых, в свою очередь, зависит от механизма реакции. Механизмы эти можно условно разбить на три группы:

- 1) изомеризация изменением валентных углов внутри частицы без разрыва существующих химических связей для поворотных изомеров, конформационных изомеров и т. п.;
- 2) изомеризация внутримолекулярной перегруппировкой;
- 3) изомеризация, протекающая с разрывом связей в частице и с временным образованием промежуточных продуктов.

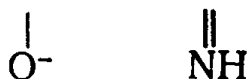
В кристаллическом состоянии, когда подвижность атомов в молекулах и комплексных ионах сильно ограничена, осуществление любого из этих механизмов изомеризации сильно затруднено, а третьего — практически исключено. Поэтому легче всего неустойчивые изомеры могут быть стабилизированы в твердом виде. Переход их в раствор облегчает изомеризацию, однако даже в жидком и в газообразном состояниях известны (особенно для органических соединений) изомеры с ничтожной скоростью взаимопревращения, если оно идет с разрывом связей в частице.

При нагревании метастабильного изомера до некоторой температуры, которая называется температурой его термоизомеризации (вообще говоря, она зависит от темпа и условий нагрева), этот изомер с экзоэффектом превращается в стабильный. Например, для *цис*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2]$ переход в *транс*-изомер происходит при 205 °С, а для *цис*- $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_2\text{Br}_2]$ — при 120 °С. При ох-

лаждении продукта обратная реакция не протекает, а ее тепловой эффект не обнаруживается на кривой дифференциального термического анализа (ДТА). Возможен и другой тип термоизомеризации, когда область существования стабильного изомера ограничена сверху температурой превращения в высокотемпературный стабильный изомер. Этот процесс проходит эндотермически и имеет все признаки фазового перехода: он обратим и протекает при фиксированной температуре. Примером является термохромное превращение красной формы $[\text{Cu}(\text{Et}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2](\text{ClO}_4)_2$ в сине-фиолетовую.

§ 4.2. Структурная изомерия

Структурными изомерами называют такие комплексные частицы, в которых при одинаковых лигандах наблюдается разная конфигурация координационной сферы. В качестве примера можно привести комплекс $\text{Co}(\text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}-\text{C}-\text{CH}_3)_2$. В твердом

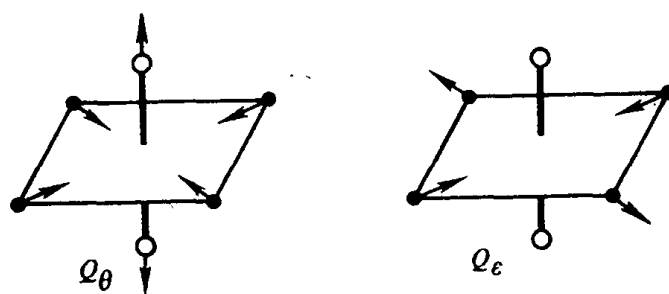


состоянии его молекула имеет плоское строение, а в безводных растворах существует равновесие между плоской и тетраэдрической конфигурацией. Обе конфигурации сильно отличаются по спектральным и даже магнитным свойствам: плоские комплексы низкоспиновые, а тетраэдрические — высокоспиновые. Это связано с меньшей симметричностью плоской конфигурации. Аналогичные явления наблюдаются у хелатных комплексов никеля, например, у бис(*N*-метилсалицилальдимината) никеля. Многие димерные карбонилы существуют в виде мостикового и немостикового (со связью металл — металл) изомеров. К ним относятся $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (см. с. 98), $(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Co}_2(\text{CO})_6$ $[(\text{p-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ и др.

Некоторые полиморфные превращения комплексных соединений представляют собой реакции структурной изомеризации. Так, при переходе α -модификации Cs_2MnCl_4 , содержащей бесконечную цепь сросшихся ребрами октаэдров $\{\text{MnCl}_6\}$, в β -модификацию образуются изолированные тетраэдры $[\text{MnCl}_4]^{2-}$.

Структурная изомерия часто связана с искажением правильной координационной сферы за счет эффекта Яна — Теллера. Согласно теореме Яна — Теллера высокосимметричной конфигурации комплекса, приводящей к вырожденному электронному терму, не может соответствовать минимум энергии.

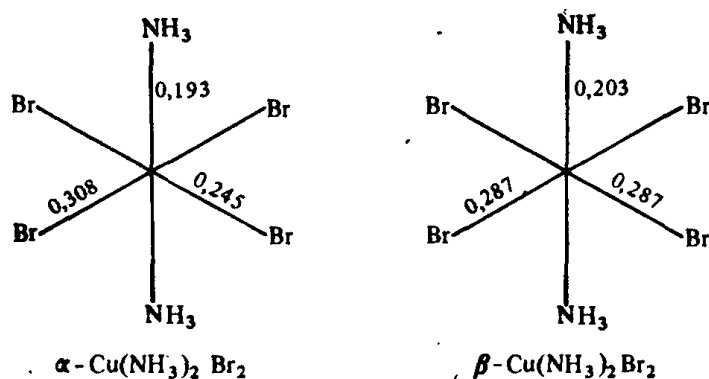
Анализ октаэдрических комплексов показывает, что наиболее выгодные конфигурации получаются, если несколько сместить атомы в октаэдре вдоль направлений нормальных колебаний



или вдоль любого направления, являющегося их векторной суммой. Таким образом, получается, что свободная комплексная частица способна к существованию в целом ряде почти эквивалентных по энергии конфигураций, одна из которых (при искажении типа Q_θ) — удлинненный октаэдр. Комплекс пробегает во времени весь ряд этих конфигураций, причем усредненной структурой является октаэдр.

Максимальные мгновенные искажения должны наблюдаться для высокоспиновых комплексов с электронными конфигурациями d^4 и d^9 (Cr^{2+} , Mn^{3+} , Cu^{2+}) и низкоспиновых с конфигурацией d^7 (Co^{2+}). Возможность динамических искажений указывает на локальную нежесткость (пластичность) координационной сферы у этих катионов; в кристаллическом состоянии под действием не-изотропного окружения происходит фиксация одного из более выгодных в данной решетке искажений. В частности, для комплексов Cu^{2+} очень характерна конфигурация удлинненного октаэдра. Например, в $\text{K}_2\text{Ba}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ экваториальные расстояния $\text{Cu}-\text{O}$ равны 0,204, а аксиальные — 0,229 нм; в $\text{Ti}_2[\text{Cu}(\text{SO}_3)_2]$ — 0,199 и 0,244 нм соответственно. Правда, наблюдаются и правильные октаэдры: в $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{SiF}_6]$, $[\text{CuEn}_3]\text{SO}_4$ и т. д.

Аналогичные искажения наблюдаются в комплексах Cu^{2+} с разнородными лигандами. При этом возможна энергетическая близость нескольких типов искажений. Так, изученное Гажо соединение $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$ в α - и β -модификациях имеет структуру, которая образована сросшимися по граням $\text{Br}-\text{Br}$ искаженными октаэдрами

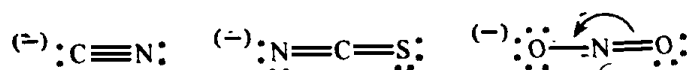


(*транс*-расположенные донорные атомы одинаково удалены от центра). Изомерию такого типа предложено называть *дисторсионной* или *изомерией искажения*.

Близки к структурной изомерии конфигурационные равновесия в растворах, например равновесия между голубыми тетраэдрическими и розовыми октаэдрическими комплексами Co^{2+} , которые связаны с изменением состава соединений и являются реакциями присоединения, а не структурной изомеризации.

§ 4.3. Изомерия связи

Некоторые лиганды, например ионы CN^- , SCN^- , NO_2^- и др.



имеют несколько донорных атомов и могут координироваться разными способами. Координация NO_2^- возможна как через атом азота, так и через атом кислорода. Комплексы первого типа называются нитро-, а второго — нитритокомплексами. Координация роданида возможна через азот и серу, наконец, координация цианида — через азот и углерод. Такие лиганды называют амбидентатными, а комплексы, отличающиеся только способом присоединения амбидентатного лиганда, называют связевыми изомерами. Наиболее известна связевая нитрито-нитро-изомерия: при реакциях обмена комплексов Co^{3+} с нитрит-ионами вначале получают нитрито-изомеры, например $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]^{2+}$, *транс*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2\text{Pu}_2(\text{ONO})_2]^+$ или *цис*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{ONO})_2]^+$, имеющие розовую окраску. Как в растворах, так и в составе твердых веществ они переходят со временем в желто-коричневые нитро-изомеры $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]^{2+}$, *транс*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2\text{Pu}_2(\text{NO}_2)_2]^+$ и *цис*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]^+$. Изомеризация идет довольно быстро, поскольку возможен механизм внутримолекулярной перегруппировки. Аналогично ведут себя нитритные комплексы Rh^{3+} , Ir^{3+} , Pt^{4+} ; нитритный комплекс Cr^{3+} не изомеризуется. Красный нитро-изомер $[\text{NiEn}_2(\text{NO}_2)_2]$ при нагревании превращается в фиолетовый нитрито-комплекс.

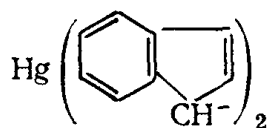
Описаны связевые изомеры с лигандами SCN^- . В комплексах Fe^{3+} роданид координирован через азот, а в комплексах Hg^{2+} и других катионов класса Б — через серу. В некоторых комплексах Co^{3+} , Pt^{2+} , Ni^{2+} и т. д. эта координация различается по энергетике незначительно и равновесие между связевыми изомерами может быть смещено изменением внешних условий. Так, равновесие связевой изомеризации



(здесь L — 4-*трет*-бутилпиридин, H_2R — диметилглиоксим) в апротонных растворителях с диэлектрической постоянной $D < 10$ сдвинуто влево, при $D > 30$ — вправо, а при $10 < D < 30$ оба комплекса присутствуют в растворе в соизмеримых количествах.

В водных растворах примерно 30% ионов $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{S}_2\text{O}_3]^+$ содержат тиосульфат-ион, координированный через кислород, 70% — через серу.

Некоторые лиганды проявляют амбидентатность за счет присоединения или по π -, или по σ -типу. Так, фумаровая (*транс*-этилендикарбоновая) кислота обычно координируется в виде фумарат-иона через группы COO^- . Но в реакции с $\text{Fe}(\text{CO})_5$ она ведет себя как алкен: координируясь через двойную связь образует (тетракарбонилжелезо) фумаровую кислоту. Циклопентадиенид C_5H_5^- иногда координируется по-разному даже в одном комплексе. Например, в $\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$ три лиганда связаны по η^5 -типу, а четвертый — через σ -связь $\text{Zr}-\text{C}$. В растворах бис(инденил)ртути



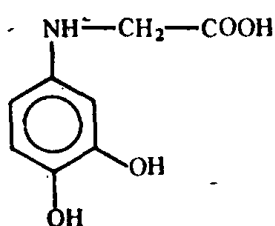
существует равновесие между π - и σ -изомерами, причем скорости взаимопревращения довольно высоки.

В названии комплексного соединения, содержащего амбидентатный лиганд, указывается донорный атом, через который осуществляется координация. Например, комплекс $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot (\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_2]$ называют бис(*N*-никотинато)тетрааквацинком. Способ координации позволяет определить ИК-спектроскопия. Рассмотрим ИК-спектр координированного роданид-иона, строение которого является промежуточным между структурами



При координации через атом азота строение роданида приближается к структуре I. При этом кратность связи $\text{C}-\text{N}$ уменьшается, а связи $\text{C}-\text{S}$ увеличивается. При координации через атом серы увеличивается кратность связи $\text{C}-\text{N}$, а связь $\text{C}-\text{S}$ приближается к ординарной. С ростом кратности связи должна расти частота ее валентных колебаний ν . При координации роданида через атом азота $\nu(\text{CS})$ повышается от 750 до 800 см^{-1} , а при координации через серу понижается до 700 см^{-1} , однако $\nu(\text{CN})$ в обоих случаях повышается.

Изменение способа координации амбидентатного лиганда может происходить при отщеплении от него иона водорода. Так, ион Cu^{2+} при pH 5 координирует H_2L^- — однозарядный анион 3,4-диоксифенилглицина

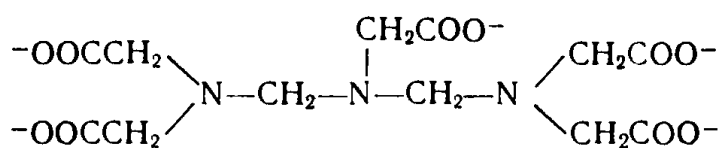


через атомы азота и группу COO^- . При pH 9 анион L^{3-} координируется через ионизированные оксигруппы. Это значит, что реакция

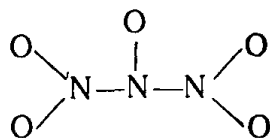


сопровождается существенным изменением способа координации лиганда в комплексе.

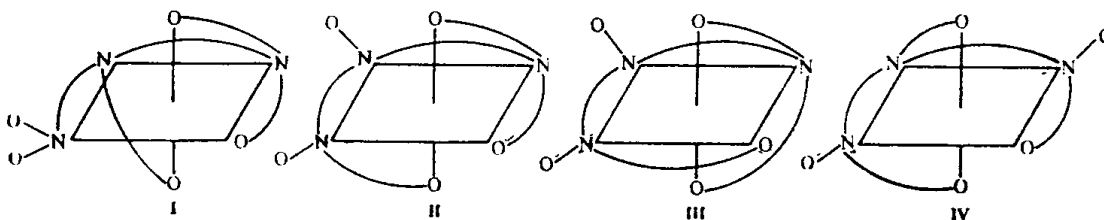
Способы координации полидентатного лиганда зачастую весьма разнообразны. Рассмотрим так называемую *топологическую изомерию* октаэдрического комплекса Cu^{2+} с восьмидентатным лигандом ДТПА $^{5-}$:



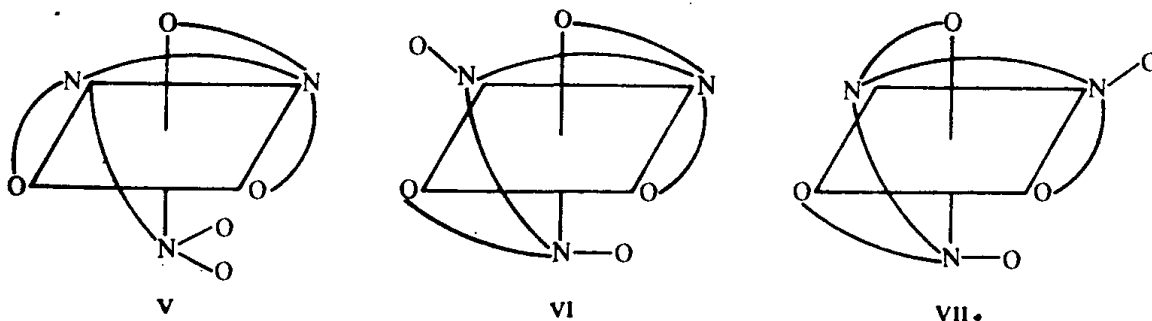
который схематически изобразим в виде



Когда координированы три атома N, получаются четыре изомера с расположением этих атомов в экваториальной плоскости



При этом I, II и IV — связевые изомеры, а III — геометрический изомер по отношению к II. Еще в трех изомерах атомы азота располагаются в граневой плоскости:



Ионы V—VII являются геометрическими изомерами ионов I, II и IV соответственно. Установлено также существование комплекса Cu ДТПА $^{3-}$ с двумя координированными атомами азота (т. е. с тетрадентатным ДТПА $^{5-}$) и с двумя координированными молекулами H_2O .

Очевидно, что связевая изомерия наблюдается в тех случаях, когда оба варианта присоединения лиганда энергетически примерно равноценны. Это может привести и к различию в способах присоединения одинаковых лигандов в одной и той же структуре. Так, в оранжевом кристаллическом комплексе $\text{PdL}(\text{SCN})_2$, где L — это $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$, роданид-ион, находящийся в *транс*-положении к атому фосфора, координирован через атом азота, а второй роданид-ион — через атом серы.

§ 4.4. Геометрическая и оптическая изомерия

Различают два типа координационных сфер: открытые и закрытые. В открытых структурах ион металла не экранирован полностью лигандами и доступен извне. Типичны два ряда открытых конфигураций: плоские правильные многоугольники с атомом металла в центре и правильные пирамиды с атомом металла в вершине. Лиганды в них сближены сильнее, чем в правильных многогранниках с тем же КЧ.

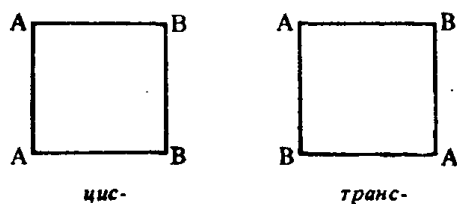
Координационные сферы, представляющие собой плоские многоугольники с КЧ больше 6, не способны к существованию: во-первых, из-за того, что однотипные лиганды, связанные друг с другом химической связью, расталкиваются; во-вторых, из-за расталкивания электронных облаков валентных орбиталей центрального атома. Это же справедливо и для пирамид. Угол LML в них меньше, чем в соответствующем плоском многоугольнике, поэтому расталкивание начинает проявляться здесь еще раньше.

Пирамиды и плоские многоугольники с КЧ 5 и 6 практически неизвестны. Они встречаются лишь изредка как составные части более сложных конфигураций: в соединении $\text{Na}[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]$ атомы карбоксильного кислорода расположены в вершинах искаженного шестиугольника вокруг урана, атомы кислорода из группы UO_2^{2+} — на прямой, перпендикулярной плоскости шестиугольника, т. е. шестиугольник присутствует здесь как составная часть бипирамиды.

Изомерия открытых форм. Будем рассматривать лиганд А как основной, а лиганды В, С и D — как монодентатные заместители. Тогда однозамещенные конфигурации $[\text{MA}_{n-1}\text{V}]$ не имеют изомеров, — все положения заместителей равноценны.

Двухзамещенные конфигурации у треугольников не имеют изомеров. У квадрата 1,2-замещенная конфигурация — *цис*-изомер; 1,3-замещенная — *транс*-изомер. *цис-транс*-Изомерия является частным случаем геометрической изомерии. При геометрической изомерии одни и те же лиганды присоединяются к центральному атому одним и тем же способом. При этом в основном сохраняется конфигурация координационной сферы, но изменяется порядок присоединения лигандов, в результате чего изменяются ближай-

шие соседи лиганда. Так, в *цис*-изомере группа А имеет соседями группы А и В, а в *транс*-изомере две группы В:



Геометрическая правильность координационной сферы после введения в нее заместителей не сохраняется.

При наличии в комплексном соединении двух или более одинаковых лигандов полосы поглощения в ИК-спектре могут расщепляться. Однако у *транс*-изомеров, обладающих центром симметрии, расщепление полос не происходит, что позволяет отличить их от *цис*-изомеров. Так, в области 1100 см^{-1} *транс*-изомер $[\text{CoEn}_2(\text{SCN})_2]\text{SCN}$ имеет одну полосу (1126 см^{-1}), а *цис*-изо-

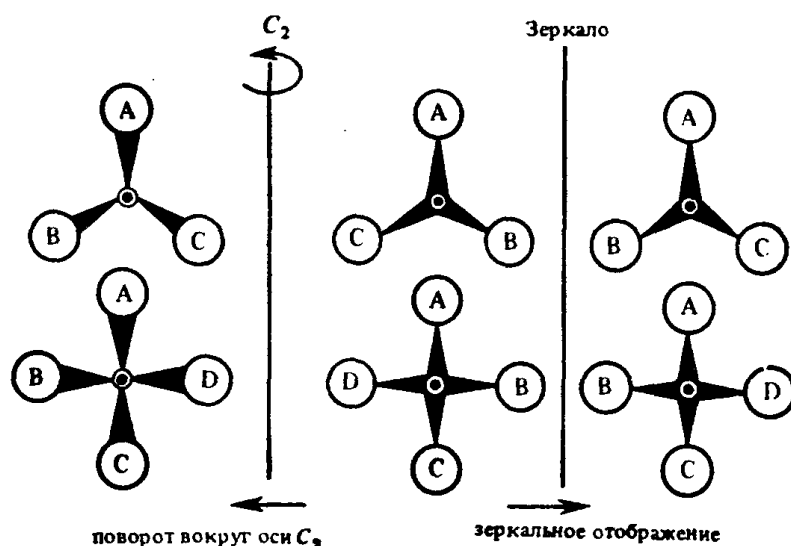


Рис. 4.1. Оптическая изомерия у пирамидальных комплексов (вид сверху)

мер — две (1123 и 1144 см^{-1}). Комплекс с центром симметрии (*транс*-изомер) можно отличить также по нулевому электрическому моменту диполя. Однако измерение дипольных моментов, как правило, удается провести только для нейтральных комплексных частиц с крупными органическими лигандами.

Если комплекс имеет форму треугольной или четырехугольной пирамиды и два разных заместителя (рис. 4.1), то зеркально-отраженные конфигурации представляют собой разные соединения. Соответствующие плоские фигуры совмещаются поворотом на 180° вокруг оси C_2 . У пирамид при таком вращении основания совместятся, но вершина окажется с другой стороны плоскости основания. Совместить эти фигуры можно лишь путем зеркального отображения.

Изомеры такого рода называются *энантиомерами*. Это простейший случай оптической изомерии. Каждый атом в оптических изомерах имеет одинаковое окружение, но асимметрия координационной сферы ведет к появлению у них способности по-разному взаимодействовать с поляризованным светом, вращая плоскость поляризации на одинаковый угол в противоположных направлениях.

Для появления оптической изомерии в простейших случаях координационная сфера не должна обладать ни одним элементом симметрии, т. е. ее центром должен быть асимметричный атом. При наличии нескольких асимметричных координационных сфер в одном соединении появляется возможность различного их сочетания (например, ++, —— и +—, т. е. право-право-, лево-лево- и право-лево-вращение): возможности для изомерии расширяются. При этом соединение в целом остается оптически деятельным, т. е. вращает плоскость поляризации, если в нем отсутствуют центр инверсии, плоскости симметрии и зеркально-поворотные оси нечетного порядка. Появление хотя бы одного из этих элементов симметрии указывает, что оптическая деятельность различных координационных сфер (например, в изомере + —) точно взаимно компенсируется, и соединение в целом оптически недействительно.

В сложных случаях анализ оптической изомерии требует рассмотрения таких элементов симметрии, которые не связаны с конкретным атомом как началом координат. Вместо понятия *асимметричный атом* в таких случаях необходимо использовать более общее понятие *хиральный центр* (хиральностью называют свойство неидентичности объекта со своим зеркальным отображением — см. Приложение I).

Физические свойства энантиомеров крайне близки, а энергии образования одинаковы, т. е. равновесная смесь должна быть рацематом — состоять из 50% одного и 50% другого изомера. Рацемат оптически недействителен, так как оптическая деятельность изомеров взаимно компенсируется. При синтезах комплексных соединений, имеющих оптические изомеры, образуется, как правило, рацемат. Для разделения рацемата на энантиомеры или для синтеза только одного из энантиомеров необходимы специальные схемы синтеза. Выделенный из смеси изомер рацемизируется; быстро в случае лабильных комплексов и тех инертных комплексов, рацемизация которых возможна по механизму внутримолекулярной перегруппировки и медленно в случае остальных инертных комплексов. Например, правовращающий комплекс $[\text{CoEn}_3]\text{Cl}_3$ не теряет оптической активности при нагревании до 127°C в течение 85 ч. Поскольку лабильные комплексы рацемизируются чрезвычайно быстро, их не удается расщепить на оптические антиподы, но это не значит, что оптическая изомерия у лабильных комплексов не существует.

Изомерия закрытых форм.

Важнейшие закрытые конфигурации с полностью равноценными лигандами — это правильные многогранники: тетраэдр, октаэдр, куб, додекаэдр, икосаэдр. К закрытым конфигурациям относятся также призмы, антипризмы и бипирамиды с центрально расположенным атомом металла.

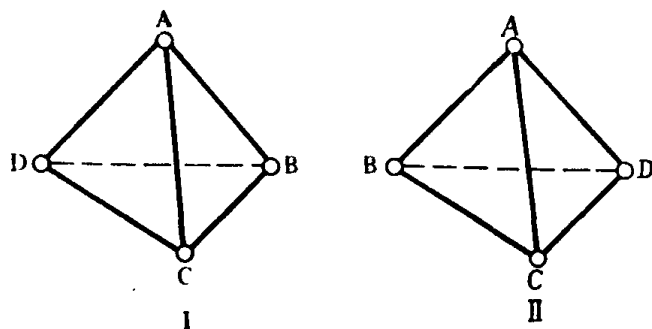
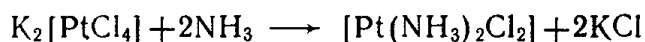


Рис. 4.2. Зеркальная изомерия у тетраэдрических комплексов MA_2B_2

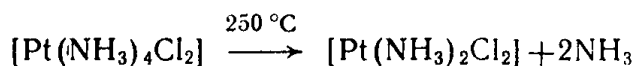
Рассмотрим изомерию замещенных комплексов только для тетраэдра и октаэдра. У тетраэдра и октаэдра из-за равноценности мест в координационной сфере однозамещенные производные изомеров не имеют. Двухзамещенные производные у тетраэдра изомеров не имеют; трехзамещенные производные типа MA_2B_2 и MA_2B_2C можно представить как соответственно одно- и двухзамещенные тетраэдра MB_4 , т. е. они тоже не имеют изомеров. У тетраэдров с четырьмя различными лигандами MA_2B_2 (рис. 4.2) каждый лиганд в обеих конфигурациях имеет тех же соседей, но конфигурация I не может быть переведена в конфигурацию II иначе, как зеркальным отображением, т. е. комплексы такого строения являются энантиомерами.

Резкое различие в характере изомерии у комплексов с различными конфигурациями при КЧ 4 сыграло большую роль в установлении их строения на заре координационной химии. Так, А. Вернер установил квадратное строение большинства комплексов Pt(II), анализируя характер изомерии, например, у $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$. Этой формуле отвечают два мономерных изомера: один, получаемый по реакции



представляет собой желто-оранжевый порошок, дающий с концентрированной H_2SO_4 зеленое окрашивание; растворимость его 0,25 г в 100 г воды.

Другой изомер, образующийся в реакции

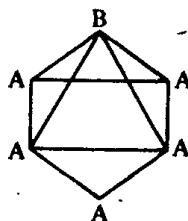


бледно-желтый порошок, не дает характерной реакции с H_2SO_4 , его растворимость 0,037 г в 100 г воды.

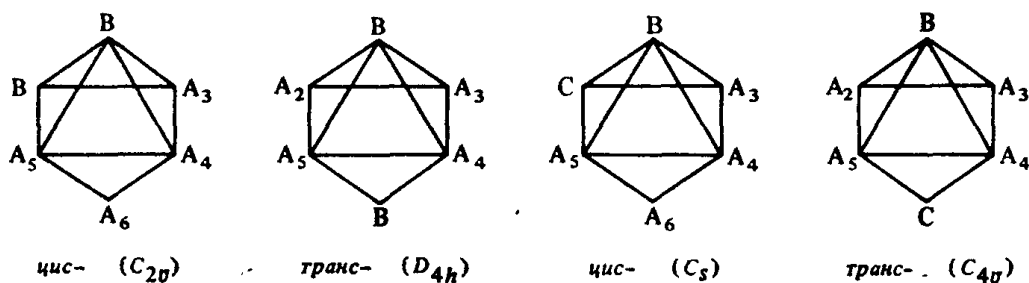
Тетраэдрическая конфигурация этих соединений отвергается как потому, что тетраэдры MA_2B_2 изомеров не имеют, так и ввиду отсутствия оптической изомерии (что обнаруживается с помощью поляриметра) у производных этого ряда. Отсутствие оптической изомерии говорит также против пирамидальной конфигурации. Важную роль в установлении квадратного строения рассматривае-

мых комплексов сыграли синтетические методы установления структуры. Подробно методология установления конфигураций, разработанная классиками координационной химии при отсутствии современных физических методов исследования веществ, описана А. А. Гринбергом*.

В октаэдрической конфигурации после введения одного заместителя (в положение 1) образуется комплекс, не имеющий изомеров, но обладающий резко пониженной симметрией C_{4v} (одна ось C_4 , две пары плоскостей: σ_v и σ_v'):

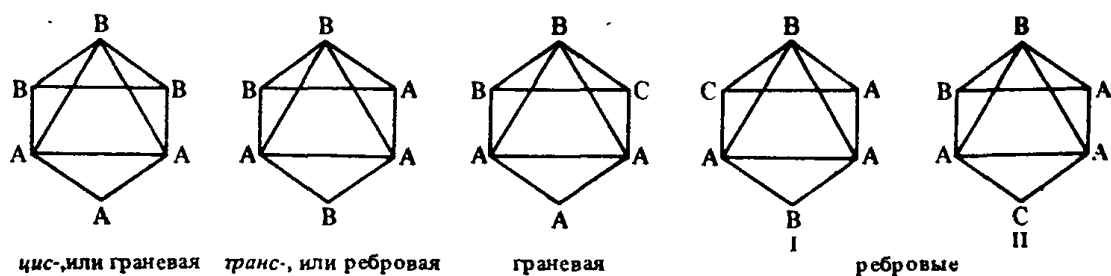


Комплексы MA_4B_2 и MA_4BC обладают также пониженной симметрией, но оптически недеятельны:



Правда, эти выводы справедливы только до тех пор, пока лиганды рассматриваются как бесструктурные. Если у *цис*- MA_4BC лиганды В или С асимметричны относительно плоскости $B_1CA_4A_6$, у комплекса исчезает последний элемент симметрии и появляется возможность оптической изомерии.

Классификация трехзамещенных октаэдрических комплексов такова:

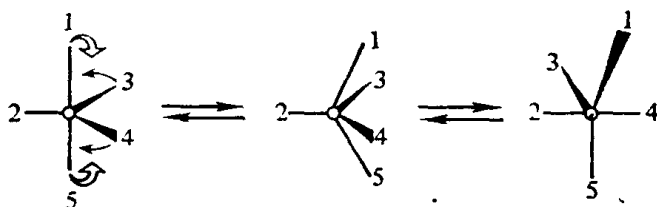


Граневая и вторая ребровая конфигурации комплекса MA_3B_2C не имеют ни одного элемента симметрии, эти комплексы должны существовать в виде энантиомеров.

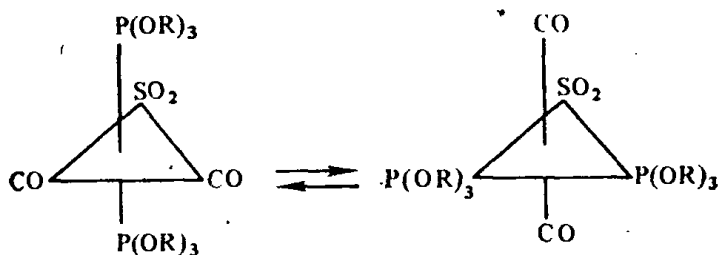
* Гринберг А. А. Введение в химию комплексных соединений. — Л.: Наука, 1971.

Интересен вопрос о закрытых конфигурациях с неравноценным расположением лигандов: здесь уточняется постулат о полной равноценности всех связей в комплексном ионе с одинаковыми лигандами. На первых этапах развития координационной химии комплексные соединения рассматривали как возникшие в результате объединения нескольких «валентно-насыщенных» молекул и записывали, например, в виде $2\text{KCl} \cdot \text{PtCl}_4$ вместо современной записи $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$. После того как выяснилось, что все шесть атомов хлора координируются платиной, встала задача определить, отличаются ли в комплексном ионе «свои» четыре атома хлора от «чужих». Исследование показало, что ион представляет собой октаэдр, в котором все лиганды равноценны. Это привело к представлению о том, что все связи (по крайней мере в конфигурации с одинаковыми лигандами) в комплексных ионах равноценны. И действительно, связь металл—лиганд совершенно не зависит от происхождения лиганда. Что же касается их равноценности в статическом (длина, направленность, полярность, энергия и т. д.) и динамическом (реакционная способность) смысле, то этот вопрос требует уточнения с двух точек зрения. Во-первых, некоторые квантово-механические эффекты ведут к более или менее сильному искажению симметричных конфигураций (эффект Яна — Теллера). Во-вторых, лиганды принципиально неравноценны в некоторых бипирамидах и пирамидах с центральным расположением иона металла. При одинаковых лигандах конфигурация тригональной бипирамиды осуществляется в пентакарбониле железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$, в ионе $[\text{CuCl}_5]^{3-}$ и т. п. Три связи в горизонтальной плоскости расположены здесь под углом 120° друг к другу; с остальными двумя связями каждая из них составляет угол 90° . При этом даже если длины всех связей одинаковы, положения 1 и 5 и 2, 3, 4 неравноценны. Если при реакциях замещения конфигурация бипирамиды сохранится, то можно ожидать появления двух однозамещенных геометрических изомеров — экваториального и аксиального. Так, комплекс $\text{M}(\text{CO})_4\text{NO}$ в кристаллической фазе при -110°C имеет симметрию C_{2v} , т. е. является экваториальным изомером, в газовой же фазе и в растворах он существует в виде аксиального изомера.

Тригональная бипирамида — это стереохимически нежесткая конфигурация; у нее легко происходит перегруппировка через квадратную пирамиду в новую тригональную бипирамиду с изменением аксиального направления на 90° :



Поэтому при близости энергий образования геометрические изомеры с этой конфигурацией, как правило, находятся в динамическом равновесии. Так, в растворах $\text{Fe}(\text{CO})_2\{\text{P}(\text{OR})_3\}_2(\text{SO}_2)$ (где R — арил) существует равновесие



а в соединении $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{CuBr}_3\text{Cl}_2]$ атомы Br и Cl статистически распределены по экваториальным и аксиальным позициям.

§ 4.5. Конформационная изомерия

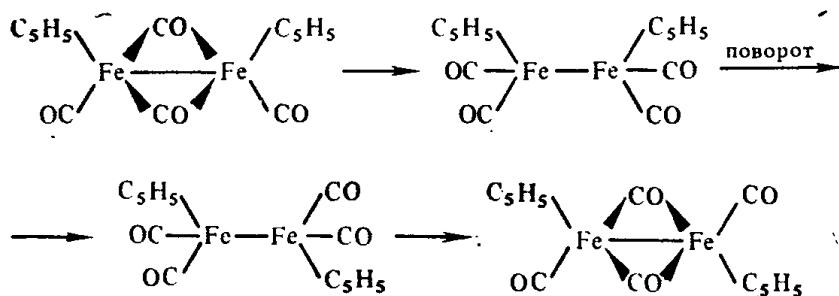
Конформациями называются различные пространственные формы иона или молекулы, возникающие в результате вращения групп атомов вокруг некоторых связей, изменения длин связей и т. д. Например, при вращении лиганда вокруг ординарной связи металл — лиганд конформация определяется углом поворота $0 \leq \varphi \leq 360^\circ$. Из-за того, что другие лиганды мешают такому вращению, конформации энергетически неравноценны. Если на зависимости энергии конформации от φ имеется более одного минимума, то совокупность конформаций в окрестности каждого из них рассматривают как конформационный изомер (конформер). Разделяющий конформеры энергетический барьер близок по смыслу к энергии активации (E_a) процесса изомеризации. Когда E_a мала, взаимопревращения изомеров идут с большой скоростью («почти свободное вращение»).

Структурные, геометрические и другие изомеры также взаимопревращаются с большой скоростью, если возможна изомеризация вращением. Так, геометрические изомеры октаэдрических комплексов типа



переходят друг в друга при повороте верхней плоскости вокруг вертикальной оси на 120° .

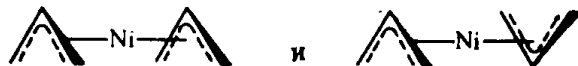
Мостиковый *цис*-комплекс $\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ изомеризуется посредством вращения немостикового промежуточного продукта:



Наличие π -компонента в связи металл — лиганд (обычно это дативная связь) препятствует вращению лиганда. Так, при повороте алкена на некоторый угол вокруг оси x , резко уменьшается перекрытие d_{xz} -орбитали металла с π^* -орбиталью лиганда и дативная связь становится невозможной (рис. 4.3). Более того: так как дативная и донорно-акцепторная связь взаимно усиливают друг друга, такой поворот снижает и прочность σ -компоненты связи металл — лиганд.

Тем не менее барьеры для вращения алкенов вокруг связи М—L не настолько высоки, чтобы сделать вращение вообще невозможным (они составляют примерно 40—60 кДж/моль).

Поворотные изомеры при наличии дативных связей имеют значительные времена жизни. Так, при помощи спектров ПМР охарактеризованы *цис*- и *транс*-бис(π-аллил)никель:



(правда, поворот аллильного лиганда сопровождается и изменением наклона плоскостей).

Различные углы поворота вокруг ординарных связей фиксируются при замыкании циклов, т. е. при образовании хелатных комплексных соединений. Так, ион $[\text{Co}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3]^{3+}$ в бромидных растворах присутствует в виде двух изомеров: в одном все шестичленные циклы имеют конфигурацию кресла, а во втором — *твист*-конформацию. Первый изомер примерно на 2 кДж/моль более выгоден энергетически. Конформационные изомеры появляются также у комплексного иона, содержащего несколько пятичленных несопряженных неплоских циклов. Например, в квадратных комплексах этилендиамина возможны конформации

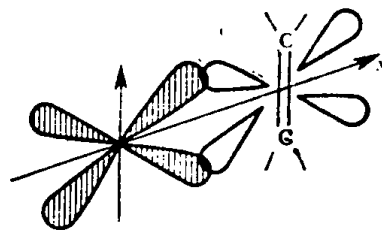
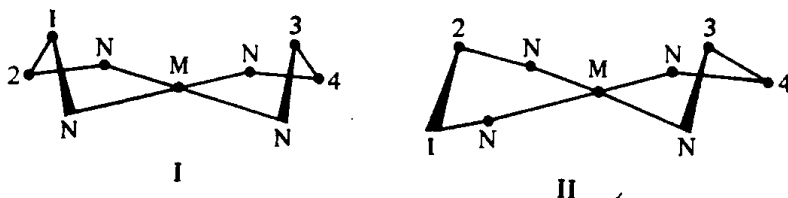


Рис. 4.3. Перекрывание занятой d_{xz} -орбитали металла с вакантной π^* -орбиталью алкена



причем в конформации I над горизонтальной плоскостью, в которой лежат атомы азота, расположены атомы C^1 и C^3 , а в конформации II — атомы C^2 и C^3 .

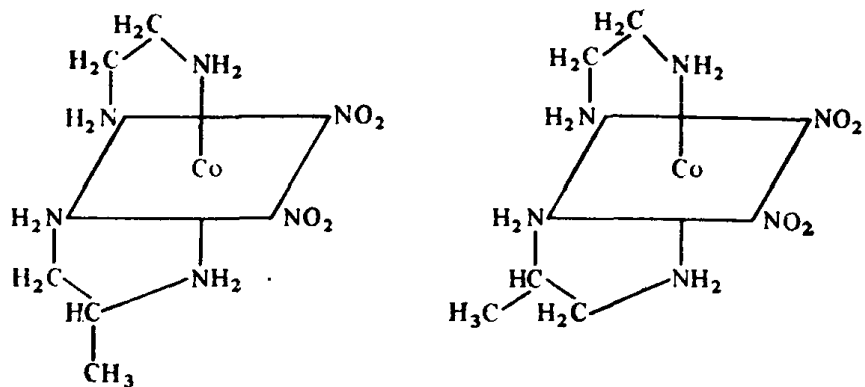
Следует отметить, что использование полидентатных лигандов вместо монодентатных вообще вызывает дополнительные возможности для изомерии, например геометрической. При определении числа геометрических изомеров лиганды можно рассматривать бес-

структурно-бидентатные симметричные лиганды и виде $\text{A} \frown \text{A}$

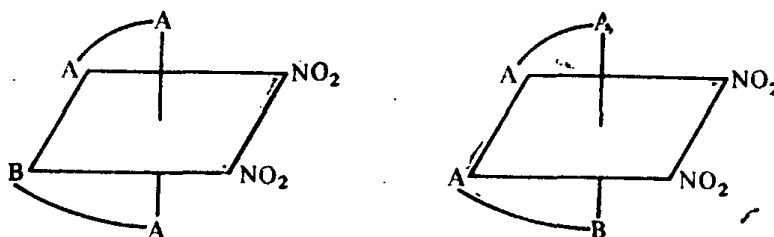
а несимметричные, например, 1,2-пропилендиамин (Pn),

$\text{CH}_3\text{—CH}(\text{NH}_2)\text{—CH}_2\text{NH}_2$ — в виде $\text{A} \frown \text{B}$. Вернер выделил

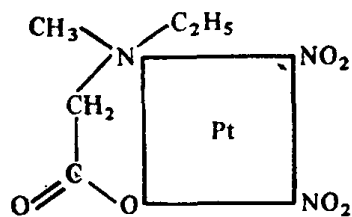
α - и β -изомеры *цис*- $[\text{CoEnPn}(\text{NO}_2)_2]^+$ со строением



или в упрощенном виде



За счет возникновения асимметрии донорного атома при координации могут появиться энантиомеры у квадратных комплексов, например, у комплекса



с асимметричным атомом азота.

ГЛАВА 5

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

§ 5.1. Применение теории групп к молекулярным структурам

При рассмотрении молекулярных структур с помощью теории групп классифицируют атомные орбитали по симметрии, что позволяет указать орбитали, взаимодействующие между собой с образованием МО. Это сильно облегчает качественное рассмотрение электронного строения молекул, а при количественном его анализе существенно упрощает вычисления. Описание операций симметрии, определение понятий «группа симметрии» и «умножение операторов» сделано в § 2.1.

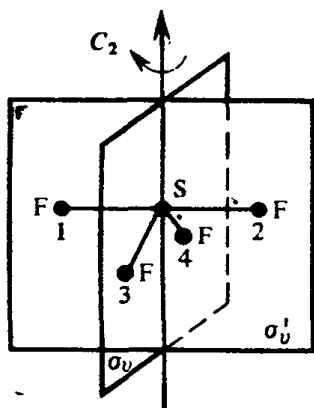


Рис. 5.1. Элементы симметрии молекулы SF₄

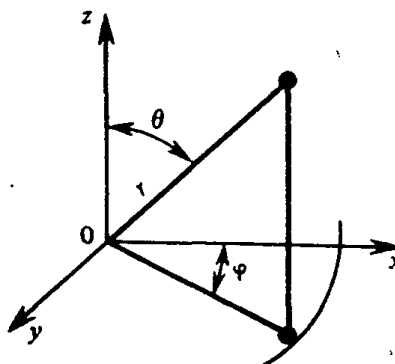


Рис. 5.2. Связь декартовых и сферических координат

Для построения таблиц умножения элементов интересующих нас групп рассмотрим последовательное проведение двух операций симметрии. Так, при операциях симметрии точечной группы C_{2v} атом серы в молекуле SF₄ (рис. 5.1) сохраняет центральное положение, а атомы F меняются местами согласно табл. 5.1. Из этой таблицы видно, что последовательное выполнение операций C_2 и σ_v дает такой же результат, как операция σ_v' , т. е. $C_2\sigma_v = \sigma_v'$. Аналогичным образом можно получить всю таблицу умножения группы C_{2v} (табл. 5.2).

Рассмотрим действие операций симметрии группы C_{2v} на орбитали s , p_x , p_y , p_z атома, ядро которого имеет декартовы координаты

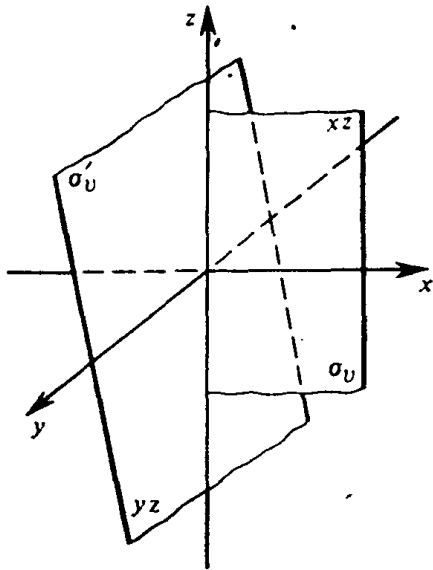


Рис. 5.3. Элементы симметрии группы C_{2v}

Таблица 5.1. Действие операций симметрии группы C_{2v} на молекулу SF_4

Операция	Положение атома фтора после действия оператора			
	1	2	3	4
E	1	2	3	4
C_2	2	1	4	3
σ_v'	1	2	4	3
σ_v	2	1	3	4

ты $(0, 0, 0)$. Уравнения волновых функций в декартовых и сферических координатах (рис. 5.2) имеют вид

$$s = f_1(r), \quad p_x = f_2(r) \sin \theta \cos \varphi = \frac{f_2(r)}{r} x,$$

$$p_y = f_2(r) \sin \theta \sin \varphi = \frac{f_2(r)}{r} y, \quad p_z = f_2(r) \cos \theta = \frac{f_2(r)}{r} z.$$

Если ось C_2 совпадает с осью z , а плоскости σ_v и σ_v' — с плоскостями xz и yz соответственно (рис. 5.3), то координаты x , y и z произвольной точки преобразуются согласно табл. 5.3.

Величина радиуса-вектора точки $r = \sqrt{z^2 + y^2 + x^2}$ и функция s , зависящая только от r , при действии рассматриваемых операций симметрии не изменяются, а функции p_x , p_y и p_z преобразуются так же, как координаты x , y и z (табл. 5.3). Видно, что каждая из них преобразуется только через себя (со знаком «+» или «-»), но не смешивается с другими функциями.

Теория представлений. Если декартовы координаты (x_1, y_1, z_1) некоторой точки в результате преобразования симметрии перехо-

Таблица 5.2. Таблица умножения для группы C_{2v}

Первый множитель	Второй множитель			
	E	C_2	σ_v	σ_v'
E	E	C_2	σ_v	σ_v'
C_2	C_2	E	σ_v'	σ_v
σ_v	σ_v	σ_v'	E	C_2
σ_v'	σ_v'	σ_v	C_2	E

Т а б л и ц а 5.3. Преобразование декартовых координат и p -функций элементами группы C_{2v}

Оператор	x	y	z	p_x	p_y	p_z
E	x	y	z	p_x	p_y	p_z
C_2	$-x$	$-y$	z	$-p_x$	$-p_y$	p_z
σ_v	x	$-y$	z	p_x	$-p_y$	p_z
σ_v'	$-x$	y	z	$-p_x$	p_y	p_z

дят в (x_2, y_2, z_2) , то эти новые координаты являются линейными функциями x_1, y_1, z_1 :

$$\begin{aligned} x_2 &= a_{11}x_1 + a_{12}y_1 + a_{13}z_1; \\ y_2 &= a_{21}x_1 + a_{22}y_1 + a_{23}z_1; \\ z_2 &= a_{31}x_1 + a_{32}y_1 + a_{33}z_1. \end{aligned} \quad (5.1)$$

Квадратная таблица

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix},$$

составленная из коэффициентов a_{ij} , называется *матрицей преобразования*. Матрица размерностью $m \times n$ (сначала указано число строк, а затем — число столбцов) может быть умножена на матрицу размерностью $n \times N$. Результатом будет матрица размерностью $m \times N$, элемент которой c_{ij} является скалярным произведением i -й строки первой матрицы на j -й столбец второй. Если $N=1$, то вторая матрица — это вектор из n элементов, а результат — вектор из m элементов. В таком случае система уравнений (5.1) равносильна матричному уравнению

$$\begin{pmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{pmatrix}$$

Итак, вектор $\{x_2, y_2, z_2\}$ получается из $\{x_1, y_1, z_1\}$ или применением к нему некоторой операции симметрии, или умножением на матрицу преобразования. Эту матрицу называют представлением операции симметрии в данном базисе, понимая под базисом преобразуемый вектор $\{x_1, y_1, z_1\}$. Матрицы-представления квадратны и имеют размерность, равную числу элементов базиса. Из табл. 5.3 преобразования p -функций видно, что

$$C_2\{p_x, p_y, p_z\} = \{-p_x, -p_y, p_z\}.$$

Вектор-результат можно записать в форме

$$\begin{aligned} -p_x &= 1 \cdot p_x + 0 \cdot p_y + 0 \cdot p_z, \\ -p_y &= 0 \cdot p_x + (-1) \cdot p_y + 0 \cdot p_z, \\ p_z &= 0 \cdot p_x + 0 \cdot p_y + 1 \cdot p_z. \end{aligned}$$

Т а б л и ц а 5.4. Преобразование d -функций элементами группы C_{2v}
(символ d у функции опущен)

	xy	xz	yz	x^2-y^2	$3z^2-r^2$	Характер ПП
E	xy	xz	yz	x^2-y^2	$3z^2-r^2$	5
C_2	xy	$-xz$	$-yz$	x^2-y^2	$3z^2-r^2$	1
σ_v	$-xy$	xz	yz	x^2-y^2	$3z^2-r^2$	1
σ_v'	$-xy$	$-xz$	$-yz$	x^2-y^2	$3z^2-r^2$	1

Отсюда видно, что матрица-представление операции C_2 в базисе p -функций имеет вид

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & +1 \end{pmatrix}$$

Остальным операциям симметрии группы C_{2v} в базисе p -функций соответствуют матрицы

$$\begin{matrix} E & \sigma_v & \sigma_v' \\ \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix} \end{matrix}$$

Группа матриц, действие которых на базис из данных функций совпадает с действием элементов симметрии на этот же базис, называется представлением точечной группы симметрии в данном базисе. Чтобы продемонстрировать зависимость представления группы от базиса, рассмотрим преобразование d -функций операциями симметрии группы C_{2v} (табл. 5.4) и выпишем матрицы преобразований группы C_{2v} в базисе d -функций:

$$\begin{matrix} E & C_2 & \sigma_v & \sigma_v' \\ \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \end{matrix}$$

основанные на табл. 5.4.

Можно построить представления и для объединенного базиса p - и d -функций. Однако интереснее не увеличивать, а уменьшать базис, т. е. искать такие минимальные совокупности элементов, члены которых преобразуются только в элементы данной совокупности.

Так, только через себя преобразуется элементами симметрии группы C_{2v} функция p_z . Ей соответствует одномерное представление

$$\begin{array}{cccc} E & C_2 & \sigma_v & \sigma'_v \\ (1) & (1) & (1) & (1) \end{array}$$

Оказывается, что и другие p - и d -функции являются базисами одномерных представлений группы C_{2v} :

Представление	E	C_2	σ_v	σ'_v	Базис
A_1	(1)	(1)	(1)	(1)	p_z, d_{z^2} или $d_{x^2-y^2}$
A_2	(1)	(1)	(-1)	(-1)	d_{xy}
B_1	(1)	(-1)	(1)	(-1)	p_x или d_{xz}
B_2	(1)	(-1)	(-1)	(1)	p_y или d_{yz}

и никаких других простейших (неприводимых) представлений этой группы не существует. Термин «неприводимое представление» (НП) возникает из-за того, что процесс разбиения исходного (приводимого) представления на представления меньшей размерности называется приведением.

НП размерности m (базис которого состоит из m элементов) называют m -кратно вырожденным, если $m > 1$. Дважды и трижды вырожденные НП обозначают соответственно символами E и T . Невырожденные НП ($m=1$) обозначают символами A , если оно симметрично относительно главной оси (характер соответствующей матрицы $+1$), и B , — если антисимметрично (-1). Для обозначения симметрии или антисимметрии относительно центра инверсии применяют индексы g (от нем. gerade — четный) и u (ungerade — нечетный) соответственно; симметрию или антисимметрию относительно оси 2-го порядка, перпендикулярной главной оси, или же относительно плоскости σ_v обозначают индексами 1 или 2; наконец, симметрию или антисимметрию относительно σ_h обозначают одним или двумя штрихами. Совокупность функций, преобразующихся по представлениям типа A, B, E, T обозначают a, b, e или t соответственно.

При объединении нескольких НП в представление большей размерности матрицы-представления имеют блочную (квазидиагональную) структуру типа

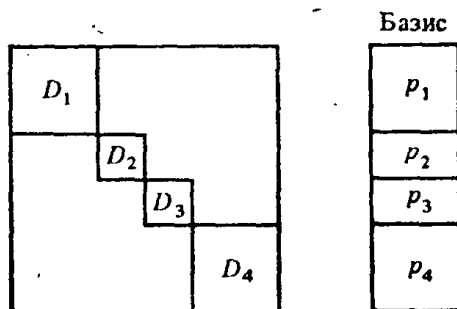


Таблица 5.5. Классы элементов симметрии и характеры НП группы O_h

O_h	E	$8C_3$	$6C_2^*$	$6C_4$	$3C_2$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1
A_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1
A_{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0
E_u	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1
T_{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1
T_{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1

Отсюда ясна методика приведения приводимых представлений (ПП): следует подвергнуть матрицы-представления такому линейному преобразованию, чтобы они приобрели квазидиагональный вид. Процесс приведения значительно облегчается наличием каталогов НП и их характеров — см. табл. 5.5 и Приложение II.

Характером матрицы называют сумму ее диагональных элементов. Так, характеры ПП группы C_{2v} в базисе p - и d -функций равны

	E	C_2	σ_v	σ'_v
ПП $\{p\}$	3	-1	1	1
ПП $\{d\}$	5	-1	1	1

В группах с большим количеством элементов симметрии существует возможность объединения их в классы однотипных элементов, представления которых обладают одинаковым характером.

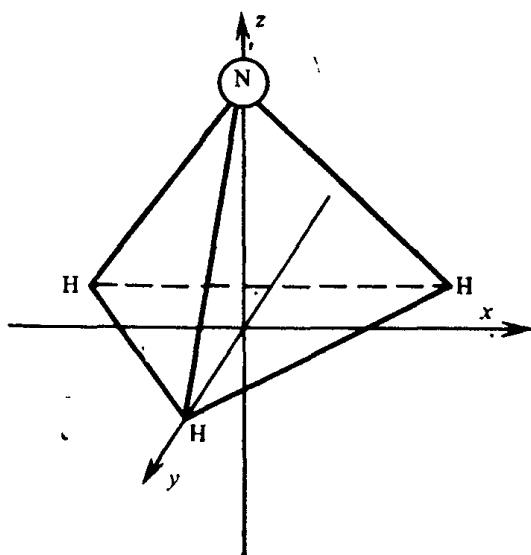


Рис. 5.4. Расположение молекулы аммиака относительно осей координат

Пронумеруем классы элементов симметрии индексом k , обозначим число элементов в классе h_k . Например, для группы O_h (табл. 5.5) $h_1=1(E)$; $h_2=8(8C_3)$; $h_3=6(6C_2^*)$ и т. д. Введем вектор характеров \vec{X} , у которого столько элементов X_k , сколько классов в группе; каждый X_k равен произведению характера класса на $\sqrt{h_k/\Sigma h_k}$. Скалярное произведение вектора \vec{X} для ПП на векторы \vec{X} , соответствующие каждому из НП, указывает, сколько раз это НП входит в рассматриваемое ПП.

В качестве упражнения рассмотрим, например, преобразование p -функций атома азота в мо-

Таблица 5.6. Преобразование d -функций элементами симметрии группы C_{3v}

Исходные функции	Результат действия оператора		
	E	C_3'	σ_v'
$3z^2 - r^2$	$3z^2 - r^2$	$3z^2 - r^2$	$3z^2 - r^2$
xz	xz	$-\frac{1}{2}xz - \frac{\sqrt{3}}{2}yz$	xz
yz	yz	$\frac{\sqrt{3}}{2}xz - \frac{1}{2}yz$	$-yz$
xy	xy	$-\frac{1}{2}xy - \frac{\sqrt{3}}{4}(x^2 - y^2)$	$-xy$
$x^2 - y^2$	$x^2 - y^2$	$\sqrt{3}xy - \frac{1}{2}(x^2 - y^2)$	$x^2 - y^2$
Характер ПП	5	-1	1

лекуле NH_3 под действием элементов симметрии группы C_{3v} (рис. 5.4). Эти элементы запишем в виде E , $2C_3$, $3\sigma_v$, т. е. повороты вокруг оси третьего порядка C_3^1 и C_3^2 (на 120° и 240°) объединим в класс $2C_3$, а отражения в трех вертикальных плоскостях симметрии σ_v — в класс $3\sigma_v$.

Действие операции C_3^k на базис $\{x, y, z\}$ представим при помощи общего выражения для вектора $\{x', y', z'\}$, возникающего при вращении базиса вокруг оси z на угол φ :

$$\begin{aligned}x' &= x \cos \varphi - y \sin \varphi, \\y' &= x \sin \varphi + y \cos \varphi, \\z' &= z\end{aligned}$$

Подставив $\varphi = 120^\circ$ и $\varphi = 240^\circ$, получим первые три матрицы ПП группы C_{3v} в базисе координат x, y, z или пропорциональных им функций p_x, p_y, p_z :

$$\begin{array}{ccc}E & C_3^1 & C_3^2 \\ \left(\begin{array}{cc|c} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 1 \end{array} \right) & \left(\begin{array}{cc|c} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 \end{array} \right) & \left(\begin{array}{cc|c} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 \end{array} \right)\end{array}$$

Для получения остальных матриц отметим, что отражение в плоскости xz (σ_v') приводит к равенствам $x' = x$, $y' = -y$, $z' = z$, т. е. к матрице

$$\left(\begin{array}{cc|c} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 1 \end{array} \right)$$

а $\sigma_v'' = C_3^1 \sigma_v'$ и $\sigma_v''' = C_3^2 \sigma_v'$. Матрицы этих элементов имеют вид: для σ_v''

$$\left(\begin{array}{cc|c} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ \hline 0 & 0 & 1 \end{array} \right)$$

и для σ_v'''

$$\left(\begin{array}{cc|c} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ \hline 0 & 0 & 1 \end{array} \right)$$

Характеры матриц-представлений элементов одного класса действительно одинаковы: для E — три, для C_3^1 и C_3^2 — нуль, для всех σ_v — единица. Характеры НП группы C_{3v} таковы:

	E	C_3	δv
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0

Непосредственно из матрицы ПП ρ -функций видно, что они естественно разбиваются (проведенными в них линиями) на два НП: E и A_1 . Это же следует из вектора характеров: для ПП ρ -функций

$$\vec{X} = \left\{ 3 \times \sqrt{\frac{1}{6}}; 0; 1 \times \sqrt{\frac{3}{6}} \right\},$$

а векторы характеров НП

$$\vec{X}_{A_1} = \left\{ 1 \times \sqrt{\frac{1}{6}}; 1 \times \sqrt{\frac{2}{6}}; 1 \times \sqrt{\frac{3}{6}} \right\},$$

$$\vec{X}_{A_2} = \left\{ 1 \times \sqrt{\frac{1}{6}}; 1 \times \sqrt{\frac{2}{6}}; -1 \times \sqrt{\frac{3}{6}} \right\},$$

$$\vec{X}_E = \left\{ 2 \times \sqrt{\frac{1}{6}}; -1 \times \sqrt{\frac{2}{6}}; 0 \right\}.$$

Скалярные произведения $\vec{X}\vec{X}_{A_1}$, $\vec{X}\vec{X}_{A_2}$ и $\vec{X}\vec{X}_E$ равны 1, 0 и -1 соответственно, что совпадает с полученным ранее результатом.

Найдем характеры ПП группы C_{3v} в базисе d -функций. Для этого достаточно провести по одному преобразованию d -функций в каждом классе (для удобства символ d опустим), например

$$C_3^1(xy) = C_3^1(x)C_3^1(y) = \left(-\frac{1}{2}x - \frac{\sqrt{3}}{2}y\right) \left(\frac{\sqrt{3}}{2}x - \frac{1}{2}y\right) = \\ = -\frac{1}{2}xy - \frac{\sqrt{3}}{4}(x^2 - y^2).$$

Коэффициент $-1/2$, появляющийся перед xy при преобразовании этой величины, является диагональным элементом матрицы ПП и при расчете характера суммируется с коэффициентами, стоящими перед другими функциями в выражении для их преобразования. Поэтому характер ПП для C_3^1 равен (табл. 5.6):

$$1 - \frac{1}{2} - \frac{1}{2} - \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = -1.$$

Для оператора E характер этого ПП равен 5, а для операторов класса σ_v — единице. Умножив вектор характеров ПП d -базиса

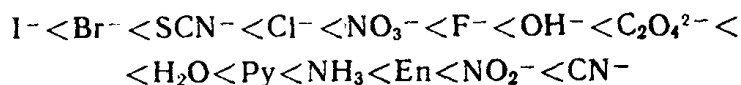
$$\vec{X} = \left\{ 5 \times \sqrt{\frac{1}{6}}; -1 \times \sqrt{\frac{2}{6}}; 1 \times \sqrt{\frac{3}{6}} \right\}$$

на те же самые векторы характеров НП, получим $\vec{X}\vec{X}_{A_1} = 1$; $\vec{X}\vec{X}_{A_2} = 0$; $\vec{X}\vec{X}_E = 2$. Из анализа табл. 5.6 видно, что d_{z^2} -функция преобразуется только через себя, являясь базисом представления A_1 , а $\{d_{xz}, d_{yz}\}$ и $\{d_{xy}, d_{x^2-y^2}\}$ — эти две пары преобразующихся друг через друга функций, являющихся базисами представлений E . Таким образом, базис p - и d -функций распадается в поле симметрии C_{3v} на 5 групп орбиталей: $a_1(p_z)$, $e(p_x, p_y)$, $a_1(d_{z^2})$, $e(d_{xy}, d_{x^2-y^2})$, $e(d_{xz}, d_{yz})$. Упрощенному анализу относительного расположения образующихся в ходе таких расщеплений энергетических уровней посвящен следующий параграф.

§ 5.2. Расщепление d - и f -подуровня с точки зрения теории кристаллического поля. Термы

В рамках теории кристаллического поля, в которой лиганды моделируются точечными отрицательными зарядами, причиной расщепления является неодинаковое взаимодействие электронов, находящихся на разных орбиталях, с лигандами. При октаэдрической структуре комплекса максимально отталкивание $d_{x^2-y^2}$ - и d_{z^2} -орбиталей, электронные облака которых ориентированы к лигандам, т. е. e_g -орбитали оказываются менее выгодными энергетически (рис. 5.5). Разность энергий Δ между орбиталями e_g и t_{2g} определяется спектроскопическими методами по энергии, необходимой для перехода электрона с одного уровня на другой. Так, для комп-

лекса $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ переносу единственного d -электрона с уровня t_{2g} на e_g соответствует полоса вблизи 500 нм ($\Delta \approx 20\,000 \text{ см}^{-1}$). Обычно значения Δ заключены между 10 000 и 30 000 см^{-1} . По возрастанию значений Δ лиганды можно расположить в спектроскопический ряд:



который почти не зависит от иона металла и геометрии комплекса. Он характеризует так называемую силу поля лиганда.

Обозначения орбиталей, возникающих при расщеплении d -подуровня в октаэдрическом поле, происходят от наименования НП E_g и T_{2g} . Это не случайно. Теория групп позволяет просто рассмотреть поведение орбиталей центрального иона в полях различной симметрии.

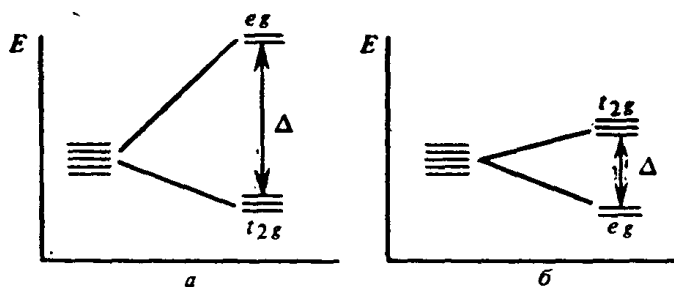


Рис. 5.5. Расщепление d -подуровня в полях симметрии O_h (а) и T_d (б)

Расположим октаэдрический комплекс относительно декартовой системы координат так, как показано на рис. 2.3. Напомним, что в теории кристаллического поля лиганды рассматриваются бесструктурно, как точечные отрицательные заряды. Изображенные на рис. 2.3 локальные системы координат для лигандов поэтому пока излишни и будут использованы позднее, когда мы откажемся от этого слишком грубого предположения.

Группа симметрии октаэдра O_h имеет десять НП: A_{1g} , A_{2g} , E_{2g} , T_{1g} , T_{2g} , A_{1u} , A_{2u} , E_u , T_{1u} и T_{2u} . Характеристики для этих НП приведены в табл. 5.5. Как и ранее, для анализа поведения орбиталей необходимо рассмотреть действие операций симметрии на координаты точки (табл. 5.7).

Из табл. 5.7 очевидно, что s -функция преобразуется по типу a_{1g} , p -орбитали принадлежат к типу t_{1u} и в поле октаэдрической симметрии не расщепляются, а остаются вырожденными, как и в свободном атоме. Базис из пяти d -орбиталей распадается на два НП: типа E_g с базисом d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ и T_{2g} с базисом d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , что и следовало из ранее проведенного качественного анализа.

Теория кристаллического поля предсказывает дополнительный энергетический эффект стабилизации комплексов, возникающий из-за преимущественной заселенности тех орбиталей, которые после

Т а б л и ц а 5.7. Преобразование координат при операциях симметрии группы O_h (центр инверсии в начале координат)

Координаты	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_4$	$6C_2^*$	i	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6S_4$	$6\sigma_d$
x	x	z	$-x$	$-y$	y	$-x$	$-z$	x	y	$-y$
y	y	x	$-y$	x	x	$-y$	$-x$	y	x	$-x$
z	z	y	z	x	z	$-z$	$-y$	$-z$	$-z$	z
χ	3	0	-1	1	1	-3	0	1	-1	1

расщепления оказываются более выгодными энергетически. Действительно, пусть общая энергия пяти d -орбиталей равна $5E(d)$, т. е. $E(d)$ — это уровень энергии какого-то условного «центра тяжести» орбиталей. Так как в октаэдрическом поле

$$5E(d) = 2E(e_g) + 3E(t_{2g});$$

то

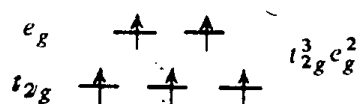
$$\Delta = E(e_g) - E(t_{2g}),$$

$$E(e_g) - E(d) = 0,6\Delta \quad \text{и} \quad E(t_{2g}) - E(d) = -0,4\Delta,$$

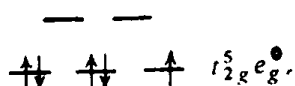
т. е. орбитали e_g подняты на $0,6\Delta$, а орбитали t_{2g} опущены на $0,4\Delta$ по сравнению с $E(d)$. Если заселенность d -подуровня $t_{2g}^q e_g^p$, то энергия стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП), т. е. выигрыш энергии по сравнению с простой электростатической моделью, равен

$$\text{ЭСКП} = -0,2\Delta(2q - 3p).$$

Расщепление влияет и на саму заселенность. При небольших Δ (слабое поле) электроны в основном состоянии занимают орбитали по тем же правилам, как будто $\Delta = 0$. Образуются высокоспиновые комплексы, например пять d -электронов располагаются по одному с параллельными спинами на каждой из орбиталей



При слабом поле лигандов ЭСКП максимальна по модулю у d^3 - и d^8 -катионов и равна нулю у d^5 -катионов (табл. 5.8). При сильном поле заполняются предпочтительно орбитали t_{2g} , образуются низкоспиновые комплексы. Например, основное состояние для d^5 -катиона имеет конфигурацию



В этом случае ЭСКП монотонно растет по модулю в ряду d^1-d^6 , а затем уменьшается до нуля.

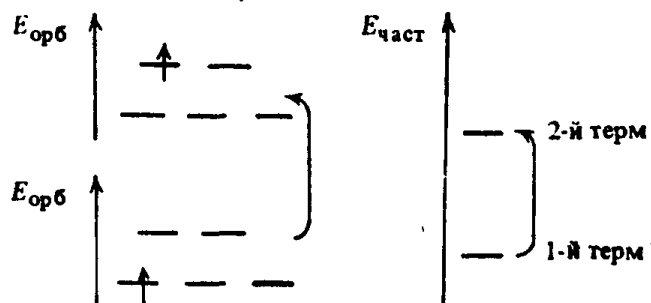
В зависимости от расположения лиганда в спектрохимическом ряду один и тот же центральный ион может образовывать как вы-

Таблица 5.8. Энергия стабилизации октаэдрических комплексов кристаллическим полем, ед. Δ

Число d -электронов	Слабое поле		Сильное поле	
	Электронная конфигурация	ЭСКП	Электронная конфигурация	ЭСКП
1	$t_{2g}^1 e_g^0$	-0,4	$t_{2g}^1 e_g^0$	-0,4
2	$t_{2g}^2 e_g^0$	-0,8	$t_{2g}^2 e_g^0$	-0,8
3	$t_{2g}^3 e_g^0$	-1,2	$t_{2g}^3 e_g^0$	-1,2
4	$t_{2g}^3 e_g^1$	-0,6	$t_{2g}^4 e_g^0$	-1,6
5	$t_{2g}^3 e_g^2$	0	$t_{2g}^5 e_g^0$	-2,0
6	$t_{2g}^4 e_g^2$	-0,4	$t_{2g}^6 e_g^0$	-2,4
7	$t_{2g}^5 e_g^2$	-0,8	$t_{2g}^6 e_g^1$	-1,8
8	$t_{2g}^6 e_g^2$	-1,2	$t_{2g}^6 e_g^2$	-1,2
9	$t_{2g}^6 e_g^3$	-0,6	$t_{2g}^6 e_g^3$	-0,6
10	$t_{2g}^6 e_g^4$	0	$t_{2g}^6 e_g^4$	0

соко-, так и низкоспиновые комплексы. Так, комплекс $[\text{CoF}_6]^{3-}$ высокоспиновый (4 неспаренных электрона), а $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ низкоспиновый и диамагнитный, т. е. в соответствии со спектрохимическим рядом расщепление, вызываемое NH_3 , превышает вызываемое фторидом.

В рассмотренной выше простой картине расщепления d -подуровня все d -орбитали считались эквивалентными. Это верно, пока речь идет о размещении на них единственного электрона. Когда нужно разместить два или более электронов, взаимодействие между ними ведет к энергетической неравноценности различных схем заселенности d -орбиталей даже в отсутствие внешнего поля. Поэтому сведений о низко- или высокоспиновом характере комплекса и даже о заселенности орбиталей недостаточно для анализа энергетических уровней и тесно связанных с ними спектральных свойств соединения. Энергетическое состояние частицы, соответствующее некоторому уровню на энергетической диаграмме всей частицы, называют *термом*. Каждому такому уровню соответствует диаграмма энергетики и заселенности орбиталей:



Например, возбуждение октаэдрического d^1 -комплекса описывается одной из двух приведенных выше схем. Более подробный анализ показывает, что оперировать понятием «терм» удобнее, чем схема-

ми орбиталей. В связи с этим рассмотрим номенклатуру термов свободных атомов (т. е. атомов в полях сферической симметрии) и расщепление термов под действием кристаллических полей.

Кроме энергии характеристикой электронного состояния системы является полный момент количества движения (МКД) J , равный векторной сумме орбитальных (\vec{l}_i) и спиновых (\vec{s}_i) МКД отдельных электронов. Для легких атомов (примерно до Zn) имеет смысл рассматривать отдельно сумму \vec{l}_i как полный орбитальный МКД \vec{L} и сумму \vec{s}_i — как полный спиновый МКД \vec{S} . Все три момента связаны с квантовыми числами J , L и S , так что $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$, $|\vec{J}| = \hbar\sqrt{J(J+1)}$; $|\vec{L}| = \hbar\sqrt{L(L+1)}$; $|\vec{S}| = \hbar\sqrt{S(S+1)}$.

Значения S , L и J положительны. При расчете как МКД, так и соответствующих им квантовых чисел, замкнутые электронные оболочки (s^2 , p^6 , d^{10} , f^{14}) следует исключить, так как соответствующие им суммы \vec{l}_i и \vec{s}_i равны нулю. Если на частично заполненных оболочках расположен один электрон, то $S = 1/2$, если два — оно может принимать значения 0 (спины противоположны) или 1 (спины параллельны), если три, то значения $1/2$ или $3/2$ и т. д. L принимает целочисленные значения от $\sum l_i$ и до нуля: для конфигурации d^2s^1 $L = 4, 3, 2, 1, 0$, так как для d -электронов $l_i = 2$, а для s -электрона $l_i = 0$. Значения J определяются набором $L+S, L+S-1, \dots, L-S+1, L-S$; при этом $J_{\min} = |L-S|$. Поэтому число значений J равно $2S+1$ при $L > S$ и $2L+1$ при $L < S$.

Пока мы рассматриваем легкие атомы, действует правило Рассела — Саундерса, согласно которому состояния системы с фиксированными, но по-разному ориентированными \vec{L} и \vec{S} (и поэтому с разными \vec{J}) незначительно отличаются по энергии и могут быть объединены в один терм. Для его наименования употребляют буквы, характеризующие значение L :

L	0	1	2	3	4	5
	S	P	D	F	G	H

аналогично обозначениям подуровней в зависимости от l . Вместо значения S слева вверху от символа терма записывают $2S+1$ — число, которое указывает количество состояний с разными J в терме (его мультиплетность*) при условии $L > S$. Таким образом, частицам с полностью заполненными оболочками ($S=0, L=0$) соответствует синглетный терм 1S , а частицам с единственным s -, p -, d - или f -электроном ($S=1/2, L=0, 1, 2$ или 3) соответствуют термы $^2S, ^2P, ^2D$ или 2F . Эти термы, кроме 2S , дублетны, а 2S синглетен, так как при $L < S$ мультиплетность равна $2L+1$.

* Невырожденный терм — синглет; дважды, трижды, четырежды вырожденный — дублет, триплет, квадруплет и т. д.

Системы с несколькими электронами на замкнутых оболочках могут иметь несколько энергетических термов. Так, для системы с двумя d -электронами ($L=4, 3, 2, 1, 0; S=1, 0$) простое комбинирование символов дает термы ${}^3G, {}^3F, {}^3D, {}^3P, {}^3S, {}^1G, {}^1F, {}^1D, {}^1P, {}^1S$. Однако ряд из них явно невозможен. Так, чтобы получить $L=4, S=1$ (3G), электроны должны находиться на одной и той же орбитали (\vec{l}_i параллельны) и иметь параллельные спины, а это запрещено принципом Паули.

Для составления перечня реализующихся термов, удобно суммировать значения m_{li} — магнитные квантовые числа электронов, и рассматривать полученные суммы как M_L — магнитное квантовое число всей системы, изменяющееся от L до $-L$.

Рассмотрим систему с двумя d -электронами.

При параллельных спинах ($S=1$) возможны следующие различные комбинации:

а) у одного электрона $m_l=2$, у другого $m_l=1, 0, -1, -2$, т. е. $M_L=3, 2, 1, 0$;

б) у одного электрона $m_l=1$, у другого $m_l=0, -1, -2$, т. е. $M_L=1, 0, -1$;

в) у одного электрона $m_l=0$, у другого $m_l=-1, -2$, т. е. $M_L=-1, -2$;

г) у одного электрона $m_l=-1$, у другого $m_l=-2$, т. е. $M_L=-3$.

Набор $M_L 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3$ нужно рассматривать как компоненты термина с $L=3$, т. е. 3F ; остаются три состояния с $M_L=1, 0, -1$. Это компоненты триплета 3P .

При противоположных спинах ($S=0$) разрешено одновременное пребывание обоих электронов на одной орбитали, т. е. добавляются состояния с $M_L=4, 2, 0, -2$ и -4 . Набор $M_L 4, 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3, -4$ — это компоненты термина 1G ; остаются состояния $2, 0, -2$ из вновь добавленных и $1, 0, -1$. Наборы $M_L 2, 1, 0, -1, -2$ и 0 являются компонентами термов 1D и 1S .

Систему d^8 можно представить как систему двух d -дырок, обладающих спином. Понятно, что для нее получится тот же самый список термов: ${}^3F, {}^3P, {}^1G, {}^1D, {}^1S$. Вообще этот прием позволяет провести аналогию между d^n - и d^{10-n} -конфигурациями.

Причиной энергетических отличий термов друг от друга является межэлектронное взаимодействие. Наимизшим (наиболее выгодным энергетически), т. е. основным, является терм с максимальным S , а при равенстве S — с максимальным L (правило Хунда). Поэтому в рассмотренном случае системы d^2 (например, для иона V^{3+}) основным является терм 3F .

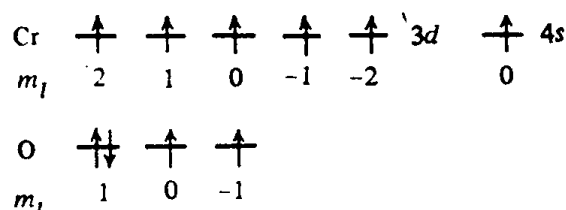
Состояния, из которых состоит терм, характеризуют значениями J . Их записывают иногда справа внизу от символа термина. Так, для термина 3F ($L=3, S=1$) значения J изменяются от $L+S=4$ до $|L-S|=2$, т. е. полная запись термина имеет вид ${}^3F_{4,3,2}$. Если заселенность подуровня меньше 50%, то наимизшему по энергии состоя-

нию соответствует минимальное J , если больше — максимальное.

Если нужно указать не весь перечень термов, а только основной терм, записывают электронную конфигурацию частично заполненных оболочек атома:



Составляют электронную конфигурацию с максимальным числом неспаренных спинов, при этом как можно больше электронов располагают на орбиталях с наибольшими значениями m_l :



Вычисляют $S = \sum s_i$, $L = (M_L)_{\max} = \sum m_{li}$. Для Cr $S = 6(1/2) = 3$; $L = 2 + 1 + 0 + (-1) + (-2) + 0 = 0$; основной терм 7S . Для кислорода $S = 1$, $L = 2 \cdot 1 + 0 + (-1) = 1$; основной терм триплет 3P . Перечень значений J для хрома заключен в пределах от $L + S = 3$ до $|L - S| = 3$, т. е. терм содержит единственную компоненту 7S_3 и является синглетом (его мультиплетность определяется величиной $2L + 1$, так как $L < S$). Перечень значений J для кислорода — это 2, 1, 0; основное состояние атома 3P_2 , так как p -оболочка заполнена более чем наполовину.

При переходе к тяжелым атомам не только теряет силу правило о том, что состояния с одинаковыми L и S близки по энергии и могут быть сгруппированы в терм, но из-за сильного спин-орбитального взаимодействия вообще не имеет смысла рассмотрение \vec{L} и \vec{S} как самостоятельных характеристик атома; физический смысл сохраняет только совокупная характеристика \vec{J} . Тем не менее приведенная выше классификация термов используется для практических целей и за пределами ее строгой применимости: по отношению к «умеренно тяжелым» атомам.

Для тяжелых элементов ($Z > 80$) характерно образование $j-j$ связи. В этом случае определяющим является спин-орбитальное взаимодействие, суммирование векторов \vec{l} и \vec{s} проводится для каждого электрона в отдельности: $\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$. Квантовое число j для каждого электрона принимает значения $j = l \pm s$: для p -электрона $3/2$ и $1/2$, для d -электрона $5/2$ и $3/2$, для f -электрона $7/2$ и $5/2$ и одно значение для s -электрона — $j = 1/2$ (значение $j = -1/2$ не имеет физического смысла).

МКД атома является суммой \vec{j} для каждого электрона:

$$\vec{J} = \sum_i^n \vec{j}_i$$

При четном числе электронов J является целым, при нечетном — полуцелым. J может принимать значения от $+J$ до $-J$, кратность вырождения $2J+1$.

Следует отметить, что два подхода, которые используются для расчета схемы энергетических уровней, дают одни и те же полные моменты J , различие существует только в группировке уровней.

На рис. 5.6 схематически показан переход связи Рассела — Саундерса в $j-j$ -связь для системы двух электронов при увеличении порядкового номера элемента. В случае связи Рассела — Саундерса при наличии одного s - и p -электрона должно наблюдаться два энергетических уровня, соответствующих термам ${}^3P_{2,1,0}$ и 1P_1 . При промежуточной связи ($Z=30 \div 80$) расстояния между компонентами

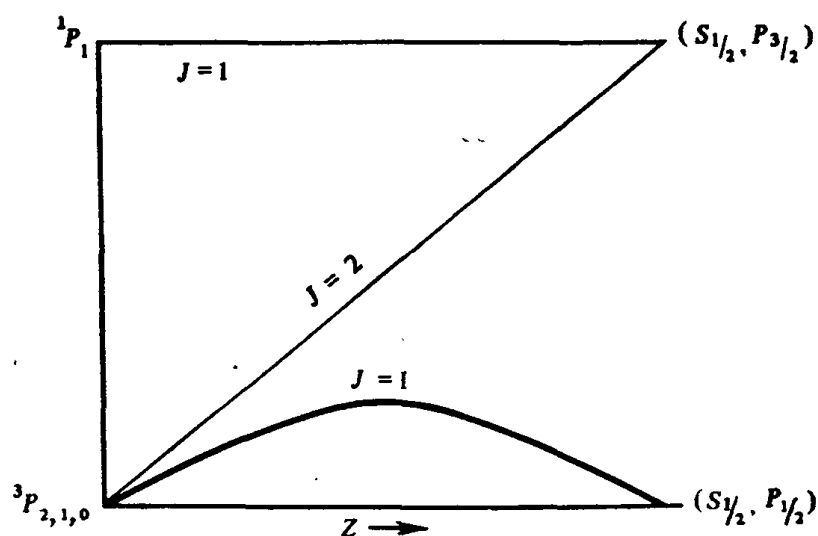


Рис. 5.6. Переход связи Рассела — Саундерса в $j-j$ -связь

мультиплета 3P увеличиваются, наблюдаются три уровня с $J=0, 1, 2$. Дальнейшее увеличение порядкового номера приводит к группировке по J : близкую энергию имеют уровни, возникающие из комбинаций $S_{1/2}$ и $P_{1/2}$ ($J=0, 1$) и $S_{1/2}, P_{3/2}$ ($J=2, 1$).

Расщепление базиса d -орбиталей в кристаллическом поле влечет за собой и расщепление термов. В термы объединяются теперь те состояния, которым соответствует одинаковая заселенность орбиталей и волновые функции которых одинаково преобразуются операциями симметрии. При анализе симметрии волновой функции состояния можно рассматривать просто произведения (а не построенный из них детерминант) волновых функций отдельных электронов.

Система двух d -электронов в поле симметрии O_h соответствует трем существенно неравноценным электронным конфигурациям: $t_{2g}^2, t_{2g}^1 e_g^1, e_g^2$, каждая из которых может реализоваться несколькими способами. На t_{2g} -орбиталях электрон размещается шестью способами (три орбитали и по две ориентации спина на каждой), на

e_g -- четырема. Число способов разместить два электрона в конфигурациях t_{2g}^2 и e_g^2 определяется числом сочетаний $C_6^2 = 15$ и $C_4^2 = 6$ соответственно. В частности, 6 состояний, соответствующих конфигурации e_g^2 , приведены на рис. 5.7.

Можно составить упрощенную волновую функцию каждого из этих состояний, а затем рассмотреть преобразование этих функций элементами симметрии. Поступим иначе: разложим прямое произведение $E_g \times E_g$ на НП группы O_h .

Прямым произведением $A \times B$ матриц-представлений $A [1 : n, 1 : n]$ и $B [1 : m, 1 : m]$, базисами которых являются функции f_i ($i = 1, \dots, n$) и φ_j ($j = 1, \dots, m$), назовем матрицу $C [1 : mn, 1 : mn]$ -- представление, базисом которого являются попарные произведения $f_i \varphi_j$. Известно, что характеры матриц C равны произведениям характеров A и B . Это позволяет методами теории групп сразу установить схему соответствия термов определенным электронным кон-

		S_z (проекция спина на ось z)	
ψ_1	$\uparrow \uparrow$	1	
ψ_2 и ψ_3	$\uparrow \downarrow$ и $\downarrow \uparrow$	0	
ψ_4	$\downarrow \downarrow$	-1	
ψ_5 и ψ_6	$\uparrow \downarrow$ и $\downarrow \uparrow$	0	

Рис. 5.7. Микросостояния для конфигурации d^2_g

фигурациям. Действительно, характеры $T_{2g} \times T_{2g}$, $T_{2g} \times E_g$ и $E_g \times E_g$ для точечной группы O_h получаются непосредственно из табл. 5.5:

	E	$8C_3$	$6C_2^*$	$6C_4$	$3C_2^2 = 3C_2$	$S_2 = i$	$6S_4$	$8C_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
$T_{2g} \times T_{2g}$	9	0	1	1	1	9	1	0	1	1
$T_{2g} \times E_g$	6	0	0	0	-2	6	0	0	-2	0
$E_g \times E_g$	4	1	0	0	4	4	0	1	2	0

Обычный прием -- умножение векторов \vec{X} для этих произведений на векторы \vec{X} НП группы O_h приводит к выводу, что

$$T_{2g} \times T_{2g} = A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g},$$

$$T_{2g} \times E_g = T_{1g} + T_{2g},$$

$$E_g \times E_g = A_{2g} + E_g.$$

Полученная схема отражает геометрические свойства симметрии орбиталей. Обозначения НП будем использовать непосредственно для наименования термов, но дополним их обозначениями спиновой мультиплетности $2S+1$. Это можно сделать строго, но существуют некоторые искусственные приемы, резко ускоряющие анализ.

Отметим, что число состояний в терме равно произведению его геометрической вырожденности на спиновую мультиплетность, т. е. терму 3T_2 соответствует 9 состояний, терму 3E — 6 и т. д. Тогда 24 состояния системы $t_{2g}^1 e_g^1$ сведутся к 18 состоянием термов ${}^3T_{1g}$ и ${}^3T_{2g}$ и 6 состояниям термов ${}^1T_{1g}$ и ${}^1T_{2g}$. Соответствие между состояниями и термами проследим на примере конфигурации e_g^2 , которая порождает термы A_{1g} , A_{2g} и E_g . Ясно, что терм 3E_g охватил бы все 6 состояний, причем требовалось бы по две конфигурации с S_z 1, 0 и -1 (S_z — проекция S на ось z). Следовательно, такой терм отсутствует, мультиплетность E_g равна единице.

Тогда триплетный терм либо A_{1g} , либо A_{2g} , и к нему, конечно, относятся состояния ψ_1 и ψ_4 (рис. 5.7) типа $d_{z^2} d_{x^2-y^2}$. Из табл. 5.5 видно, что НП A_{1g} и A_{2g} отличаются поведением при операциях симметрии C_2^* , C_4 , S_4 и σ_d . Произведение $d_z d_{x^2-y^2}$ при повороте вокруг оси z (C_4) на 90° меняет знак, так как d_z остается неизменной, а $d_{x^2-y^2} \rightarrow -d_{x^2-y^2}$. Это значит, что оно преобразуется по НП A_{2g} . Базисом терма ${}^3A_{2g}$ являются ψ_1 , ψ_4 и нормированная линейная комбинация $\psi_2 + \psi_3$. Эта последняя совпадает с ψ_1 и ψ_4 по заселенности и, как и они, симметрична в операции перестановки спинов. Другая комбинация, $\psi_2 - \psi_3$, является базисом ${}^1A_{1g}$, а ψ_5 и ψ_6 , отличающиеся от $\psi_1 \div \psi_4$ несимметричной заселенностью орбиталей d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$, оказываются базисом 1E_g .

Конечным итогом является распределение всех состояний d^2 по следующим термам:

$$\begin{array}{l} e_g^2 \quad {}^3A_{2g}, \quad {}^1A_{1g}, \quad {}^1E_g \\ t_{2g}^1 e_g^1 \quad {}^3T_{1g}, \quad {}^3T_{2g}, \quad {}^1T_{1g}, \quad {}^1T_{2g} \\ t_{2g}^2 \quad {}^3T_{1g}, \quad {}^1T_{2g}, \quad {}^1E_g, \quad {}^1A_{1g} \end{array}$$

Подойдем к этому же результату с другой стороны: попробуем получить перечень термов в результате расщепления термов 3F , 3P , 1G , 1D , 1S , соответствующих системе d^2 в сферическом поле. Сгруппированные в «старый» терм состояния при переходе к «новой» симметрии окажутся, вообще говоря, базисом приводимого представления, характеры которого можно вычислить по формулам $X = 2L + 1$ для операции E ; $X = \sin(2L + 1) \frac{\varphi}{2} / \sin \frac{\varphi}{2}$ — для плоскостей ($\varphi = 180^\circ$) и осей C_n ($\varphi = 360^\circ/n$) симметрии. Операция инверсии по отношению к d -орбиталам равносильна операции E , так как эти орбитали центросимметричны. Поэтому характеры i и E в данном случае совпадут, как и характеры для операций, порождаемых умножением на i : $S_4 = iC_2$, $S_6 = iC_3$.

Получающаяся таблица характеров не зависит от спиновых характеристик и конкретной электронной конфигурации в пределах d -подуровня.

	E	$8C_3$	$6C_2^*$	C_6	$3C_2^2=3C_2$	$S_2=I$	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
$X(G)$	9	0	1	1	1	9	1	0	1	1
$X(F)$	7	1	-1	-1	-1	7	-1	1	-1	-1
$X(D)$	5	-1	1	-1	1	5	1	-1	1	1
$X(P)$	3	0	-1	1	-1	3	-1	0	-1	-1
$X(S)$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

Умножая векторы характеров терма на векторы \vec{X} для НП, получаем следующую схему расщеплений d^n -термов в поле O_h :

$$G = A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g},$$

$$F = A_{2g} + T_{1g} + T_{2g},$$

$$D = E_g + T_{2g},$$

$$P = T_{1g},$$

$$S = A_{1g}.$$

Так как спиновая мультиплетность при расщеплении, конечно, сохраняется, для конкретного случая d^2 -системы имеем:

$${}^1S \rightarrow {}^1A_{1g}(S),$$

$${}^1D \rightarrow {}^1E_g(D) + {}^1T_{2g}(D),$$

$${}^1G \rightarrow {}^1A_{1g}(G) + {}^1E_g(G) + {}^1T_{1g}(G) + {}^1T_{2g}(G),$$

$${}^3P \rightarrow {}^3T_{1g}(P),$$

$${}^3F \rightarrow {}^3A_{2g} + {}^3T_{1g}(F) + {}^3T_{2g}(F).$$

Написание символов «старых» термов в скобках служит для различения «старых» и «новых» термов с одинаковыми наименованиями. Очевидно, что наименьшим термом будет ${}^3T_{1g}(F)$, который происходит от терма 3F и конфигурации t_{2g}^2 .

Зависимость энергий термов от Δ изображается диаграммами (рис. 5.8), одна из важнейших особенностей которых — запрет на пересечение линий для термов одинаковой симметрии и мультиплетности, например, ${}^3T_{1g}(P)$ и ${}^3T_{1g}(F)$ в системе d^2 . В остальных случаях пересечение термов возможно. В частности, пересечение терма 6S , являющегося в d^5 -системе (Mn^{2+} , Fe^{3+}) основным при малых Δ , термом ${}^2T_{2g}$ (рис. 5.9) отражает переход этой системы в низкоспиновое состояние в сильных полях.

§ 5.3. Применение метода МО к координационным соединениям

Анализ симметрии. Расчет схемы МО в методе МО ЛКАО сводится к составлению и решению системы линейных уравнений относительно коэффициентов разложения МО на АО. Порядок системы уравнений равен числу АО в их базисном наборе. Он велик даже для относительно простых молекул: так, для SF_6 учет только внешних s - и p -орбиталей атомов серы и фтора приводит к системе 28

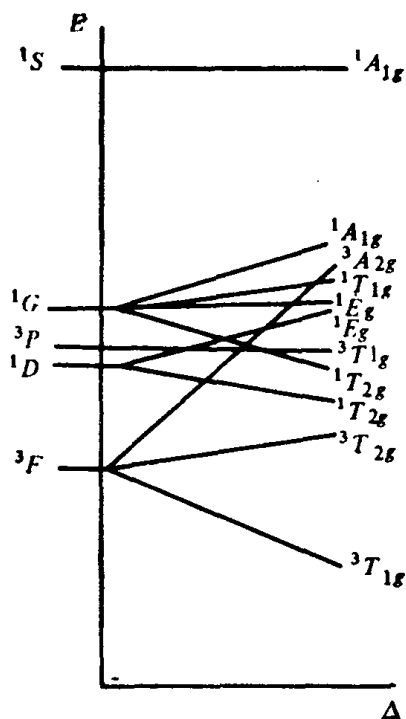


Рис. 5.8. Расщепление термов конфигурации d^2 в слабом октаэдрическом поле как функция Δ

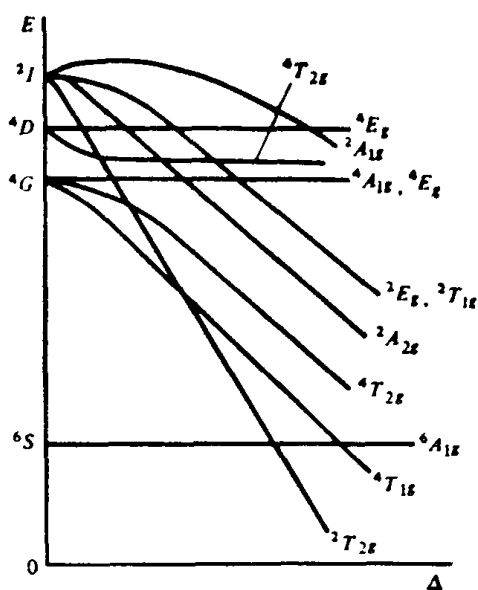


Рис. 5.9. Энергетическая диаграмма для конфигурации d^5 в кристаллическом поле

уравнений. Классификация орбиталей по симметрии позволяет разбить такую систему на несколько подсистем, каждая из которых решается отдельно; порядок каждой подсистемы равен порядку соответствующего неприводимого представления (НП).

Анализ симметрии применительно к методу МО сходен с анализом в рамках ТКП и отличается от него учетом орбиталей лигандов. В качестве примера рассмотрим октаэдрический ион $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ и снова используем рис. 2.3. Локальные оси координат для лигандов выбраны так, что все оси направлены в сторону металла (стрелки на рис. 2.3 указывают положительные направления осей).

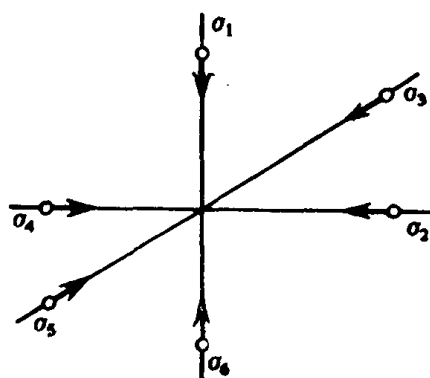


Рис. 5.10. Система σ -орбиталей лигандов в октаэдрических комплексах

Ограничимся сначала σ -орбиталями лигандов, т. е. орбиталями p_z (рис. 5.10). Их преобразования под действием операций симметрии группы O_h приведены в табл. 5.9.

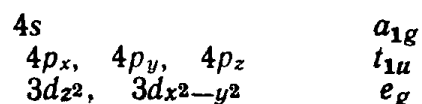
Характер представления $\{\sigma\}$ указывает, что в поле симметрии O_h оно распадается следующим образом:

$$\{\sigma\} = A_{1g} + T_{1u} + E_g.$$

Т а б л и ц а 5.9. Действие элементов симметрии группы O_h на базис σ -орбиталей лигандов (рис. 2.3)

Элементы симметрии \ Элементы базиса	E	$8C_3$	$6C_2^*$	$3C_2$	i	$6S_4$	$8C_6$	$3\tau_h$	$6\tau_d$	$6C_4$
σ_1	σ_1	σ_4	σ_6	σ_1	σ_6	σ_6	σ_2	σ_6	σ_1	σ_1
σ_2	σ_2	σ_3	σ_3	σ_4	σ_4	σ_3	σ_5	σ_2	σ_5	σ_3
σ_3	σ_3	σ_6	σ_2	σ_5	σ_5	σ_4	σ_1	σ_3	σ_4	σ_4
σ_4	σ_4	σ_5	σ_5	σ_2	σ_2	σ_5	σ_3	σ_4	σ_3	σ_5
σ_5	σ_5	σ_1	σ_4	σ_3	σ_3	σ_2	σ_6	σ_5	σ_2	σ_2
σ_6	σ_6	σ_2	σ_1	σ_6	σ_1	σ_1	σ_4	σ_1	σ_6	σ_6
Характеры $X\{\sigma\}$	6	0	0	2	0	0	0	4	2	2

Соответствующие группы σ -орбиталей обозначаются a_{1g} , t_{1u} и e_g . Среди валентных орбиталей центрального катиона этим НП соответствуют орбитали $4s$ -, $4p$ - и две $3d$ -орбитали, преобразующиеся следующим образом:



Легко установить линейные комбинации σ -орбиталей лигандов, соответствующие отдельным НП: орбиталь σ_2 — σ_4 соответствует по симметрии орбитали p_y и такое же соответствие наблюдается между орбиталями p_z и σ_1 — σ_6 ; p_x и σ_3 — σ_5 ; s и $\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6$ и т. д. (табл. 5.10). Схема МО $Ti(H_2O)_6^{3+}$ в σ -приближении изображена на рис. 5.11. Видно, что в ней сохраняется основной результат ТКП: расщепление d -подуровня на две группы орбиталей. 13 валентных электронов располагаются на σ -МО так, что ВЗМО (высшими занятыми МО) оказываются t_{2g} : на них располагается 1 элек-

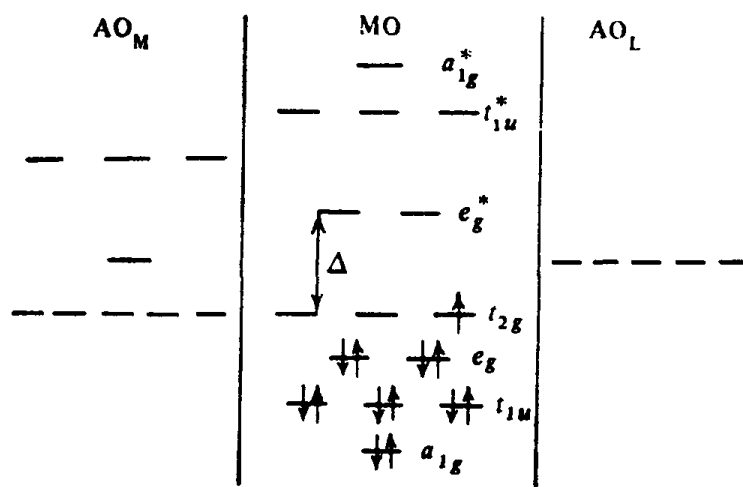


Рис. 5.11. Схема МО $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ в σ -приближении

Таблица 5.10. Линейные комбинации орбиталей иона металла и лигандов для октаэдрических комплексов

Тип орбитали	Орбитали иона металла	Нормированные комбинации орбиталей лигандов
$a_{1g}(\sigma)$	s	$\frac{1}{\sqrt{6}} (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6)$
$e_g(\sigma)$	d_{z^2}	$\frac{1}{2\sqrt{3}} (2\sigma_1 + 2\sigma_6 - \sigma_5 - \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4)$
	$d_{x^2-y^2}$	$\frac{1}{2} (\sigma_5 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4)$
$t_{1u}(\sigma, \pi)$	p_x	$\frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_5 - \sigma_3); \quad \frac{1}{2} (\pi_{y_2} + \pi_{x_1} - \pi_{x_4} - \pi_{y_6})$
	p_y	$\frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_2 - \sigma_4); \quad \frac{1}{2} (\pi_{x_2} + \pi_{x_5} - \pi_{y_3} - \pi_{y_6})$
	p_z	$\frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_1 - \sigma_6); \quad \frac{1}{2} (\pi_{y_5} + \pi_{x_2} - \pi_{x_3} - \pi_{y_4})$
$t_{2g}(\pi)$	d_{xz}	$\frac{1}{2} (\pi_{y_5} + \pi_{x_1} + \pi_{x_3} + \pi_{y_6})$
	d_{yz}	$\frac{1}{2} (\pi_{y_2} + \pi_{y_1} + \pi_{y_4} + \pi_{x_6})$
	d_{xy}	$\frac{1}{2} (\pi_{x_5} + \pi_{y_2} + \pi_{y_3} + \pi_{x_4})$
$t_{2u}(\pi)$	—	$\frac{1}{2} (\pi_{y_2} - \pi_{x_1} - \pi_{x_4} + \pi_{y_6})$
	—	$\frac{1}{2} (\pi_{x_5} - \pi_{y_1} - \pi_{y_3} + \pi_{x_6})$
	—	$\frac{1}{2} (\pi_{y_5} - \pi_{x_2} - \pi_{x_3} + \pi_{y_4})$
$t_{1g}(\pi)$	—	$\frac{1}{2} (\pi_{y_5} - \pi_{x_1} + \pi_{x_3} - \pi_{y_6})$
	—	$\frac{1}{2} (\pi_{x_3} - \pi_{y_6} + \pi_{y_5} - \pi_{x_1})$
	—	$\frac{1}{2} (\pi_{x_5} - \pi_{y_2} - \pi_{y_3} - \pi_{x_4})$

трон, что опять-таки совпадает с выводами ТКП. Не имея соответствующих по симметрии σ -орбиталей лиганда, t_{2g} -орбитали катиона в σ -приближении остаются несвязывающими.

Как и в методе ВС, акценторными орбиталями катиона при образовании октаэдрического комплекса оказываются одна $4s$ -, три

4p- и две 3d-орбитали. Однако в представлениях о d^2sp^3 -гибридизации постулировалось образование шести эквивалентных σ -орбиталей, тогда как проведенный анализ симметрии указывает на их неравноценность.

Приводимое представление, построенное в базисе p_x - и p_y -орбиталей лигандов распадается по схеме

$$\{\pi\} \rightarrow T_{1g} + T_{2g} + T_{1u} + T_{2u}.$$

Орбитали t_{2g} и t_{1u} взаимодействуют с отвечающими им по симметрии орбиталями металла:

$$\begin{array}{cccc} d_{xy}, & d_{xz}, & d_{yz} & t_{2g} \\ p_x, & p_y, & p_z & t_{1u} \end{array}$$

Это значит, что p -орбитали катиона одновременно участвуют и в σ - и в π -взаимодействиях с лигандами. Орбитали лигандов типа t_{1g} и t_{2u} остаются несвязывающими. Все эти комбинации также перечислены в табл. 5.10.

Схема МО $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ с учетом σ - и π -взаимодействий приведена на рис. 5.12; 27 валентных МО распадаются на следующие группы: шесть σ -МО a_{1g} , a_{1g}^* , e_g и e_g^* , шесть π -МО t_{2g} и t_{2g}^* , шесть несвязывающих t_{2u} и $t_{1g}(\pi)$ и, наконец, девять МО типа t_{1u} , которые образуются при взаимодействии орбиталей иона металла p_x, p_y, p_z с орбиталями лиганда $t_{1u}(\sigma)$ и $t_{1u}(\pi)$.

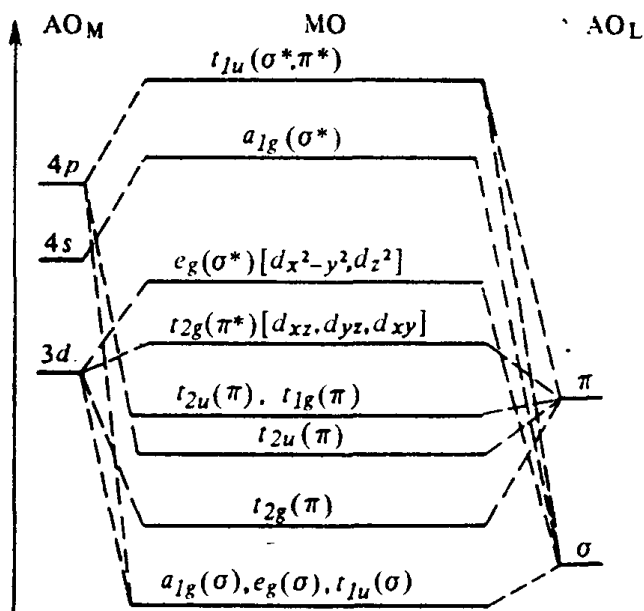


Рис. 5.12. Схема МО $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ при учете σ - и π -взаимодействий

У иона металла нет орбиталей, соответствующих линейным комбинациям орбиталей лигандов типа $t_{1g}(\pi)$ и $t_{2u}(\pi)$, поэтому такие орбитали лигандов остаются в комплексе несвязывающими МО; 37 валентных электронов распределяются по МО таким образом, что неспаренный электрон, как и в упрощенной схеме (рис. 5.12), занимает орбиталь t_{2g} .

Методики расчета. Расчет проводят по уравнению (2.11), где гибридные орбитали χ_{ik} построены с использованием анализа симметрии. Используем в дальнейшем сплошную нумерацию функций χ , без специального указания номера атома, которому они принадлежат:

$$\varphi_i = \sum c_{in} \chi_n. \quad (5.2)$$

Ограничив базис АО N функциями, умножив (2.7) поочередно на χ_m^* , $m=1, \dots, N$, проинтегрировав по фазовому объему и обозначив интегралы $F_{mn} = \int \chi_m^* \mathbf{F} \chi_n dv$; $S_{mn} = \int \chi_m^* \chi_n dv$, получим систему N уравнений относительно c_{in} (уравнения Рутаана):

$$\sum_i^N c_{in} (F_{mn} - ES_{mn}) = 0 \quad (i, m, n=1, \dots, N), \quad (5.3)$$

где

$$F_{mn} = H_{mn} + G_{mn}, \quad (5.4)$$

$$H_{mn} = \int \chi_m^* \mathbf{H} \chi_n dv, \quad (5.5)$$

$$G_{mn} = \sum_i \sum_r \sum_s c_{ir} c_{is} (2J_{mnrs} - J_{mrns}),$$

$$J_{mnrs} = \int \chi_m(1) \chi_n(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_r(2) \chi_s(2) dv_1 dv_2.$$

Оператор

$$\mathbf{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \sum_{a=1}^N \frac{z_a e^2}{r_{ia}}$$

соответствует кинетической энергии электрона и его взаимодействию с полем ядер, а обозначения 1 и 2 указывают на орбитали и фазовые объемы, соответствующие двум разным электронам. Уравнение упрощают, вводя обозначения

$$P_{rs} = 2 \sum_i c_{ir} c_{is}, \quad (5.6)$$

где суммирование ведется по занятым орбиталиям, а P_{rs} представляет собой элемент матрицы порядков связи. Тогда

$$G_{mn} = \sum_r \sum_s P_{rs} (J_{mnrs} - 0,5J_{mrns}). \quad (5.7)$$

Если бы значения G_{mn} , а следовательно, и F_{mn} не зависели от коэффициентов c_{in} , система уравнений (5.3) была бы относительно этих коэффициентов линейной и однородной. Как известно, такие системы имеют решение только в том случае, если их определитель равен нулю, т. е.

$$|F_{mn} - ES_{mn}| = 0.$$

Раскрыв определитель, мы получаем полиномиальное уравнение относительно E ; оно имеет столько (не обязательно разных) корней $E = \epsilon_i$, каков порядок полинома. Каждый из них интерпретируется как энергия электрона на МО, а общая электронная энергия системы записывается в форме

$$E = 2 \sum_{i=1}^n \epsilon_i - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (i \neq j),$$

где J — кулоновский, а K — обменный интегралы:

$$J = \iint \varphi_a(1)\varphi_b(2) N_{ab}\varphi_a(1)\varphi_b(2) d\tau_1 d\tau_2,$$

$$K = \iint \varphi_a(2)\varphi_b(1) N_{ab}\varphi_a(1)\varphi_b(2) d\tau_1 d\tau_2,$$

причем оператор N_{ab} имеет вид

$$N_{ab} = -\frac{e^2}{R_{a_2}} - \frac{e^2}{R_{b_1}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{R_{ab}}.$$

Вектору собственных чисел ε_i ($i=1, \dots, n$) соответствует матрица c_{in} — коэффициентов, связывающих МО с АО согласно (5.2). Ее получают, подставив ε_i в систему (5.3), дополненную условием нормировки $\sum_n c_{in}^2 = 1$. Так как на самом деле значения F_{nm} зависят от коэффициентов c_{in} , то весь расчет приходится исполнять итеративным образом: задать некоторые начальные нормированные оценки c_{in} , вычислить с их помощью P_{rs} из (5.6), F_{mn} из (5.4), (5.5) и (5.7) и набор ε_i вместе с новыми c_{in} из (5.3). После этого вычисления P_{rs} , F_{mn} , ε_i и c_{in} повторяют до тех пор, пока значения ε_i или P_{rs} , полученные в двух последовательных итерациях, не совпадут с удовлетворительной точностью.

Таким образом, расчет состоит из двух попеременно выполняемых операций: расчета матричных элементов F_{mn} и S_{mn} , вычисления вектора собственных значений ε_i и матрицы коэффициентов c_{in} из (5.3). В зависимости от способа расчета матричных элементов методы расчета подразделяются на неэмпирические и полуэмпирические. В неэмпирических методах интегралы перекрывания и F_{mn} вычисляются прямым интегрированием соответствующих подынтегральных выражений, построенных из аналитических выражений для АО. Эти выражения имеют, как правило, корректную угловую составляющую и тем или иным способом аппроксимированную радиальную: используется слейтеровская аппроксимация, разложение в ряд по гауссианам или экспонентам и другие приемы.

В полуэмпирических методах значения F_{mn} , а зачастую и S_{mn} оцениваются с использованием разного рода допущений. В частности, широко используется приближение нулевого дифференциального перекрывания (НДП), когда часть подынтегральных функций типа $\chi_p\chi_q$ ($p \neq q$) принимается равной нулю. По отношению к функциям, локализованным на разделенных атомах, это приближение довольно обоснованно, но иногда оно применяется и чрезмерно широко. Это приближение возможно использовать и в неэмпирических методах. Еще один пример допущений — это введенное Малликеном предположение о пропорциональности между H_{mn} и S_{mn} :

$$H_{mn} = \beta_{AB} S_{mn},$$

где β_{AB} — параметр, характеризующий атомы А и В, на которых локализованы орбитали χ_m и χ_n , и не зависящий от типа орбиталей.

Считается, что полуэмпирические методы при удачном выборе

допущений относительно матричных элементов (так называемой параметризации) способны автоматически учитывать энергию корреляции. В неэмпирических методах для ее учета приходится применять метод конфигурационного взаимодействия, описанный в § 2.5.

Рассмотренная схема расчета базируется на заранее заданной геометрической конфигурации соединения. Когда сама конфигурация также неизвестна, можно выполнить расчет при ряде правдоподобных конфигураций и затем, варьируя валентные углы и длины связей, найти ту из них, которая обеспечивает минимум энергии.

§ 5.4. Магнитные свойства комплексов

Диамагнитные свойства присущи всем веществам без исключения. Они вызывают возникновение силы, выталкивающей вещество из магнитного поля. Если все электроны в веществе спарены, оно обладает только диамагнитными свойствами. При наличии неспаренных электронов вещество обладает также парамагнетизмом, который вызывает втягивание вещества в магнитное поле; вклад диамагнетизма в этом случае незначителен и вещество ведет себя как парамагнитное. Наиболее выражен парамагнетизм у свободных радикалов ($\cdot\text{CH}_3$, $\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ и др.), молекул-радикалов (NO , O_2), у ионов переходных элементов, лантаноидов и актиноидов.

Некомпенсированные спиновые и орбитальные моменты электронов превращают атомную систему в микромагнитный диполь с моментом $\vec{\mu} = (\vec{L} + 2\vec{S})\mu_B$, где \vec{L} — полный спиновый угловой момент набора электронов в атоме, $\vec{S} = \sum \vec{s}_i$, где \vec{s}_i — спиновый угловой момент i -го электрона; L , S и s_i выражены в атомных единицах; множитель μ_B — магнетон Бора, равный $9,274 \cdot 10^{-24}$ Дж/Тл, служит для перевода атомных единиц в единицы СИ.

Наличие магнитных диполей приводит к парамагнетизму. В некоторых парамагнетиках при снижении температуры ниже точки Кюри или Нееля обнаруживается существенное взаимодействие между парамагнитными центрами (например, атомами металла в кластерах), приводящее к ферро- или антиферромагнетизму. В тех комплексах, где атомы металла изолированы друг от друга диамагнитными атомами лигандов, этим явлением можно пренебречь.

Напряженность магнитного поля \vec{H} связана с магнитной индукцией \vec{B} внутри образца соотношением $\vec{B} = \vec{H} + 4\pi\vec{I}$, где \vec{I} — намагниченность. Объемная магнитная восприимчивость κ и удельная восприимчивость χ связаны с I и H соотношениями

$$\kappa = I/H; \quad \chi = I/(H\rho) = \kappa/\rho,$$

где ρ — плотность вещества.

Чтобы оценить магнитную восприимчивость иона металла, необходимо в наблюдаемую магнитную восприимчивость вещества внести поправку на диамагнетизм атомов лиганда. При введении диамагнитных поправок удобно пользоваться молярными (χ_M) или атомными (χ_A) восприимчивостями:

$$\chi_M = \chi M \quad \text{и} \quad \chi_A = \chi A,$$

где M — молярная, а A — атомная масса.

Все методы измерения магнитной восприимчивости основаны на том, что сила, действующая на элементарный объем вещества dV с массой dm , в неоднородном магнитном поле напряженности H направлена вдоль градиента поля и пропорциональна ему:

$$dF = (\chi H \text{ grad } H) dV = (\chi H \text{ grad } H) dm.$$

Если поле по направлениям осей координат y и z однородно, то сила направлена вдоль оси x и равна

$$dF = \chi H \frac{dH}{dx} dV = \chi H \frac{dH}{dx} dm.$$

Для определения магнитной восприимчивости часто используют метод Фарадея. Согласно этому методу образец помещают в область максимального градиента магнитного поля, которая приходится на верхний конец зазора между полюсами электромагнита. Размер образца выбирают малым, чтобы в его объеме градиент поля dH/dx можно было считать постоянным. Силу, действующую на образец, измеряют кварцевой пружиной, микроаналитическими весами или специальными микровесами (рис. 5.13). Установку калибруют по веществам с известной восприимчивостью: $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoHg}(\text{SCN})_4$.

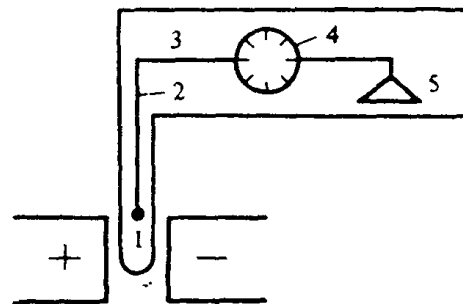


Рис. 5.13. Установка для определения магнитной восприимчивости методом Фарадея:

1 — образец; 2 — кварцевая нить; 3 — коромысло весов; 4 — диск торсионных весов; 5 — уравновешивающий груз

Для парамагнитных веществ χ положительна и зависит от температуры, а для диамагнитных — отрицательна и от температуры не зависит. Закон Кюри связывает магнитную восприимчивость вещества с его магнитным моментом:

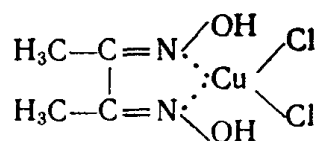
$$\mu_{\text{эфф}} = 2,84 \sqrt{\chi M T}.$$

где $2,84 = (\sqrt{3R/N_A}) \mu_B$; N_A — число Авогадро.

Рассмотрим вычисление $\mu_{\text{эфф}}$ по экспериментально определенной магнитной восприимчивости для диметилглиоксиматного комплекса меди $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}_2\text{Cu}$

Таблица 5.11. Диамагнитные поправки Δ для некоторых частиц

Частица	$\Delta \cdot 10^6$, моль ⁻¹
Na ⁺	-6,8
Hg ²⁺	40
Co ²⁺	12,8
Cl	20,1
H	2,93
O (в спиртах и эфирах)	4,61
N (в открытой цепи)	5,6
C	6,0
C=N-R	-8,2



При 30 °С $\chi = 5,47 \cdot 10^{-6}$; молярная магнитная восприимчивость $\chi_m = 1370 \cdot 10^{-6}$ ($M = 250,5$). Для вычисления полной диамагнитной поправки используем значения Δ из табл. 5.11:

C	$4 \cdot 6,0 \cdot 10^{-6} = 24,0 \cdot 10^{-6}$
H	$8 \cdot 2,93 \cdot 10^{-6} = 23,4 \cdot 10^{-6}$
N	$2 \cdot 5,6 \cdot 10^{-6} = 11,2 \cdot 10^{-6}$
O	$2 \cdot 4,6 \cdot 10^{-6} = 9,2 \cdot 10^{-6}$
Cl	$2 \cdot 20,1 \cdot 10^{-6} = 40,2 \cdot 10^{-6}$
Двойные связи	$2 \cdot (-8,2 \cdot 10^{-6}) = -16,4 \cdot 10^{-6}$

Полная магнитная поправка = $91,6 \cdot 10^{-6}$

Следовательно,

$$\begin{aligned}
 \chi_m^{\text{корр}} &= 1370 \cdot 10^{-6} + 91,6 \cdot 10^{-6} = 1462 \cdot 10^{-6}, \\
 \mu_{\text{эфф}} &= 2,84 \sqrt{303,0 \cdot 1462 \cdot 10^{-6}} = 1,89 \mu_{\text{в}}.
 \end{aligned}$$

Магнитный момент системы связан с полным механическим МКД, пропорциональным $\sqrt{J(J+1)}$, который может различным образом ориентироваться в магнитном поле. Проекция МКД на направление поля z определяются квантовым числом J_z , которое изменяется от $-J$ до J , принимая $2J+1$ значение. Каждому из них отвечает и соответствующая ориентация магнитного момента. Из-за различия в энергии взаимодействия по-разному ориентированного момента с полем, состояние с данным J расщепляется на $2J+1$ компонентов. Расстояние между двумя уровнями равно g , где g — фактор спектроскопического расщепления (g -фактор). Он указывает долю орбитального момента в полном МКД.

Общий магнитный момент, выраженный в магнетонах Бора, при учете спин-орбитального взаимодействия электронов определяется выражением

$$\mu_{\text{эфф}} = g \sqrt{J(J+1)}, \quad (5.8)$$

где

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}. \quad (5.9)$$

Эти формулы являются приближенными, так как используют характеристики свободного иона в поле сферической симметрии. С их помощью получаются оценки $\mu_{\text{эфф}}$ довольно близкие к экспериментальным и при этом зависящие от терма и состояния катиона. Так, для основного триплетного терма конфигурации d^2 в октаэдрическом поле имеем:

	L	S	J	g	Оценка $\mu_{\text{эфф}}$
${}^3F_{4,3,2}$	3	1	2	4/3	3,26
	3	1	3	11/12	3,18
	3	1	4	3/4	3,35

Часто используют «чисто спиновую» оценку для $\mu_{\text{эфф}}$: считают, что спин-орбитальное взаимодействие отсутствует и образование элементарных магнитных диполей обусловлено только спиновыми моментами электронов. Это предположение равносильно заданию в (5.8) — (5.9) $L=0$ и $J=S$. Тогда $g=2$ и $\mu_{\text{эфф}} = 2\sqrt{S(S+1)}$, т. е.

$$\mu_{\text{эфф}} = \sqrt{n(n+2)}, \quad (5.10)$$

где n — число неспаренных электронов в системе.

Согласно (5.10) при $n=1, 2, 3, 4$ и 5 $\mu_{\text{эфф}} = 1,73; 2,83; 3,87; 4,90$ и $5,9 \mu_{\text{в}}$. Согласие вычисленных по формуле (5.10) оценок с $\mu_{\text{эфф}}$ экспериментальными (табл. 5.12) хорошее для ионов элементов 4-го периода, имеющих до пяти d -электронов. Гораздо хуже оно у ионов элементов с большим количеством $4d$ -электронов и у ионов переходных элементов 5-го и 6-го периодов.

Парамагнетизм ионов редкоземельных элементов обусловлен частично заполненным f -подуровнем, роль орбитальных моментов велика и поэтому уравнение (5.10) непригодно. Например, обычное для иона Pr^{3+} экспериментальное значение $\mu_{\text{эфф}} = 3,47 \mu_{\text{в}}$. При электронной конфигурации f^2 для основного состояния $S=1, L=5, J=4$. Уравнение (5.8) дает довольно близкую оценку $\mu_{\text{эфф}} = 3,58 \mu_{\text{в}}$, тогда как (5.10) предсказывает $2,83 \mu_{\text{в}}$.

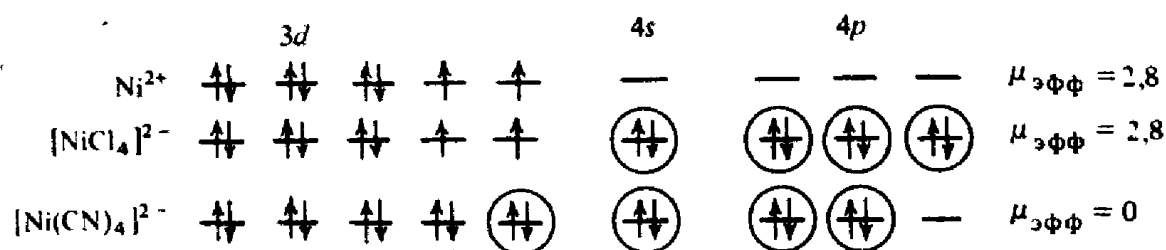
По результатам измерений магнитной восприимчивости можно судить о степени окисления центрального иона в комплексе, об электронной, а иногда и о геометрической структуре комплекса. Так, соединение $\text{Co}(\text{SCN})_2 \cdot \text{Hg}(\text{SCN})_2$ имеет $\mu_{\text{эфф}} = 4,5 \mu_{\text{в}}$. Формально его можно представить соединением или Hg^+ и Co^{3+} , или Hg^{2+} и Co^{2+} . У ионов Co^{3+} высокоспиновые комплексы имеют 4 неспаренных электрона и $\mu_{\text{эфф}} > 5$; низкоспиновые — диамагнитны. У ионов Co^{2+} высокоспиновые комплексы имеют $\mu_{\text{эфф}} = 4,30 \div 5,20$, а низкоспиновые — $\mu_{\text{эфф}} \approx 1,8$. Ионы Hg^{2+} и Hg_2^{2+} диамагнитны. Сопоставление

Таблица 5.12. Магнитные моменты ионов переходных элементов 4-го периода

Ион	Число d -электронов	Высокоспиновые комплексы			Низкоспиновые комплексы	
		Число неспаренных электронов	Магнитный момент, μ_B		Число неспаренных электронов	Опытные магнитные моменты, μ_B
			рассчитанный по (5.10)	найденный экспериментально		
Ti^{3+}	1	1	1,73	1,73	—	—
V^{4+}	1	1	1,73	1,68—1,78	—	—
V^{3+}	2	2	2,83	2,75—2,85	—	—
V^{2+}	3	3	3,88	3,80—3,90	—	—
Cr^{3+}	3	3	3,88	3,70—3,90	—	—
Mn^{4+}	3	3	3,88	3,8—4,0	—	—
Cr^{2+}	4	4	4,90	4,75—4,90	2	3,20—3,30
Mn^{3+}	4	4	4,90	4,90—5,00	2	3,18
Mn^{2+}	5	5	5,92	5,65—6,10	1	1,80—2,10
Fe^{3+}	5	5	5,92	5,70—6,00	1	2,0—2,5
Fe^{2+}	6	4	4,90	5,10—5,70	0	—
Co^{3+}	6	4	4,90	5	0	—
Co^{2+}	7	3	3,88	4,30—5,20	1	1,8
Ni^{3+}	7	3	3,88	4	1	1,8—2,0
Ni^{2+}	8	2	2,83	2,80—3,50	0	—
Cu^{2+}	9	1	1,73	1,70—2,20	0	—

данных указывает единственно возможный вариант: $Co(SCN)_2 \cdot Hg(SCN)_2$ является высокоспиновым комплексом Co^{2+} *

Низкоспиновые и высокоспиновые комплексы одного и того же катиона очень четко различаются по магнитной восприимчивости. Так, у $[NiCl_4]^{2-}$ $\mu_{эфф} = 2,8$; это показывает, что в комплексе два неспаренных электрона, а в связи с лигандом участвуют sp^3 -гибридные акцепторные орбитали, т. е. комплекс имеет тетраэдрическую конфигурацию. В диамагнитном комплексе $[Ni(CN)_4]^{2-}$ два d -электрона никеля спарились и образовался плоский комплекс с dsp^2 -гибридизацией акцепторных орбиталей:



* Рентгеноструктурные исследования показали, что в узлах кристаллической решетки этого ярко-синего соединения расположены поочередно ионы Hg^{2+} и Co^{2+} , каждый из которых окружен по вершинам тетраэдра роданид-ионами. Все роданид-ионы имеют мостиковый характер и обращены атомом азота к иону Co^{2+} , а атомы серы — к иону Hg^{2+} . Поэтому формула $Co[Hg(SCN)_4]$, как и $Hg[Co(NCS)_4]$, лишь приблизительно отражает реальное строение вещества.

Г Л А В А 6

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ

Деление методов исследования на физические и физико-химические условно. К физико-химическим относят методы измерения суммарного свойства в многокомпонентной системе (спектрофотометрия, экстракция, ионный обмен, электрическая проводимость и др.). С их помощью получают диаграммы «состав — свойство» для растворов комплексных соединений. Диаграммы дают сведения о составе комплексов, об их устойчивости; позволяют рассчитать термодинамические и кинетические характеристики. Часть этих методов будет рассмотрена в гл. 7.

Физическими можно назвать методы измерения свойств, относящихся к индивидуальным соединениям. Их применяли вначале для исследования кристаллических веществ, затем стали исследовать и растворы, выделяя параметры, относящиеся к индивидуальным комплексам в растворе. Такие исследования позволяют получить сведения о составе и строении внутренней сферы комплексов, об их симметрии, о распределении зарядов, типе и характере связи, полностью расшифровать структуру кристаллических комплексов и т. д. К физическим методам относятся дифракционные (рентгенография, электронография, нейтронография), спектральные методы в широком диапазоне длин волн (от УФ до радиочастотной), гамма-резонансная, рентгеноэлектронная и фотоэлектронная спектроскопия, исследования магнитной восприимчивости и др.

Спектральные методы в «физическом варианте», т. е. с выделением полос отдельных форм, также можно использовать для расчета термодинамических и кинетических характеристик комплексов в растворе. При использовании этих методов значительно упрощается математическая обработка результатов, снимается необходимость предположения состава комплексов при ступенчатом комплексообразовании. Создаются новые возможности исследования комплексных соединений в растворе:

а) построение диаграмм равновесия многокомпонентных систем непосредственно по интенсивности спектральных полос без определения констант устойчивости;

б) обнаружение изомерных форм комплексов и определение их термодинамических и кинетических характеристик;

в) определение мест связывания металла в комплексах с полидентатными лигандами и расчет локальных термодинамических и кинетических констант;

г) определение энергетических и кинетических характеристик отдельных связей (микроравновесия и микрокинетика).

Большинство физических методов не разрушает исследуемый объект и не изменяет его состояния (дифракционные, спектральные методы). Однако имеются методы, приводящие к разрушению образца: термография и термогравиметрия. Наиболее информативно их применение в сочетании с методами, позволяющими идентифицировать образующиеся продукты разложения.

В настоящем разделе рассмотрены спектральные и дифракционные методы исследования, дающие сведения о строении соединений, равновесиях и характере связи, а также методы, позволяющие определить количественные параметры связи.

§ 6.1. Дифракционные методы

Конечной целью исследований с применением дифракционных методов является расшифровка атомной структуры кристалла данного соединения. Одновременно решается также ряд частных структурных вопросов, которые важны для выяснения закономерностей структурообразования комплексов: определяется дентатность и способ координации лиганда, структура хелатного кольца, наличие полимеризации и взаимодействия металл — металл, характер межмолекулярных взаимодействий в кристалле.

В конденсированных системах расстояние между соседними атомами порядка 0,1—1 нм. Такого же порядка длины волн рентгеновских лучей и тепловых нейтронов, несколько меньше — длины волн соответствующих быстрым электронам. Сопоставимость между длинами волн и межатомными расстояниями приводит к возникновению дифракционной картины при облучении химических соединений, что используется для исследования их структуры.

Наиболее четкая дифракционная картина, получаемая при максимальном упорядочивании (для монокристаллов), приводит к полной расшифровке структуры с определением межатомных расстояний внутри молекулы и между атомами соседних молекул, углов между связями, геометрии элементарной ячейки, распределения электронной плотности. При исследовании поликристаллов применяют фазовый рентгеноструктурный анализ, который ограничивается получением характерных дифрактограмм и определением межплоскостных расстояний для обнаружения и идентификации соединений.

Наименее исследованы структуры жидкостей и аморфных твердых веществ. Здесь возникают значительные трудности как в эксперименте, так и в интерпретации рентгенограмм. Поэтому исследованы лишь простейшие системы, в основном акваоны в водных растворах.

Для исследования молекул в парах и газах применяют электронографию. Метод дифракции нейтронов позволяет изучать не толь-

ко кристаллографическую, но и магнитную структуру вещества, т. е. ориентацию магнитных моментов в кристаллической решетке. Он существенно дополняет рентгеновский метод, в частности при определении положения в решетке атомов легких элементов, особенно водорода, и атомов с близкими атомными номерами.

Все три перечисленных метода основаны на общем эффекте — дифракции волн, пропускаемых через вещество. Рентгеновские лучи рассеиваются электронами атомов, поток электронов рассеивается на ядрах. Однако экспериментальная процедура и возможности этих трех методов существенно различаются, поэтому они будут рассмотрены отдельно.

Рентгеноструктурный анализ. Этот метод является наиболее старым из перечисленных. Дифракция рентгеновских лучей была открыта Лауэ с сотр. в 1912 г. Тогда же Лауэ показал, что разность хода лучей с длиной волны λ , рассеиваемых в дифракционном направлении, т. е. $a(\cos \varphi - \cos \chi)$, где a — периодичность решетки

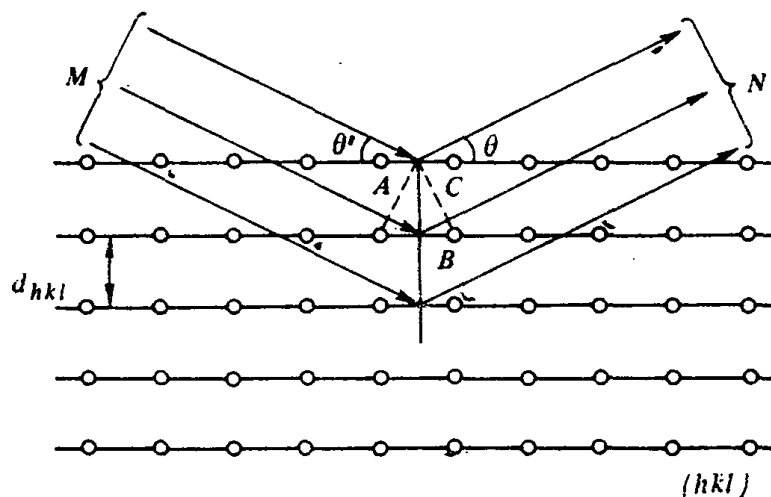


Рис. 6.1. Дифракция рентгеновских лучей от серии атомных сеток

кристалла, χ и φ — углы наклона падающего и отраженного дифракционного луча, должна составлять целое число длин волн:

$$a(\cos \varphi - \cos \chi) = p\lambda, \quad p = 1, 2, 3, \dots$$

Аналогичные условия должны удовлетворяться для всех трех осей кристалла:

$$\begin{aligned} a(\cos \varphi_1 - \cos \chi_1) &= p\lambda && \text{(ось } x), \\ b(\cos \varphi_2 - \cos \chi_2) &= q\lambda && \text{(ось } y), \\ c(\cos \varphi_3 - \cos \chi_3) &= r\lambda && \text{(ось } z). \end{aligned}$$

В 1914 г. Брэгг предложил более наглядную трактовку дифракции рентгеновских лучей. В качестве модели атомной системы он использовал плоскую сетку атомов, выделенную из трехмерной решетки (рис. 6.1). Лучи отражаются последовательными сетками под одним и тем же углом θ (равным углу падения), но не совпадают

по фазе из-за различия в расстояниях от источника (M) до точки наблюдения (N). Они не будут гасить друг друга при условии, что разность хода лучей, отраженных соседними плоскостями, составляет целое число длин волн, т. е. $AB + BC$ должно быть равно $n\lambda$. Поскольку $AB = BC = d_{hkl} \sin \theta$, условие дифракции выражается следующим уравнением:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda. \quad (6.1)$$

Это уравнение позволяет определить углы θ , под которыми должно происходить отражение от заданной серии сеток (hkl). Индексы hkl равны числу частей, на которые разбиваются серией сеток (hkl) ребра a , b и c элементарной ячейки, а n — разность хода лучей, отраженных соседними плоскостями.

Следовательно, nh , nk и nl отвечают разностям хода лучей, рассеянных атомами, отстоящими друг от друга на один период по осям x , y и z соответственно.

Если сопоставить уравнение Брэгга с условием Лауэ, нетрудно установить связь между их параметрами: $p = nh$, $q = nk$; $r = nl$.

Существует три основных метода получения дифракционной картины от кристалла: полихроматический метод (метод Лауэ), метод порошка (метод Дебая — Шерера) и метод вращения монокристалла. Разновидности метода вращения, включающие перемещение кассеты с рентгеновской пленкой, называются *рентгеногонометрическими*.

В методе Лауэ для исследования берут один кристалл и облучают пучком рентгеновских лучей с широким диапазоном длин волн, в котором всегда будут волны, длина которых удовлетворяет условию дифракции. На фотографической пластинке, расположенной за кристаллом, возникает черное пятно в том месте, куда падает прямой пучок рентгеновских лучей, и ряд других пятен, указывающих на преимущественное рассеяние пучка рентгеновских лучей в определенных направлениях. Характер дифракционной картины отражает симметрию расположения атомов в плоскостях, перпендикулярных направлению луча. Облучая неизвестный кристалл вдоль различных направлений, можно получить представление о симметрии расположения в нем атомов. Обработка полученных данных позволяет расшифровать структуру кристалла.

В методе вращающегося кристалла для исследования также берут один кристалл, но подвергают облучению при определенной длине волны λ . Кристалл во время съемки непрерывно вращается вокруг оси, перпендикулярной направлению луча. Благодаря этому в известные моменты времени те или иные группы плоскостей кристалла оказываются в отражающем положении, при этом выполняется условие дифракции и прибор регистрирует дифракционные максимумы на цилиндрически изогнутую фотографическую пленку. Если от данного кристалла получить три рентгенограммы, соответствующие вращению кристалла вокруг трех основных осей, то таким

путем могут быть определены три ребра элементарной ячейки. Метод вращающегося кристалла также применяется для полного определения структур, но аппаратура и расшифровка рентгенограмм сложнее, чем в методе Лауэ.

Поликристаллы исследуют методом Дебая — Шерера: порошок из множества беспорядочным образом расположенных кристаллов облучают при $\lambda = \text{const}$. Поскольку кристаллы ориентированы беспорядочно, всегда найдутся отражающие плоскости для любого расстояния d . Полученные дебаеграммы регистрируют либо на плоскую, либо на цилиндрическую пленку.

Для расшифровки структуры двумя первыми методами используют условия Лауэ, а при интерпретации дебаеграмм — уравнение Брэгга, по которому определяют параметр n/d , характеризующий данную дифракцию. Набор значений n/d и относительные интенсивности дифракционных лучей используют в рентгенофазовом анализе как эталон для идентификации исследуемых образцов.

По набору n/d , полученному из дебаеграммы, можно получить параметры решетки и индексы каждого отражения, однако это задача довольно сложная. Сравнительно легко она решается для кристаллов кубической симметрии. Недостатком метода Дебая — Шерера является трудность расшифровки рентгенограммы, что обусловлено наложением линий, отвечающих разным pqr .

Недостаток метода Лауэ связан с тем, что при использовании полихроматического излучения интенсивность дифракционных лучей зависит не только от структуры кристалла, но и от распределения интенсивности по λ в спектре первичного пучка.

В настоящее время наиболее часто используют метод вращения монокристалла. Основное преимущество этого метода заключается в относительной легкости расшифровки рентгенограмм (определения индексов pqr для каждого дифракционного рефлекса) и в постоянстве длины волны всех дифракционных лучей. Недостаток — необходимость выращивания монокристалла.

Простейшая схема прибора для получения рентгенограмм по методу вращения показана на рис. 6.2. Первичный пучок, вырезанный коллиматором, падает на вращающийся с постоянной скоростью кристалл перпендикулярно оси его вращения. Если ось кристалла совпадает с осью x , $\chi_1 = 90^\circ$, углы $\varphi_1(p)$, отвечающие разным p , со-

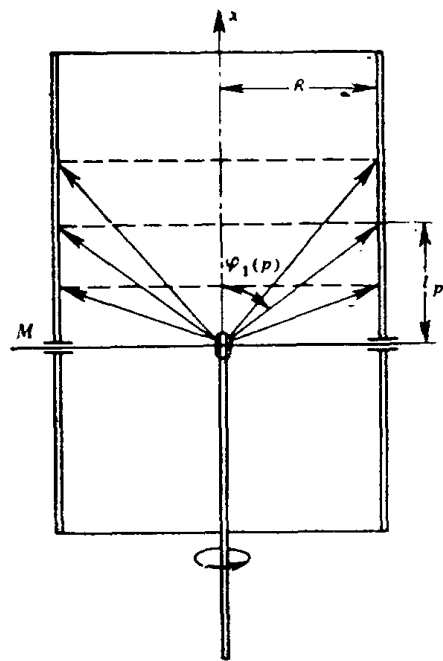


Рис. 6.2. Схема камеры вращения в методе вращающегося кристалла

храняют фиксированные значения и дают систему конусов, ось которых совпадает с осью x .

Пятна на рентгеновской пленке, помещенной в цилиндрическую кассету, располагаются на параллельных окружностях, а на распрямленной после проявления пленке — на параллельных прямых (слоевые линии).

Средняя по высоте линия отвечает развернутому конусу ($\rho=0$, $\varphi_1=90^\circ$), симметрично по отношению к ней располагаются слоевые линии с $\rho=\pm 1$, $\rho=\pm 2$ и т. д.

Если внутрь камеры вставить экранирующий металлический цилиндр с прорезью для пропускания лучей одной (заданной) слоевой линии, а кассету с пленкой перемещать вдоль оси x синхронно с вращением кристалла, то пятна этой слоевой линии окажутся развернутыми по всей плоскости пленки. Геометрия дифракционной картины используется для определения периодичности решетки и пространственной группы симметрии, интенсивность дифракционных лучей — для расчета координат атомов.

В описанном приборе регистрация дифракционных лучей осуществляется фотографическим методом на рентгеновской пленке.

В настоящее время широкое применение нашли приборы, в которых дифракционные лучи фиксируются счетчиком элементарных частиц. При этом вращение кристалла производится скачками от одного дифракционного положения к другому с одновременным изменением позиции счетчика. Имеются трехкружные дифрактометры, которые аналогичны камере вращения: кристалл вращается вокруг одной из своих кристаллографических осей, а счетчик перемещается вдоль выбранной слоевой линии. В современных четырехкружных дифрактометрах необходимость в предварительном совмещении кристаллографической оси с осью вращения отпадает. Путем поворота кристалла вокруг трех пересекающихся осей любое дифракционное направление выводят в экваториальную плоскость прибора, а счетчик смещают на это направление поворотом держателя счетчика вокруг вертикальной оси.

Фотографические структурные установки значительно проще, чем дифрактометрические. Преимущество последних в очень высокой точности измерения интенсивности, они более пригодны для автоматизации.

Автоматические дифрактометры, управляемые ЭВМ, были разработаны во второй половине 60-х годов. В сочетании с автоматизацией расшифровки структуры это привело к повышению точности структурных данных, резкому сокращению времени, необходимого на проведение исследования, существенному повышению возможности исследования сложных структур.

Стало возможным определение структур очень сложных комплексов молекул, содержащих более 100 атомов. В качестве примера на рис. 6.3 приведена формула витамина B_{12} (183 атома), струк-

тура которого расшифрована. Расширение диапазона исследуемых соединений и сокращение времени исследования позволило проводить систематическое изучение классов соединений. В таких исследованиях наиболее рационально сочетание рентгенофазового и структурного анализов: в ряду близких по свойству элементов по изменению дебаеграмм можно найти области изменения структуры, а затем провести полную расшифровку структуры монокристаллических образцов различных структурных типов.

Полезно также сочетание рентгенофазового анализа с термохимическими методами для обнаружения полиморфных превращений.

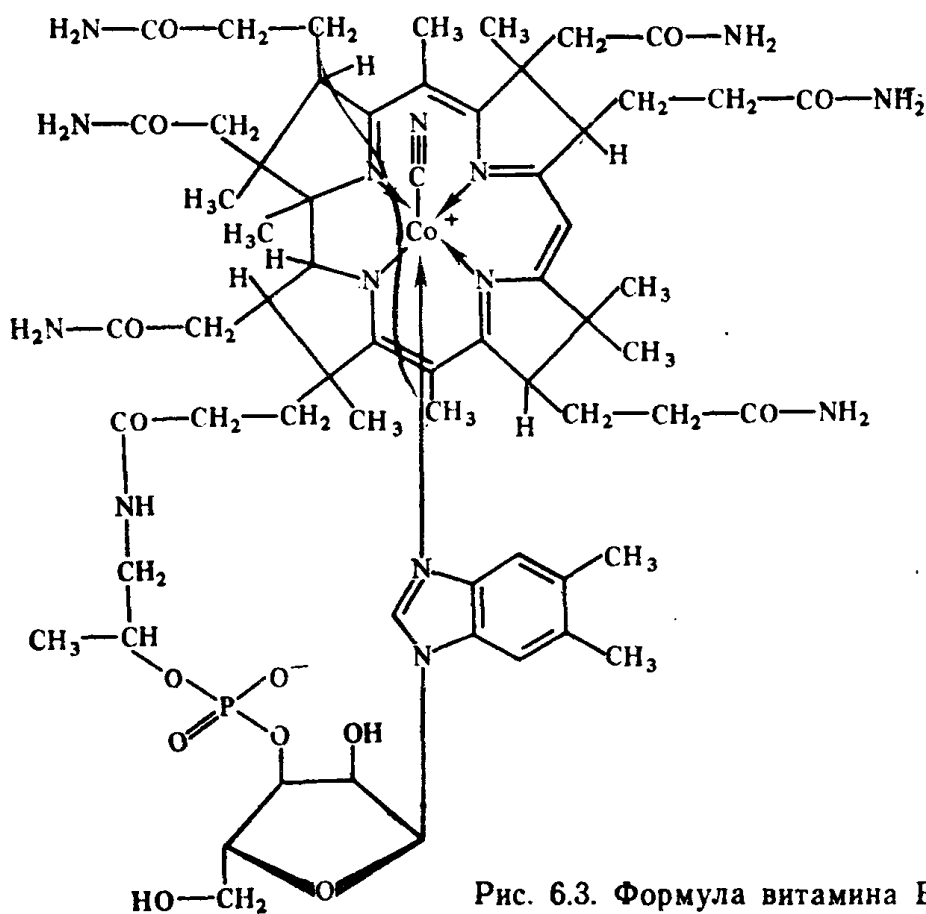


Рис. 6.3. Формула витамина B₁₂

Исследование классов соединений позволяет анализировать причины, определяющие ту или иную структуру. Например, изучение этилендиаминтетраацетатных комплексов, позволило сформулировать следующие тенденции при образовании эквимолекулярных комплексов.

1. Как правило, ЭДТА⁴⁻ в комплексах имеет «свернутую» форму, замыкаясь шестью донорными атомами на атом металла. Карбоксильные группы монодентатны, карбонильный кислород не связан с металлом (рис. 6.4).

2. Дентатность ЭДТА⁴⁻ может снижаться при низком координационном числе металла из-за протонирования одной или нескольких ацетатных ветвей или конкуренции с другими лигандами, более склонными к координированию металлом (например, с оксо-

анионами в $\text{Na}_3[\text{UO}_2\text{ЭДТА}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Понижение дентатности при протонировании лиганда не происходит, если металл имеет высокое КЧ. Например, в $\text{LaHЭДТА} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ при КЧ лантана 10 протонированная ацетатная группа связана с металлом через карбонильный кислород.

3. При октаэдрической координации два «глициновых» цикла лежат в среднем в плоскости N—M—N , а два другие перпендикулярны ей и отличаются несколько меньшим расстоянием M—O . Эти циклы и размыкаются обычно при протонировании или вытеснении ацетатных групп другим лигандом.

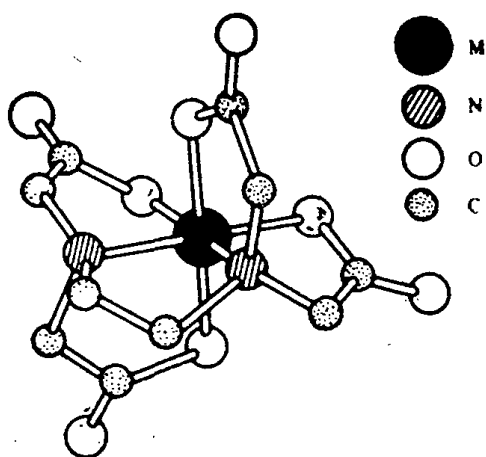


Рис. 6.4. Типичная структура комплекса металла с ЭДТА

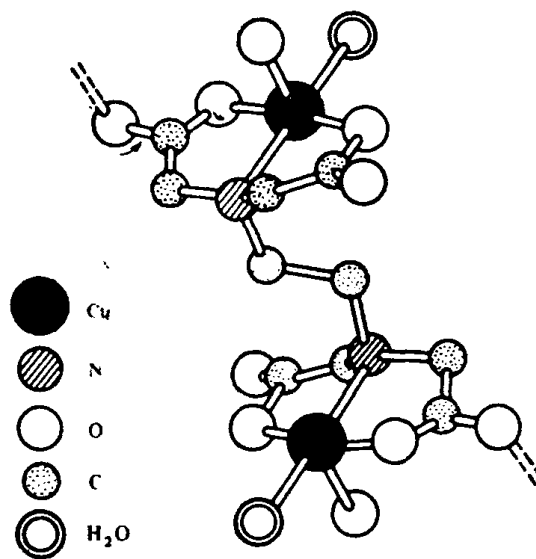


Рис. 6.5. Структура комплекса $\text{Cu}_2\text{ЭДТА} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

При соотношении $\text{M} : \text{L} = 2 : 1$ образуются три типа соединений в зависимости от природы металла. В первом варианте (например, в $\text{Cu}_2\text{ЭДТА} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, рис. 6.5) ЭДТА⁴⁻ приобретает развернутую *транс*-конфигурацию и становится почти симметричным мостиком, координируя оба атома металла через иминодиацетатные группы $\text{N}(\text{CH}_2\text{COO}^-)_2$. Во втором анион ЭДТА⁴⁻ замкнут на один из катионов, а другой катион координируется с внешними карбонильными атомами кислорода ацетатных групп и молекулами воды. Таким образом, ЭДТА⁴⁻ играет роль несимметричного мостика и создаются полимерные цепочечные структуры, что характерно для $\text{Co}_2\text{ЭДТА} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}_2\text{ЭДТА} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}_2\text{ЭДТА} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и др. (рис. 6.6). Наконец, в $\text{Mg}_2\text{ЭДТА} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и ряде других соединений один из катионов координирует только молекулы растворителя.

Исследование кристаллической структуры ацетилацетонатов позволило установить, что безводные соединения Ni^{2+} и Co^{2+} являются тримером и тетрамером соответственно. Выявлены ситуации, в которых анионы CO_3^{2-} , NO_3^- , CH_3COO^- и другие ведут себя как монодентатные, бидентатные или мостиковые.

Рентгеноструктурное исследование комплексов различных переходных металлов (Сг, Мо, Fe, Со, Ni, Си и др.) с карбоксильными лигандами и халькогенами привело к обобщениям, позволяющим синтезировать многоядерные комплексы с регулируемым расстоянием М—М при наличии мостиковых атомов или групп. Такие соединения называются *обменными кластерами* (рис. 6.7, табл. 6.1).

Основные затруднения рентгеноструктурного анализа связаны, с одной стороны, с трудностью получения монокристаллов комплексных соединений, с другой — со сложностью интерпретации рентгенограмм при определении положения атомов водорода и атомов с близкими атомными номерами.

Нейтронография. Эта область структурного анализа развивается со второй половины 50-х годов, когда появились ядерные реакторы, дающие мощные пучки нейтронов. Попав на поверхность кристалла, нейтроны отражаются, если удовлетворяется условие (6.1). Метод поэтому подобен рентгеноструктурному анализу, и основное различие заключается в аппаратуре и требованиях к кристаллу. Примерный размер кристалла, необходимый для получения четкой дифракционной картины 0,5—1 см (для рентгеноструктурного анализа 0,1—1 мм).

В отличие от рассеивания рентгеновских лучей, рассеивание нейтронов диамагнитными атомами чисто ядерное. Амплитуда рассеивания изменяется иррегулярно от элемента к элементу*, причем

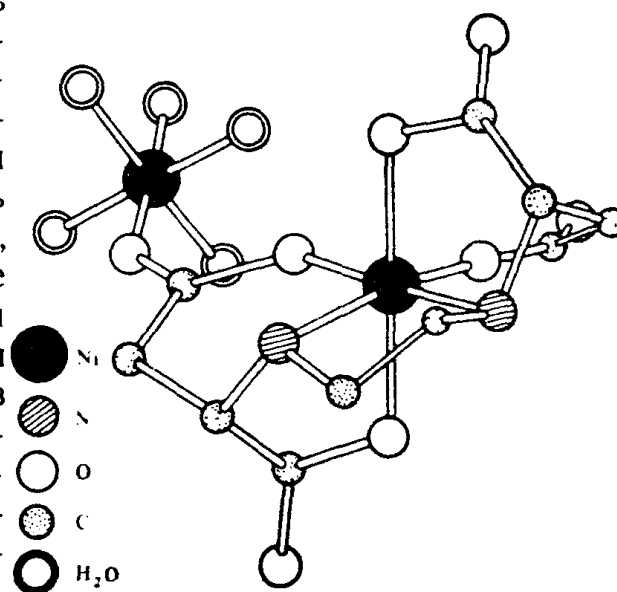


Рис. 6.6. Структура комплекса $Ni_2EDTA \cdot 5H_2O$

Таблица 6.1. Расстояния М—М в обменных кластерах

Формула	d_{M-M} , нм	Формула	d_{M-M} , нм
$Cu_2(OAc)_4 \cdot 2H_2O$	0,264	$Mo_2(OAc)_4O_2$	0,211
$Cu_2(OAc)_4 \cdot 2Py$	0,270	$Ni_2(PhCH_2CSS)_4$	0,255
$Cu_2(Me_3CCOO)_4 \cdot 2C_{13}H_9N$	0,271	$Cr_2(SCMe_3)_4S \cdot 2Cp$	0,260
$Ni_2(Me_3CCOO)_4 \cdot 2C_{10}H_9N$	0,283	$(CpCrS)_4$	0,270
$Co_2(PhCOO)_4 \cdot 2C_9H_7N$	0,283	$Fe_3(OAc)_6O$	0,280
$Cr_2V_2(CF_3COO)_2$	0,370	$Cr_3(OAc)_6O$	0,280

* Фактор рассеивания рентгеновского излучения увеличивается постепенно с возрастанием атомного номера.

может сильно различаться даже для соседних элементов, изотопов одного и того же элемента, например водорода и дейтерия.

Метод позволяет определить расположение легких атомов (в том числе и водорода) в присутствии более тяжелых, различает атомы с близкими атомными номерами.

Еще одно отличие от рентгеновских спектров наблюдается для атомов, магнитный момент которых обусловлен наличием неспаренных электронов. Такие атомы дают добавочное рассеивание нейтронного пучка, поскольку нейтрон обладает магнитным моментом. Это дает информацию об ориентации магнитных моментов в кристаллической решетке.

Ограничения метода:

а) нельзя работать с маленькими кристаллами, поскольку они требуют очень мощных источников, которые трудно получить;

б) строгая монохроматизация ведет к потере интенсивности, что уменьшает точность определения.

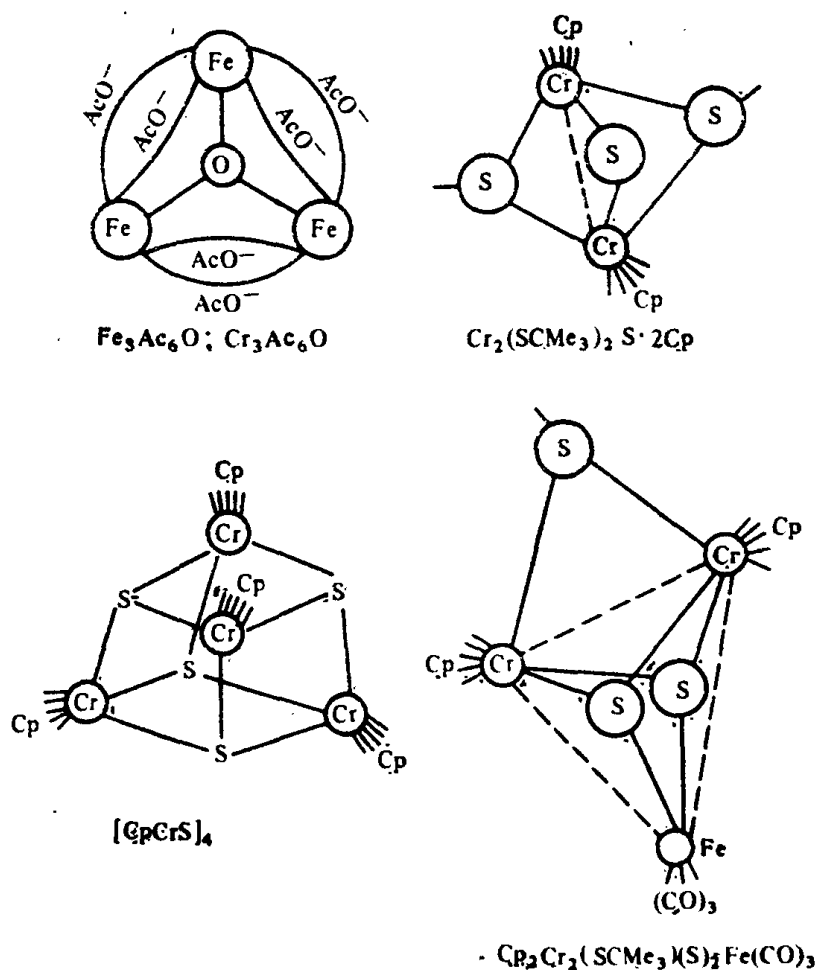


Рис. 6.7. Обменные кластеры, включающие два, три или четыре иона металла

Обычно нейтронографию применяют в сочетании с рентгенографией (после определения структуры) для уточнения положения атомов водорода и атомов с близкими атомными номерами.

Например, исследование гексагидрата уранилнитрата проводилось рентгеноструктурным методом, с помощью которого были определены параметры элементарной ячейки, установлена группа симметрии, предложена структура $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, но положение молекул кристаллизационной воды осталось неизвестным (рис. 6.8). Применение метода нейтронной дифракции позволило установить структуру полностью. Два атома кислорода уранила расположены перпендикулярно плоскости рисунка; атом урана по экватору окружен неправильным шестиугольником (четыре атома кислорода двух групп NO_3^- и два атома кислорода молекул воды).

Электроннографический анализ. Как и рентгенографический анализ, этот метод основан на дифракции. В обычном электроннографическом методе для облучения используются электроны, ускоренные до энергии 30—80 кэВ. В последнее время начинает развиваться электроннография на электронах с энергией 400 кэВ. Для исследования строения самых внешних слоев твердого тела применяют медленные электроны с энергией 10—100 эВ. В связи с тем что длины волн для пучка электронов могут быть меньше, чем у рентгеновского излучения, электроннографический анализ может применяться для исследования кристаллов значительно меньшего размера, исследуются также тонкие пленки, порошки, поверхностные слои массивных образцов.

Для их исследования применяют два основных метода: «на просвет» и «на отражение». В связи с очень сильным взаимодействием электронов с веществом для массивных объектов проводят съемку «на отражение» в пучке электронов, скользящем вдоль поверхности объекта. «На просвет» исследуют порошки, тонкие пленки, тонкие выступы на поверхности, молекулы в парообразной фазе. В послед-

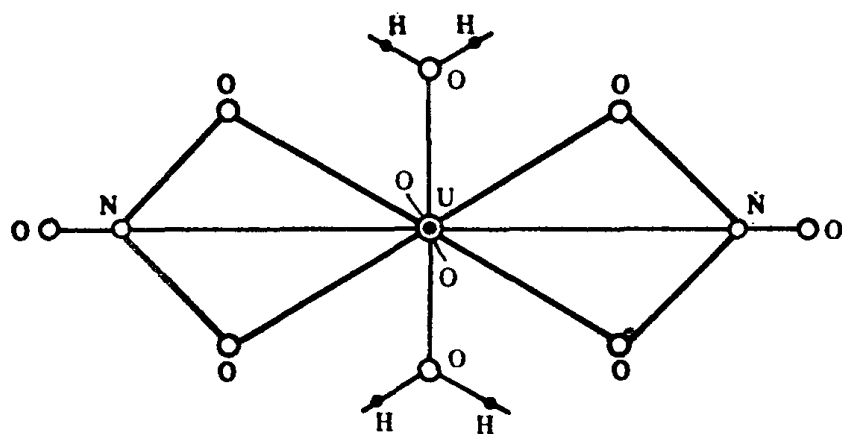


Рис. 6.8. Расположение донорных атомов в комплексе $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

нем случае дифракционная картина, фиксируемая на фотопластинке в виде электронограммы, возникает, когда электронный пучок рассеивается свободными молекулами.

В области комплексных соединений основные исследования относятся к парообразной фазе. Определение строения газообразных молекул представляет особый интерес для координационной химии, так как позволяет изучить внутримолекулярные взаимодействия в «чистом» виде, без искажающего влияния среды и без упаковочных эффектов, характерных для конденсированных фаз. Это позволяет, в свою очередь, решить ряд вопросов теоретической химии, в частности, дать количественную оценку влиянию среды и упаковочных эффектов путем сравнения структур в разных средах.

Конфигурацию молекулы определяют по распределению оптической плотности на электронограммах, полученных при записи дифракционной картины с фотопластинки или пленки на микрофотомере с применением компенсационного устройства.

Анализ этой картины дает функцию радиального распределения $j(r)$, которая связана с функцией распределения вероятности следующим уравнением:

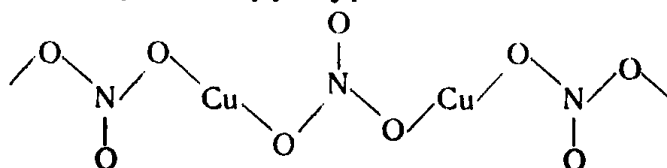
$$j(r) = \sum P_{ij}(r)r.$$

В результате электронографического структурного анализа получают межъядерное расстояние r_a — эффективный параметр, совпадающий с положением центра тяжести распределения $P(r)/r$; $P_{ij}(r)dr$ — вероятность того, что расстояние между i -м и j -м атомами находится в интервале между r и $r+dr$.

Наиболее полные сведения о строении молекул можно получить при сочетании метода электронографии с методом микроволновой спектроскопии, масс-спектрометрией и исследованием ИК-спектров в парообразной фазе.

Ограничения метода связаны как с трудностью постановки эксперимента (особенно в тех случаях, когда исследуемые соединения обладают низкой летучестью), так и с трудностью расшифровки структуры многоатомных молекул.

Несмотря на не очень большое число исследований в парообразной фазе, в настоящее время получены сведения о координационной природе связи во многих соединениях, ранее считавшихся некоординационными, о различиях между строением в парообразной и конденсированных фазах. Соединения, имеющие в конденсированной фазе полимерную структуру, при переходе в пар деполимеризуются. Так, NaCl переходит из гранецентрированной кубической решетки в изолированные молекулы NaCl и Na₂Cl₂; нитрат меди — из цепочечной полимерной структуры



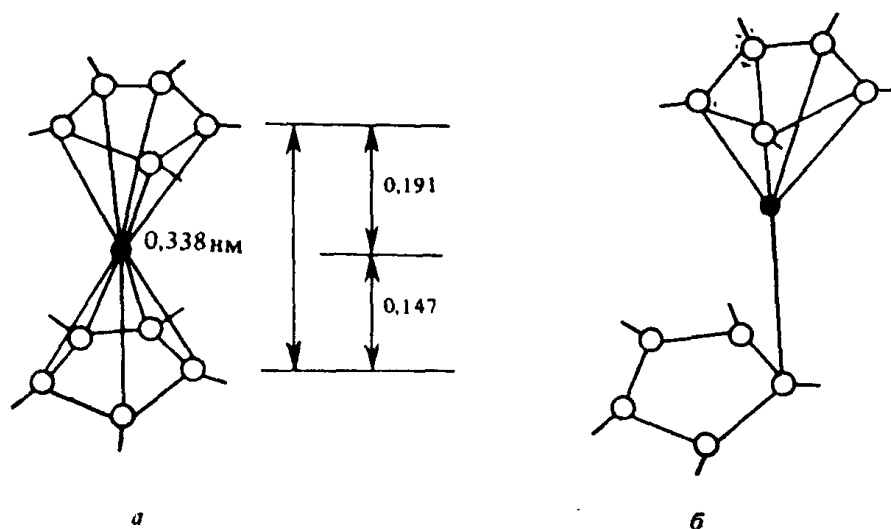
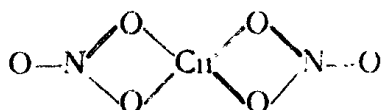


Рис. 6.9. Структура циклопентадиенида бериллия в газовой фазе (а) и кристалле (б)

в мономер



Соединения, которые мономерны уже в конденсированной фазе, могут изменять при переходе в пар конформацию, валентные углы и длины связей. Так, BeCl_4 при сублимации изменяют конформацию D_{2h} на D_{2d} , т. е. одна из групп BeCl_2 поворачивается вокруг связи Be—Be на 90° . При этом существенно укорачивается связь Be—Be (с 0,175 до 0,170 нм), угол Cl—Be—Cl уменьшается с $120,5$ до $118,65^\circ$.

Интересно изменение структуры при сублимации циклопентадиенида Be . В газовой фазе ионы C_5H_5^- в молекуле $\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ параллельны и имеют шахматное расположение (рис. 6.9, а). В кристалле одно из колец C_5H_5^- смещено в сторону от оси симметрии, на которой находится Be и центр второго кольца. Связь Be со смещенным кольцом ослаблена (рис. 6.9, б).

§ 6.2. Общие положения спектроскопии

Учение о спектрах электромагнитного излучения базируется на двух квантовых законах, сформулированных в 1913 г. Нильсом Бором. Согласно первому закону, атомная система устойчива лишь в определенных стационарных состояниях, соответствующих дискретной последовательности значений энергии системы: $E_1 < E_2 < E_3 < \dots$

Согласно второму закону, переход из состояния E_i в состояние E_j может быть связан с электромагнитным испусканием (при $E_i > E_j$) или поглощением (при $E_i < E_j$):

$$\Delta E = E_i - E_j = h\nu,$$

где h — постоянная Планка; ν — частота излучения. Переход в состояние с меньшей энергией может происходить и без испускания, но мы не будем рассматривать такие переходы.

Набор дискретных значений энергии соответствует связанному состоянию всех частиц, в том числе электронов в системе. Переходы между ними, схематично изображенные на рис. 6.10, образуют линейчатый спектр. Между частотами спектральных линий в нем существуют определенные зависимости, например

$$\nu_{13} = \nu_{12} + \nu_{23},$$

т. е. могут наблюдаться переходы с частотами, равными комбинациям — суммам и разностям частот других переходов. Это — комбинационный принцип Ритца (1908), играющий важную роль при проверке правильности схемы уровней, находимых из экспериментально измеренных частот спектральных линий.

Линейчатые спектры усложняются при увеличении числа электронов в атоме. Простейшие молекулы дают полосатые спектры. Спектры сложных молекул состоят из очень широких сплошных полос, не обладающих линейчатой структурой.

Расстояния между энергетическими уровнями уменьшаются по мере приближения к энергии ионизации. Отрываемый при ионизации электрон может иметь любую неквантуемую кинетическую энергию, поэтому выше энергии ионизации расположена непрерывная последовательность уровней. Если начало или конец перехода приходится на эту последовательность, получается сплошной спектр.

Наряду с частотой каждый переход характеризуется вероятностью. Вероятность перехода вместе с заселенностью начального и конечного состояний электронами определяет интенсивность полосы. При этом интенсивность спектров поглощения зависит от заселенности нижних уровней, а спектров испускания — от заселенности верхних.

Если вещество находится в состоянии термодинамического равновесия, заселенность уровней закономерно убывает с увеличением их энергии согласно закону Максвелла — Больцмана:

$$n_j = g_j n_0 A e^{-E_j/kT}, \quad (6.2)$$

где n_0 — общее число частиц; n_j — заселенность уровней с энергией E_j ; g_j — статистический вес уровня; A — множитель, зависящий от температуры.

При достаточно низкой температуре заселен только основной уровень, и спектр поглощения сильно упрощается: в нем остаются только линии, соответствующие переходам с основного уровня. При повышении температуры по мере заселения возбужденных уровней

появляются линии поглощения, обусловленные переходами с этих уровней, одновременно могут появляться спектры теплового испускания.

При неравновесном состоянии вещества заселенность уровней зависит от конкретных условий возбуждения и может очень сильно отличаться от равновесной при данной температуре. Это ведет к изменению спектров поглощения и испускания. Если при низкой температуре заселенность высших уровней велика, наблюдается так называемое холодное свечение.

Обычно изучают спектры поглощения в равновесных условиях, а спектры испускания — после предварительного возбуждения, например монохроматическим светом. После прекращения облучения может наблюдаться кратковременное (до секунд) или длительное послесвечение — флуоресценция и фосфоресценция, соответственно. Это частные виды фотолюминесценции — нетеплового испускания

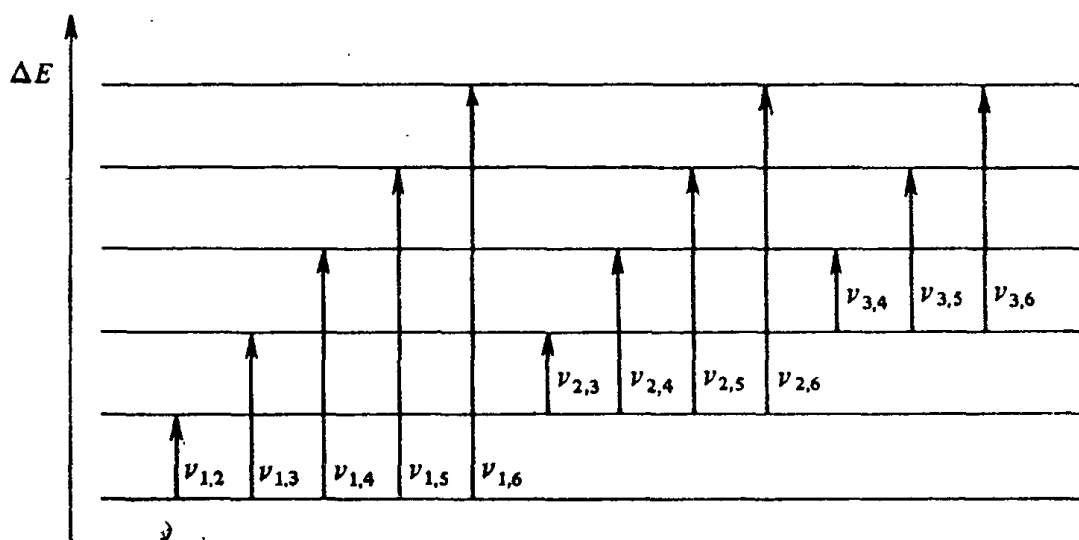


Рис. 6.10. Схема переходов между энергетическими уровнями

при оптическом возбуждении (или электролюминесценции — при электрическом возбуждении).

При возбуждении с основного уровня частоты линий испускания не могут превзойти частоту поглощенного света:

$$\nu_{\text{исп}} \leq \nu_{\text{погл}}; \quad \lambda_{\text{исп}} \geq \lambda_{\text{погл}}. \quad (6.3)$$

При возбуждении с более высоких уровней возможен последующий возврат электрона на более низкий по сравнению с исходным уровень и появление линий, для которых $\nu_{\text{исп}} \geq \nu_{\text{погл}}$, а $\lambda_{\text{исп}} \leq \lambda_{\text{погл}}$. Так как правило (6.3) предложил Стокс, линии, подчиняющиеся этому правилу, называют *стоксовыми*, а нарушающие его — *антистоксовыми*.

Излучение не только поглощается веществом, но и рассеивается им, меняя направление. При когерентном рассеянии частота падающего света ν_0 не изменяется. Один из видов некогерентного рассея-

ния — это комбинационное рассеяние света (КР), при котором частота рассеянного излучения равна $\nu = \nu_0 \pm \nu_i$, где ν_i — частоты переходов для рассеивающего вещества. Иначе говоря, энергия падающего фотона увеличивается или уменьшается за счет отбора энергии (или отдачи энергии) от вещества. Совокупность линий с частотами $\nu_0 \pm \nu_i$ образует спектр КР.

Классификация спектроскопии по свойствам излучения. В порядке уменьшения энергии излучения различают γ -излучение, рентгеновское, ультрафиолетовое (УФ) и видимого диапазона, инфракрасное (ИК) излучение, радиоволны. Энергию излучения характеризуют частотой (ν), волновым числом ($\bar{\nu}$) и длиной волны (λ), которые связаны соотношением

$$\bar{\nu} = \nu/c = 1/\lambda,$$

где c — скорость света в вакууме. Энергию можно характеризовать также в шкале абсолютных температур, используя пересчетную формулу

$$\Delta E = h\nu = hc/\lambda = hc\bar{\nu} = kT.$$

Частоту выражают в секундах в минус первой степени (s^{-1}) или в герцах (Гц), волновые числа — в сантиметрах в минус первой степени (cm^{-1}).

Энергетические единицы связаны между собой соотношениями:
 $1 \text{ см}^{-1} = 2,858 \text{ кал/моль} = 11,966 \text{ Дж/моль} = 1,24 \cdot 10^{-4} \text{ эВ/моль} =$
 $= 2,998 \cdot 10^{10} \text{ Гц}.$

Спектральные и энергетические характеристики различных типов излучения приведены в табл. 6.2.

В спектроскопии часто применяют шкалу длин волн, однако при анализе расстояний между энергетическими уровнями основными являются пропорциональные друг другу шкалы частот, волновых чисел и энергии. Из табл. 6.2 следует, что величина $h\nu$ мала в области радиочастот, увеличивается в оптической области, достигает 10^4 эВ для γ -излучения.

Рассмотренное деление спектроскопии по диапазонам длин волн и частот излучения определяется различием экспериментальных методов исследования отдельных областей спектра. В табл. 6.2 приведены названия спектров, соответствующих различным типам излучения. Все эти спектры можно классифицировать в рамках четырех видов спектроскопии: ядерной, атомной, молекулярной и спектроскопии конденсированных систем.

Ядерная спектроскопия изучает уровни энергии атомных ядер и переходы между этими уровнями.

Атомная спектроскопия изучает электронные уровни энергии атомов и переходы между ними. Для атомов были впервые сформулированы Бором его постулаты. Объяснение спектра атома водорода на основе этих постулатов указало пути объяснения спектров любых атомных систем.

Таблица 6.2. Шкала электромагнитных волн

	γ-Лучи	Рентгенов- ская область	Оптическая область					Радиочастотная область		
			дальняя УФ	ближняя УФ	видимая	дальняя ИК	ближняя ИК	микро- волновая	коротко- волновая	
Шкала	Частота, с ⁻¹ (Гц)	10 ²⁰ - 10 ¹⁸	10 ¹⁹ - 10 ¹⁷	10 ¹⁷ - 10 ¹⁶	10 ¹⁶ - 10 ¹⁵	10 ¹⁴	10 ¹³	10 ¹²	10 ¹² - 10 ⁹	10 ⁹ - 10 ⁷
	Волновое число, см ⁻¹	10 ¹⁰ - 10 ⁸	10 ⁹ - 10 ⁷	10 ⁷ - 10 ⁶	10 ⁶ - 10 ⁵	10 ⁴	10 ³	10 ²	10 ² - 10 ⁻¹	10 ⁻¹ - 10 ⁻³
	Длина волны, см	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻⁸	10 ⁻⁹ - 10 ⁻⁷	10 ⁻⁷ - 10 ⁻⁶	10 ⁻⁶ - 10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	10 ⁻³	10 ⁻²	10 ⁻² - 10	10 - 10 ³
	Энергия, эВ	10 ⁷ - 10 ⁵	10 ⁵ - 10 ³	10 ³ - 10 ²	10 ² - 10	1	10 ⁻¹	10 ⁻²	10 ⁻² - 10 ⁻⁵	10 ⁻⁶ - 10 ⁻⁷
	Температура, К	10 ¹⁰ - 10 ⁸	10 ⁸ - 10 ⁷	10 ⁷ - 10 ⁶	10 ⁶ - 10 ⁵	10 ⁴	10 ³	10 ²	10 ² - 10 ⁻¹	10 ⁻¹ - 10 ⁻³
Тип спектра	Спектры Мессбауэра									
	Рентгеновские спектры									
	Электронные спектры									
	ИК- и КР-спектры									
	Вращательные спектры									
	Спектры ЭПР									
	Спектры ЯМР и ЯКР									

Молекулярная спектроскопия изучает электронные, колебательные и вращательные уровни молекул и переходы между ними. Электронные уровни в молекулах трактуют, исходя из атомных уровней на основе теории химической связи (кристаллического поля, поля лигандов, молекулярных орбиталей).

Спектроскопия конденсированных систем — кристаллов, аморфных тел, жидкостей — также изучает уровни энергии этих сложных систем и переходы между ними. Она тесно связана с атомной и молекулярной спектроскопией, но является еще более сложной.

Рассмотрим подробнее различные типы уровней атомов и молекул.

1. Уровни энергии ядер, связанные с движением протонов и нейтронов в ядре. Они расположены на расстояниях (ΔE) порядка сотен тысяч и миллионов эВ. Переходы между ними происходят под действием γ -излучения, соответствующие спектры называются γ -резонансными или спектрами Мёссбауэра*.

2. Электронные уровни энергии, связанные с движением электронов относительно ядер. Энергии уровней электронов внутренних оболочек (ΔE) порядка десятков тысяч эВ. Переходы с внутренних оболочек на незаполненные внешние дают рентгеновские спектры. Уровни внешних электронов атомов и молекул характеризуются ΔE порядка 10 — 10^2 единиц эВ. Переходы между этими уровнями дают оптические спектры в видимой и ультрафиолетовой областях.

3. Колебательные уровни связаны с колебательными движениями ядер в молекулах около некоторых равновесных положений. Частоты этих колебаний соответствуют энергиям от $0,025$ до $0,5$ эВ, волновые числа от 200 до 400 см^{-1} . Переходы между колебательными уровнями изучаются методами ИК- и КР-спектроскопии. В последнем случае изменения частоты рассеянного света по отношению к ν_0 (см. с. 214) равны частотам переходов между колебательными уровнями рассеивающих молекул. Колебательные уровни можно также определить путем исследования электронно-колебательных спектров в видимой и УФ-области.

4. Вращательные спектры обусловлены вращением молекулы как целого. Разность энергий соседних вращательных уровней составляет от 10^{-2} эВ для самых легких молекул до 10^{-5} эВ для наиболее тяжелых ($\nu = 100$ — $0,1$ см^{-1}). Вращательные переходы изучают в далекой ИК- и микроволновой областях спектра. Вращательные уровни молекул можно также определить, изучая колебательно-вращательные спектры в близкой ИК-области и электронно-колебательные — в видимой и УФ-областях.

* Переходы между уровнями, расщепленными в магнитном поле (уровни магнитной структуры, см. п. б) можно наблюдать также в спектрах ЯКР.

5. Для уровней энергии атомов и молекул, обусловленных наличием у электрона спина, ΔE составляют от 10^{-5} эВ для водорода до 10^{-2} эВ для самых тяжелых атомов. Соответствующие переходы для легких атомов и молекул изучают спектроскопическими методами в микроволновой области спектра (спектры ЭПР). В видимой и УФ-областях получается связанная со спин-спиновым взаимодействием мультиплетная структура спектра. Близко расположенные линии дают «тонкую структуру» спектров — мультиплеты.

6. Наиболее близко расположенные уровни энергии атомов и молекул связаны с наличием у атомных ядер собственных моментов (ядерных спинов); ΔE для этих уровней от 10^{-7} до 10^{-6} эВ. Соответствующие переходы непосредственно изучают радиоспектроскопическими методами (ЯМР и ЯКР). В γ -резонансной, видимой и УФ-областях наличие этих уровней должно приводить к очень малому расщеплению спектральных линий — сверхтонкой структуре. Расщепление линий, обусловленное моментами ядер, наблюдается и в микроволновой области спектра.

Последние два типа спектров исследуют, помещая атомы или молекулы, содержащие неспаренные электроны или ядра с магнитными моментами, во внешнее магнитное поле. Их можно называть уровнями магнитной структуры. Расщепление уровней в видимой и УФ-области под действием магнитного поля называют *эффектом Зеемана*.

В электрическом поле расщепляются как электронные уровни атомов и молекул, так и вращательные уровни молекул, обладающих электрическим дипольным моментом. Расщепление уровней в видимой и УФ-области под действием электрического поля называют *эффектом Штарка*.

Расщепление вращательных уровней дипольных моментов в электрическом поле изучают непосредственно радиоспектроскопическим методом. Его исследуют также по расщеплению вращательных линий в микроволновых спектрах газов.

Четко разделить различные типы спектров невозможно. Так, в электронных спектрах могут проявляться колебательные, вращательные переходы, а также переходы между уровнями магнитной структуры (ЭПР), в ядерных спектрах — уровни ЯКР. В спектрах ЭПР, как показано далее, могут проявляться уровни, обусловленные взаимодействием неспаренных электронов с магнитными ядрами; в спектрах ЯМР — взаимодействием с неспаренными электронами. Следует отметить, что в ряде случаев добавочные расщепления не разрешаются приборами, а из-за перекрытия дают уширение наблюдающихся спектральных линий. Поэтому для точной расшифровки спектров и получения надежных данных об энергиях уровней следует проводить исследование каждого типа спектров в «своем» спектральном диапазоне. В связи с этим мы прием следующую систему изложения: электронные спектры атомов

и молекул, колебательные, вращательные и КР-спектры молекул, электронные и ядерные спектры, в которых проявляются взаимодействия ядер с электронами.

§ 6.3. Электронные спектры

Электронные спектры обусловлены переходами между электронными энергетическими уровнями, энергия которых для атомов определяется электронной конфигурацией, для комплексов — электронной конфигурацией центрального иона и его окружением. В спектрах проявляется наличие трех типов движения в комплексе: электронного, колебательного, вращательного. Каждый тип характеризуется энергией: $E_{эл} \gg E_{кол} \gg E_{вращ}$.

Если используется излучение достаточно высокой энергии ($1-10^2$ эВ), то при переходе молекулы из одного состояния в другое изменяются все три составляющие полной энергии. Это приводит к усложнению спектров: вместо линейчатых получают спектры, состоящие из полос, которые в отдельных случаях могут быть разрешены на отдельные близко расположенные линии (электронно-колебательные и вращательные спектры).

На рис. 6.11 схематически представлены электронные колебательные и вращательные уровни двухатомной молекулы и переходы между ними.

Поскольку в большинстве случаев разрешение полос в электронных спектрах на колебательную и вращательную структуру не происходит, в области спектра 200—800 нм исследуют электронные спектры.

Рассмотрим сначала электронные спектры свободных атомов и ионов на основе их электронного строения, затем — электронные спектры комплексных соединений.

Основные типы оптических спектров свободных атомов и ионов

Спектры свободных атомов и ионов являются основой для трактовки спектров координационных соединений. Спектральные линии наблюдаются при переходах между двумя энергетическими уровнями. Совокупность всех возможных переходов между термами или отдельными уровнями образует систему линий — *спектр*.

Как указывалось ранее, переходы с внутренних заполненных оболочек на незаполненные внешние дают рентгеновские спектры. В видимой и ультрафиолетовой областях проявляются переходы между термами и уровнями энергии внешних частично заполненных оболочек (оптические спектры).

Частично заполненные оболочки имеют атомы всех элементов, кроме благородных газов. Ионы в максимальной степени окисления имеют только заполненные *s*-, *p*-, *d*-оболочки. В связи с бли-

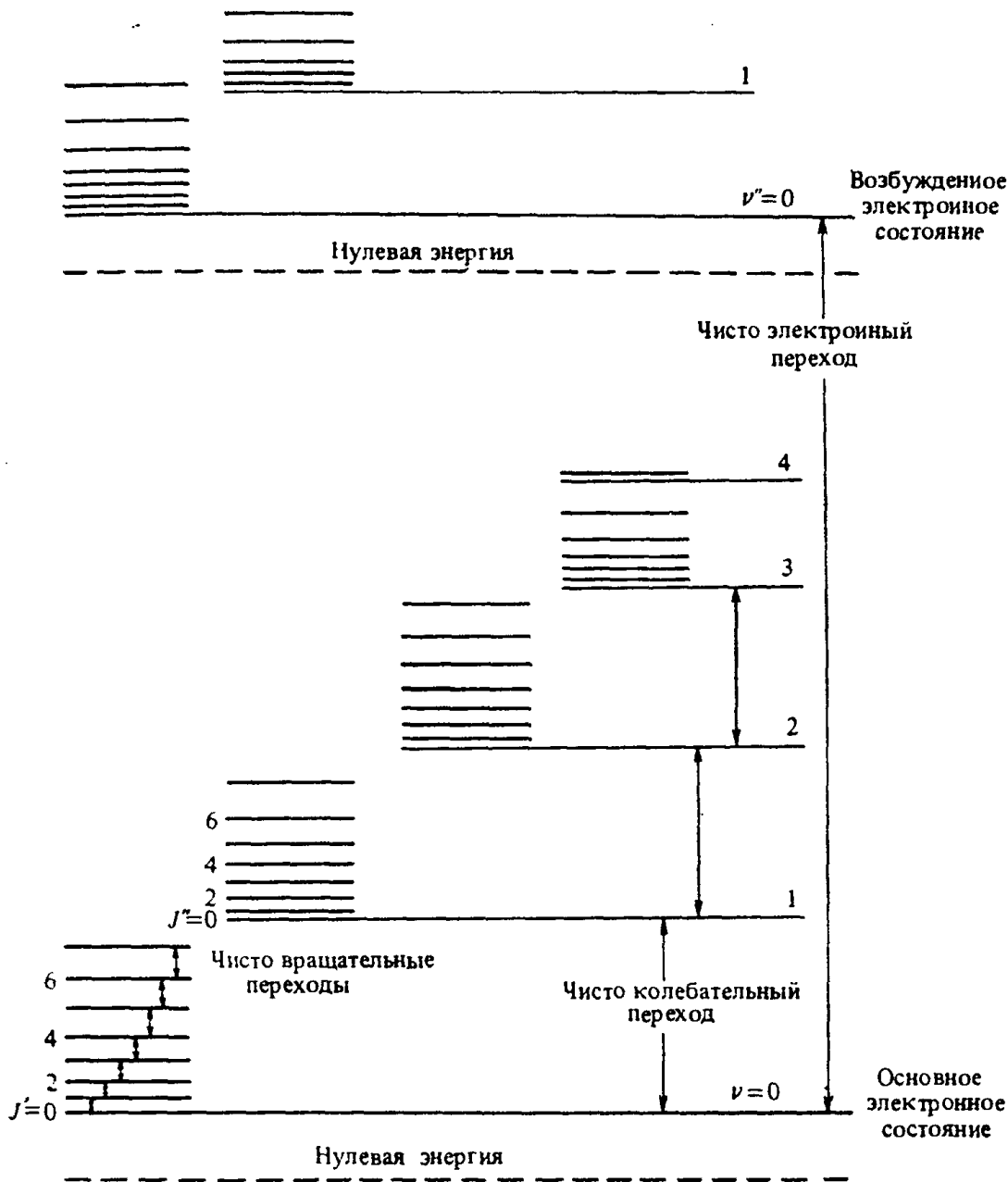


Рис. 6.11. Схема электронных, колебательных и вращательных уровней энергии (масштаб не сохраняется: расстояния между электронными уровнями значительно больше, между вращательными значительно меньше, чем на рисунке)

зостью энергий s - и p -уровней в ряде случаев может осуществляться переход одного или двух s -электронов на p -уровни. При этом образуются конфигурации с незаполненными оболочками s^1p^1 и p^2 . Аналогичный переход на уровень с более высокой энергией возможен для оболочек np^6 , однако в этом случае для возбуждения электрона требуется значительно бóльшая энергия.

Для d -металлов характерно образование ионов со степенью окисления ниже максимальной. Такие ионы имеют частично заполненные d -оболочки. Редкоземельные элементы и актиноиды в степени окисления $+3$ имеют частично заполненные f - или d -оболоч-

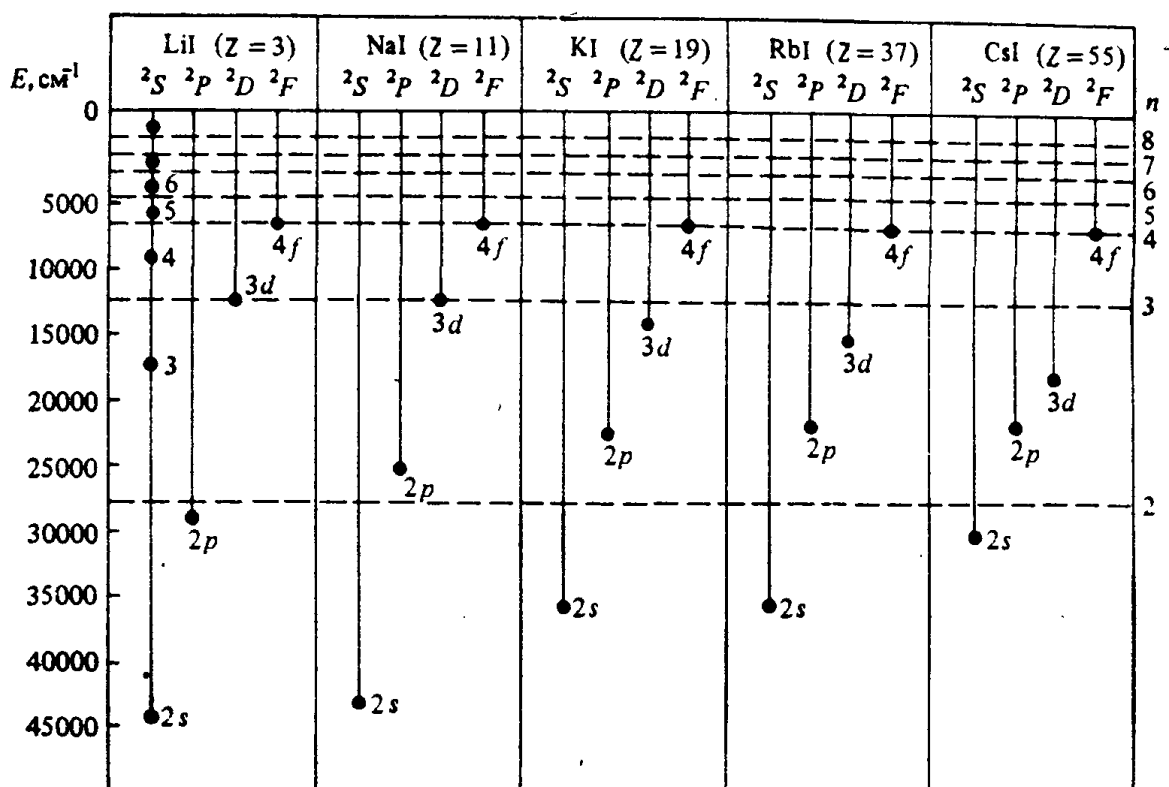


Рис. 6.12. Схема энергетических уровней атомов водорода (горизонтальные штриховые линии) и щелочных металлов

ки. Для актиноидов характерно многообразие степеней окисления и наличие ионов одного и того же элемента, содержащих различное число d и f -электронов.

В связи с вышеизложенным становится ясным, что рентгеновские спектры должны давать все свободные атомы и ионы, а оптические спектры — атомы и ионы с частично заполненными s -, p -, d -, f -оболочками и заполненными s - и p -оболочками.

Поскольку набор уровней определяется числом электронов, спектры свободных ионов s - и p -элементов с одинаковым числом электронов аналогичны.

Поэтому будут рассмотрены только спектры s - и p -атомов, которые необходимы для трактовки рентгеновских спектров. Более подробно мы остановимся на спектрах, соответствующих d - и f -переходам, эти спектры наиболее широко используются в координационной химии.

Спектры атомов и свободных ионов различных элементов в видимой и УФ-областях можно разделить на несколько типов.

1. Одноэлектронные спектры атомов с внешней s^1 -оболочкой. Если у элементов в основном состоянии имеется один внешний s -электрон, то при переходе этого электрона на более высокие уровни возникают спектры с хорошо выраженными спектральными сериями.

Уровни энергии атомов водорода (конфигурация $1s^1$) и щелочных металлов [конфигурация $(n-1)s^2p^6ns^1$] приведены на

рис. 6.12. Наблюдаются три серии, соответствующие переходам между нижними s - (главная серия), p - и d -уровнями и верхними s -, p -, d -, f -уровнями. Граница главной серии лежит в ультрафиолетовой части спектра, смещаясь от водорода к цезию в сторону больших длин волн. Границы двух других серий (переходы с p - и d -уровней) смещены в видимую область.

Спектры с хорошо выраженными сериями дают также Cu, Ag, Au [конфигурации $(n-1)d^{10}ns^1$], но на одноэлектронный спектр накладывается более сложный спектр, возникающий при возбуждении d -электрона.

В случае атомов щелочных металлов, так же как и в случае атома водорода, наличие у электрона спина приводит к расщеплению каждого уровня на два — дублетное расщепление. Совокупность таких двух уровней называют *дублетным термом*.

2. Двухэлектронные спектры атомов с внешней s^2 -оболочкой. Простейшими являются спектры атомов в основном состоянии. Поскольку для оболочки ns^2 результирующий момент равен нулю, ей соответствует один невырожденный уровень 1S_0 и наблюдается только главная серия. Если внешние электроны (один или два) возбуждены, спектры усложняются за счет синглетных и триплетных термов. Синглетные термы дают серии, аналогичные сериям атомов щелочных металлов. При этом главная серия лежит в очень дальней УФ-области ($200\,000$ — $150\,000$ см^{-1}), а остальные — в ближней УФ-, видимой и ИК-областях. Триплетные термы дают такого же типа серии, сдвинутые в сторону больших длин волн.

3. Спектры атомов с заполняющимися p -оболочками. Заполнение оболочек происходит регулярно, структуры спектров для атомов всех элементов группы, обладающих одинаковым числом p -электронов, аналогичны. Наличие эквивалентных p -электронов приводит к возникновению термов, которые приведены в табл. 6.3. Число термов увеличивается при переходе атома из нормального в возбужденное состояние.

У атомов или ионов с конфигурацией p^1 или p^5 при возбуждении p -электрона возникают спектры с дублетными линиями. Они напоминают спектры щелочных металлов, но основной терм 2P , а не 1S , и наряду с дублетным возможны синглетные и триплетные термы, возникающие при возбуждении.

Для атомов, содержащих два, три или четыре внешних p -электрона характерно наличие нескольких термов. Для конфигурации np^2 и np^4 основной терм 3P , для конфигурации np^3 — 4S . Суммарное расстояние между нижним и верхним уровнями составляет от $1,5 \cdot 10^5$ до $4,3 \cdot 10^4$ см^{-1} . При переходах np^k — $np^{k-1}n'l'$ возникают линии в дальней УФ-области, переходы $np^{k-1}n'l'$ — $np^{k-1}n''l''$ дают линии в видимой и ИК-областях (здесь и далее в электронных формулах вместо символов s , p , d , f могут быть указаны значения квантового числа l , l' , l'' и т. д.)

Таблица 6.3. Термы для различных электронных конфигураций $np^k n'l'$ *

Конфигурация	Исходный терм	Добавляемый электрон**			
		$n's$	$n'p$	$n'd$	$n'i$
np и np^5	2P	1P 3P	1SPD 3SPD	1PDF 3PDF	1DFG 3DFG
np^2 и np^4	1S 1D	2S 2D	2P 2PDF	2D 2SPDFG	2F 2PDFGH
np^3	3P	2P 4P	3SPD 4SPD	2PDF 4PDF	2DFG 4DFG
	2P	1P 3P	1SPD 3SPD	1PDF 3PDF	1DFG 3DFG
	2D 4S	1D 3D 3S 5S	1PDF 3PDF 3P 5P	1SPDFG 3SPDFG 3D 5D	1PDFGH 3PDFGH 3F 5F

* Для упрощения записи значения J , т. е. индексы справа, опущены

** Уровни одинаковой мультиплетности сгруппированы с общим индексом слева вверху

4. Спектры атомов с достраивающимися d -оболочками (конфигурации $(n-1)d^k ns^2$). Вследствие конкуренции d - и s -электронов нормальные конфигурации некоторых аналогичных элементов в разных периодах различны. Так, в пятом периоде наблюдается тенденция к упрочению d -электрона. При ионизации атомов отрываются в первую очередь s -электроны. Дважды заряженные ионы имеют нормальные конфигурации $(n-1)d^k$.

Наличие в нормальной конфигурации наряду с d -электронами s -электронов делает аналогию между конфигурациями и между термами изоэлектронных атомов и ионов менее полной, чем в случае элементов с заполняющимися p -оболочками. Вместе с тем обнаруживается сходство между нейтральным атомом и ионами данного элемента. Одинаковые совокупности термов получаются для конфигураций $(n-1)d^k ns^2$ и $(n-1)d^k$ нейтрального и дважды ионизированного атома. Сохраняется значительное сходство нейтрального и однократно ионизированного атомов ($d^k s^2$ и $d^k s_1$).

В табл. 6.4 приведена схема термов для d^k -конфигураций, а на рис. 6.13 — схема энергетических уровней конфигурации d^k для двухзарядных ионов элементов четвертого периода в невозбужденном состоянии.

Таблица 6.4. Термы для конфигураций d^k *

Конфигурация	Термы
d^1 d^9	2D
d^2 d^8	$^3F^3P^1G^1D^1S$
d^3 d^7	$^4F^4P^2H^2G^2F^2D(2)^2P$
d^4 d^6	$^5D^3H^3G^3F(2)^3D^3P(2)^1L^1G(2)^1F^1D(2)^1S(2)$
d^5	$^6S^4G^4F^4D^4P^2J^2H^2G(2)^2F(2)^2D(3)^2P^2S$

* Для упрощения записи значения J не приводятся.

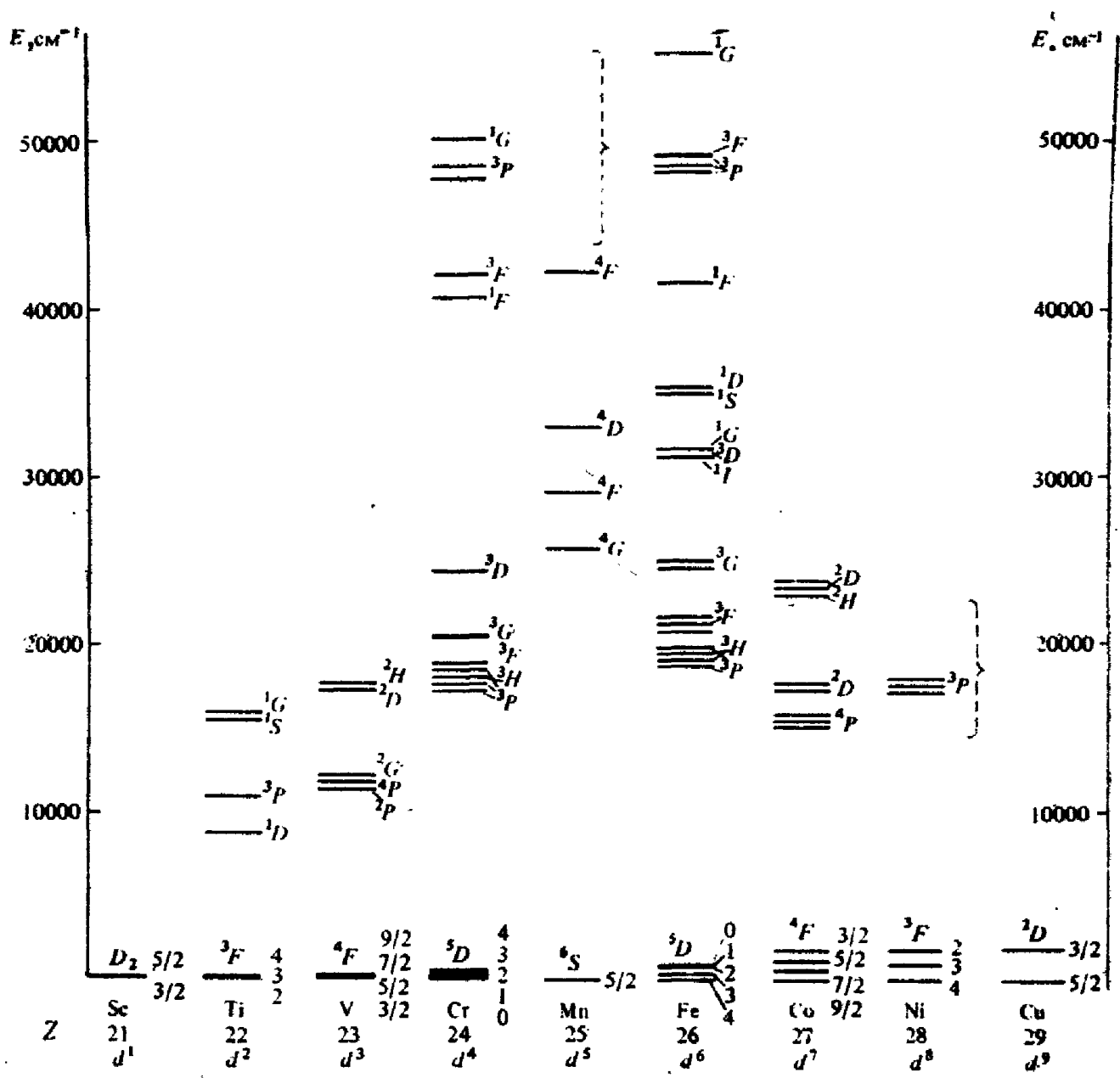


Рис. 6.13. Термы конфигураций d^k для двухзарядных ионов элементов четвертого периода

Спектры усложняются при понижении заряда иона для данного элемента и переходе к нейтральному атому, а также при переходе в возбужденное состояние.

Спектры атомов и ионов d -элементов пятого и шестого периодов похожи на спектры соответствующих элементов четвертого периода. Отличием является увеличение мультиплетного расщепления, обусловленного спин-орбитальным взаимодействием, вследствие приближения к типу $j-j$ -связи при увеличении порядкового номера элемента. Ширина полос при этом возрастает вследствие увеличения расстояний между компонентами мультиплета, может наблюдаться разрешение компонентов мультиплета и переходы между ними. В шестом периоде наблюдаются переходы между термами, возникающими в результате $j-j$ -взаимодействия.

5. Спектры атомов с достраивающимися f -оболочками. Характерные черты спектров этих элементов определяются наличием

Т а б л и ц а 6.5. Термы для f^k -конфигураций*

Конфигурации	Термы	Число уровней с различными J
f^1 и f^{13}	2F	2
f^2 и f^{12}	1SDGI 3PFH	13
f^3 и f^{11}	2PDFGHIKL 4SDFGI 2222	41
f^4 и f^{10}	1SDFGHIKLN 3PDFGHIKLM 2224322 3243422 5SDFGI	107
f^5 и f^9	2PDFGHIKLMNO 4SPDFGIKLM 6PFH 457675532 2344332	198
f^6 и f^8	1SPDFGHIKLMNQ 3PDFGHIKLMNO 4648473422 659796633 ${}^5SPDFGHIKL^7F$ 32322	295
f^7	2SPDFGHIKLMNOQ 4SPDFGHIKLMN 2571010997542 226575533 ${}^6PDFGHI^8S$	327

* Цифра под символом термина означает число термов данного рода.

эквивалентных f -электронов и их конкуренцией с d - и s -электронами.

В атомах редкоземельных элементов (РЗЭ) $4f$ -электроны связаны прочнее $5d$ -электронов, нормальные конфигурации имеют вид $4f^k6s^2$. Только Ce, Pr, Gd и Tb содержат один электрон $5d$. В атомах актинидов d -электрон успешно конкурирует с f -электронами. Последние связаны менее прочно, нормальные конфигурации для некоторых элементов содержат d -, а не f -электроны (Ac, Th).

Для ионов M^{3+} получаются нормальные конфигурации f^{k-1} , для M^{2+} — $f^{k-1}d$ и f^k , для M^+ — f^ks , $f^{k-1}ds$ и $f^{k-1}s^2$.

При достройке f -оболочек нормальные конфигурации изоэлектронных атомов и ионов часто не совпадают, поэтому спектры также различаются, но обнаруживается значительное сходство спектров нейтрального и однократно ионизированного атомов, обладающих конфигурациями f^ks^2 , $f^{k-1}ds^2$ (атомы) и f^ks , $f^{k-1}ds$ (ионы).

Спектры элементов с достраивающимися f -оболочками сложнее спектров d -элементов. Это обусловлено тем, что из конфигурации f^k возникает больше термов, чем из конфигурации d^k (табл. 6.4), а также наличием конкурирующих электронов трех типов (f , d и s).

Схема термов для f^k конфигураций трехзарядных f -элементов приведена в табл. 6.5. На рис. 6.14 приведено расщепление наиболее глубоких (основных) термов лантанидов, для которых сохраняется связь $L-S$, но расстояние между компонентами мультиплета становится такого же порядка, как между термами. Для более высоких энергетических уровней система термов нарушается.

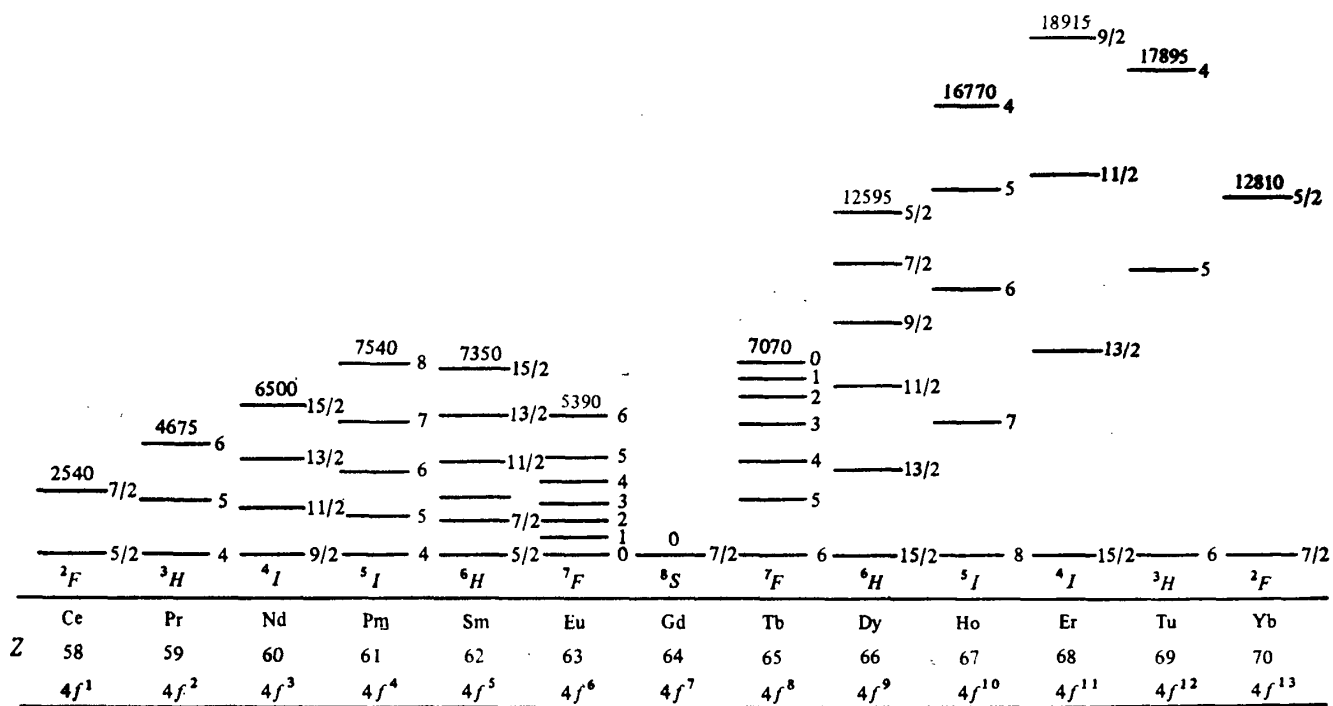


Рис. 6.14. Расщепление основных термов трехзарядных лантаннов

Расстояния между компонентами мультиплета увеличиваются в ряду РЗЭ. В спектрах наблюдаются переходы между уровнями, характеризующимися квантовым числом l .

Кроме $f-f$ -переходов для РЗЭ наблюдаются переходы $f \rightarrow d$ (Ce, Pr, Tb). Такие переходы разрешены по правилу Лапорта, соответствующие полосы являются гораздо более интенсивными, чем линии, соответствующие $f-f$ -переходам.

Отличие спектров актинидов от спектров лантанидов обусловлено тем, что они в ряде случаев проявляют себя не только как f -, но и как d -элементы благодаря более прочному связыванию d -электронов. В актинидах увеличивается спин-орбитальное взаимодействие, поэтому расположение уровней часто отличается от такового для связи $L-S$ и приближается к типу $j-j$.

На основании вышеизложенного можно суммировать характерные черты спектров элементов с достраивающимися p -, d -, f -оболочками:

1. Схема уровней усложняется к середине ряда элементов с достраивающимися оболочками.

2. Схема термов одинакова для оболочек p^k и p^{6-k} , d^k и d^{10-k} , f^k и f^{14-k} , схема уровней в мультиплетах обращается.

3. Расстояние от основного терма до более высоких увеличивается к середине ряда элементов.

4. Спин-орбитальное взаимодействие увеличивается к концу каждого периода.

5. В ряду p -, d -, f -элементов спектры усложняются за счет увеличения числа возможных возбужденных состояний.

Правила отбора

Как уже говорилось, интенсивность линии определяется разностью в заселенности уровней и вероятностью перехода. В первом приближении вероятности перехода оценивают, используя правила отбора, которые вообще запрещают некоторые переходы. Критерием является необходимость изменения при поглощении одной из компонент мультиполя поглощающей системы, чтобы поглощение света производило над системой работу.

Наиболее интенсивные линии спектра связаны с изменением дипольного момента под действием электрической компоненты излучения (дипольное поглощение или излучение). Переходы, связанные с изменением квадрупольного момента под действием электрического поля и дипольного момента под действием магнитного поля (квадрупольное и магнитное дипольное излучение или поглощение), имеют на шесть порядков более низкую интенсивность. Для свободных атомов и ионов наиболее строгим правилом отбора является *правило Лапорта*: в дипольном излучении разрешены переходы между уровнями различной четности, а в квадрупольном и магнитном — между уровнями одинаковой четности.

Четные (g) уровни сохраняют, а нечетные (u) изменяют знак волновой функции при операциях инверсии.

Четность уровней и соответствующих им состояний определяется электронной конфигурацией: нечетными являются те конфигурации, которые содержат нечетное число электронов с нечетным l , т. е. p - и f -электронов. Очевидно, что нечетность определяется только частично заполненными оболочками. Примерами четной и нечетной конфигураций являются основные конфигурации атомов Si ($3s^2 3p^2$) и P ($3s^2 3p^3$) соответственно.

Таким образом, в соответствии с правилом Лапорта в спектрах свободных атомов и ионов достаточно интенсивные линии наблюдаются только для переходов между уровнями различных по четности конфигураций. Переходы между уровнями одной конфигурации, так же как вообще между уровнями одинаковой четности, могут наблюдаться только как слабые линии квадрупольного или магнитно-дипольного спектра.

Второе правило отбора требует, чтобы дипольный переход между конфигурациями был одноэлектронным с изменением квантового числа: $\Delta l = \pm 1$; для магнитного перехода $\Delta l = 0$, для квадрупольного $\Delta l = 0, \pm 2$.

Это правило является строгим, если терм производится от единственной конфигурации. Если же он образуется путем комбинирования конфигураций одинаковой четности, то возможны и двухэлектронные переходы.

Таким образом, наиболее вероятны дипольные переходы $s \rightleftharpoons p$, $p \rightleftharpoons d$, $d \rightleftharpoons f$.

Правило отбора можно переформулировать для квантовых чисел L, S, J . Для легких элементов ($Z < 30$), для которых характерна связь Рассела — Саундерса, правила отбора для L и J одинаковы:

в дипольном и магнитном излучении $\Delta L, \Delta J = 0, \pm 1$;

в квадрупольном излучении $\Delta L, \Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$.

При этом запрещены переходы $0 \rightleftharpoons 0$ в любом и $0 \rightleftharpoons 1$ в квадрупольном излучении.

Правило отбора для S : для любого излучения разрешены переходы при $\Delta S = 0$; переходы между термами различной мультиплетности запрещены. Это правило нарушается у тяжелых атомов: появляются интеркомбинационные переходы между термами различной мультиплетности. Их вероятность может достичь вероятности переходов, разрешенных по S .

Рентгеновские спектры атомов и ионов

Рентгеновские спектры атомов и ионов укладываются в общую систематику атомных спектров. Они возникают при возбуждении электронов внутренних оболочек атома. Их отличие от оптических спектров определяется тем, что эти оболочки заполнены, поэтому

обычно рентгеновский спектр поглощения соответствует переходу электрона из внутренней оболочки за пределы атома, т. е. с дискретного уровня на непрерывные уровни, примыкающие к границе ионизации. При поглощении кванта энергии атом ионизируется. Для вырывания электрона из внутренней оболочки, где он связан очень прочно, энергия кванта должна быть порядка 10^3 — 10^5 эВ. Такую энергию имеет рентгеновское излучение. В рентгеновской спектроскопии обычно волновые числа и частоты выражают в ридбергах: $1R = 13,6$ эВ (энергия ионизации атома водорода).

Вырванный электрон поглощает энергию, равную сумме энергии ионизации и полученной им кинетической энергии. Поэтому зависимость поглощения от энергии носит характер непрерывной кривой, начинающейся резким скачком у границы ионизации и постепенно спадающей в сторону более высоких энергий. Этот резкий скачок (край поглощения) позволяет определить энергию ионизации. Таких кривых в спектре несколько. Самый коротковолновый край поглощения соответствует вырыванию электрона из оболочки $1s$ и образованию иона с термом ${}^2S_{1/2}$. Аналогичный терм возникает при вырывании s -электрона с других уровней. Вырывание p -электрона приводит к термам ${}^2P_{1/2}$ и ${}^2P_{3/2}$, d -электрона — к термам ${}^2D_{3/2}$, ${}^2D_{5/2}$ и т. д. Получается набор термов, аналогичный набору для одноэлектронного атома. Однако в силу традиции применяются другие обозначения: слои с $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, \dots$ обозначают буквами K, L, M, N, O, P, \dots , а последовательные термы каждого слоя отмечают римскими цифрами:

$1s$	$2s$	$2p$	$3s$	$3p$	$3d$	$4s$	$4p$	$4d$	$4f$
K_I	L_I	$L_{II, III}$	M_I	$M_{II, III}$	$M_{IV, V}$	N_I	$N_{II, III}$	$N_{IV, V}$	$N_{VI, VII}$

В дипольном излучении возможны переходы между уровнями различной четности, допускаемые правилами отбора: $\Delta L = \pm 1$, $\Delta J = 0, \pm 1$. Этим переходам соответствуют линии испускания:

$$\begin{aligned}
 &K-L_{II}, \quad K-L_{III}, \quad K-M_{II}, \quad K-M_{III} \dots \\
 &L_I-M_{II}, \quad L_I-M_{III}, \quad L_I-N_{II}, \quad L_I-N_{III} \dots \\
 &L_{II}-M_I, \quad L_{II}-M_{IV}, \quad L_{II}-N_I, \quad L_{II}-N_{IV} \dots
 \end{aligned}$$

Линия $K-L_{II}$ означает переход электрона из слоя с $n=2$ на свободное место в слое с $n=1$, L_I-M_{II} — переход из слоя с $n=3$ в слой с $n=2$. Совокупность линий, возникающих при переходе электрона в данный слой, образуют серию — K, L, M и т. д. Каждая серия (кроме K) состоит из подсерий ($L_I, L_{II}, L_{III}, M_I, M_{II} \dots$). Отдельные линии данной серии принято обозначать греческими буквами α, β, γ с индексами. Так, переходы $K-L_{II}$ и $K-L_{III}$ обозначают α_2, α_1 , а переходы $K-M$ — $\beta_3, \beta_2, \beta_1$.

На рис. 6.15 показано расположение линий в спектре для K, L и L_{II} серий, пунктиром отмечены края поглощения.

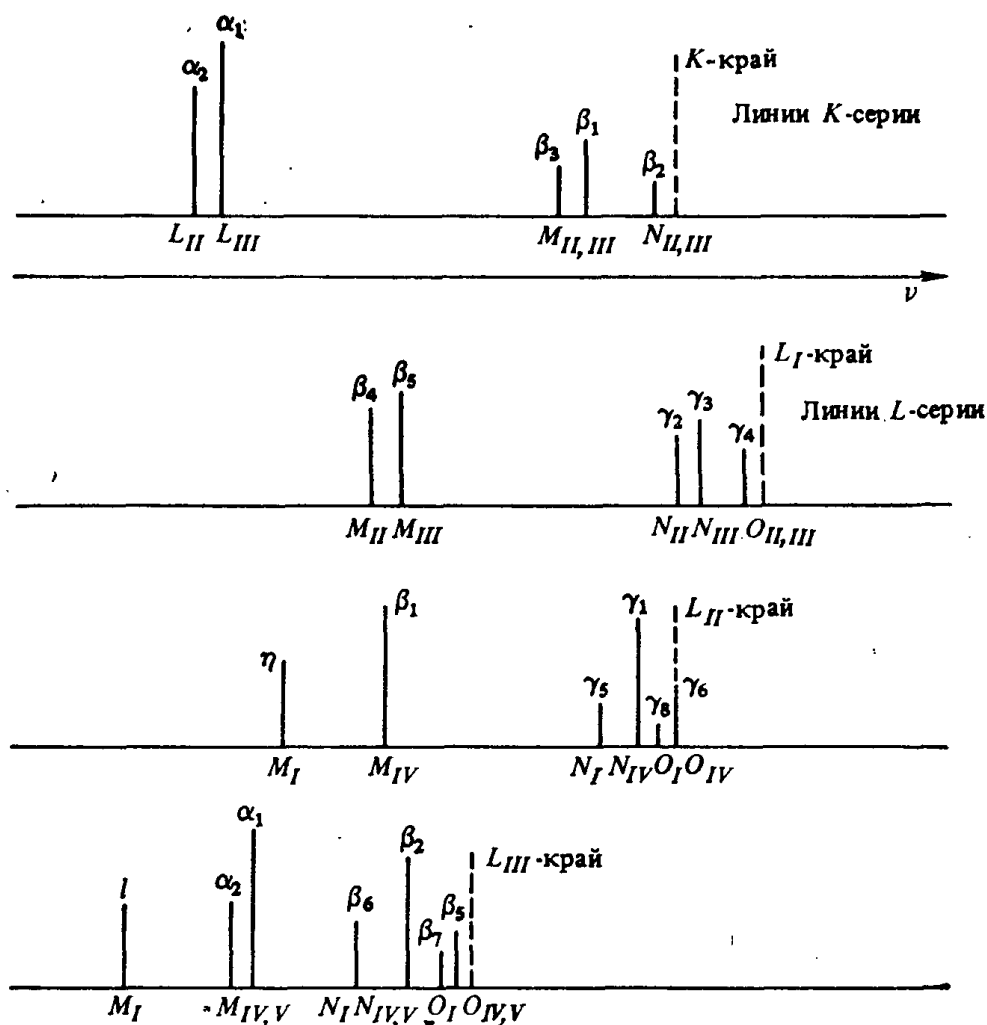


Рис. 6.15. Расположение линий К- и L-серии

Помимо дипольных переходов возможны квадрупольные и магнитные дипольные переходы между уровнями одной четности, которые дают дополнительные, более слабые линии в сериях и подсериях.

Важнейшей особенностью рентгеновских спектров является монотонное увеличение частот для аналогичных линий испускания или краев поглощения с ростом порядкового номера элемента согласно закону Мозли:

$$E_i = -R(Z - \sigma_i)^2/n^2, \quad (6.4)$$

где E_i — энергия ионизации; n — главное квантовое число i -го электрона; σ_i — постоянная экранирования; R — ридберг. В частности, если σ_i не зависит от Z , величина $(Z - \sigma_i)/n = (\nu_i/R)^{1/2}$ является линейной функцией от Z (рис. 6.16). Рост ν с Z приводит к тому, что характеристический спектр легких элементов лежит в области мягкого рентгеновского излучения (единицы R), тяжелых — в области жесткого излучения (тысячи R).

В результате спин-орбитального взаимодействия возникает дублетная структура рентгеновских спектров. При увеличении по-

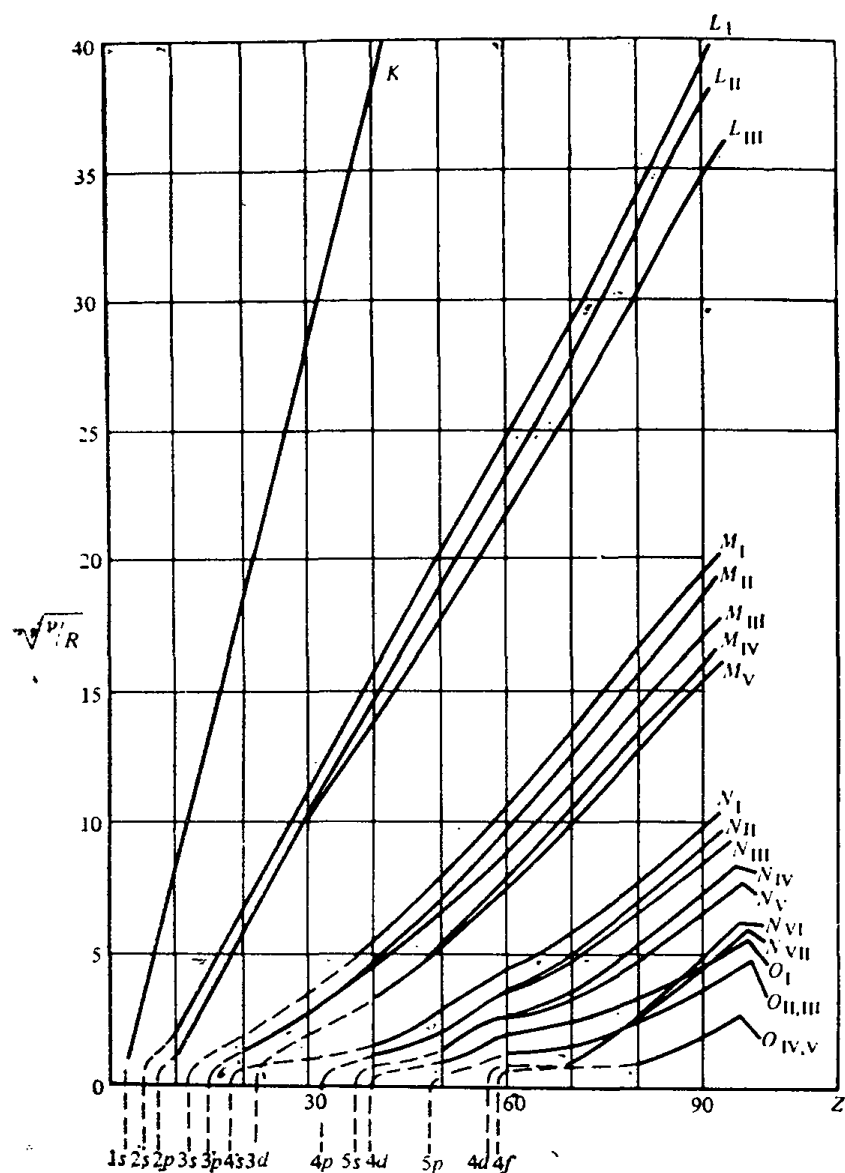


Рис. 6.16. Изменение частот в рентгеновских спектрах с ростом порядкового номера элемента

рядкового номера (Z) элемента дублетное расщепление возрастает: для легких элементов оно составляет 10^{-1} — $10^{-2} R$, для тяжелых — $10^2 R$.

Энергетические уровни ионов в комплексных соединениях

При трактовке спектров комплексных соединений в качестве первого приближения применяют схему энергетических уровней атома (иона) и рассматривают изменение этой схемы при помещении ионов в поле лигандов или вхождения в кристаллическую решетку.

Поскольку комплексообразование наиболее характерно и наиболее изучено для ионов переходных d - и f -металлов, то теорети-

ческие подходы будут рассмотрены по отношению к этим элементам.

При вхождении атома или иона в молекулу возникает ситуация, аналогичная помещению их в электрическое поле, что приводит к снятию вырождения и появлению дополнительных энергетических состояний, число которых можно определить на основе теории кристаллического поля или теории поля лигандов (см. гл. 2 и 5).

Возможны шесть различных соотношений между энергией стабилизации полем лиганда (ЭСПЛ), энергией спин-орбитального взаимодействия (ЭСО) и ΔE — энергией межэлектронного отталкивания (или разностью энергий между термами в приближении связи Рассела — Саундерса):

$$\left. \begin{array}{l} 1. \text{ЭСПЛ} < \text{ЭСО} < \Delta E \\ 2. \text{ЭСО} < \text{ЭСПЛ} < \Delta E \\ 3. \text{ЭСО} < \Delta E < \text{ЭСПЛ} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Связь} \\ \text{Рассела —} \\ \text{Саундерса} \end{array} \quad \left. \begin{array}{l} 4. \text{ЭСПЛ} < \Delta E < \text{ЭСО} \\ 5. \Delta E < \text{ЭСПЛ} < \text{ЭСО} \\ 6. \Delta E < \text{ЭСО} < \text{ЭСПЛ} \end{array} \right\} j-j\text{-связь}$$

В дополнение к этим шести схемам имеется много примеров, когда два или более параметров сопоставимы по величине (промежуточная связь).

Для элементов первого переходного периода осуществляются обычно соотношения 2 и 3 (предельные случаи слабого и сильного полей), для лантанидов — схема 1 с $\text{ЭСО} \approx \Delta E$. Во втором и третьем переходных периодах осуществляются схемы 5 и 6, у актинидов — схема 4.

Более подробно мы рассмотрим энергетические уровни комплексов *d*-металлов первого переходного периода и редкоземельных элементов (РЗЭ).

Расщепление *d*-уровня в полях различной симметрии в одноэлектронном приближении приведено в гл. 2.

Если рассматривать конфигурацию d^1 (терм 2D), то согласно данной схеме в поле октаэдрической симметрии пятикратно вырожденный терм 2D расщепляется на два: трехкратно вырожденный T_{2g} и двукратно вырожденный E_g . Расстояние Δ между этими уровнями обозначают $10Dq$. В этих единицах терм T_{2g} расположен при $-4Dq$ (по отношению к исходному), терм E_g при $+6Dq$. В тетраэдрическом и кубическом полях происходит обращение уровней (T_{2g} при $+4Dq$, E_g при $-6Dq$), изменяется общая величина Dq : в первом случае до $4/9$, во втором — до $8/9$ от $10Dq_{\text{окт}}$. При понижении симметрии поля происходит дальнейшее расщепление до невырожденных термов *A* и *B* (рис. 6.17). Следует подчеркнуть, что для $3d$ -металлов величина расщепления термов в поле лигандов (порядка 10^4 см^{-1}) значительно превышает расстояния между компонентами мультиплетного терма (10^2 см^{-1}), поэтому при расщеплении термы сохраняются.

Схему расщепления для многоэлектронных атомов определяют, исходя из расщепления пятикратно вырожденного d -подуровня (при октаэдрической симметрии до уровня t_{2g} — с более низкой энергией и e_g — с более высокой) и постепенного заполнения электронных уровней d -электронами. При этом рассматривают две возможности: случай слабого и сильного полей. В первом случае Δ между t_{2g} и e_g меньше энергии спаривания электронов, уровни заполняются последовательно: по одному электрону до половины ряда, затем — по второму электрону. Если Δ больше энергии спаривания электронов, последовательность заполнения изменяется: сначала полностью заселяется уровень с более низкой энергией, затем — с более высокой.

На основании таких предположений, можно рассчитать по теории групп схему термов для различных конфигураций.

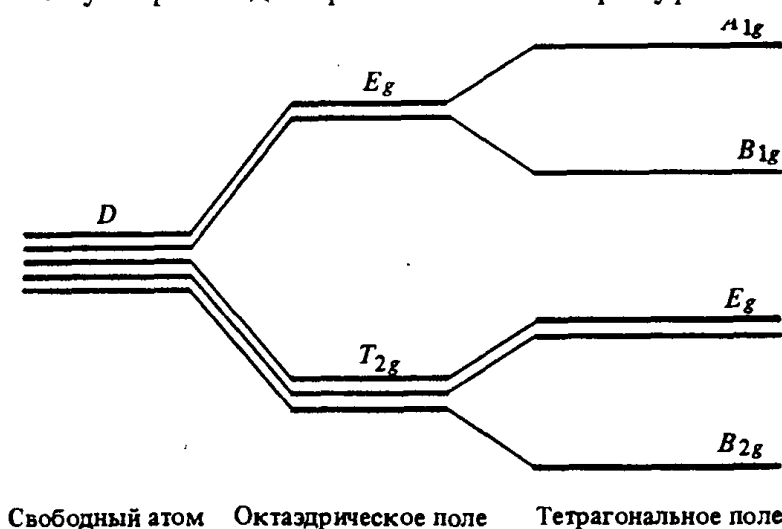


Рис. 6.17. Расщепление D -терма в полях различной симметрии

Слабое поле. Из табл. 6.4 и правил Хунда следует, что для конфигураций, указанных в скобках, основными термами являются 2D (d^1, d^9), 3D (d^4, d^6), 3F (d^2, d^8), 4F (d^3, d^7) и 6S (d^5). Терм 6S не расщепляется в поле лигандов. Расщепление D -терма в полях различной симметрии, рассмотренное для конфигурации d^1 , можно отнести также к конфигурации d^6 ; изменяется мультиплетность термов (пять вместо двух) и параметр Dq . Такой же тип расщепления с обращением уровней должен быть для конфигураций d^4 и d^9 .

Схема расщепления терма F в кубическом и тетрагональном полях приведена на рис. 6.18. В кубическом и октаэдрическом полях этот терм расщепляется на два триплета — T_{1g} и T_{2g} и синглет A_{2g} (в кубическом поле нижний уровень T_{1g} , в октаэдрическом A_{2g}); в тетрагональном поле происходит дополнительное расщепление триплетов. Приведенная на рисунке схема осуществля-

ется для конфигураций d^2 и d^7 (в первом случае мультиплетность три, во втором — четыре).

Такие же схемы, но с перевернутым расположением уровней, осуществляются для конфигураций d^3 и d^8 .

Как уже указывалось ранее, в ряду d -металлов происходит изменение параметра Dq . Для термина D этот параметр определяется экспериментально из максимума спектральной полосы ($\Delta = E_g - T_{2g} = 10Dq$), для термина F — из положения полосы с максимальной энергией ($\Delta = A_{2g} - T_{1g} = 14Dq$).

Сильное поле. В случае сильного поля состояние электронов определяется прежде всего полем лигандов. Все d -электроны стремятся занять нижние по энергии орбитали (в октаэдрических

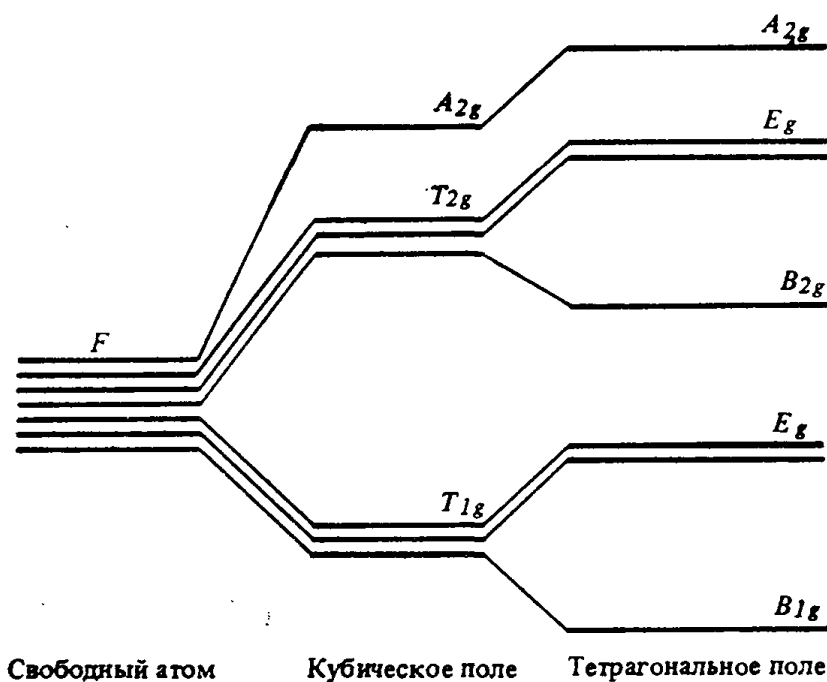


Рис. 6.18. Расщепление F -терма в полях различной симметрии

комплексах t_{2g}). Для полного заполнения этих орбиталей требуется 6 электронов, остальные электроны заполняют e_g -орбитали.

При таком способе заполнения орбиталей электронами в ряду конфигураций $d^4 - d^6$ происходит уменьшение полного спина, что выражается в изменении магнитных свойств.

В табл. 6.6 приведены электронные конфигурации и основные состояния октаэдрических комплексов d -металлов в случае слабого и сильного полей.

Спектры комплексов сильного поля имеют полосы при более высоких волновых числах. Установить порядок заполнения орбиталей можно при измерении магнитных свойств. Примером служат комплексы $Co(III)$, которые либо имеют четыре неспаренных электрона и парамагнитны (слабое поле), либо диамагнитны (сильное поле).

Таблица 6.6. Электронная конфигурация и основное состояние октаэдрических комплексов

Число электронов	Слабое поле			Сильное поле		
	электронная конфигурация	основное состояние		электронная конфигурация	основное состояние	
		терм	спин		терм	спин
d^1	$(t_{2g})^1$	${}^2T_{2g}$	1/2	$(t_{2g})^1$	${}^2T_{2g}$	1/2
d^2	$(t_{2g})^2$	${}^3T_{1g}$	1	$(t_{2g})^2$	${}^3T_{1g}$	1
d^3	$(t_{2g})^3$	${}^4A_{2g}$	3/2	$(t_{2g})^3$	${}^4A_{2g}$	3/2
d^4	$(t_{2g})^3(e_g)^1$	5E_g	2	$(t_{2g})^4$	${}^3T_{1g}$	1
d^5	$(t_{2g})^3(e_g)^2$	${}^6A_{1g}$	5/2	$(t_{2g})^5$	${}^2T_{2g}$	1/2
d^6	$(t_{2g})^4(e_g)^2$	${}^5T_{2g}$	2	$(t_{2g})^6$	${}^1A_{1g}$	0
d^7	$(t_{2g})^5(e_g)^2$	${}^4T_{1g}$	3/2	$(t_{2g})^6(e_g)^1$	2E_g	1/2
d^8	$(t_{2g})^6(e_g)^2$	${}^3A_{2g}$	1	$(t_{2g})^6(e_g)^2$	${}^3A_{2g}$	1
d^9	$(t_{2g})^6(e_g)^3$	2E_g	1/2	$(t_{2g})^6(e_g)^3$	2E_g	1/2
d^{10}	$(t_{2g})^6(e_g)^4$	${}^1A_{1g}$	0	$(t_{2g})^6(e_g)^4$	${}^1A_{1g}$	0

Для отнесения полос в спектрах можно использовать диаграммы, отражающие влияние поля лигандов на энергию расщепления термов, начиная от нулевого до очень больших значений Dq (диаграммы Оргела).

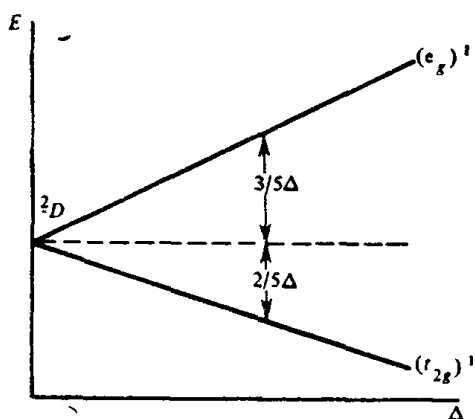


Рис. 6.19. Диаграмма Оргела для D -терма в октаэдрическом поле

Наиболее просты диаграммы для конфигураций d^1 и d^9 (терм D) или d^2 и d^8 (терм F) в октаэдрическом поле. Диаграмма расщепления D -терма приведена на рис. 6.19. Наклоны линий, соответствующих уровням T_{2g} и E_g , противоположны по знаку, в единицах Dq они равны -4 и $+6$ соответственно. В спектре для таких конфигураций наблюдается одна полоса. Аналогичная диаграмма для F -терма в октаэдрическом поле состоит из трех линий с наклонами -12 (A_{2g}), -2 (T_{2g}) и $+6$ (T_{1g}).

В спектрах должны наблюдаться две линии, соответствующие переходам с основного уровня на возбужденные.

Во всех случаях, когда имеется несколько d -электронов, диаграмма уровней оказывается значительно сложнее, что обусловлено взаимодействием близких по энергиям термов.

Результаты квантово-механических расчетов диаграмм для всех d -конфигураций приводятся во многих литературных источниках*, их можно использовать для расшифровки спектров и определения параметра $10Dq$.

* См. литературу к гл. 2, 5 и 6.

В качестве примера на рис. 6.20 приведена полная диаграмма уровней энергии для иона Ni^{2+} в октаэдрическом поле. В левой части диаграммы термы для свободного иона: 3F — основной, 1D , 3P , 1G — возбужденные. При значениях $10Dq < 6000 \text{ см}^{-1}$ смешивания термов не происходит, каждый терм расщепляется независимо от других, общая система термов сохраняется. При более высоких значениях $10Dq$ происходит переименование расщепленных в поле лигандов термов, подуровни расщепления терма 1D становятся по энергии ниже верхних подуровней расщепления терма 3F .

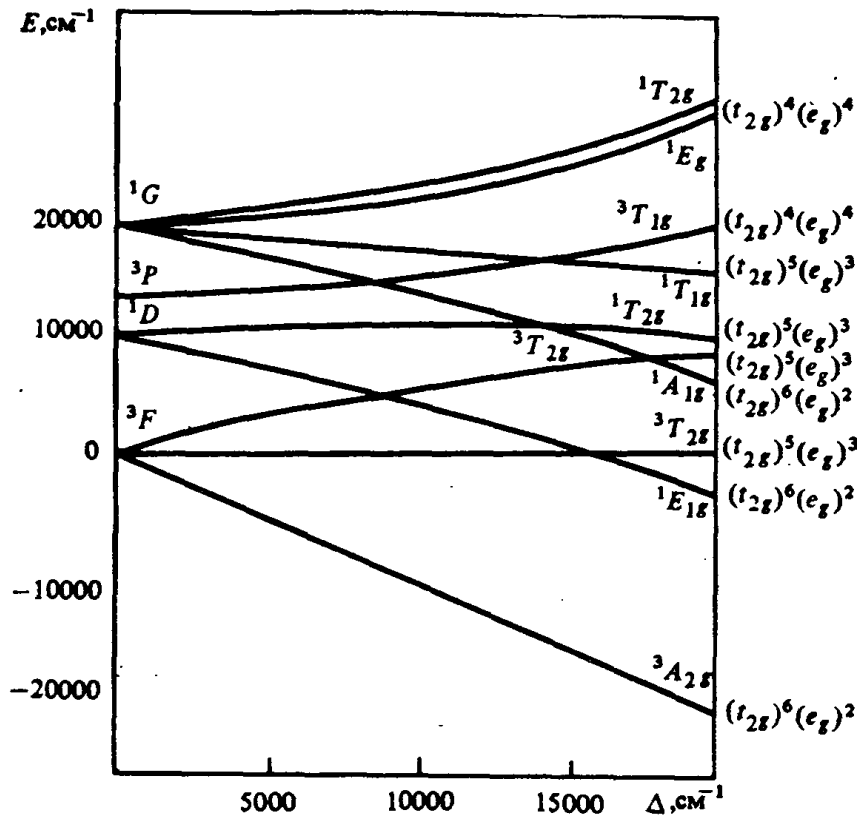


Рис. 6.20. Полная диаграмма уровней энергии для иона Ni^{2+} в октаэдрическом поле

На рис. 6.21 приведен спектр иона $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. В нем три полосы поглощения: при 8500 , 13500 и 25300 см^{-1} . Все они обладают низкой интенсивностью, поскольку относятся к запрещенным по четности переходам. По спину разрешены переходы между подуровнями расщепления терма 3F и 3P . Если первая полоса относится к переходу ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ ($10Dq$), то при значении $\Delta = 8500 \text{ см}^{-1}$ по диаграмме можно определить положение двух спектральных полос, соответствующих переходам ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ (3F) и ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ (3P): 14000 и 27000 см^{-1} . Положение экспериментально найденных полос удовлетворительно согласуется с диаграммой. Полоса 13500 см^{-1} расщеплена вследствие спин-орбитального взаимодействия. Остальные переходы запрещены по спину и должны давать линии значительно меньшей интенсивности.

Танабе и Сугано рассчитали диаграммы с учетом параметров электронного отталкивания (параметров Рака), которые для свободного иона определяются из атомных спектров*. В комплексах они всегда меньше, чем для свободного иона. Уменьшение этих параметров является мерой ковалентности связи в комплексах и основой нефелоауксетической серии, которая будет рассмотрена позже.

Во втором и третьем d -переходных периодах изменение схемы уровней обусловлено увеличением спин-орбитального взаимодействия, увеличением либо уменьшением влияния поля лигандов, но во всех случаях ЭСПЛ $> \Delta E$. Влияние спин-орбитального взаимодействия (ξ) при постоянном значении ЭСПЛ на схему энергетических уровней для d^1 -конфигурации в октаэдрическом поле представлено на рис. 6.22.

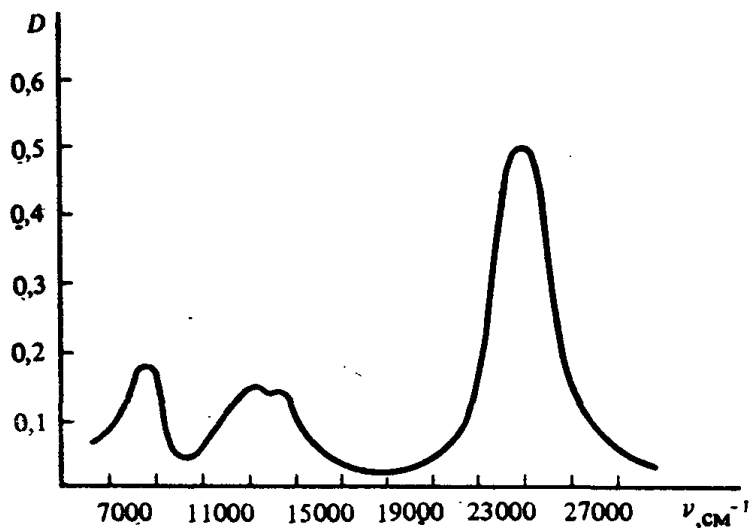


Рис. 6.21. Спектр $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

Число уровней для одной и той же конфигурации и симметрии одинаково для крайних случаев: связи Рассела — Саундерса и $j-j$ -связи. Оно увеличивается в случае промежуточной связи.

У лантанидов и некоторых актинидов влияние поля лигандов на f -электроны резко уменьшено за счет экранирования внешней благородногазовой оболочкой. В этом случае ЭСПЛ меньше ΔE и ЭСО.

Внешнее поле приводит к возмущению атомных f -уровней, т. е. к их расщеплению. Величина расщепления ($10-10^2$ см⁻¹) во много раз меньше, чем расстояния между термами и компонентами мультиплета (порядка 10^3 см⁻¹). Поэтому в спектрах комплексных соединений в УФ-области и видимой области проявляются перехо-

* Диаграммы Танабе и Сугано для различных d -конфигураций приведены в кн.: Современная химия координационных соединений/Под ред. Д. Льюиса и Р. Уилкинса. — М.: ИЛ, 1963.

ды между энергетическими уровнями различных термов, расщепленными в поле лигандов*. В спектрах поглощения наблюдаются переходы с основного на возбужденные уровни. Число подуровней расщепления при разных J в полях различной симметрии приведено в табл. 6.7.

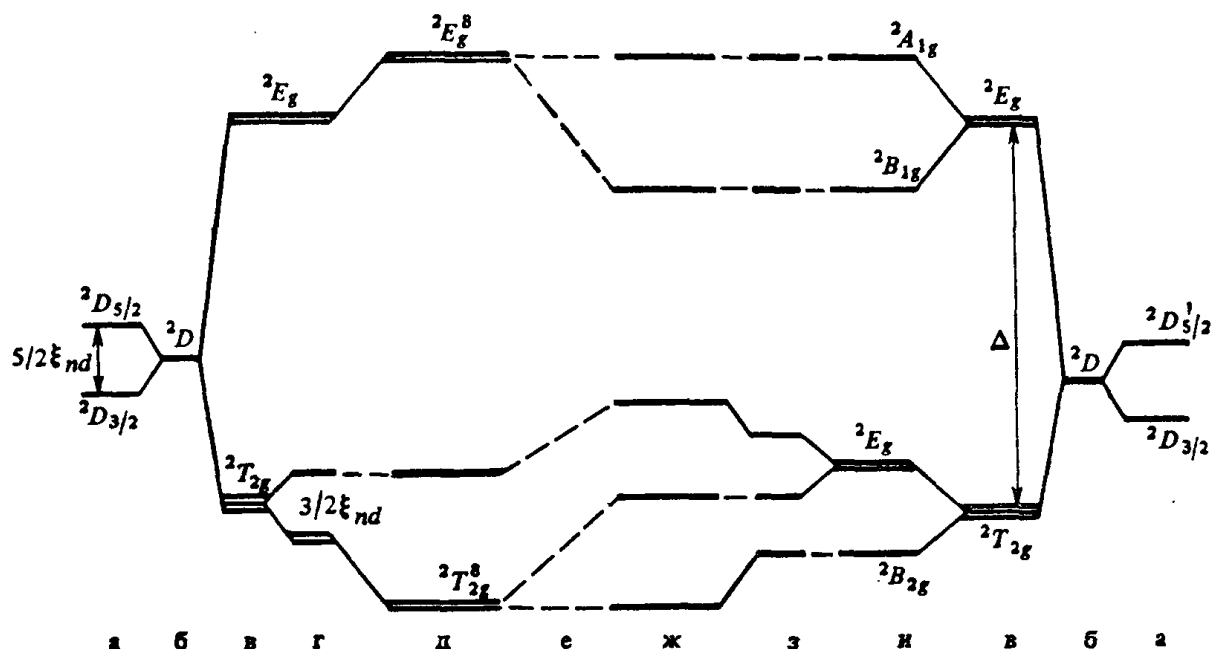


Рис. 6.22. Диаграмма уровней энергии свободного иона (б) с учетом спин-орбитального взаимодействия (а), расщепления в октаэдрическом (в) и тетрагональном (и) полях, слабого и среднего спин-орбитального взаимодействия в сочетании с октаэдрическим (з, д) и тетрагональным (з, ж) полями; е — промежуточная область

Правила отбора для ионов в комплексных соединениях и интенсивность полос в спектрах

Если ион входит в состав соединения, становятся возможными переходы между уровнями, соответствующими как разрешенным, так и запрещенным для свободного иона переходам. При этом вместо одного перехода между уровнями свободного иона с заданными L и L^1 или J и J^1 возникает совокупность переходов между подуровнями расщепления первоначальных уровней в поле лигандов. Возможные комбинации подуровней определяются правилами отбора для свободного иона, которые могут становиться менее строгими в зависимости от симметрии поля лигандов.

Существенно, что наряду с магнитными и квадрупольными переходами между уровнями одной четности происходят и дипольные переходы в нарушение правила Лапорта, так называемые вы-

* Поскольку расстояние между подуровнями расщепления в поле лигандов порядка 10^2 см^{-1} , переходы в пределах одного расщепленного уровня должны наблюдаться в ИК-области спектра.

Таблица 6.7. Число подуровней расщепления для различных типов симметрии

Симметрия поля	Целые значения J (четное число f -электронов)							
	0	1	2	3	4	5	6	7
$C_2, C_{2h}, C_{2v}, D_2, D_{2h}$	1	3	5	7	9	11	13	15
$C_{4h}, C_{4v}, D_{2v}, D_{4h}$	1	2	4	5	7	8	10	11
$C_{3h}, C_{6h}, C_{3v}, D_{3d}$	1	2	3	5	6	7	9	10
$D_{3h}, C_{6v}, D_{6h}, T_h, T_d, O, O_h$	1	1	2	3	4	4	6	6
	Полуцелые значения J (нечетное число f -электронов)							
	1/2	3/2	5/2	7/2	9/2	11/2	13/2	15/2
Некубическая	1	2	3	4	5	6	7	8
Кубическая	1	1	2	3	3	4	5	5

нужденные. Действительно, запрет для дипольного излучения переходов $g \leftrightarrow g$ и $u \leftrightarrow u$ связан с наличием у свободного атома центра симметрии. Если равновесное положение иона в поле лигандов не совпадает с центром симметрии, такие переходы могут осуществляться (для всех групп симметрии, кроме $O_h, T_h, D_{6h}, D_{4h}, D_{3h}, D_{2h}, C_{6h}, C_{4h}, C^3_h, C_{2h}$ и C_i).

Вынужденные дипольные переходы с меньшей вероятностью происходят и при наличии центра симметрии в равновесном состоянии соединения: поскольку при колебаниях центр симметрии исчезает, запрет частично снимается. Вероятности вынужденных дипольных переходов согласно грубой оценке на два — четыре порядка превышают вероятность магнитных и квадрупольных переходов: для лантанидов $A_{\text{дип}} \sim 10^4 \text{ с}^{-1}$, $A_{\text{магн}} \sim 2 \cdot 10^2 \text{ с}^{-1}$, $A_{\text{квадр}} \sim 0,5 \text{ с}^{-1}$. Для d -катионов и актиноидов вероятности вынужденных дипольных и в меньшей степени магнитных и квадрупольных переходов еще выше вследствие более сильного взаимодействия с окружением.

В комплексах изменяются также правила отбора для дипольного излучения по J и L (в магнитном и квадрупольном излучении эти правила сохраняются). Становятся возможными переходы с $\Delta J > 1$ и $\Delta L > 1$, а именно: $\Delta J (\Delta L) \leq 2$ в полях с центром симметрии и $\Delta J (\Delta L) \leq 4$ — без него (вынужденное дипольное излучение).

Наконец, в комплексах становятся возможными и переходы с $\Delta S \neq 0$, однако их вероятность в 10—100 раз меньше вероятности переходов между уровнями одной мультиплетности.

Таблица 6.8. Разрешенные в электродипольном (Э), магнитно-дипольном (М) и квадрупольном (К) излучении и поглощении переходы между термами, соответствующими неприводимым представлениям групп C_{4v} и D_{4h}

ИИ	C_{4v}					D_{4h}					
	A_1	A_2	B_1	B_2	E		A_{1u}	A_{2u}	B_{1u}	B_{2u}	E_u
A_1	Э	М	К	К	ЭМ	A_{1u}	К	М	К	К	М
A_2	М	Э	К	К	ЭМ	A_{2u}	М	К	К	К	М
B_1	К	К	Э	М	ЭМ	B_{1u}	К	К	К	М	М
B_2	К	К	М	Э	ЭМ	B_{2u}	К	К	М	К	М
E	ЭМ	ЭМ	ЭМ	ЭМ	ЭМ	E_u	М	М	М	М	М

Более точно правила отбора для различных типов симметрии определяют с помощью теории групп. В качестве примера в табл. 6.8 приведены правила для групп C_{4v} и D_{4h} .

Интенсивности полос в спектре характеризуют силой осциллятора (f) и молярным коэффициентом погашения в максимуме (ϵ_{\max}): $f = 4,60 \cdot 10^{-9} \epsilon_{\max} \delta$, где δ — ширина полосы (в см^{-1}), измеренная на половине высоты. Таким образом, оба параметра взаимосвязаны и определяются вероятностью перехода между двумя подуровнями. Для дипольного излучения, которое дает наиболее интенсивные полосы,

$$f = 1,085 \cdot 10^{-5} \bar{\nu} |\mu|^2,$$

где $\bar{\nu}$ — энергия перехода в см^{-1} ; $\mu = \int \psi_a \mathbf{M} \psi_b d\tau$; ψ_a и ψ_b — волновые функции основного и возбужденного состояний; \mathbf{M} — оператор электрического дипольного момента.

Для разрешенных по четности переходов $f = 1$, что соответствует значениям ϵ_{\max} порядка 10^5 . Если начальное и конечное состояния свободного атома имеют одинаковую четность, то $\mu = 0$, $f = 0$, $\epsilon = 0$. В комплексах такие переходы все же осуществляются за счет понижения симметрии, но $f \ll 1$. При этом ϵ_{\max} составляет от 1 до 500 для соединений с центром симметрии и в 10—100 раз больше — без него.

При одной и той же силе осциллятора E_{\max} может быть различным при разной ширине полосы δ , которая определяется, во-первых, «естественной шириной» ($\Delta\nu \sim 10^{-8} \nu$); во-вторых, уширением спектральных линий, обусловленным тепловым движением и взаимодействием частиц; в-третьих, наложением близко расположенных спектральных линий, если расстояние между ними меньше полуширины линии.

Совместное действие всех причин уширения приводит к определенному контуру спектральной линии, т. е. к некоторому распределению интенсивности как непрерывной функции частоты.

Контур спектральной линии характеризуется определенной формой; область частот, соответствующая данной линии (ее ширина) может быть и очень малой и достаточно значительной. Для сложных атомных систем, в том числе комплексных соединений переходных металлов, вместо узких линий получаются сплошные полосы, которые также характеризуются определенным контуром, ширина полосы может достигать порядка 10^4 см^{-1} (*d*-катионы), но может быть и порядка $1-10^2 \text{ см}^{-1}$ (РЗЭ).

Обычно в оптических спектрах полосы имеют форму гауссианы и описываются формулой

$$\epsilon_i = \epsilon_0 \exp \left\{ -\frac{(\nu_0 - \nu_i)^2 \ln 2}{\delta^2} \right\}, \quad (6.5)$$

где ϵ_i — молярный коэффициент погашения в исследуемой точке; ϵ_0 — в максимуме поглощения; ν_0 , ν_i — соответствующие частоты.

Оптические спектры комплексных соединений

При исследовании комплексных соединений используются спектры поглощения и спектры люминесценции в видимой и УФ-области, по которым можно получить два типа информации: относящуюся к многокомпонентным системам (растворы, полиморфные кристаллы) и к индивидуальным соединениям. Последний тип информации получают при исследовании кристаллов, газообразных комплексных соединений и соединений, доминирующих в растворе, а также для сольватов металлов за счет большого избытка растворителя. Можно добиться доминирования одной формы в растворе за счет направленного сдвига равновесия, можно выделить полосы индивидуальных форм в кристаллах и растворах, уменьшая или увеличивая концентрацию сосуществующих форм.

Исследование равновесий комплексообразования. Для определения концентрации поглощающих частиц используют оптическую плотность D . Согласно закону Бугера — Ламберта — Бера,

$$D = \lg I_0/I = l \sum \epsilon_i c_i, \quad (6.6)$$

где I_0 и I — интенсивности падающего и прошедшего света; ϵ_i — молярный коэффициент погашения; c_i — молярная концентрация i -го вещества в растворе; l — оптическая длина пути. Определение зависимости D от условий комплексообразования является основной спектрофотометрического метода исследования комплексов в растворе.

Определение числа комплексов. При наличии в растворе двух или более комплексных частиц, происходящих от одного и того же катиона металла, полосы поглощения их обычно перекрываются, особенно у *d*-катионов. Исследуя зависимость спектров от рН, концентраций металла и лиганда, можно определить число частиц.

Если два взаимопревращающиеся вещества (А и В) имеют перекрывающиеся полосы поглощения, то существует r таких значений длины волны λ_{iso} , при которых $\epsilon_A = v\epsilon_B$. Здесь v — стехиометрический коэффициент в уравнении взаимопревращения



где через С и D условно обозначены непоглощающие при λ_{iso} частицы. Если поддерживать $c_0 = v[A] + [B] = \text{const}$, и менять концентрации С и D, то, несмотря на изменение самих значений $[A]$ и $[B]$, оптическая плотность при некоторой длине волны λ_{iso} будет постоянной:

$$D = l(\epsilon_A[A] + \epsilon_B[B]) = l\epsilon_B(v[A] + [B]) = l\epsilon_B c_0.$$

Это значение λ называют *изобестической точкой спектра* λ_{iso} .

Для строгого постоянства D в таких точках необходимо практическое отсутствие в каждом равновесии типа (6.7) третьего поглощающего вещества. Если это условие хотя бы приблизительно выполняется, в спектре легко обнаруживается n серий изобестических точек (по r_n точек каждой), соответствующих n попарным взаимопревращениям $n+1$ комплекса.

Число комплексов для лантаноидов (от Pг до Yb) можно определить по числу полос в спектрах спектрографическим методом. Метод основан на том, что лантаноиды дают узкие полосы, которые разрешаются на спектрографе высокого разрешения. Если для исследования выбран переход с основного на нерасщепляющийся в поле лигандов уровень (табл. 6.12), можно подобрать такие условия ($c_{Ln} \sim 0,1$ моль/л и $l = 10-50$ см), когда наблюдаются переходы только с нижнего подуровня расщепления основного уровня. Тогда каждому образуемому в растворе комплексу соответствует отдельная полоса.

Определение состава и устойчивости комплексов. Если используется суммарная оптическая плотность, которую можно представить уравнением (6.6), применяют методы расчета, описанные в § 7.2.

Если в системе образуется один комплекс или в спектре наблюдаются отдельные полосы различных комплексов (как у лантаноидов), либо суммарные полосы разлагают на гауссовские компоненты с выделением полос индивидуальных комплексов (как у d -катионов и Се), определение состава и устойчивости комплексов упрощается. Исходное уравнение для расчета — константа устойчивости комплекса в логарифмической форме:

$$\lg \beta_n = \lg ([ML_n]/[M]) - n \lg [L].$$

Это уравнение решается графически по данным исследования спектров в широких пределах концентрации лиганда или рН раствора. Выбирают условия, в которых происходит переход одного комплекса в другой, по оптической плотности определяют концен-

трацию каждого комплекса, строят график зависимости $\lg[ML_n]/[M]$ от $\lg[L]$. Тангенс угла наклона прямой дает число лигандов (или протонов), входящих в комплекс, а отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, дает $\lg \beta_n$. Метод свободен от предположений о составе образующихся комплексов, так как n определяется в результате эксперимента.

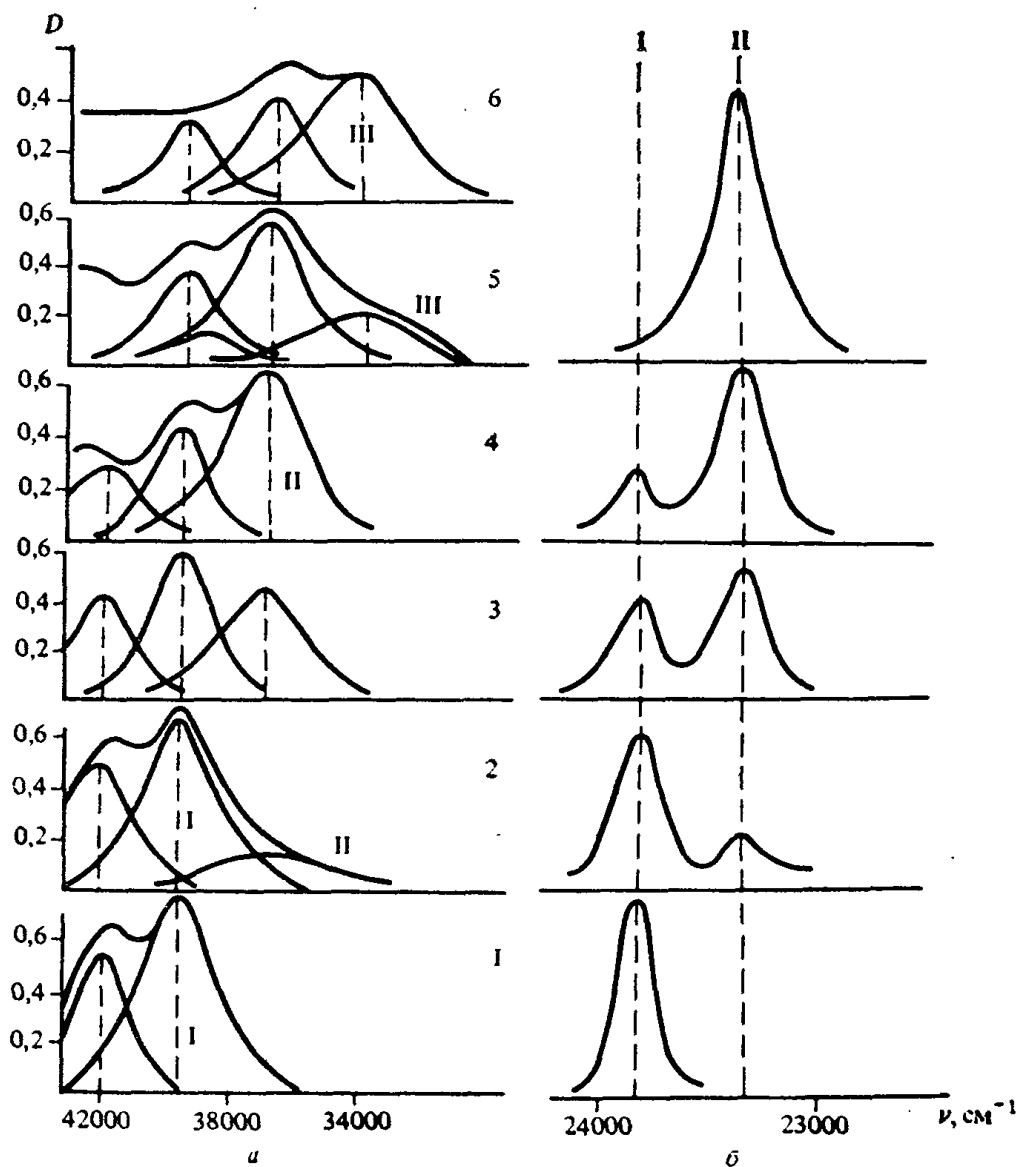


Рис. 6.23. Спектры комплексов церия (а) и неодима (б). В ряду 1→6 увеличивается концентрация лиганда или рН раствора; индексы I, II, III относятся к акваиону (I) и различным комплексам

В качестве примера на рис. 6.23 приведены характерные спектры, которые использовались для определения констант устойчивости комплексов РЗЭ по $f \rightarrow f$ (Nd) и $f \rightarrow d$ (Ce) переходам.

При исследовании строения комплекса (типа симметрии, межатомных расстояний и валентных углов, схемы электронных уров-

ней) первым этапом также является выделение спектральных линий, относящихся к данному соединению. Если исследуемое вещество индивидуальное и кристаллическое, то все спектральные полосы относятся к одному соединению*. При исследовании растворов, в которых имеется равновесие между различными комплексами, спектральные полосы, относящиеся к индивидуальным комплексам, можно выделить, проводя исследование спектров в зависимости от условий комплексообразования: интенсивности полос одного комплекса изменяются симбатно (для одного комплекса соотношение интенсивностей полос постоянно). Наличие набора полос дает прямую информацию о расположении энергетических уровней.

В УФ- и в видимой области наблюдаются следующие переходы:

а) между подуровнями расщепления одного терма (d -металлы);

б) между подуровнями двух термов (d -металлы) или двух уровней (f -металлы) одной четности;

в) интеркомбинационные переходы между расщепленными уровнями различной четности ($d \rightarrow f$);

г) полосы переноса заряда (лиганд — металл).

Тип перехода в УФ- и видимой области можно определить по величине молярного коэффициента погашения: первые два типа запрещены в дипольном излучении, ϵ изменяется от 1 до 500 в зависимости от симметрии комплекса и выполнения правил отбора по J , L , S для дипольного, магнитного и квадрупольного излучения. Для полос переноса заряда значение ϵ порядка $10^3 \div 10^4$.

Разрешенные в дипольном излучении интеркомбинационные переходы дают полосы с ϵ порядка 10^5 . Переходы между уровнями различных конфигураций и полосы переноса заряда обычно проявляются в УФ-области. Для отнесения спектральных полос необходимо определить число подуровней расщепления данного терма или уровня**.

Если переходы происходят в пределах одного терма (d -элементы) число полос в спектре на единицу меньше числа подуровней расщепления терма***. При переходах между термами число полос в спектре равно числу термов. Поскольку число и разрешенность переходов зависят от симметрии комплекса, по числу наблюдаемых полос и их относительной интенсивности можно определить точечную группу симметрии комплекса (O_h , T_d , D_{nh} и т. д.).

* Бывают случаи, когда это соединение содержит центральные ионы в различном окружении.

** Отнесение полос облегчает сопоставление с диаграммами Оргела или Та-набе и Сугано (d -металлы) или со схемой для соответствующих свободных атомов (f -металлы).

*** С учетом того, что заселен только нижний подуровень расщепления.

Таблица 6.9. Симметрия и характерные полиэдры для комплексных соединений 3d-металлов с одинаковыми лигандами*

Электронная конфигурация	Центральный ион	КЧ	Группа симметрии	Полиэдр	Примечание
d^1	Ti^{3+}	6	O_h	Октаэдр слабо искаженный	
d^2	V^{3+}	6	O_h	То же	
d^3	Cr^{3+}, V^{2+}	6	O_h	Правильный октаэдр	
d^4	Mn^{3+}, Cr^{2+}	6	D_{4h}	Удлиненные или укороченные октаэдры	
d^5	Mn^{2+}, Fe^{3+}	6	O_h	Правильный октаэдр	Высокоспиновые комплексы Низкоспиновые комплексы
			D_{4h}	Укороченный или удлиненный октаэдр	
d^6	Co^{2+}, Fe^{2+}	6	O_h	Правильный октаэдр	То же
			D_{4h}	Тригонально искаженный октаэдр	
d^7	Co^{2+}	6	O_h	Октаэдр	Высокоспиновые комплексы Низкоспиновые комплексы
			D_{4h}	Сплюснутые тетраэдры	
d^8	Ni^{2+}	4	D_{4h}	Тетраэдр	
		6	O_h	Октаэдр	
		4	D_{4h}	Сплюснутый тетраэдр или квадрат	
d^9	Cu^{2+}	6	D_{4h}	Удлиненные или укороченные октаэдры	
		4	D_{4h}	Сплюснутые октаэдры или квадраты	

* В основном приведены данные для акваионов.

При сопоставлении экспериментальных данных с диаграммами Оргела или Танабе и Сугано кроме симметрии можно определить параметр Dq . Так, совпадение спектра $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ с рассчитанными при $\Delta = 8500 \text{ см}^{-1}$ разностями энергий уровней на диаграмме для октаэдрического поля указывает на то, что образуется октаэдр, а величина $10Dq$ равна 8500 см^{-1} (см. рис. 6.20, 6.21).

В тех случаях, когда переходы происходят между двумя расщепленными термами или уровнями (РЗЭ), число спектральных переходов должно соответствовать числу возможных комбинаций

подуровней расщепления возбужденного и основного уровней. При расстояниях между подуровнями расщепления $> 300-400 \text{ см}^{-1}$ практически заселен только нижний подуровень и число переходов в спектре поглощения соответствует числу подуровней расщепления верхнего уровня. Поскольку во всех случаях (даже при $\Delta E = 100 \div 200 \text{ см}^{-1}$) заселенность нижнего подуровня расщепления намного больше, чем верхних, для упрощения анализа спектра можно понизить концентрацию, чтобы обнаруживались только переходы с этого подуровня. Для определения характера расщепления основного уровня повышают концентрацию и исследуют переход на уровень, который не расщепляется в поле лигандов (например, для неодима $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$).

При целых значениях J , сопоставляя спектр с правилами отбора, удается определить точечную группу симметрии комплекса. Если значения J полуцелые, по числу полос можно отличить кубическую симметрию от некубической.

Иногда можно получить дополнительные сведения о симметрии комплекса в растворе, сопоставляя его спектр в кристалле и растворе. Если спектры совпадают и имеются рентгеноструктурные данные о строении кристалла, можно считать, что структура в растворе такая же. Чаще спектры кристалла и раствора не совпадают, что обусловлено изменением внутренней сферы при изменении окружения комплекса.

Рассмотрим вкратце некоторые результаты, полученные по оптическим спектрам для $3d$ - и $4f$ -элементов.

$3d$ -Элементы. В табл. 6.9 приведены предсказанные на основе теоремы Яна — Теллера и подтвержденные оптическими спектрами точечные группы симметрии и характерные полиэдры для комплексов $3d$ -катионов с одинаковыми лигандами (если лиганды в комплексе разнородны, симметрия понижается).

Замена молекул воды во внутренней сфере на другие лиганды приводит либо к небольшим изменениям в спектрах, обусловленным изменением «силы поля» лигандов и параметра Dq (табл. 6.10) при одной и той же симметрии, либо к большим изменениям при изменении симметрии или спинового состояния, т. е. при переходе от высокоспиновых к низкоспиновым комплексам.

Параметр Dq во всех случаях возрастает при увеличении заряда металла, имеется тенденция к его уменьшению при увеличении числа d -электронов. В ряду лигандов он возрастает от Cl^- к этилендиамину.

Проведение аналогичных исследований для большого количества комплексов с различными лигандами позволило расположить их в спектрохимическую серию по возрастанию «силы поля» лиганда.

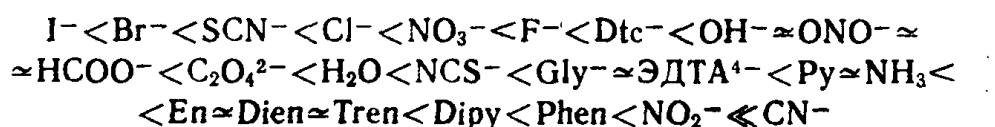


Таблица 6.10. Значения Dq (см^{-1}) для октаэдрических комплексов переходных металлов с различными лигандами (в скобках приведены менее надежные сведения)

Конфигурация	Ион	Лиганды			
		Cl^-	H_2O	NH_3	En
d^1	Ti^{3+}	1550	2030	—	—
d^2	V^{3+}	1300	1840	—	—
d^3	V^{2+}	—	1235	—	—
	Cr^{3+}	1318	1750	2150	2188
d^4	Cr^{2+}	(1300)	1410	—	1800
	Mn^{3+}	(2000)	2100	—	—
d^5	Mn^{2+}	750	850	—	1010
	Fe^{3+}	(1100)	1430	—	—
d^6	Fe^{2+}	—	(1040)	—	—
	Co^{3+}	—	(1820)	2290	2320
d^7	Co^{2+}	—	950	1050	(1100)
d^8	Ni^{2+}	750	860	1080	1120
d^9	Cu^{2+}	—	1250	1500	(1640)

Соответствующая серия по донорным атомам:

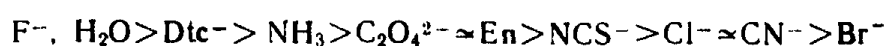


Легко видеть, что этот ряд не определяется суммарным зарядом лиганда. С точки зрения теории кристаллического поля Dq представляет собой сложную величину, на которую влияют по крайней мере четыре фактора:

- 1) электростатическое возмущение;
- 2) неподеленные электронные пары, принадлежащие лигандам;
- 3) $d_{\pi} \rightarrow p_{\pi}$ -связи металл—лиганд;
- 4) $p_{\pi} \rightarrow d_{\pi}$ -связи лиганд—металл.

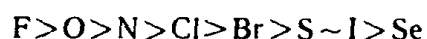
Первые три фактора увеличивают Dq , четвертый уменьшает.

Теория поля лигандов частично учитывает тенденцию лигандов к образованию ковалентных связей. В этой теории, кроме величин Dq , которые сохраняют такой же смысл, как в теории кристаллического поля, используются параметры Рака (B , C), характеризующие межэлектронное отталкивание. Теоретически эти параметры являются числовыми значениями кулоновского отталкивания и обменных интегралов. Показателем способности к образованию ковалентных связей может служить β — отношение параметров Рака для комплекса и свободного иона. По значению β лиганды располагаются в ряд:



который соответствует увеличению ковалентности связи, а в спектрах — длинноволновому смещению полос.

Этот ряд был назван Иергенсенем *нефелоуксетической серией*, ее также можно представить рядом донорных атомов, который совпадает с рядом электроотрицательности этих элементов:



Этот ряд в основном определяется двумя факторами: уменьшением заряда на металле при образовании ковалентной связи и смешиванием орбиталей металла и лиганда. Оба эффекта приводят к уменьшению отталкивания электронов в металле.

Комплексы элементов второго и третьего переходных периодов заметно отличаются от комплексов элементов первого переходного периода, что обусловлено ослаблением связи $4d$ и $5d$ -электронов с ядром. Вследствие этого легче образуются молекулярные орбитали, связь более ковалентная. Параметр $10Dq$ увеличивается. Состояния, соответствующие переносу заряда, имеют более низкие энергии, чем состояния, возникающие при расщеплении в поле лигандов. Увеличивается спин-орбитальное взаимодействие*.

4f-Элементы. Мы подробно остановимся на спектрах комплексных соединений, поскольку для них весьма отчетливо наблюдаются закономерности, связанные с постепенным заполнением $4f$ -оболочки (Ce—Yb).

В спектрах поглощения РЗЭ наблюдаются полосы двух типов: сравнительно узкие в ИК-, видимой и УФ-областях спектра связаны с переходами между f -уровнями; широкие интенсивные полосы в дальней УФ-области — с переходом электрона с f -оболочки на внешние ($4f \rightarrow 5d$ и др.).

В спектрах растворов и кристаллов обнаруживаются те же полосы, которые наблюдаются в атомных спектрах, но расщепленные в поле лигандов. Поэтому исходными при трактовке спектров РЗЭ обычно являются схемы энергетических уровней, определенные при введении катиона РЗЭ в качестве примеси в решетку какого-либо кристалла. Такие схемы позволяют выявить ряд закономерностей в изменении спектров при заполнении f -оболочек и облегчают трактовку спектров.

Характерно наличие полос поглощения в длинноволновой области у элементов начала и конца ряда и постепенное смещение их в коротковолновую область в середине ряда. В соответствии с этим меняется окраска растворов (табл. 6.11).

Наличие уровней, определяющихся квантовыми числами J , и отсутствие значительных смещений при комплексообразовании дает возможность провести отнесение полос в исследуемом соединении, сопоставив их со схемой полос для атома, и выбрать наиболее удобные для исследования полосы. Принцип выбора следующий: так как в спектрах поглощения нижний уровень перехода

* Спектры $3d$ -, $4d$ - и $5f$ -элементов обсуждаются в кн.: Бальхаузен И. Введение в теорию поля лигандов. — М.: Мир, 1964.

Таблица 6.11. Окраска соединений лантанидов (III) с неокрашенными лигандами

f^1 и f^{13}	f^2 и f^{12}	f^3 и f^{11}	f^4 и f^{10}	f^5 и f^9	f^6 и f^8	f^7
Ce(f^1) бесцветный	Pr(f^2) желто-зеленый	Nd(f^3) сиреневый	Pm(f^4) розовый	Sm(f^5) желтый	Eu(f^6) почти бесцветный	Gd(f^7) бесцветный
Yb(f^{13}) бесцветный	Tu(f^{12}) бледно-зеленый	Er(f^{11}) розовый	Ho(f^{10}) желто-коричневый	Dy(f^9) желто-зеленый	Tb(f^8) почти бесцветный	

определен, упрощение спектра достигается выбором такого верхнего уровня, который не расщепляется в поле лигандов ($J=0$, $1/2$ или $L=0$). Тогда число полос обусловлено расщеплением основного уровня и позволяет (при учете интенсивности) определить группу симметрии, если J — целое число, либо только тип симметрии — кубический или некубический, если J — полуцелое.

Из рис. 6.14 следует, что нижний уровень расщепляется для всех РЗЭ, кроме европия (уровень F_0). В последнем случае расщепление в поле лигандов и симметрия комплекса определяются при исследовании перехода на уровень с $J \neq 0$. Наиболее удобные для исследования РЗЭ полосы и соответствующие им переходы приведены в табл. 6.12.

Схему расщепления всех уровней можно определить, комбинируя основной и различные возбужденные уровни и используя комбинационный принцип Ритца. При этом нужно учитывать уже известное расщепление основного уровня или использовать наличие постоянных разностей, соответствующее этому расщеплению.

В качестве примера определения расщепления уровней и симметрии комплекса рассмотрим акваион и комплексы Eu^{3+} с диэтилентриаминпентаацетатом (ДТПА). Спектры поглощения этих со-

Таблица 6.12. Удобные для исследования спектрофотометрическим и спектрографическим методом полосы РЗЭ

Ион РЗЭ	Переход	Длина волны, нм
Pr ³⁺	$^3H_4 \rightarrow ^3P_0$	480
Nd ³⁺	$^4I_{9/2} \rightarrow ^2F_{1/2}$	430
Eu ³⁺	$^7F_0 \rightarrow ^5D_0$	580
	$^7F_0 \rightarrow ^5D_1$	525
	$^7F_0 \rightarrow ^5D_2$	465
Gd ³⁺	$^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_{1/2}$	275
Tb ³⁺	$^7F_6 \rightarrow ^5D_0$	316
Ho ³⁺	$^5I_8 \rightarrow ^3P_0$	272
Er ³⁺	$^4I_{15/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$	300
	$^4I_{15/2} \rightarrow ^2S_{3/2}$	540
Tu ³⁺	$^3H_6 \rightarrow ^3P_0$	285

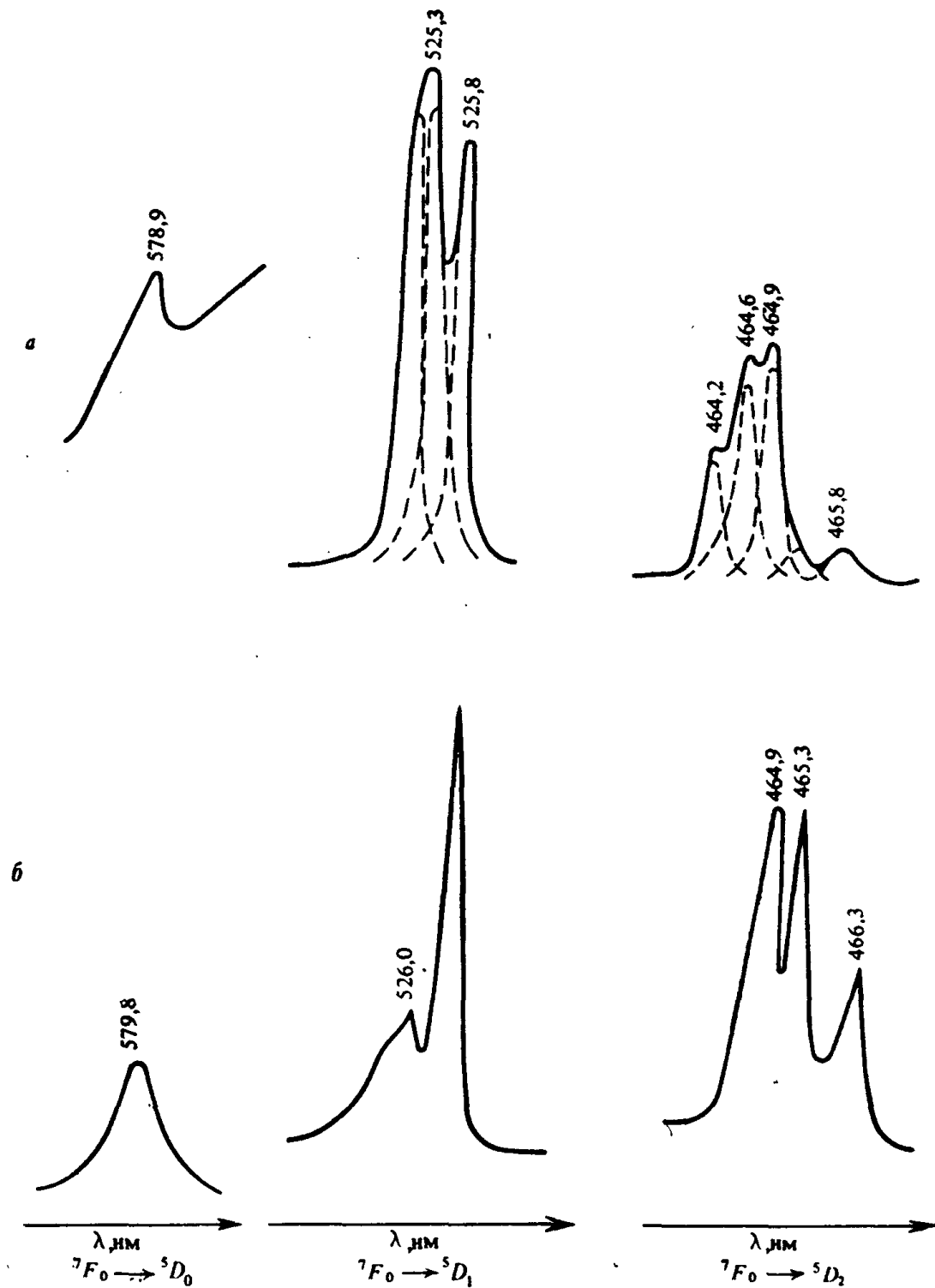


Рис. 6.24. Спектры поглощения акваиона ($c=1$ моль/л) (а) и комплекса EuDTPA^{2-} ($c=0,1$ моль/л) (б) на переходах $F_0 \rightarrow D_0$, $F_0 \rightarrow D_1$ и $F_0 \rightarrow D_2$

единений, соответствующие переходам $F_0 \rightarrow D_0$, $F_0 \rightarrow D_1$ и $F_0 \rightarrow D_2$, приведены на рис. 6.24. Наиболее высокой симметрией обладает акваион, на что указывает уменьшение интенсивности полосы $F_0 \rightarrow D_0$ в 40 раз. Однако в акваионе и в комплексе число полос на

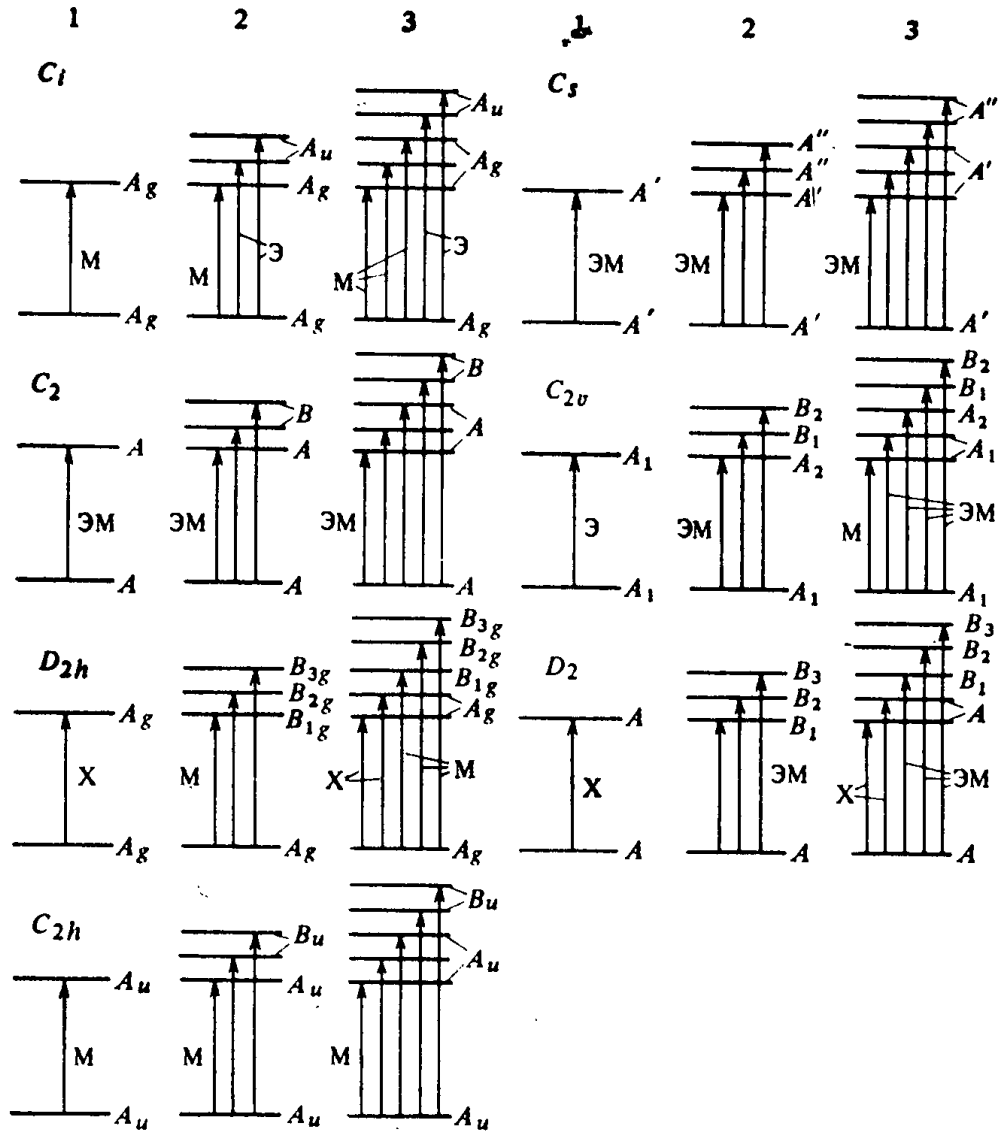


Рис. 6.25. Правила отбора для переходов $F_0 \rightarrow D_0$ (1), $F_0 \rightarrow D_1$ (2) и $F_0 \rightarrow D_2$ (3), рассчитанные по теории групп для различных точечных групп симметрии:

Э — переход, разрешенный в электродипольном, М — магнитодипольном, К — квадрупольном излучении. Х — запрещенный переход

переходах $F_0 \rightarrow D_1$ (3) и $F_0 \rightarrow D_2$ (5) соответствует некубической симметрии. Положение уровней позволяет рассчитать ΔE между подуровнями расщепления D_1 и D_2 (порядка $50\text{--}20\text{ см}^{-1}$).

Для определения точечной группы симметрии были использованы правила отбора.

На рис. 6.25 приведены правила отбора для трех исследованных переходов европия, рассчитанные по теории групп для различных некубических типов симметрии.

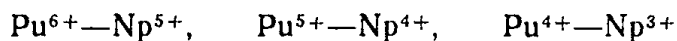
При определении симметрии учитывается, что наиболее интенсивными должны быть полосы вынужденных электродипольных

переходов, слабыми — полосы магнитодипольных, наиболее слабыми — полосы квадрупольных переходов*.

Приведенный анализ интенсивностей с учетом правила отбора по J позволил установить для акваиона симметрию D_{2h} , а для комплекса Eu (ДТПА)²⁻ — симметрию C_{2v} .

Закономерные изменения в спектрах являются следствием закономерностей в изменении схемы энергетических уровней. Расщепление основного уровня дает сведения о стабилизации комплексов в поле лигандов, смещение полос в спектрах комплексов по сравнению с газообразным или акваионом дает нефелоауксетическую серию, коррелирующую с характером связи, которая в основном аналогична серии для d -металлов.

Спектры трехзарядных ионов актинидов напоминают спектры лантанидов, но поглощение актинидов гораздо сильнее. Проявляется также сходство между ионами различных актинидов с одинаковым числом f -электронов, несмотря на различие в заряде:



Интерпретация спектров актинидов затрудняется благодаря увеличению спин-орбитального взаимодействия, близости энергий $5d$ - и $5f$ -уровней, уширению и перекрыванию полос. Однако именно спектры могут дать ответ о природе электронов, о смещении уровней и о других тонкостях электронной структуры этих элементов. В этом плане исследование спектров актинидов очень перспективно.

Рентгеновские спектры комплексных соединений

Рентгеновские спектры комплексных соединений отличаются от атомных рентгеновских спектров изменением экранирования [уравнение (6.4)] и появлением тонкой структуры спектров.

Изменение константы экранирования обусловлено образованием химической связи с лигандами и проявляется в изменении энергии K - или L -края поглощения. Это изменение мало по сравнению с энергией $K(L)$ -края ($\sim 0,1—0,01\%$), но вполне достаточно для изучения химической связи.

В тонкой структуре можно выделить две области: а) основной край, который возникает в результате перехода внутреннего электрона на внешние уровни; б) далекая тонкая структура, обусловленная рассеянием электронов, имеющих кинетическую энергию.

Первый случай осуществляется, если $h\nu < E_{K,L}$, второй при $h\nu > E_{K,L}$.

* Правила отбора для последних определялись только в тех случаях, когда запрещены электро- и магнитодипольные переходы.

Тонкая структура основного края очень чувствительна к изменению типа химической связи (эффективных зарядов центрального иона и лигандов) и симметрии соединений (рис. 6.26).

В рентгеновских спектрах ширина линий и расстояние между линиями сопоставимы, поэтому кривая поглощения имеет вид непрерывного контура с небольшими провалами между линиями. Для полного описания такой кривой необходимо знать не только частоту линий поглощения, но и их относительные интенсивности, форму линий поглощения и форму границы сплошного спектра.

Прежде всего выясним, какие переходы проявляются при выбивании электронов из различных слоев. Согласно правилам отбора, наиболее интенсивны переходы между различными по четности уровнями с $\Delta l = \pm 1$. Следовательно, в *K*-спектрах (*S*) должны наблюдаться переходы на *p*-уровень (одна серия), в *L*-спектрах (*P*) — переходы на *s*- и *d*-уровни (две серии).

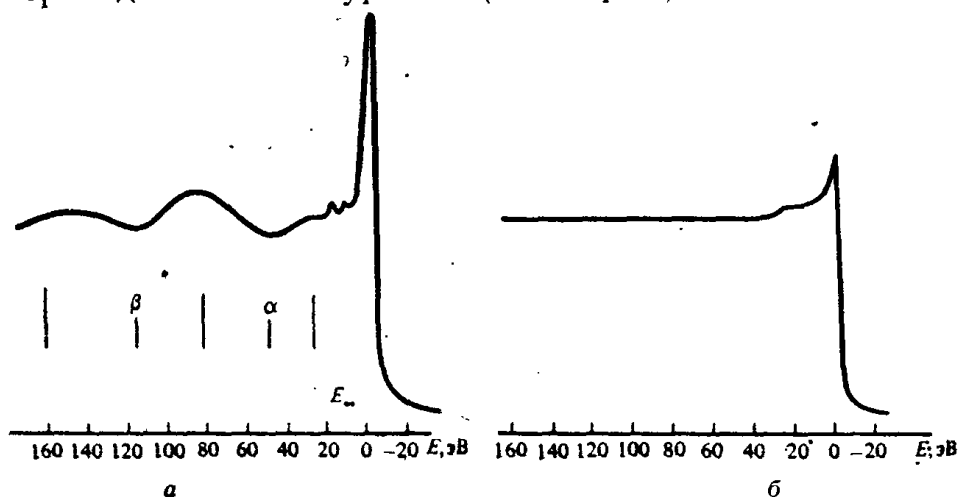


Рис. 6.26. *K*-Поглощение германия в молекулах газов GeCl_4 (а) и GeH_4 (б)

При расшифровке спектров используют определенные экспериментальные и теоретические подходы. Экспериментальный подход заключается в разложении спектра на компоненты. Разложение начинают от неискаженного края полосы, достраивают вторую половину полосы, симметричную относительно максимума, вычитают ее из общего контура. Эту процедуру проводят для второй и т. д. полос. Для правильного разложения необходимо знать максимумы полос, которые в удачных вариантах вырисовываются в контуре спектра. Для уточнения положений максимумов расстояние между полосами, соответствующее переходам между подуровнями расщепления, можно определить по оптическим спектрам.

Теоретический подход (метод Хартри) позволяет рассчитать энергию линий поглощения и границу сплошного спектра в одноэлектронном приближении. Форма линии определяется изменением вероятности перехода электрона из начального (*K*, *L*, ...) в конечные *s*-, *p*-, *d*-состояния.

Т а б л и ц а 6.13. Определенные рентгеноспектральным методом заряды атомов в соединениях

Элемент	Заряд атома	
Na	От 0,25 в NaCd ₂	до 1,0 в Na ₂ SO ₄
Mg	От 0,17 в Mg ₄ Al ₃	до 1,50 в MgCl ₂ , Mg(ClO ₄) ₂
Al	От -0,85 в Mg ₄ Al ₃	до 2,0 в AlF ₃
Si	От -0,89 в Mg ₂ Si	до 2,57 в Na ₂ [SiF ₆]
P	От -1,9 в AlP	до 2,11 в фосфатах
S	От -1,06 в K ₂ S	до 2,34 в сульфатах
Cl	От -1 в хлоридах	до 2,27 в перхлоратах

Зная дискретные уровни энергии, форму границы непрерывного спектра и коэффициенты поглощения в области дискретного и непрерывного спектра, можно проводить расчеты спектров поглощения и определять заряды на атомах.

Для молекул, состоящих из различных атомов, можно проводить расчет либо по *K*-спектрам одного из атомов, либо по *K*-спектрам каждого из компонентов молекулы. В последнем случае правильность расчета зарядов контролируется электронейтральностью молекулы.

Расчет по *K*-спектрам атома металла и брома в соединениях GeBr₄, ZnBr₂ дал следующие значения эффективных зарядов: для германия и брома +1,1 и -0,27, для цинка и брома — +0,5 и -0,24 соответственно.

В таком варианте эффективный заряд характеризует объемное распределение электронной плотности в молекуле. Полуэмпирическим методом с использованием потенциалов ионизации, сродства к электрону и сдвига *K*-линий рассчитаны эффективные заряды элементов третьего переходного периода примерно для 90 соединений (табл. 6.13). Они хорошо согласуются с величинами, найденными для некоторых элементов рентгенографически. Точность определения эффективных зарядов элемента в разных химических соединениях достаточна, чтобы установить их зависимость от степени окисления центрального иона и от химической природы соседнего атома. Обнаружен ряд закономерностей:

а) с увеличением степени окисления при неизменном ближайшем окружении заряд растет, однако растет и ковалентность связи, так как увеличивается разница между эффективным и предельно ионным зарядом;

б) эффективный заряд зависит от структуры: он уменьшается в рядах



в) при максимальной степени окисления центрального иона его заряд зависит от природы атома в ближайшем окружении: C < < N < O < F.

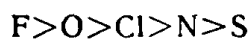
Таблица 6.14. Заряд атома железа в некоторых соединениях

Соединение	Заряд	Соединение	Заряд	Соединение	Заряд
FeS	0,69	FeCl ₃	0,90	Fe ₂ (SO ₄) ₃ ·9H ₂ O	1,71
K ₄ [Fe(CN) ₆]	1,16	Fe(Асас) ₃	1,48	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	1,70
FeCl ₂ ·4H ₂ O	1,63	K ₃ [Fe(C ₂ O ₄) ₃]	1,48	FeF ₃ ·4,5H ₂ O	1,76
FeC ₂ O ₄	1,65	Fe ₂ O ₃	1,58	FeF ₃	1,72
FeSO ₄ ·7H ₂ O	1,78	K ₃ [Fe(CN) ₆]	1,70	K ₃ [FeF ₆]	2,23
FeF ₂	1,91	Na ₂ [Fe(CN) ₅ X]	1,75		

При решении большого числа химических проблем нет необходимости знать точные значения зарядов атомов в соединении, а достаточно знать лишь их ход. Поэтому многие выводы можно сделать, рассматривая лишь смещения *K*-края.

При исследовании комплексных соединений предполагают, что на процесс *K*-поглощения влияют только атомы, ближайшие к поглощающему. Допустимость такого предположения подтверждается совпадением рентгеновских спектров одного и того же соединения в различных средах (например, в растворах и кристаллах).

В табл. 6.14 приведены результаты определения общего заряда атома Fe в различных соединениях (заряд на атоме Fe в металлическом состоянии принят за нуль). Видно, что соли Fe²⁺ значительно ближе к предельному случаю ионной связи, чем соли Fe³⁺. Для Fe²⁺ лиганды по уменьшению эффективного заряда располагаются в ряд:



для Fe³⁺ этот ряд имеет вид



Как указывалось ранее, в *L*-спектрах должны наблюдаться две группы линий, связанных с переходами на *s*- и *d*-уровни. Для элементов с недостроенными *d*-оболочками *d*-уровни обладают меньшей энергией, чем *s*-, поэтому первая линия соответствует переходу на низший подуровень расщепления этого уровня.

В качестве примера на рис. 6.27 приведен спектр осмия в комплексе [Os(NH₃)₆]Br₃. Первая, очень интенсивная линия поглощения в *L*-спектре соответствует переходу на незаполненную *5d*-оболочку осмия, пунктиром нанесены линии, полученные при переходе *L*-электрона Os в *nd*-состояние возбужденного комплекса. Эта кривая совпадает с рассчитанной для *d*-серии, которая на рисунке обозначена кружками.

Дальнейшее развитие теории рентгеновских спектров связано с учетом расщепления линий поглощения в полях различной симметрии. Это расщепление проявляется в расширении линий, их асимметрии или отчетливом расщеплении на две или большее число

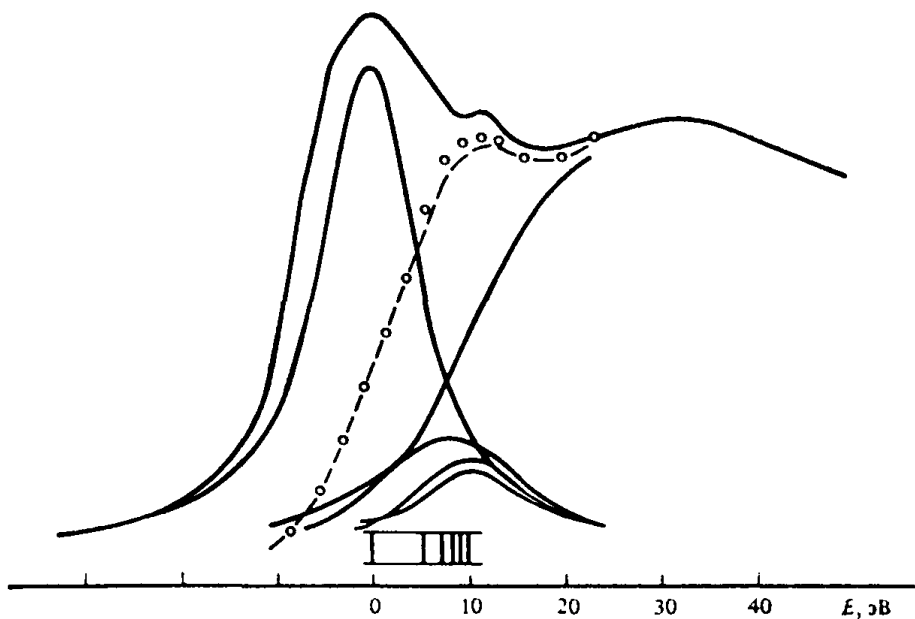


Рис. 6.27. *L*-Спектр осмия в комплексе $[\text{Os}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3$

компонент. Число компонент определяется расщеплением уровня, на который происходит переход (*p*- или *d*-) в полях различной симметрии.

В кристаллических соединениях низкой симметрии такое расщепление наблюдается, если эффективный момент на атомах ближайшего окружения не равен нулю (у октаэдрических и тетраэдрических комплексов расщепления обычно нет).

В качестве примера на рис. 6.28 приведен спектр атомов серы в тиосульфате натрия. Разложение контура полосы на компоненты в *K*-спектре поглощения серы в тиосульфате указывает на полное снятие вырождения *p*-уровня, что согласуется с тем, что кислородное окружение в этом соединении не имеет никаких элемен-

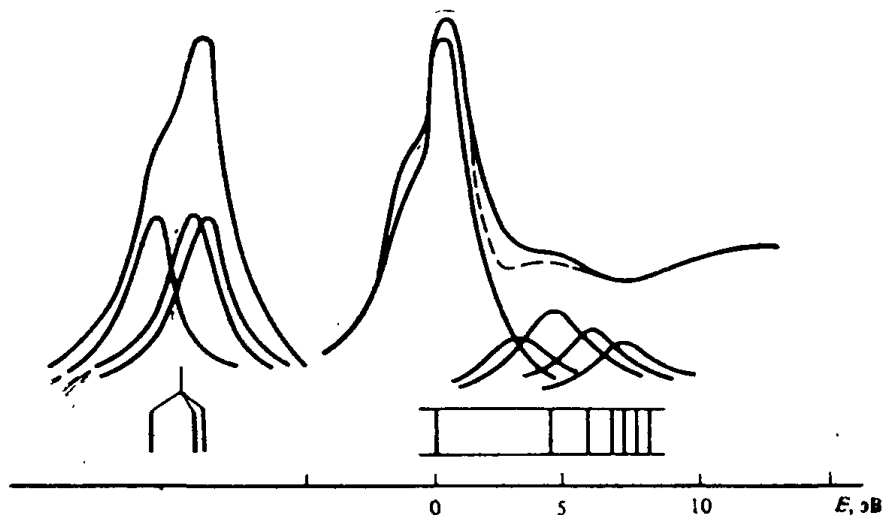


Рис. 6.28. Часть *K*-спектра поглощения серы в тиосульфате натрия

тов симметрии и с теоретической картиной расщепления для этого случая. Если расщепляются не только первая, но и последующая линии поглощения (что обычно наблюдается в кристаллах), интерпретация затрудняется из-за «размытости» тонкой структуры.

Если p - и d -уровни находятся очень близко друг к другу, между ними возникает сильное взаимодействие и разность $E_d - E_p$ может достичь величины в несколько электрон-вольт. В этом случае не имеет смысла говорить о чистых d - и p -уровнях, так как взаимодействие конфигураций приводит к полному смешению волновых функций p - и d -симметрии. При этом сильно возрастает вероятность перехода K -электрона на комбинированный d, p -уровень. В K -спектрах этот эффект проявляется в виде сильного расщепления линий поглощения. Наличие перехода K -электрона в состоянии с энергией E_d под влиянием тетраэдрического возмущения обнаруживается в K -спектрах поглощения молекул и комплексов с симметрией T_d по появлению линий поглощения, не укладывающихся в основную серию p -уровней. Интенсивность полос, соответствующих переходам на комбинированный d -уровень, весьма мала, поскольку они запрещены в дипольном приближении.

Рентгеноэлектронные (РЭС) и фотоэлектронные спектры (ФЭС)

Поглощение квантов энергии рентгеновского и УФ-излучения может вызывать три процесса: возбуждение электронов, разрыв связей и ионизацию атома или молекулы. В последнем случае под действием кванта энергии происходит выбивание электрона из атома и молекулы. В основе этого процесса лежит явление фотоэффекта, поэтому часто оба метода называют *фотоэлектронной спектроскопией**, а выбитые электроны — фотоэлектронами.

Если энергия ионизирующей радиации $h\nu$ больше энергии связи электрона в атоме или молекуле (E_n), при ионизации электрон приобретает кинетическую энергию T . Величину E_n можно выразить уравнением:

$$E_n = h\nu - T, \quad (6.8)$$

величина $h\nu$ известна (задается строгой монохроматичностью излучения). Если имеется способ определения кинетической энергии электрона, можно определить энергию уровня, из которого выбит электрон (орбитальный потенциал ионизации).

Различие методов РЭС и ФЭС обусловлено применяемым для ионизации излучением и проявляется в специфике их применения. В рентгеноэлектронной спектроскопии используют рентгеновское

* Фотоэлектронную спектроскопию разделяют на рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФС, или ЭСХА, т. е. электронная спектроскопия для химического анализа) и УФ-фотоэлектронную спектроскопию (УФЭС).

Таблица 6.15. Приблизительные значения энергии связи 1s-электрона первого и второго рядов периодической системы

Элемент	$E_{св.}$ эВ	Элемент	$E_{св.}$ эВ	Элемент	$E_{св.}$ эВ
H	14	N	400	Al	1560
He	25	O	530	Si	1840
Li	50	F	690	P	2150
Be	110	Ne	867	S	2470
B	190	Na	1070	Cl	2823
C	280	Mg	1305	Ar	3203

излучение, что приводит к выбиванию электронов из внутренних оболочек. Фотоэлектронная спектроскопия, используя УФ-излучение, исследует электроны внешних оболочек.

Сочетание РЭС и ФЭС позволяет получить для данного атома или молекулы полный набор потенциалов ионизации орбиталей.

В методе ФЭС анализируют в основном газообразные образцы, отдельные работы относятся к жидким или твердым веществам; в РЭС, как правило, исследуют твердые фазы, имеются также работы по исследованию газообразных веществ и замороженных растворов.

Энергия, необходимая для удаления электрона с его орбитали, изменяется от 5 до 30 эВ для валентных оболочек атомов и от 50 до 5000 эВ для внутренних оболочек. Поэтому необходимо, чтобы источник мог давать монохроматическое излучение в пределах этого интервала энергий. В качестве источников рентгеновского излучения используют Mg, Al, Na, Ag, Cu, Cr, Mo (K_{α} -линии), для УФ-области — He, Ne, Ar, Xe, Kr.

Созданы спектрометры, использующие в качестве источника излучения синхротрон. На таких спектрометрах можно измерять РЭС, ФЭС и Оже-спектры.

Для определения T используют методы, основанные на торможении электронов в электростатическом поле, регистрацию малых электронных потоков производят с помощью фотоэлектронных умножителей. Результаты получают в виде графика распределения фотоэлектронов по энергиям. Пики (линии) на графике соответствуют фотоионизации электронов с различных уровней атома или молекулы.

Несмотря на большое сходство рассматриваемых методов, они отличаются по получаемой информации и областям применения, поэтому будут рассмотрены отдельно.

Рентгеноэлектронные спектры. С помощью РЭС определяют энергии ионизации внутренних орбиталей ($E_{ион}$) и пересчитывают их в энергии связи электрона (ЭСЭ), которые примерно на 5 эВ меньше. В качестве примера на рис. 6.29 приведены энергии атомных уровней, полученные методом РЭС. Видно, что энергия элек-

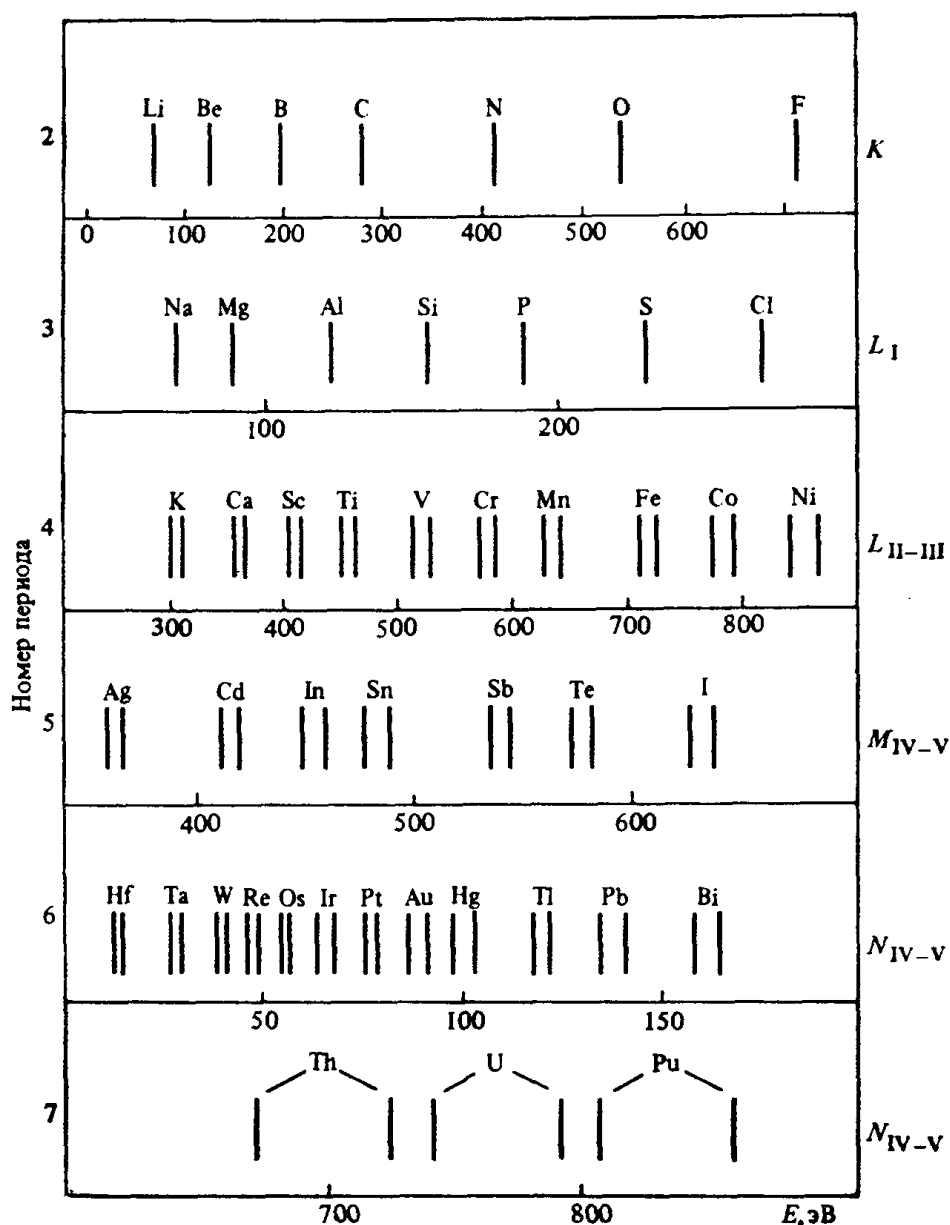


Рис. 6.29. Значения энергии атомных уровней, полученные методом РЭС

тронов очень резко изменяется в зависимости от порядкового номера элемента, для соседних элементов разница составляет $10-10^3$ эВ (рис. 6.29, табл. 6.15). В связи с этим РЭС можно использовать для идентификации присутствующих в исследуемом соединении элементов.

ЭСЭ внутренних электронов данного элемента зависит от окружения и изменяется при переходе от изолированного атома к атомам в соединениях. Она равна

$$E_{св} = Kq_A + U,$$

где q_A — эффективный заряд атома А; U — электростатический потенциал, создаваемый всеми другими атомами на атоме А (потенциал Маделунга).

Для удобства в РЭС рассматривают химический сдвиг по отношению к выбранному стандарту:

$$\Delta E_{св} = E_{св} - E_{св}^{ст.}$$

В качестве стандарта обычно используют $E_{св}$ для свободного атома. В этом случае $q_A^{ст} \approx 0$, $U^{ст} \approx 0$ и $\Delta E_{св} \approx E_{св}$. Как химический сдвиг, так и $E_{св}$ линейно зависят от эффективного заряда атома в соединении.

Химические сдвиги в РЭС впервые наблюдал Зигбан в 1957 г. для $1s$ -электронов меди, а затем для $2s$ - и $2p$ -электронов серы. Было установлено, что ЭСЭ серы коррелируют с ее степенью окисления, т. е. с формальным зарядом q_f . Аналогичная корреляция для $3d$ -электронов ксенона в его фторидах приведена на рис. 6.30. Причиной корреляции в обоих случаях, по-видимому, является пропорциональность между q_A и q_f . Найдена корреляция непосредственно между ЭСЭ и рассчитанными методом МО эффективными зарядами q_A (рис. 6.31).

Поскольку q_A зависит от степени окисления металла, от окружающих его атомов или ионов, от характера связи и симметрии окружения, метод РЭС дает ценную информацию о химическом строении координационных соединений.

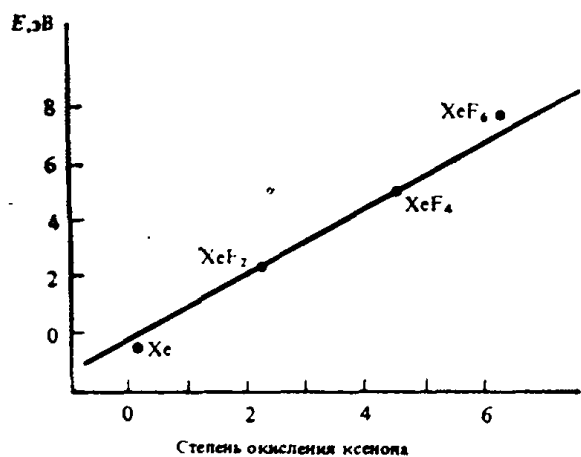


Рис. 6.30. Корреляция энергии связи $3d$ -электронов ксенона со степенью окисления во фторидах

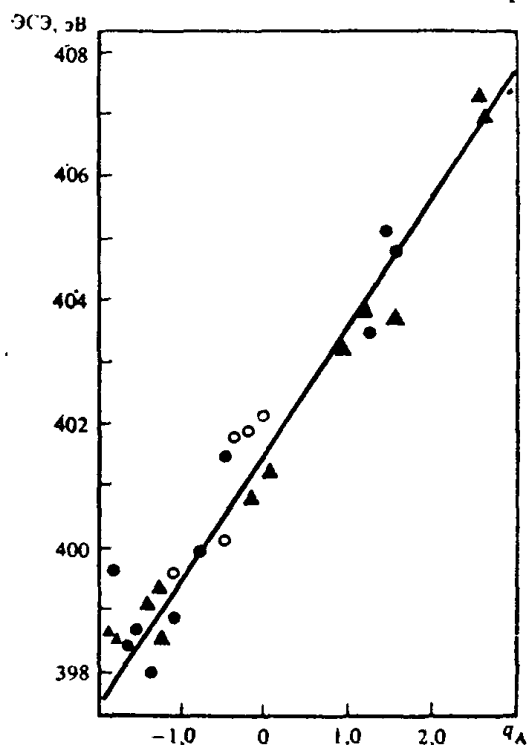


Рис. 6.31. Корреляция между энергиями связи $1s$ -электронов азота и рассчитанными методом МО эффективными зарядами q этого атома в анионах (Δ), нейтральных молекулах (\bullet) и катионах (\circ)

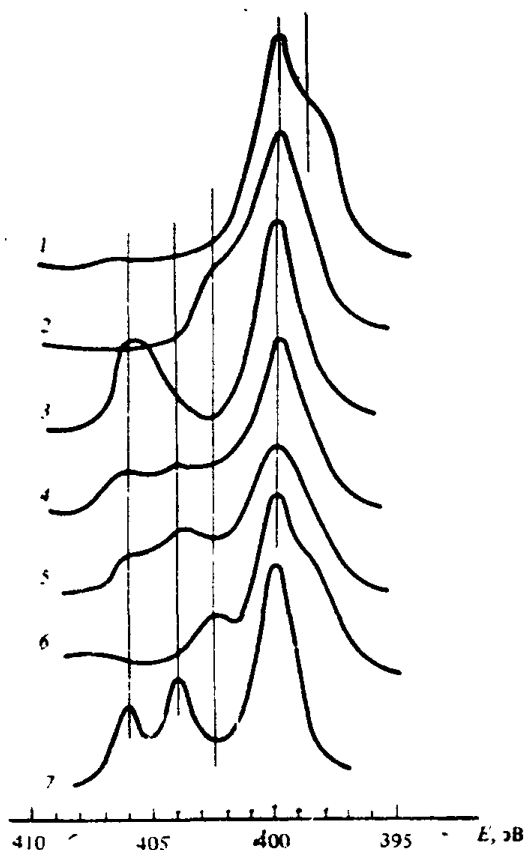


Рис. 6.32. N_{1s} в координационных соединениях: $[\text{IrEn}_3](\text{NCS})_3$ (1); $[\text{IrEn}_3](\text{NO}_2)_3$ (2); $[\text{IrEn}_3](\text{NO}_3)_3$ (3); $[\text{IrEn}_2\text{ClNO}_2](\text{NO}_3)$ (4); $[\text{IrEn}_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$ (5); $[\text{Co}(\text{NO}_3)_5 \cdot \text{CN}](\text{NO}_2)_2$ (6); $[\text{CoEn}_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$ (7)

Оказалось, что ЭСЭ центрального атома в функциональных группах лигандов мало зависит от типа соединения. Поэтому их можно рассматривать как характеристические для данной группы, как это принято, например, для частот ИК-спектра. На рис. 6.32 приведены линии N_{1s} в некоторых координационных соединениях кобальта и иридия. Видно, что максимумы N_{1s} внутрисферного этилендиамина в различных соединениях совпадают. Совпадает также положение максимумов для внешнесферных групп NO_3^- и NO_2^- . Различаются положения максимумов внутри- и внешнесферных групп NO_2^- . Относительная интенсивность максимумов пропорциональна числу соответствующих групп в соединениях.

Аналогичные характеристические полосы установлены для других функциональных групп. Энергии связи C_{1s} , N_{1s} , S_{2p} , P_{2p} и Cl_{2p} приведены в табл. 6.16.

Как следует из таблицы, частоты незначительно изменяются в пределах группы (до 2 эВ). Закономерные изменения наблюдаются в зависимости от присоединенного катиона: ЭСЭ растет с увеличением электроотрицательности катиона. Например, в ряду $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Li}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{KHSO}_4$ значения ЭСЭ для S_{2p} равны 168,9; 169,4; 169,8 эВ.

При исследовании комплексов одного и того же переходного металла с рядом лигандов ЭСЭ изменяется в зависимости от донорно-акцепторных свойств лиганда. Если лиганд — донор, ЭСЭ повышается, если лиганд — акцептор, понижается. Сведения о смещении электронной плотности от лиганда к металлу или наоборот можно получить при исследовании изменения ЭСЭ по отношению к свободному лиганду. Такие сведения для ряда лигандов приведены в табл. 6.17.

Определяя ЭСЭ на различных ядрах, можно установить, через какой атом происходит координация, поскольку сдвиг наблюдается только для атомов, непосредственно связанных с металлом, например для серы в тиомочевине $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ (табл. 6.17).

Таблица 6.16. Энергия связи электрона (эВ) для элементов С, N, S, P, Cl в различных функциональных группах

Группа	C _{1s}	Группа	N _{1s}	Группа	X _{2p}
—C(O)OR	289,5	NO ₃ ⁻	408—407	SO ₄ ²⁻	169—170
—COOM	289,0	NO ₂	404,6—403,6	SO ₃ ²⁻	167—168
R ₃ COH	286,7	RNO ₂	406,6	Сульфиды	161—162
R ₂ CO	288,0	R ₄ N ⁺	401—402	PO ₄ ³⁻	123
CO ₃ ²⁻	289—290	NH ₃	400,4	Фосфиды	138—130
Карбиды	282—283	NCS ⁻	398,5	ClO ₄ ⁻	208—209
		CN ⁻	398,2—399	ClO ₃ ⁻	206—207
		Нитриды	397—398	Хлориды	198—200

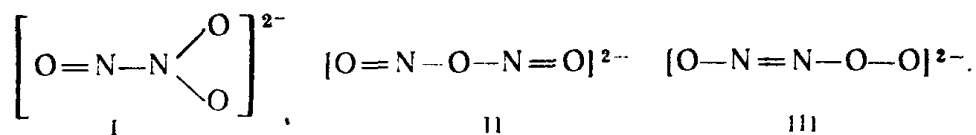
Таблица 6.17. Энергия связи электрона в свободном лиганде и в соединениях PtL₂Cl₂ и RhL₃Cl₃ (лиганды, лежащие выше PhCN, являются донорами электронов, лежащие ниже PhCN, — акцепторами)

Лиганд	Уровень	Энергии связи электрона, эВ	
		в свободном лиганде	в координированном лиганде
CO	O _{1s}	542,6	539,6
	C _{1s}	296,2	293,5
C ₂ H ₄	C _{1s}	285,0	283,2
	N _{1s}	399,4	400,3
PhCN	N _{1s}	399,4	400,3
Et ₂ S	S _{2p}	163,6	164,5
	N _{1s}	399,9	400,3
(NH ₂) ₂ CS	S _{2p}	162,3	161,1
	P _{2p}	130,9	131,6

Информативность метода увеличивается, если определять энергии электронов на атомах и металла, и лигандов. Определение энергии связи 1s-электронов на атомах лиганда и 2p-электронов центрального иона в комплексах [CoImA₂(O₂)]* позволило определить структуру активного центра металл — молекулярный кислород, степень окисления кобальта в оксигенированном и деоксигенированном комплексах, установить изменение ЭСЭ на различных фрагментах комплексов при вхождении в исходный комплекс различных лигандов. Аналогичные исследования комплексов d-металлов с макроциклами, содержащими четыре атома азота, по измерению методом РЭС энергии связи 1s-электронов атомов азота и 2p-электронов ионов металлов позволили выяснить зависимость этой энергии от заместителей в макроцикле, от типа взаимодействия металл — донорный атом макроцикла и от природы аксиальных лигандов.

* Im — молекула имидазола, А — анион аминокислоты.

Метод РЭС в ряде случаев дает возможность сделать выбор между альтернативными структурами. Например, структура аниона $N_2O_3^{2-}$ может быть изображена тремя способами:

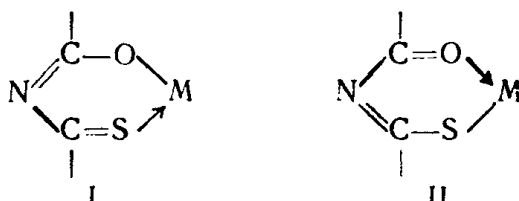


В спектре наблюдается два максимума N_{1s} , что исключает структуру II, в которой атомы N эквивалентны.

Расчет зарядов на атомах азота для $N_2O_3^{2-}$ по методу МО показал, что только рассчитанные для структуры I заряды согласуются с корреляциями между ЭСЭ и эффективным зарядом для N_{1s} . Этот вывод подтверждается рентгеноструктурным исследованием кристаллов $Na_2N_2O_3$.

Строение комплексов с лигандами, содержащими фрагмент

$\begin{array}{c} | \\ \text{SC}-\text{N}-\text{CO} \\ | \\ \text{H} \end{array}$, может быть представлено двумя альтернативными формулами:



В структуре I электронная плотность оттягивается от серы, в структуре II — от кислорода. Энергия связи S_{2p} в свободном лиганде равна 162,2 эВ, а в координированном — 163,9 эВ. Следовательно, атом серы является донором и образуется структура I.

Для соединений олова и железа обнаружены линейные корреляции между энергией связи электронов оболочки и мессбауэровскими изомерными сдвигами (см. § 6.7). Установлена также корреляция между ЭСЭ хлора в различных соединениях и частотами ядерного квадрупольного резонанса.

Дополнительную информацию о химическом строении комплексов дает тонкая структура РЭС. Тонкая структура возникает в результате того, что одновременно с фотоионизацией происходят (с меньшей вероятностью) другие электронные переходы, наличие которых может быть обусловлено проходящим параллельно с фотоионизацией возбуждением электронов до первой свободной орбитали («встряхивание»). Они проявляются как пики-спутники с низкой интенсивностью при энергиях, которые превосходят (ΔE до 50 эВ) энергию связей, характеризующих основные пики.

В электронном поглощении эти пики соответствуют УФ-области. Такие «пики встряхивания» идентифицированы для многих

соединений: $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{W}(\text{CO})_6$, $(\text{CO})_5\text{CrX}$ ($X = \text{NH}_3$, PPh_3) и др. Они могут быть полезны для установления полной схемы электронных уровней.

Фотоэлектронная спектроскопия. Как показано ранее, в РЭС каждая линия в спектре соответствует потенциалу ионизации одной орбитали, который изменяется в зависимости от окружения исследуемого атома. Электроны валентных оболочек, которые исследуются в УФ-фотоэлектронной спектроскопии, более чувствительны к замещению и другим структурным эффектам. Однако расшифровка спектров затрудняется из-за наличия большого числа уровней с близкой энергией, что приводит к уширению и перекрыванию полос.

Тонкая структура возникает вследствие того, что энергия, сообщаемая молекуле, используется для образования свободного электрона и иона, который может оказаться в различных колебательных и вращательных состояниях.

Поэтому уравнение для ФЭС усложняется по сравнению с (6.8):

$$T = h\nu - E_n - E_{\text{кол}} - E_{\text{вр}}$$

Каждому значению E_n соответствует максимум в фотоэлектронном спектре. Поскольку $E_n \gg E_{\text{кол}} \gg E_{\text{вр}}$, переходы с возбужденных состояний проявляются либо в виде тонкой структуры, либо в уширении полосы. Разрешение тонкой колебательной структуры для простых молекул в газовой фазе происходит обычно на стандартном фотоэлектронном спектрометре высокого разрешения с вакуумным УФ-возбуждением. Вращательную тонкую структуру можно наблюдать только на приборе с очень высокой разрешающей способностью.

На рис. 6.33 изображен спектр ФЭС газообразного азота, полученный при использовании источника с энергией 21,21 эВ (He). В спектре три полосы, обладающие тонкой структурой: $\sim 15,6$; $\sim 17,0$ и $\sim 18,8$ эВ. Их приписывают ионизации с трех высших заполненных молекулярных орбиталей (ВЗМО) N_2 . Такие же линии, но без тонкой структуры, можно наблюдать в РЭС.

Анализ тонкой структуры спектров позволяет определить колебательные частоты ионизированных молекул, которые можно сравнивать с соответствующими частотами нейтральных молекул. В ФЭС могут также разрешаться спин-орбитальные компоненты внешних уровней.

Фотоэлектронные спектры в химии координационных соединений используют в основном для определения связывающего или разрыхляющего характера валентного уровня (характера МО) и для установления взаимосвязи между характером химической связи и структурой валентных уровней.

Определение характера МО основано на том, что при удалении электрона со связывающего уровня соединения АВ связь А—В

ослабляется, при удалении электрона с разрыхляющего уровня она упрочняется. Если электрон удаляется с несвязывающего уровня, связь А—В остается без изменения. Удаление электрона приводит к колебательно-возбужденному состоянию частиц, что проявляется в расщеплении полос ФЭС, в которых расщепленные линии соответствуют колебательным уровням ионизированной молекулы с частотой ν_n . Частоты колебательных уровней неионизированных молекул (ν_k) определяют из ИК-спектров и спектров КР. Если оказывается, что $\nu_n > \nu_k$, то исследуемый уровень является разрыхляющим, так как удаление электрона этого уровня упрочняет связь А—В. Если $\nu_n < \nu_k$, то уровень связывающий, если $\nu_n = \nu_k$ — несвязывающий.

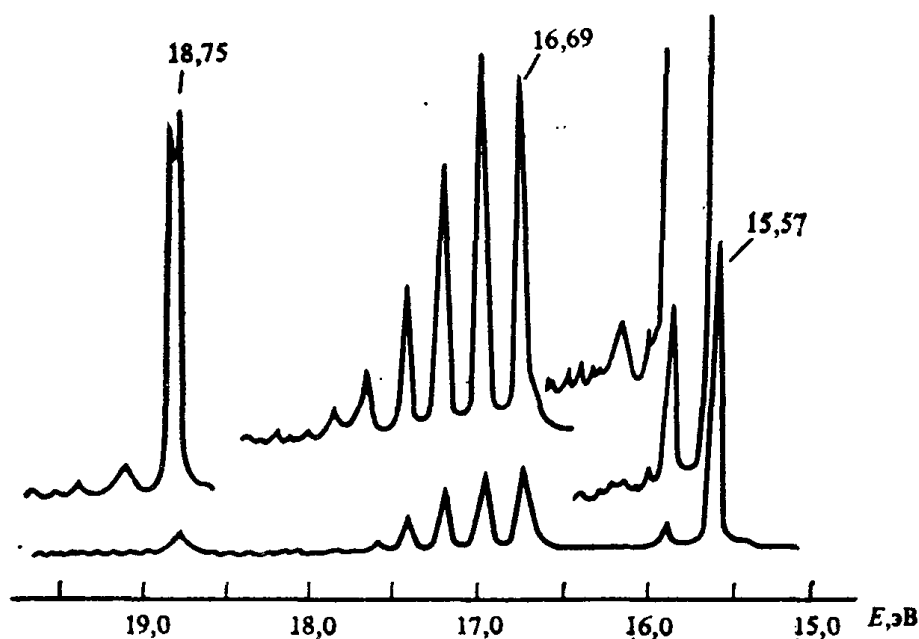


Рис. 6.33. Фотоэлектронный спектр газообразного азота

В табл. 6.18 приведены частоты валентных колебаний для различных ионизированных состояний молекул N_2 и O_2 .

Взаимосвязь между характером связи и структурой валентных уровней исследовалась в изоэлектронных соединениях SF_6 , $[SiF_6]^{2-}$, $[AlF_6]^{3-}$. Характер связи центрального атома с фтором определяется степенью переноса электронной плотности на фтор, которая зависит от потенциалов ионизации валентных $3s$ - и $3p$ -электронов центрального атома. Эти потенциалы увеличиваются в ряду $Al \rightarrow Si \rightarrow S$, что должно привести к уменьшению переноса электронной плотности на атом фтора, т. е. к увеличению ковалентности связи в этом ряду.

В табл. 6.19 приведены энергии ионизации валентных уровней трех рассматриваемых соединений. F_{2s} и F_{2p} — это валентные уровни атомов фтора. Как они, так и σ -уровни, происходящие от уровней центрального атома $3s$ и $3p$, образуют систему МО, описываю-

Таблица 6.18. Колебательная структура N_2^+ и O_2^+ в ФЭС (для основного состояния N_2 $\nu=2345$ см $^{-1}$, для O_2 $\nu=1568$ см $^{-1}$)

Тип МО		ν , см $^{-1}$	Характер МО
N_2^+	σ_g	2150	Связывающий
	π_u	1810	»
	σ_u	2340	Несвязывающий
O_2^+	π_g	1905	Разрыхляющий
	π_u	1000	Связывающий

щую σ -связь центрального атома с атомами фтора. При увеличении ковалентности связи растет энергия всех валентных уровней, увеличивается разность энергий σ и π -уровней.

К настоящему времени методами ФЭС исследовано небольшое число комплексов: метил- и диметилпроизводные ртути, кадмия, цинка, ферроцен, карбонилы и нитрозилкарбонилы никеля, марганца, ванадия, $Ni(PF_3)_4$, $Pt(PF_3)_4$, летучие хлориды титана и ванадия и др., а также многочисленные органические и неорганические соединения, которые могут фигурировать в роли лигандов.

Наиболее информативно сочетание метода ФЭС с другими методами — РЭС, электронной, колебательной, вращательной спектроскопией, масс-спектрометрией. Ограничения исследований комплексных соединений связаны с трудностью разрешения полос в жидком и твердом состояниях.

Оже-электронная спектроскопия (ОЭС)

Наряду с переходами с излучением в ионизированном атоме возможны переходы без излучения, при которых энергия возбуждения этого атома расходуется на вырывание еще одного электрона. Например, если из K, L, \dots оболочки атома удален электрон, то образовавшаяся «положительная дырка» может заполниться электроном из L, M, \dots оболочки. Этот переход либо сопровождается флуоресценцией, либо происходит без излучения. В последнем случае освободившаяся энергия может вызывать вторичный эффект выброса электрона с оболочек, обладающих более высокой энергией (M, N, \dots). Этот электрон называют *оже-электроном*, эффект — *внутренней конверсией* или *эффектом Оже*, а раздел спектроскопии, исследующий энергию таких электронов, — *оже-спектроскопией*.

Условием внутренней конверсии для рентгеновского излучения является соотношение

$$E_i - E_K > E_{\text{ион.}}$$

где $E_i - E_K$ — изменение энергии ионизированного атома при переходе с уровня E_i на E_K , а $E_{\text{ион.}}$ — энергия вырывания электрона из

Таблица 6.19. Энергии ионизации валентных уровней, эВ

Соединение	F _{2s}			σ-Уровни			π-Уровни (F _{2p})			
	1a _{1g}	1t _{1g}	1e _g	2a _{1g}	2t _{1u}	2e _g	1t _{2g}	1t _{2u}	3t _{1u}	1t _{1g}
SF ₆	44,2	41,5	39,3	27,0	22,9	18,7	19,9	17,5	17,5	15,7
[SiF ₆] ²⁻		39,8		19,7	17,5		15,8		14,4	
[AlF ₆] ³⁻		35,8			16,4				14,1	

одной из оболочек данного атома, т. е. энергия его дальнейшей ионизации.

Этот процесс возможен при $Z < 70$, вырывание электрона происходит из L-слоя или более внешних слоев. Для тяжелых элементов характерен переход с излучением.

Важным следствием внутренней конверсии является то, что атом оказывается не однократно, а двукратно ионизированным. При повторной внутренней конверсии атом может стать ионизированным трехкратно. Энергия оже-электрона зависит только от энергии атомных уровней, участвующих во вторичном процессе и не зависит от энергии возбуждающего излучения. Поэтому изучение оже-спектров не требует монохроматического источника возбуждения.

Оже-линии наблюдаются в рентгеноэлектронных спектрах. Их легко отличить, поскольку их положение не зависит от изменения длин волн падающего рентгеновского излучения. Таким образом, одним из способов исследования оже-спектров может быть исследование рентгеноэлектронных спектров с использованием различных источников возбуждения. Однако в большинстве случаев для их получения используют поток электронов, так как при этом выше интенсивность спектров.

Линии оже-спектров могут (аналогично РЭС) использоваться для идентификации элементов в исследуемом веществе. В оже-спектрах также наблюдаются химические сдвиги, связанные с изменением окружения изучаемых атомов. В оже-процессе могут участвовать как внутренние заполненные оболочки, так и внешние валентные. В первом случае в оже-спектрах наблюдаются сдвиги, аналогичные первичным рентгеноэлектронным. Если в оже-эффекте участвуют электроны валентных оболочек, то картина усложняется. Трактовка спектров требует анализа, аналогично проводимому в ФЭС.

Для характеристики оже-электронного процесса указывают три уровня: уровень, с которого произошло возбуждение электрона; уровень, электрон которого заполнил вакансию, и уровень, с которого выброшен оже-электрон. Например, оже-переход KL_1L_{11} озна-

чает первичную ионизацию K -оболочки ($1s$ -вакансия), переход на нее электрона с L_1 -уровня ($2s$ -) и выброс L_{11} -электрона ($2p$ -).

Оже-спектры можно получать и для твердых, и для газообразных веществ. Более четкие линии получаются для газов.

В настоящее время методами ОЭС исследованы простейшие молекулы в газовой фазе. Очень перспективно применение ОЭС для исследования поверхностных слоев веществ. Этот метод позволяет обнаруживать загрязнения и примеси в высокочистых веществах: полупроводниковых материалах, сверхпроводниках и др. Он может быть применен как дополнительный при исследовании комплексных соединений методом РФС.

§ 6.4. Инфракрасная и микроволновая спектроскопия, спектры комбинационного рассеяния

Колебательные спектры наиболее удобно исследовать в ИК-области спектра (10^{-2} — 10^{-1} эВ, 100 — 1000 см^{-1}). При таких энергиях электронное строение не изменяется ($\Delta E_{\text{эл}}=0$). Изменяются $E_{\text{кол}}$ и $E_{\text{вр}}$, появляются колебательно-вращательные спектры. Поскольку наличие вращательных переходов обычно приводит не к расщеплению, а только к уширению полосы, ИК-спектры называют просто колебательными.

Если использовать излучение порядка $0,1$ — 100 см^{-1} (дальнюю ИК и микроволновую область), то $\Delta E_{\text{эл}}=\Delta E_{\text{кол}}=0$ и проявляются чисто вращательные спектры. Колебательные и вращательные переходы можно наблюдать в спектрах поглощения, испускания и комбинационного рассеяния. При этом спектры КР наблюдаются не в ИК- и микроволновой, а в видимой области спектра, что существенно меняет технику эксперимента.

Условием для получения колебательных и вращательных спектров поглощения или испускания является изменение дипольного момента, тогда как переходы, наблюдаемые в спектрах КР, связаны с изменением поляризуемости молекул. Благодаря различию правил отбора ИК-спектроскопия и спектроскопия КР существенно дополняют друг друга.

Колебательные спектры

Для описания колебаний двухатомной молекулы применяют модель гармонического осциллятора, аналогично системе из двух шариков, соединенных пружиной. При растягивании шариков возникает сила f , стремящаяся вернуть их в равновесное положение:

$$f = -k\Delta r,$$

где $\Delta r = r - r_{\text{равн}}$ — смещение от равновесного состояния с $r = r_{\text{равн}}$; постоянная k называется *силовой постоянной системы*.

Потенциальная энергия гармонического осциллятора параболически зависит от r и Δr :

$$V = k(\Delta r)^2/2.$$

Она симметрична относительно вертикальной оси $r = r_{\text{равн}}$ и имеет на ней минимум. Квантовая механика показывает, что молекула, ведущая себя как гармонический осциллятор, может находиться в дискретных энергетических состояниях (рис. 6.34):

$$E_v = h\nu(v + 1/2),$$

где $v = 0, 1, 2, \dots$ — колебательное квантовое число; E_v — энергия v -го состояния; ν — частота, соответствующая переходу между состояниями с $\Delta v = 1$.

Кривая потенциальной энергии реальной молекулы (рис. 6.35) не совпадает с параболой, расстояния между уровнями не одинаковы, а уменьшаются с ростом энергии. Реальная молекула колеб-

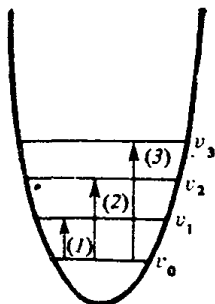


Рис. 6.34. Схема нормальных колебаний гармонического осциллятора

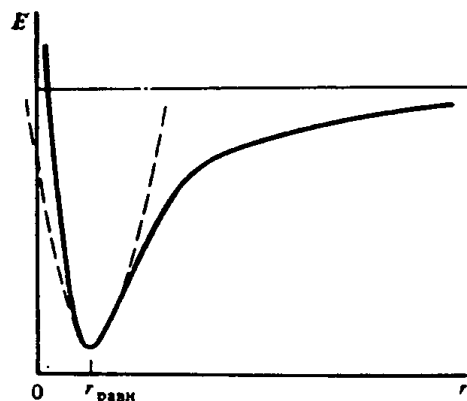


Рис. 6.35. Потенциальная кривая двухатомной молекулы

лется ангармонично: ее легче растянуть, чем сжать, поэтому наклон кривой $E(r)$ больше со стороны малых r . Ангармоничность наблюдается у всех молекул, она тем больше, чем больше v .

Приближение гармонического осциллятора достаточно корректно для описания основного колебания, т. е. перехода от $v = 0$ к $v = 1$. Помимо требований об изменении дипольного момента при ИК-переходах это приближение приводит еще к одному правилу отбора для поглощения света: $\Delta v = +1$. Поскольку при комнатной температуре большинство молекул находится в состоянии с $v = 0$, наблюдается практически только основное колебание. Нарушения этого правила связаны с ангармоничностью. Переходы $v_0 \rightarrow v_2$, $v_0 \rightarrow v_3$ носят название первого и второго обертонов. Интенсивность первого обертона на порядок, а второго — на два порядка ниже интенсивности основного перехода.

Основную частоту можно использовать для расчета силовых постоянных связи по формуле

$$h\nu = (h/2\pi) (k/\mu)^{1/2}, \quad (6.9)$$

где $\mu = m_A m_B / (m_A + m_B)$ — приведенная масса двухатомной молекулы АВ.

Следует отметить, что энергия диссоциации и силовая постоянная связи не обязательно коррелируют: это характеристики разных свойств связи.

Сложные колебания в многоатомной системе представляют набор нормальных колебаний, при которых все ядра колеблются с одной и той же частотой и в одной и той же фазе. В общем случае N -атомной молекулы число нормальных колебаний равно $3N - 6$, где число 6 соответствует наличию трех степеней свободы, обусловленных поступательным движением, и трех — вращательным. Линейная молекула имеет $3N - 5$ нормальных колебаний, поскольку у нее отсутствует одна из вращательных степеней свободы, соответствующая вращению молекулы вокруг своей оси.

Если представить себе молекулу, как систему шариков, связанных пружинами, можно выделить два основных типа колебаний: растягивающие, которые называют валентными, и изгибающие — деформационные. Первые обозначают буквой ν , деформационные в плоскости — буквой δ , деформационные внеплоскостные — буквой π (или P). Нижние индексы у этих букв as , s и d служат для обозначения асимметричного, симметричного и вырожденного (degenerate) колебаний*.

Деформационные колебания классифицируют также по типу деформации: ножничные, веерные, маятниковые (рис. 6.36).

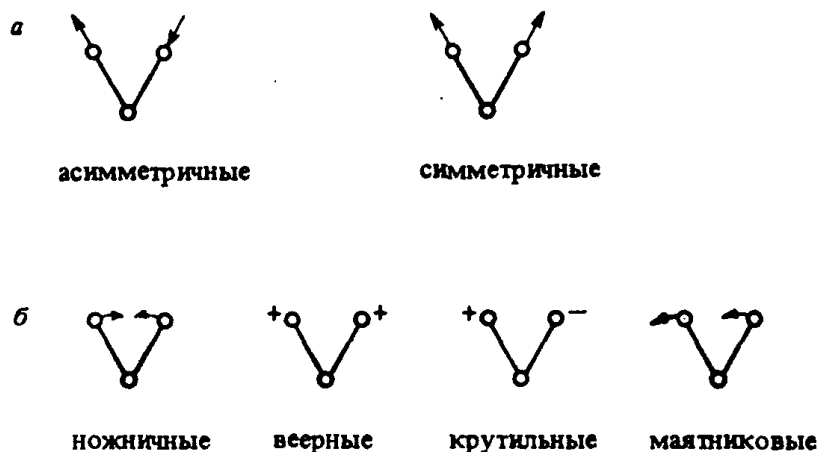


Рис. 6.36. Типы деформационных колебаний:

a — валентные; b — деформационные колебания; знаками «+» и «-» обозначены колебания перпендикулярно плоскости рисунка

* Различные типы колебаний обозначают также цифровыми индексами при букве ν .

В качестве примера на рис. 6.37 приведены формы нормальных колебаний молекул CO_2 и H_2O . Обе молекулы содержат по три атома, первая из них является линейной, число нормальных колебаний равно четырем, вторая молекула нелинейная, число колебаний равно трем. Для молекулы CO_2 возможно большее число деформационных колебаний, отличающихся только направлениями колебаний, перпендикулярными оси молекулы. Однако любое из этих колебаний можно разложить на два таких, как ν_{2a} и ν_{2b} , которые происходят перпендикулярно друг другу, а в остальном равноценны. В связи с этим колебания ν_2 в молекуле CO_2 называют дважды вырожденными. Дважды вырожденные колебания характерны для молекул, в которых есть ось симметрии более высокого порядка, чем C_2 . Тривжды вырожденные колебания встречаются у молекул, имеющих более чем одну ось C_3 .

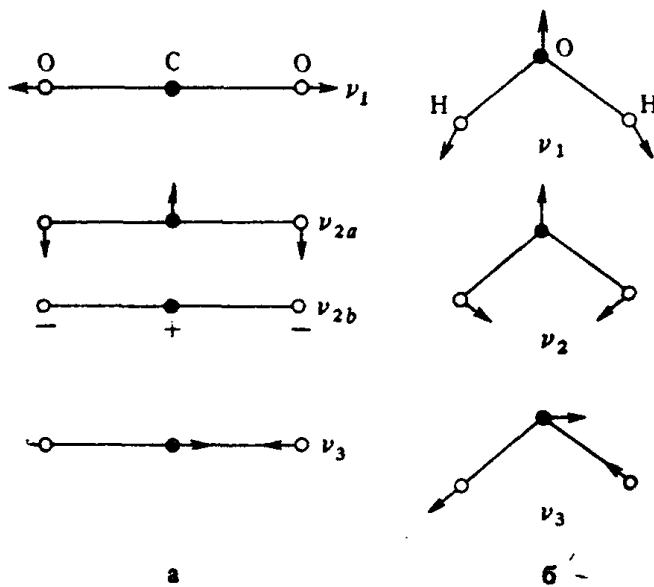


Рис. 6.37. Форма нормальных колебаний молекул CO_2 (а) и H_2O (б)

Для определения активности колебаний в инфракрасных спектрах и спектрах комбинационного рассеяния к каждому нормальному колебанию следует применить правила отбора, учитывая необходимые условия, определяющие активность колебаний: изменение дипольного момента в ИК-спектрах и поляризуемости молекулы — в спектрах КР. Однозначное решение этого вопроса дает применение теории групп.

Однако в случае простых молекул известной симметрии вопрос об активности иногда можно решить при рассмотрении форм нормального колебания. Так, из рис. 6.37 следует, что к изменению дипольного момента молекул H_2O и CO_2 должны приводить все колебания, кроме ν_1 для CO_2 . Такие колебания активны в ИК-спектрах. В спектре комбинационного рассеяния активны все колебания молекулы H_2O и колебания ν_1 молекулы CO_2 , так как они приводят к изменению поляризуемости.

Общее правило для молекул, имеющих центр симметрии: колебания, симметричные относительно центра симметрии (g), являются активными в спектре КР и неактивными в ИК-спектре, колебания, антисимметричные относительно центра симметрии (u), активны в ИК-спектре, но неактивны в спектре КР. Это правило называют *правилом альтернативного запрета*. Оно не всегда соблю-

дается для многоатомных молекул, обладающих кроме центра симметрии другими элементами симметрии.

Нормальные колебания N -атомной молекулы ($3N-6$ или $3N-5$) можно разбить по различным типам симметрии. Число нормальных колебаний, относящихся к каждому типу, определяют по теории групп. Такие данные сведены в таблицы*.

ИК-Спектры. При воздействии электромагнитных волн ИК-диапазона на систему взаимосвязанных атомов амплитуды колебаний связи увеличиваются. При этом молекула поглощает те частоты ИК-излучения, энергия которых соответствует разности между двумя колебательными уровнями энергии. Таким образом, при облучении образца инфракрасным светом с непрерывно меняющейся частотой поглощается излучение только с определенной энергией (длиной волны), при этом происходит растяжение или изгиб соответствующих связей. Регистрируя интенсивность прошедшего излучения в зависимости от длины волны или волновых чисел, получают спектр поглощения — ИК-спектр.

Интенсивность наблюдаемых полос определяется правилами отбора:

1) чем больше изменение дипольного момента при колебаниях, тем больше интенсивность полосы. Более интенсивными всегда являются полосы молекул или групп, состоящих из атомов различной электроотрицательности. Например, связи $C-C$ дают слабые полосы; связи $C-N$, $C-O$, $C=O$, $C\equiv N$ — сильные;

2) в пределах одной группы интенсивность уменьшается в ряду: основная частота \rightarrow 1-й обертона \rightarrow 2-й обертона.

Для обозначения интенсивности полос в ИК-спектроскопии обычно применяют качественные характеристики: о.с. (очень сильная), с. (сильная), ср. (средняя), сл. (слабая).

Точное отнесение частот может быть сделано на основе нормальнокоординатного анализа. Такой анализ, требующий использования ЭВМ, к сожалению, еще не нашел массового распространения.

Применяющийся в большинстве исследований подход основан на теории колебательных спектров, обобщении большого количества экспериментального материала и эмпирическом методе трактовки спектров.

В этом методе использована идея «групповых частот», которые определяются колеблющейся группой и не зависят от колебаний остатка молекулы. Эта идея справедлива, если входящие в группу атомы являются существенно более легкими (например, водород) или существенно более тяжелыми (например, галогены) по сравнению с другими атомами молекулы. Такие группы поглоща-

* Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. — М.: ИЛ, 1949.

Таблица 6.20. Спектральные области, в которых проявляются характеристические частоты различных групп

Диапазон	Спектральная информация
$\left\{ \begin{array}{l} \bar{\nu} \text{ 3600—2500 } \text{ см}^{-1} \\ \lambda \text{ (2,78—4,00) } \text{ мкм} \end{array} \right.$	ν атомов Н, связанных с С, О, N, S (сл.)
$\left\{ \begin{array}{l} \bar{\nu} \text{ 2400—2100 } \text{ см}^{-1} \\ \lambda \text{ (4,1—4,76) } \text{ мкм} \end{array} \right.$	ν тройных связей $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{N}$, $\text{N}\equiv\text{N}$ ν связей C—D , D—D , P—H , Si—H
$\left\{ \begin{array}{l} \bar{\nu} \text{ 2200—1900 } \text{ см}^{-1} \\ \lambda \text{ (4,55—5,27) } \text{ мкм} \end{array} \right.$	ν $\text{C}=\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{C}=\text{O}$, $\text{N}=\text{C}=\text{C}$, $-\text{N}=\text{C}=\text{S}$, $-\text{N}=\text{C}=\text{N}$ ν $\text{O}=\text{C}=\text{N}$, $-\text{S}=\text{C}=\text{N}$
$\left\{ \begin{array}{l} \bar{\nu} \text{ 1850—1750—1600 } \text{ см}^{-1} \\ \lambda \text{ (5,41—5,71—6,22) } \text{ мкм} \end{array} \right.$	ν $\text{C}=\text{O}$ ν $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$, $\text{N}=\text{O}$, $\nu_{\text{as}} \text{NO}_2$, $\text{C}=\text{NR}_2$
$\left\{ \begin{array}{l} \bar{\nu} \text{ 1650—1450 } \text{ см}^{-1} \\ \bar{\nu} \text{ 1450—1300—1250 } \text{ см}^{-1} \end{array} \right.$	δ N—H , ν $\text{N}=\text{N}$ δ CH , $\nu_{\text{s}} \text{NO}_2$, $\nu_{\text{as}} \text{S}=\text{O}$, δ OH , ν C—H
$\left\{ \begin{array}{l} \bar{\nu} \text{ 1300—1000 } \text{ см}^{-1} \\ \lambda \text{ (7,69—10,0) } \text{ мкм} \end{array} \right.$	δ , ν C—O , ν C—N , $\text{C}=\text{S}$, $\text{P}=\text{O}$, C—F ν $\text{S}=\text{O}$, Si—O , P—O—C , P—OH , $\text{S}=\text{O}$.
$\left\{ \begin{array}{l} \bar{\nu} \text{ 1000—800 } \text{ см}^{-1} \\ \bar{\nu} \text{ 750—695 } \text{ см}^{-1} \end{array} \right.$	δ CH , ν S—O , δ NH ν C—Cl , C—Br , C—I

ют в определенной области частот независимо от остальной части молекулы. Интенсивные полосы поглощения, относящиеся к основным переходам данной группы, называют характеристическими (табл. 6.20). Их можно использовать для идентификации полос, принадлежащих специфическим группам.

Отнесение характеристических частот согласуется с уравнением (6.9), согласно которому квадрат энергии колебательного перехода прямо пропорционален силовой постоянной связи и обратно пропорционален массе связанных атомов. Так, в ряду одинарная — двойная — тройная связь частоты растут из-за упрочения связи, а $\nu(\text{O—H}) > \nu(\text{O—O})$ в основном из-за изменения массы.

Колебательные спектры комплексных соединений подразделяют на высокочастотные ($4000\text{—}650 \text{ см}^{-1}$) и низкочастотные ($650\text{—}50 \text{ см}^{-1}$, дальняя ИК-область). В высокочастотной области используют характеристические частоты донорных групп лиганда ($-\text{C}=\text{O}$, OH и др.). Индикатором образования связи является сдвиг частот по сравнению со свободной формой лиганда. При этом получают информацию о донорных атомах, связанных с металлом.

В низкочастотной области при образовании комплексов появляются полосы колебаний металл — лиганд, позволяющие оценить силовые постоянные связей M—L . Отнесение этих полос затруднено, так как в этом же диапазоне лежат полосы деформационных колебаний циклических лигандов, маятниковых колеба-

Т а б л и ц а 6.21. Области, в которых растворитель пропускает не менее 25% падающего излучения

Длина кюветы 1 мм		Длина кюветы 0,1 мм			
Растворитель	Область прозрачности, см ⁻¹	Растворитель	Область прозрачности, см ⁻¹	Растворитель	Область прозрачности, см ⁻¹
CCl ₄	4000—1610	CS ₂	4000—2200	CH ₃ CN	4000—3700
	1500—1270		2140—1595		3500—2350
	1200—1020		1460—650		2250—1500
	960—860		4000—3100		1350—1000
CHCl ₃	4000—3100	C ₆ H ₆	3000—1820	CH ₃ NO ₂	1030—930
	2980—2450		1800—1490		910—650
	2380—1520		1450—1050		4000—3100
	1410—1290		1020—680		2800—1770
CH ₂ Cl ₂	1155—940	CCl ₄	4000—820	C ₅ H ₅ N	1070—925
	910—860		720—650		910—690
	4000—3180		4000—3020		4000—3500
	2900—2340		3000—1240		3000—1620
CS ₂	2290—1500	CHCl ₃	1200—805	HC(O)N(CH ₃) ₂	1400—1230
	1130—935		4000—1285		980—780
	4000—2350		1245—900		4000—3020
	2100—1640		890—780		2700—1780
Cl ₂ C=CCl ₂	1385—575	CH ₂ Cl ₂	750—650	CH ₃ OH*	1020—870
	845—650		4000—935		860—580
	4000—1375		875—820		2800—1500
	1340—1180		745—650		1370—1150
	1090—1015				970—700

* Кюветы из NaCl использовать нельзя.

ний и колебаний решетки. Правильность отнесения полос можно проверить, используя изотопы металлов.

Твердые образцы в ИК-спектроскопии изучают в тонком слое суспензии в вазелиновом, парафиновом масле или гексахлорбутандиене (диапазон 4000—650 см⁻¹) между двумя пластинами из NaCl или другого оптического материала. Более чистый спектр получается, если использовать прессованные таблетки из KBr с добавкой исследуемого вещества.

Для исследования растворов наиболее удобны двухлучевые приборы, позволяющие вычитать поглощение растворителя. Однако, если растворитель поглощает очень сильно, спектр образца записать не удастся, поэтому следует подбирать растворитель, не поглощающий в той области спектра, в которой проводится исследование. В табл. 6.21 приведена «область прозрачности» различных растворителей.

Второе необходимое условие — растворители не должны взаимодействовать с окном кюветы. Кюветы обычно изготавливают из NaCl, CaF₂, AgCl, BaF₂, TiCl.

Для работы с растворителями, подобными воде (например, со спиртами), которые растворяют хлорид натрия, ячейки изготавливают из AgCl.

Многие чистые жидкости можно исследовать в стандартных кюветах из хлорида натрия. Жидкие образцы можно также изучать в виде пасты, помещенной между двумя пластинами из хлорида натрия.

При изучении газообразных образцов необходимы специальные кюветы большой длины.

КР-Спектры. В КР-спектроскопии образец облучают монохроматическим пучком видимого или УФ-света. Измеряют интенсивность света, рассеянного под прямым углом к направлению падающего пучка.

При столкновении кванта $h\nu_0$ падающего света с молекулой возможно рассеяние с той же частотой (релеевское рассеяние) и с частотой, измененной на значение ν_n , соответствующее ИК-области спектра (комбинационное рассеяние). Первое возникает при упругих столкновениях и связано с возникновением индуцируемого диполя, который осциллирует и излучает энергию во всех направлениях. Комбинационное рассеяние возникает при неупругом столкновении, которое приводит к переходу молекулы из основного колебательного состояния в более высокое. Энергия рассеянного кванта в этом случае уменьшается на энергию колебательного возбуждения; в других вариантах неупругих столкновений колебательно-возбужденная молекула может отдать энергию возбуждения рассеиваемому фотону. В результате неупруго рассеянные фотоны имеют частоты $\nu_0 \pm \nu_n$, где ν_n — частоты колебательного возбуждения.

В виде релеевского рассеяния проявляется только 10^{-3} интенсивности падающего света и только около 10^{-6} в виде комбинационного рассеяния. Поэтому эксперименты по рассеянию света требуют очень интенсивных источников излучения. Ранее в качестве источника излучения использовали наиболее интенсивные линии ртутного спектра. В настоящее время для этой цели используют лазеры. Осложняющими факторами могут быть разложение образца при поглощении монохроматического света и появление флуоресценции.

Этих усложнений удастся избежать при выборе подходящей линии газового лазера: гелий-неоновый лазер дает линию при 632,8 нм, аргоновый — при 488,0 и 514,5 нм, криптоновый — при 568,2 и 647,1 нм. Применение лазеров на красителях с подстройкой и узкополосных светофильтров расширяет диапазон длин волн и обеспечивает монохроматичность излучения.

Вращательные спектры

Чисто вращательные переходы в молекуле могут быть вызваны излучением в дальнем ИК- и микроволновом диапазонах спектра. Измерения в микроволновом диапазоне позволяют определять ча-

стоту перехода с точностью 10^{-8} см⁻¹, что очень удобно для идентификации соединений.

Исследования в микроволновом диапазоне имеют следующие ограничения: а) образец должен быть в газообразном состоянии; б) молекула должна обладать дипольным моментом.

Помимо идентификации микроволновый спектр может дать информацию о структуре соединений: длины связей и углы между связями.

Выражение для расчета длины связи в двухатомной молекуле выведено на основе модели жесткого ротатора, оно связывает частоту перехода ($\Delta\nu$) с моментом инерции (I):

$$\Delta\nu = \frac{2h}{8\pi^2 I}$$

По этой формуле рассчитывают момент инерции и равновесное расстояние между ядрами, связанное с моментом инерции уравнением:

$$I = \mu r_e^2,$$

где μ — приведенная масса.

Анализ микроволнового спектра может дать информацию о внутренних движениях в молекулах.

Эксперименты в микроволновом диапазоне позволяют точно измерить дипольный момент по расщеплению вращательной линии в электрическом поле. Величина расщепления равна произведению дипольного момента на напряженность электрического поля. При исследовании зеемановского расщепления (в магнитном поле) можно рассчитать компоненты анизотропной магнитной восприимчивости.

Метод микроволновой спектроскопии для исследования молекул в газовой фазе хорошо сочетать с электронографией (см. § 6.1), ИК- и КР-спектроскопией, масс-спектрометрией, определением постоянного магнитного момента.

Этим методом исследуют в основном простые соединения (галогениды, нитраты, сульфаты, неорганические кислоты, оксиды).

Из комплексных соединений исследованы карбонилы некоторых *d*-переходных металлов, комплексы трифторфосфина, металлоцены (циклопентадиенильные комплексы). Во всех случаях исследования проводились параллельно с электронографическим методом. Данные двух методов совпадают. Исследования в газовой фазе в сочетании с рентгеноструктурными данными очень полезны для выяснения изменений в структуре при переходе твердых веществ в газовую фазу*.

* Харгиттан М., Харгиттан И. Геометрия молекул координационных соединений в газовой фазе. — М.: Мир, 1976.

Применение ИК- и КР-спектроскопии для исследования комплексных соединений

Исследование комплексных соединений по колебательным спектрам включает обычно два этапа: исследование спектров лиганда (L) и исследование спектров комплексных соединений.

При исследовании спектров лиганда прежде всего необходимо произвести отнесение наблюдаемых частот. Обычно для этого используются групповые характеристические частоты, которые установлены для многих неорганических и органических групп, для связей M—L и сведены в таблицы.

Ранее отмечалось, что концепция групповых колебаний дает хорошие результаты, когда выполняется принятое предположение о независимости колебаний отдельных групп. Если атомы в молекуле имеют близкую массу и связи между ними сопоставимой длины (например, в $\text{BF}_3 \cdot \text{NF}_3$), нормальные колебания будут комбинациями нескольких валентных колебаний. В связи с этим в спектре $\text{BF}_3 \cdot \text{NF}_3$ невозможно отнести какую-либо одну полосу к $\nu_{\text{B-N}}$.

Очень близки по энергии групповые колебания C—H и C—N в молекуле HCN, поэтому их отнесение затруднено. В таких случаях приемом, позволяющим обнаружить индивидуальные колебания, является применение нормально-координатного анализа и изучение ИК-спектров с изотопами ^1H и ^2D , ^{16}O и ^{18}O , ^{12}C и ^{13}C .

Нормально-координатный анализ включает решение классической механической задачи для колеблющейся молекулы при определенном виде функции потенциальной энергии (обычно поля валентных сил). Результатом анализа является расчет частот с использованием ряда соответствующих силовых постоянных. Если между вычисленными и наблюдаемыми частотами имеется удовлетворительное совпадение, то соответствующий набор силовых постоянных рассматривают как представление потенциальной энергии системы.

При исследовании комплексных соединений часто удается избежать нормально-координатного анализа, поскольку всегда проводится сравнение спектров лиганда (часто уже исследованного ранее) со спектрами комплексов. Индикаторами образования комплексов служат смещение, расщепление и возникновение новых полос.

Ниже рассмотрены примеры, когда колебательная спектроскопия достаточно просто решает вопросы, важные для химии координационных соединений.

Амминокомплексы. В комплексах с NH_3 можно ожидать шесть колебаний: ν_a и $\nu_s(\text{NH}_3)$, $\delta_a(\text{NH}_3)$, $\delta_s(\text{NH}_3)$, маятниковое $\rho_r(\text{NH}_3)$ и валентное колебание M—N. В соответствии с правилами отбора для точечной группы C_{3v} эти колебания активны в ИК- и КР-спектрах. Валентные колебания NH_3 -группы проявляются в области 3400—3000 см^{-1} , $\delta_a(\text{NH}_3)$ — в области 1700—1600 см^{-1} , $\delta_s(\text{NH}_3)$ —

в области 1400—1200 см⁻¹. Отнесение полос валентного колебания M—N все еще подвергается сомнению.

Полосы валентных колебаний N—H в комплексах шире, чем в свободном NH₃, и сдвинуты в сторону низких частот.

Частоты валентных колебаний понижаются в ряду NH₃ > [Ni(NH₃)₆]²⁺ > [Cr(NH₃)₆]³⁺ > [Co(NH₃)₆]³⁺ > NH₄⁺. Как и прочность связи N—H, они уменьшаются с упрочнением связи M—N: устойчивость аммиакатов растет в ряду Ni²⁺ < Cr³⁺ < Co³⁺.

При образовании водородных связей между аммиаком и анионом эти частоты также уменьшаются. Эффекты координации и образования водородной связи проявляются также в увеличении частот трех полос деформационных колебаний NH₃. Наиболее чувствительны к природе металла маятниковые колебания: сдвиг увеличивается с ростом электроотрицательности металла.

Валентные колебания M—N проявляются в низкочастотной области: для комплексов Co, Pd, Pt — примерно при 500 см⁻¹. Частота валентного колебания $\nu(M-N)$ в спектре КР NH₃, частота маятникового колебания $P_r(NH_3)$ и логарифмы констант устойчивости аммиачных комплексов различных металлов линейно коррелируют (рис. 6.38).

Кристаллогидраты и гидроксокомплексы. В твердых комплексах различают два типа воды: кристаллизационную и координационную. Кристаллизационная связана во внешней сфере катиона слабыми связями, координационная непосредственно связана с катионом. Оба типа воды дают три основные частоты: при 3550—3200 см⁻¹ (ν_s и ν_{as}), при 1630—1600 см⁻¹ (δ_{H-OH}). В спектре кристаллизационной воды в области 600—300 см⁻¹ проявляются либрационные, т. е. крутильные колебания молекулы воды в целом.

При координации воды ионами металлов становятся активными веерное, крутильное и маятниковое колебания, которые согласно расчетам должны проявиться вблизи 900, 768 и 673 см⁻¹ соответственно. Поглощение в области 900—800 см⁻¹ наблюдалось в спектрах CuSO₄·5H₂O и Ni(Gly)₂·2H₂O, вблизи 1012 и 965 см⁻¹ в спектре K[Cr(Ox)₂(H₂O)₂].3H₂O.

В гидроксокомплексах наблюдаются валентные колебания 3500—3200 см⁻¹ (более острые полосы, чем у кристаллогидратов) и деформационные колебания M—O—H вблизи 1000—970 см⁻¹. Если

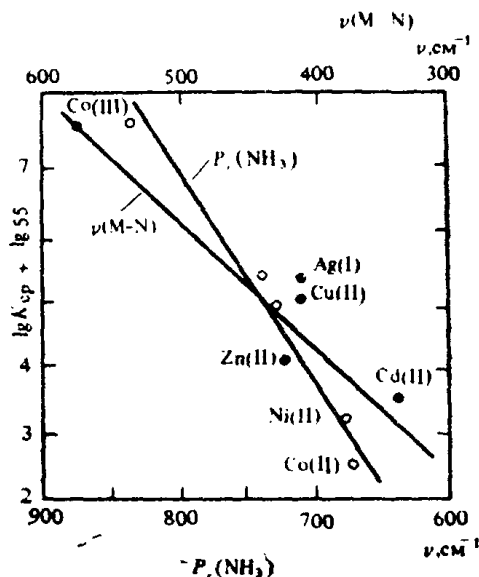


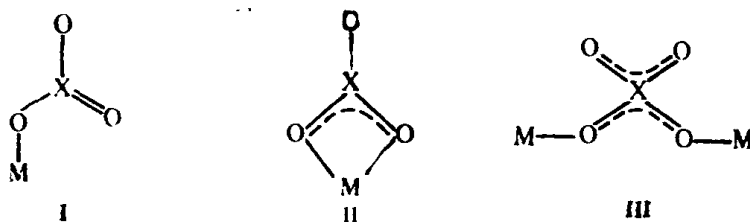
Рис. 6.38. Зависимость между константами устойчивости, частотами маятниковых колебаний NH₃ (○) и валентных колебаний (●)

Таблица 6.22. Правила отбора для точечных групп D_{3h} , C_{2v} и C_s

Точечная группа	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
D_{3h}	$A_1'(КР)$	$A_2''(ИК)$	$E'(ИК, КР)$	$E'(ИК, КР)$
C_{2v}	$A_1(ИК, КР)$	$B_1(ИК, КР)$	$A_1(ИК, КР) +$ $+ B_2(ИК, КР)$	$A_1(ИК, КР) +$ $+ B_2(ИК, КР)$
C_s	$A'(ИК, КР)$	$A''(ИК, КР)$	$A'(ИК, КР) +$ $+ A''(ИК, КР)$	$A'(ИК, КР) +$ $+ A''(ИК, КР)$

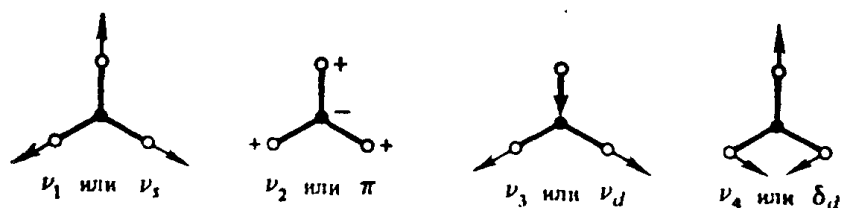
образуются мостиковые связи, полосы этих колебаний проявляются при 1100 см^{-1} .

Ацидокомплексы. Ионы, содержащие несколько атомов кислорода, координируются различными способами:



При переходе от свободного аниона к комплексу симметрия групп XO_3 изменяется от D_{3h} до C_s (I) и C_{2v} (II), групп XO_4 — от T_d до C_{3v} (I) и C_{2v} (II и III).

Способ координации определяют по изменению правил отбора при изменении симметрии. В качестве примера рассмотрим карбонат- или нитрат-ион. Плоский ион XO_3 имеет четыре нормальных колебания:



Неприводимые представления колебательных уровней и правила отбора для точечных групп D_{3h} , C_{2v} и C_s приведены в табл. 6.22.

Таким образом, при образовании комплекса колебание ν_1 , неактивное в ИК-спектре свободного аниона, становится активным, а полоса каждого вырожденного колебания (ν_3 и ν_4) расщепляется на две полосы. Количественный расчет нормальных колебаний для моно- и бидентатно связанных групп показал, что величина расщепления дважды вырожденных колебаний в бидентатных комплексах больше, чем в монодентатных. То же относится к различиям в силовых постоянных связанных и несвязанных групп X—O . При увеличении ковалентности связи сдвиг частот по отношению к несвязанным группам увеличивается.

Циано-, тиоциано- и селеноциано-комплексы. Цианокомплексы дают резкие полосы валентных колебаний в интервале 2170—2040 см^{-1} .

Положение частот $\nu(\text{CN})$ в комплексах отличается от положения для свободного иона CN^- (2080 см^{-1}) либо в сторону увеличения, либо в сторону уменьшения частот. Положение $\nu(\text{CN})$ зависит от электроотрицательности, степени окисления и координационного числа металла. В ряду $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-} < [\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-} < [\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ увеличение $\nu(\text{CN})$ обусловлено ростом электроотрицательности металла от Ni^{2+} и Pt^{2+} . Примеры увеличения $\nu(\text{CN})$ с ростом степени окисления: $[\text{V}(\text{CN})_6]^{n-}$ ($n=2, 3$); $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{n-}$ ($n=3 \div 5$). Повышение координационного числа вызывает уменьшение $\nu(\text{CN})$: $[\text{M}(\text{CN})_4]^{3-} < [\text{M}(\text{CN})_3]^{2-} < [\text{M}(\text{CN})_2]^-$ ($\text{M}=\text{Ag}, \text{Cu}$).

По полученным частотам рассчитаны силовые постоянные связи в комплексах с различными металлами. Большинство колебаний активно в спектрах КР.

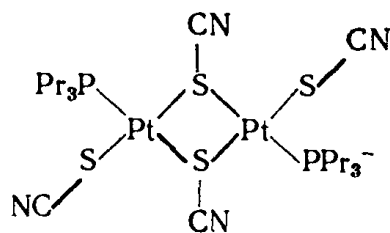
Многоядерные цианиды поглощают в двух интервалах частот: при 2130 и 2090—2050 см^{-1} . Более высокие частоты относятся к мостиковым группам, более низкие — к концевым.

Тиоциано- и селеноциано-комплексы имеют частоты валентных колебаний $\text{C}\equiv\text{N}$ и $\text{C}-\text{S}$ и деформационного колебания $\text{N}\equiv\text{C}-\text{S}$ при 2150—2080, 810—690 и 500—460 см^{-1} соответственно.

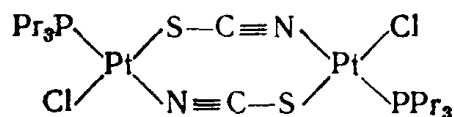
Тиоциано- и селеноциано-ионы могут координироваться металлом через азот или серу (селен). Кроме того, возможно образование мостиковых связей. Исследование ИК-спектров и сопоставление результатов с рентгеноструктурными данными показало, что при образовании связей $\text{M}-\text{NCS}$ частоты $\nu(\text{CS})$ повышены, а в соединениях $\text{M}-\text{SCN}$ — понижены по сравнению с $\nu(\text{CS})$ ионов SCN^- .

Аналогичные изменения частот наблюдаются в селеноцианатах. Таким образом, по ИК-спектрам легко установить способ координации в тиоцианатах и селеноцианатах.

Мостиковая тиоциано-группа (связь через серу) поглощает в интервале 2182—2150 см^{-1} , концевая — около 2120—2100 см^{-1} :



Установлено также образование соединений, в которых «мостик» осуществляет связь через серу и атом азота:



Проведены систематические исследования ИК-спектров тио- и селеноцианатов, которые позволили установить способ координации в зависимости от природы металла, изменения характера связи в ряду металлов, наличие изомеров связи, включающих тиоциано- и другие группы, наличие «мостиковых» изомеров*.

Очень подробно исследованы карбонильные комплексы. Для ряда карбониллов проведен анализ нормальных колебаний, имеется полное отнесение частот. Изучены одноядерные и многоядерные карбонилы, гидрокарбонилы, галогензамещенные карбонилы металлов.

ИК-Спектры использованы также для исследования комплексов с более сложными соединениями: диаминами и полиаминами, органическими кислотами, оксикислотами, спиртами, аминокислотами, комплексонами, β -дикетонами.

В результате исследований ИК-спектров получают информацию о способе связывания и дентатности лигандов, об образовании изомерных и полиядерных комплексов, о характере связи, в том числе о наличии водородных связей. Определяют точечную группу симметрии и рассчитывают силовые постоянные связи.

При определении характера связи обычно в качестве реперов используют соединения с данным лигандом, в котором связь типично ионная и типично ковалентная. Эти спектры сравнивают со спектром исследуемого соединения. Такие исследования носят качественный или полуколичественный характер.

§ 6.5. Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и ядерного магнитного резонанса (ЯМР)**

Рассмотрим спектры, которые обусловлены переходами между электронными и ядерными уровнями, расщепленными в магнитном поле. В теории обоих типов спектров есть много общих черт, в спектрах ЭПР проявляется взаимодействие электронов с ядрами, в спектрах ЯМР — ядер с электронами. В связи с этим мы сочли целесообразным рассмотреть эти спектры совместно.

Необходимое условие для наблюдения спектров ЭПР — наличие в исследуемом веществе неспаренного электрона. Этому условию удовлетворяют ионы с частично заполненной электронной оболочкой (например, ионы переходных металлов), свободные радикалы, атомы с нечетным числом электронов, металлы и полупроводники. Мы ограничимся спектрами ЭПР переходных металлов в комплексных соединениях.

* Результаты исследований обобщены в книге: Химия псевдогалогенидов/Под ред. А. М. Голуба, Х. Келлера, В. В. Скопенко. — Киев: Вища школа, 1981.

** В зарубежной литературе его обычно называют электронным спиновым резонансом (ESR).

У ионов с нечетным числом электронов эти спектры наблюдаются в микроволновом диапазоне. В отсутствие магнитного поля у таких ионов каждый уровень по меньшей мере дважды вырожден (теорема Крамерса). В магнитном поле вырождение снимается, каждый дублет расщепляется на два уровня, ΔE между этими уровнями соответствует микроволновому диапазону. Для систем с четным числом электронов основное состояние невырождено, энергия перехода между состояниями с различным E достаточно часто лежит вне диапазона энергии микроволн.

Схематически взаимосвязь между влиянием поля лигандов, спин-орбитального взаимодействия и магнитного поля для элементов с нечетным (Co^{2+}) и четным (V^{3+}) числом электронов представлена на рис. 6.39.

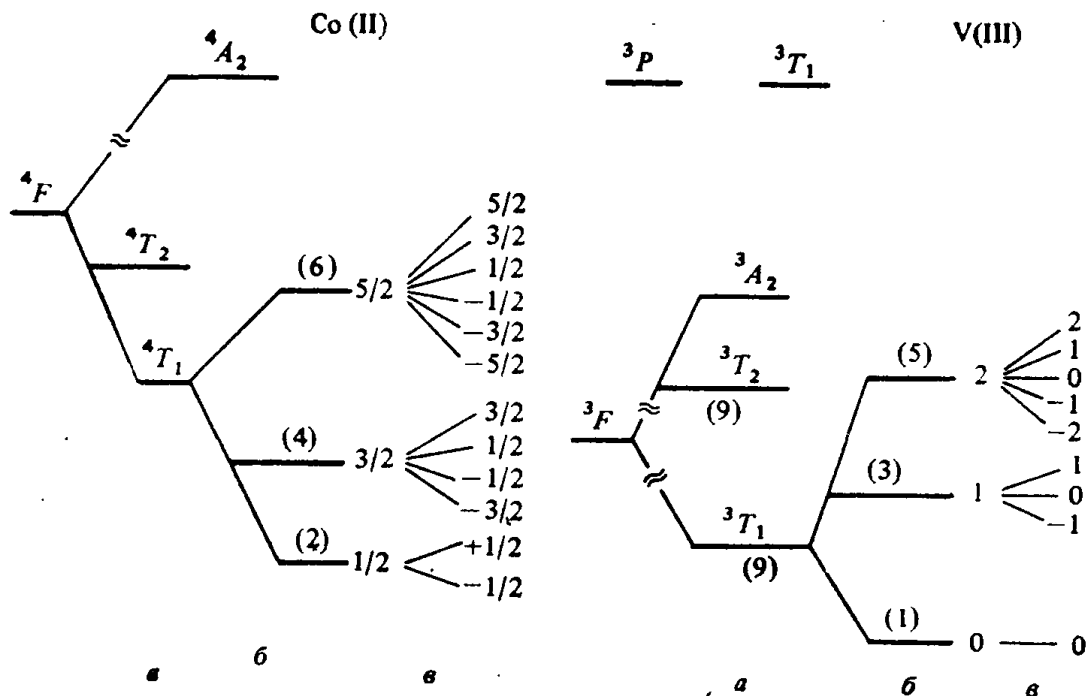


Рис. 6.39. Снятие вырождения газообразных ионов $\text{Co}(\text{II})$ и $\text{V}(\text{III})$ кристаллическим полем (а), спин-орбитальным взаимодействием (б) и магнитным полем (в)

Необходимым условием для проявления спектров ЯМР является наличие у элемента магнитного ядра. Все ядра с нечетным массовым числом имеют спин I , кратный $1/2$. Ядра с четным массовым числом либо вообще не имеют спина (четный атомный номер), либо имеют целочисленные значения спина 1, 2, 3 и т. д. Наиболее простые спектры дают ядра со спином $1/2$, поэтому большинство исследований относятся к ядрам ^1H , ^{31}P , ^{19}F , ^{13}C , ^{15}N , ^{29}Si . Реже исследуют ядра с $I > 1/2$ (^2D , ^7Li , ^{14}N , ^{17}O , ^{23}Na , ^{33}S , ^{35}Cl , ^{39}K). Спектры последних усложняются благодаря наличию у ядер с $I > 1/2$ квадрупольного взаимодействия. У всех элементов имеются изотопы, об-

обладающие магнитным моментом, по которым можно проводить исследования методом ЯМР.

Электронный парамагнитный резонанс был открыт в 1944 г. советским ученым Е. К. Завойским, а ядерный магнитный резонанс — в 1945 г. американскими физиками Блохом и Парселлом.

Теория спектров ЭПР и ЯМР

Как уже указывалось ранее, одним из необходимых условий для наблюдения спектров ЭПР является наличие в координационном соединении неспаренного электрона, который имеет собственный механический момент (спин) S и соответствующий магнитный момент μ_e :

$$\mu_e = -g\beta_e S,$$

где S — вектор спинового углового момента электрона (в единицах \hbar); g — безразмерная величина, равная для свободного электрона 2,002322 (g -фактор электрона); β_e — электронный магнетон Бора, равный $e\hbar/2m_e c$ (здесь e и m_e — заряд и масса электрона).

Взаимодействие между электронным магнитным моментом и магнитным полем (H_0) можно представить уравнениями

$$E = -\mu_e H_0 \quad \text{или} \quad E = g\beta_e H_0 S.$$

Для электрона с $S = 1/2$ в магнитном поле возможны две ориентации спина: либо параллельно ($m_s = +1/2$), либо антипараллельно ($m_s = -1/2$) приложенному полю. Состояние с более низким значением энергии обозначают символом β , для него $m_s = -1/2$; состояние с более высокой энергией обозначают символом α , для него $m_s = +1/2$.

Ядро имеет ядерный спин I . Магнитный момент μ_N пропорционален спину I и определяется выражением:

$$\mu_N = \gamma_N \hbar I = g_N \beta_N I,$$

где γ_N — гиромагнитное отношение ядра, выраженное в единицах рад·с⁻¹·Э⁻¹. Магнитный момент может быть также выражен через безразмерную величину g_N (ядерный g -фактор) и ядерный магнетон β_N , который равен $|Z_N|\hbar/2Mc$, где $|Z_N|$ и M — заряд и масса ядра соответственно; c — скорость света. Величины g_N и I определяются природой ядра.

Если ядро, обладающее магнитным моментом μ_N , поместить в магнитное поле H_0 , возникает взаимодействие между полем и магнитным моментом:

$$E = -\mu_N H_0, \quad \text{или} \quad E = -g_N \beta_N H_0 I.$$

Для спина $I = 1/2$ возможны две проекции на направление поля: $m = +1/2$ (по направлению поля) и $m = -1/2$ (против направления поля) и соответственно два значения энергии ядра в магнитном поле*.

* В отсутствие магнитного поля эти соединения вырождены.

Поскольку ядерный магнетон β_N является положительной величиной* и g_N -фактор положителен, нижний энергетический уровень (в отличие от ЭПР) имеет $m = +1/2$ (состояние α), верхний $m = -1/2$ (состояние β).

Энергия взаимодействия с магнитным полем в случае ядер гораздо меньше, чем для электронов, спектры проявляются в коротковолновом радиочастотном диапазоне.

На рис. 6.40 представлены схемы энергетических уровней электрона (а) и протона (б) в магнитном поле.

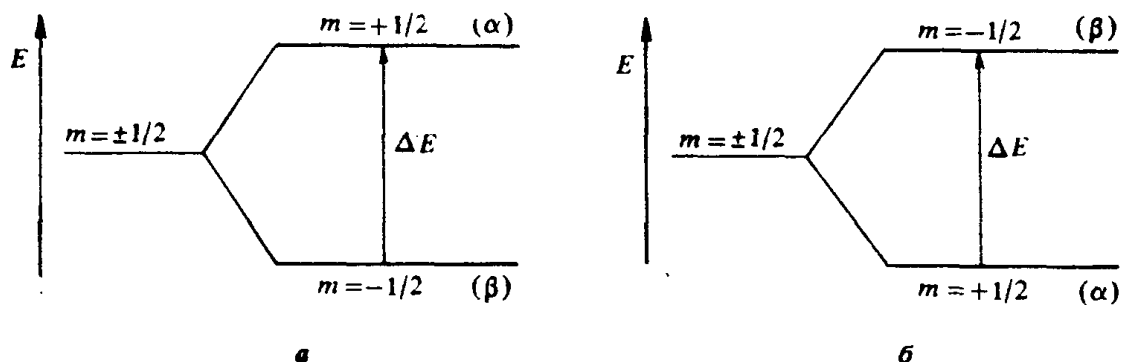


Рис. 6.40. Схема расщепления энергетических уровней электрона (а) и протона (б) в магнитном поле

Явления ЭПР и ЯМР заключаются в индуцировании электронных или ядерных переходов из нижнего энергетического состояния в верхнее. Одно из необходимых условий перехода — соответствие энергии приложенного магнитного поля H_0 разности энергии верхнего и нижнего состояний:

$$\Delta E = h\nu = g_e \beta_e H_0 \quad (\text{ЭПР}).$$

$$\Delta E = h\nu = g_N \beta_N H_0 \quad (\text{ЯМР}).$$

Второе необходимое условие для осуществления поглощения и получения резонансного сигнала — различие заселенности энергетических уровней. При термодинамическом равновесии в системе вероятность нахождения частиц в данном энергетическом состоянии при температуре T определяется законом Больцмана (см. § 6.2), согласно которому на нижнем энергетическом уровне находится больше частиц, чем на верхнем. Поскольку величина ΔE в ЭПР и особенно в ЯМР является малой величиной, различия в заселенности уровней очень невелики. Так, отношение заселенностей ядерных уровней протона в поле 10^4 Э равно 0,999993.

При поглощении энергии нарушается термодинамическое равновесие в системе спинов, разность заселенностей уровней уменьшается. В результате может произойти полное выравнивание засе-

* Электронный магнетон β_e — отрицательный.

ленности уровней, наступает насыщение, поглощение прекращается. Однако существует обратный процесс — передача энергии от системы спинов к окружающей среде, которую принято называть решеткой. Этот процесс характеризуется временем установления равновесной разности заселенностей (время T_1 спин-решеточной, или продольной релаксации).

Другой механизм, с помощью которого ядро из возбужденного состояния переходит в основное, называют спин-спиновой или поперечной релаксацией. Сущность процесса заключается в передаче энергии от атома с более высокой энергией атому в более низком энергетическом состоянии. Этот процесс характеризуется временем спин-спиновой релаксации T_2 . Время релаксации является очень важной характеристикой образца. Если T велико, то из-за насыщения не удается наблюдать сигнал. При очень малых T сигнал поглощения также трудно наблюдать вследствие большой ширины линии поглощения.

Достичь резонансного условия можно, изменяя либо напряженность поля, либо частоту. Спектрометры ЭПР и ЯМР обычно работают при фиксированной частоте микроволнового излучения. Изменяется напряженность переменного поля, направленного перпендикулярно постоянному магнитному полю.

Спектр поглощения ЭПР можно представить в виде зависимости интенсивности поглощения энергии от напряженности приложенного магнитного поля. В связи с тем, что линии поглощения широки и не всегда разрешаются, более удобно представлять спектры ЭПР в виде первой производной, которая пересекает ось абсцисс в точке максимума кривой поглощения. Плечи кривой поглощения на дифференциальной зависимости проявляются в виде одиночных линий, не пересекающих ось абсцисс. Такой способ записи дает возможность определить число максимумов (рис. 6.41).

Стандартные спектрометры ЭПР выпускают для X -диапазона ($\lambda = 3$ см, $\nu \approx 9500$ МГц, $H_0 \approx 3400$ Э) и для Q -диапазона ($\lambda < 1$ см, $\nu \approx 35\,000$ МГц, $H_0 \approx 12\,500$ Э). Более коротковолновые спектрометры применяются для твердых веществ при низких температурах, более длинноволновые — для исследования жидких веществ.

Спектрометры ЯМР выпускают четырех типов:

- 1) работающие в непрерывном режиме колебания для исследования ЯМР высокого разрешения жидкостей;
- 2) спектрометры широких линий для исследования твердых веществ;
- 3) импульсные спектрометры для исследования времен релаксации;
- 4) импульсные спектрометры высокого разрешения.

Спектры ЯМР представляют в виде кривых поглощения энергии. Для жидких веществ и растворов на кривых поглощения имеются узкие линии (доли герца), по которым можно обнаружить очень слабые магнитные взаимодействия, характеризующие хими-

ческое окружение ядер. Эту область спектрометрии называют ЯМР высокого разрешения. Она дает сведения о химической структуре соединений, о составе и строении соединений, образующихся в растворах, о характере химической связи, что делает этот раздел ЯМР особенно важным для химии координационных соединений.

Линии в спектрах ЯМР твердых тел имеют довольно большую ширину (порядка $10-10^2$ эрстед), поэтому этот раздел спектроскопии часто называют «ЯМР широких линий». Метод позволяет изучать диполь-дипольное взаимодействие магнитных моментов ядер, относительную ориентацию ядер и расстояние между ними.

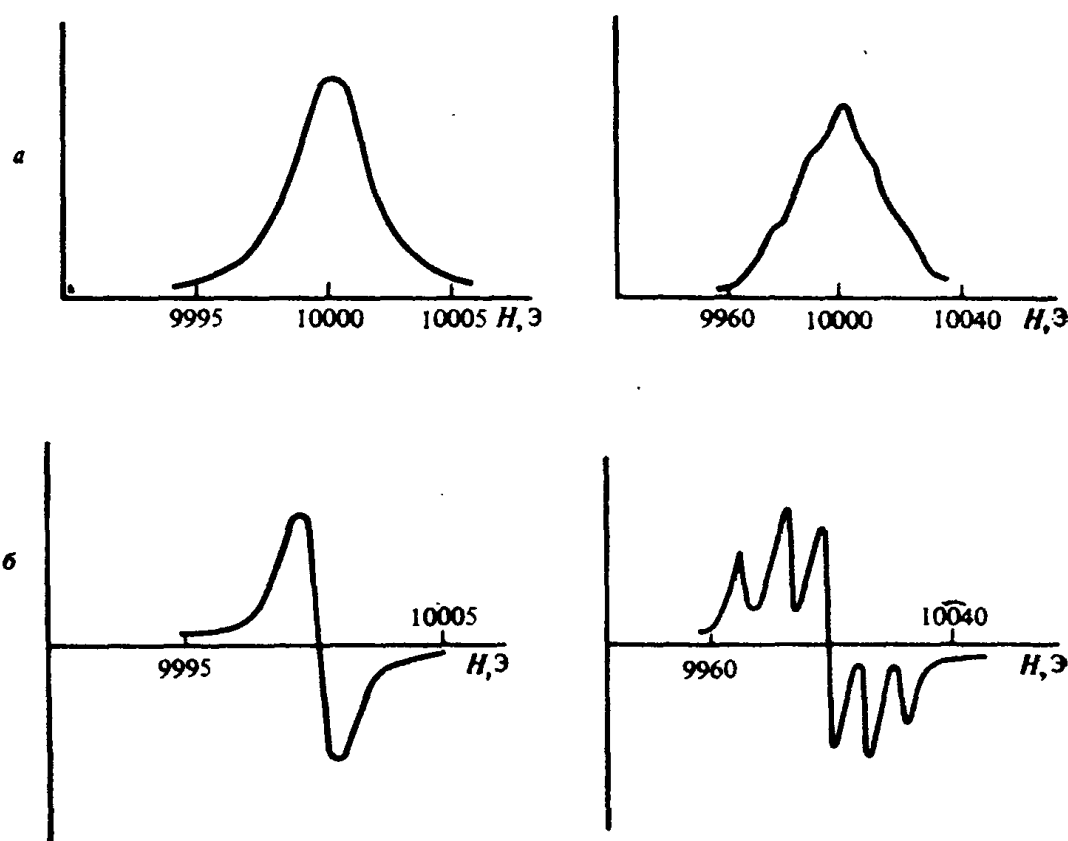


Рис. 6.41. Запись спектра ЭПР в виде линий поглощения (а) и первой производной (б)

Одним из важнейших достижений экспериментальной техники спектроскопии ЯМР является создание импульсных спектрометров высокого разрешения. Параметры магнитных систем в таких спектрометрах примерно соответствуют параметрам магнитных систем обычных спектрометров ЯМР высокого разрешения. В импульсных спектрометрах осуществляется спектроскопия ЯМР с преобразованием Фурье путем воздействия на спиновую систему повторяющейся последовательностью импульсов. Управление последовательностью импульсов осуществляется с помощью ЭВМ.

Применение преобразования Фурье в спектроскопии высокого разрешения позволяет приблизительно на порядок повысить отно-

Таблица 6.23. Исследование ядер на спектрометрах типа Varian NХ-100 (в порядке возрастания частоты)

Ядро	Спин	Частота, МГц	Ядро	Спин	Частота, МГц
⁵³ Cr	3/2	5,66	¹¹³ Cd	1/2	22,21
²⁵ Mg	5/2	6,12	⁵⁹ Co	7/2	26,64*
⁶⁷ Zn	5/2	6,26	¹²¹ Sb	5/2	23,96*
⁹⁵ Mo	5/2	6,52	⁶⁹ Ga	3/2	24,03*
⁴³ Ca	7/2	6,73	⁴⁵ Sc	7/2	24,32*
³³ S	3/2	7,68	⁹³ Nb	9/2	24,47*
⁶¹ Ni	3/2	8,94	⁵⁵ Mn	5/2	24,69
³⁵ Cl	3/2	9,81*	⁷⁹ Br	3/2	25,08*
¹³⁷ Ba	3/2	9,94	¹³ C	1/2	25,17
¹⁵ N	-1/2	10,14	²⁷ Al	5/2	26,08*
¹³³ Cs	7/2	13,13*	⁵¹ V	7/2	26,31*
¹⁷ O	-5/2	13,57	²³ Na	3/2	26,48*
⁹ Be	-3/2	14,07*	⁶³ Cu	3/2	26,53*
² D	1	15,37	¹²⁹ Xe	1/2	27,69
²⁰⁹ Bi	9/2	16,08*	¹²⁵ Tl	1/2	31,62
⁷⁵ As	3/2	17,14*	¹¹ B	3/2	32,12
¹⁹⁹ Hg	1/2	17,84	⁸⁷ Rb	3/2	32,73
⁷⁷ Se	1/2	19,09	¹¹⁹ Sn	-1/2	37,31
²⁹ Si	-1/2	19,88	⁷ Li	3/2	38,90*
¹²⁷ I	5/2	20,03 ^в	³¹ P	1/2	40,52*
²⁰⁷ Rb	1/2	20,94	¹⁹ F	1/2	94,17*
¹²⁵ Pt	1/2	21,52	¹ H**	1/2	100,00*

* Звездочками обозначены элементы, содержание магнитного изотопа в которых более 90%.

** Если рабочая частота на ядрах ¹H больше или меньше, пропорционально изменяются частоты на других ядрах.

шение сигнала к шуму, подавить мешающие сигналы, проводить исследования на различных ядрах, в том числе на магнитных изотопах при их естественном содержании. Такие спектрометры пригодны для исследования спектров ЯМР высокого разрешения соединений в жидком и твердом виде, для измерения времен релаксации на различных ядрах.

В табл. 6.23 приведены ядра, которые исследуются на спектрометре Varian NХ-100, и их резонансные частоты в магнитном поле, в котором резонанс ¹H наблюдается при 100 МГц.

Еще один метод, который в качестве параметров использует времена релаксации (T_1 и T_2), основывается на изменении этих параметров при комплексообразовании с парамагнитными ионами.

Основные параметры спектров ЭПР

Оператор полной энергии частицы, выраженной через импульс и координаты, называют *гамильтонианом*. Гамильтониан электрона состоит из нескольких членов, соответствующих:

- 1) кинетической энергии электрона;

- 2) потенциальной энергии электрона, включающей энергию взаимодействия с кристаллическим полем;
- 3) спин-орбитальному взаимодействию;
- 4) взаимодействию электронного спинового μ_s и орбитального μ_l моментов с внешним полем H_0 ;
- 5) магнитному взаимодействию ядерного спина с электронным спиновым и орбитальным моментами;
- 6) квадрупольному взаимодействию.

Первые два члена рассмотрены в § 6.3, они определяют энергию уровней, расщепленных в кристаллическом поле (или в поле лигандов), переходы между которыми наблюдаются в оптических спектрах. Третий и четвертый член определяют положение одиночной линии (g_e -фактор), пятый и шестой — сверхтонкое расщепление.

g_e -Фактор и константа сверхтонкого расщепления являются основными параметрами спектров ЭПР. Кроме этих параметров в исследованиях используется интенсивность полос, ширина линии и время релаксации.

Положение линий ЭПР в магнитном поле. Как указывалось ранее, число линий в спектре ЭПР и их максимумы можно определить при записи спектра в виде первой производной. Для определения положения линий ось абсцисс калибруют в единицах эрстед. Можно установить любую величину напряженности поля и проводить регистрацию спектра с этой точки. В ряде случаев используют внешний стандарт: стабильный радикал дифенилпикрилгидразил (ДФПГ), g_e -фактор которого равен $2,0037 \pm 0,0002$. Если развертка поля линейная, g_e -факторы для других линий можно отсчитывать от линии стандарта.

Если магнитный момент соответствует чисто спиновому значению, g_e -фактор равен 2,0023. Отклонение g_e -фактора от этой величины происходит вследствие взаимодействия спинового и орбитального моментов, которое для различных веществ дает различный вклад в g_e -фактор. Поэтому g_e -фактор является важной характеристикой индивидуального вещества, позволяющей идентифицировать вещества и судить об их электронном строении.

В общем виде гамильтониан, учитывающий взаимодействие спинового и орбитального моментов между собой и с магнитным полем, записывается следующим образом:

$$H = \beta_e H_0 g_e S + \beta_e H_0 L + \lambda LS,$$

где λLS — оператор спин-орбитального взаимодействия.

Гамильтониан, зависящий только от спиновых переменных

$$H = \beta_e H_0 g_e S, \quad (6.10)$$

называют *спин-гамильтонианом*.

В отсутствие спин-орбитального взаимодействия спин-гамильтониан принимает вид

$$H = 2\beta_e H_0 S.$$

Если соединение обладает низкой симметрией, магнитные свойства парамагнитной частицы по разным направлениям различаются, частица имеет три g_e -фактора: g_x, g_y, g_z . Если симметрия поля аксиальна, имеется два значения: $g_z = g_{\parallel}$ (g_e -фактор параллельный), $g_x = g_y = g_{\perp}$ (g_e -фактор перпендикулярный). Первый характеризует эффективный магнитный момент в направлении магнитного поля, второй — магнитный момент в плоскости xy , перпендикулярной направлению поля.

Выражение (6.10) записывают в виде

$$\mathbf{H} = \beta_e (g_x H_x S_x + g_y H_y S_y + g_z H_z S_z),$$

где $g_x = 2$; $g_y = 2[1 - (\lambda/\delta)]$; $g_z = 2[1 - (\lambda/\Delta)]$.

Разности энергий основного (E_x) и возбужденных (E_z и E_y) состояний

$$\delta = E_z - E_x \quad \text{и} \quad \Delta = E_y - E_x$$

определяют из оптических спектров.

Анизотропия g_e -фактора определяется кристаллическим полем, создаваемым лигандами, окружающими парамагнитный ион. Поэтому спектры ЭПР кристаллов являются средством изучения локальной симметрии парамагнитного иона, входящего в качестве примеси в решетку диамагнитного вещества.

Сверхтонкая структура. Если в соединении кроме неспаренных электронов имеются ядра, обладающие спином I и соответствующим магнитным моментом μ_N , то возможно взаимодействие между электронным и ядерным магнитными моментами, которое приводит к расщеплению одиночной линии ЭПР на определенное число компонент. Такое взаимодействие называют сверхтонким, спектр имеет сверхтонкую структуру (СТС)*. СТС дает сведения о делокализации электрона, характерная СТС используется для идентификации соединений.

Сверхтонкое взаимодействие определяется двумя членами: анизотропным (диполь-дипольным) и изотропным (контактным). Диполь-дипольный вклад обусловлен взаимодействием магнитных моментов электрона и ядра (μ_e и μ_N).

Спин-гамильтониан сверхтонкого взаимодействия представляется формулой

$$\mathbf{H} = \beta_N H_0 g_N S + A I S,$$

где A — константа сверхтонкого взаимодействия. Ему соответствуют энергетические уровни

$$E = g_N \beta_N H_0 m_s + A m_i m_s. \quad (6.11)$$

где m_i и m_s — проекции спина ядра и электрона на ось, которая совпадает с направлением поля.

* Если магнитные ядра имеются и в лиганде, то расщепление под влиянием этих ядер часто называют *дополнительной сверхтонкой структурой* (ДСТС).

Таблица 6.24. Ориентации спинов, значения $H_{рез}$ и относительная интенсивность линии СТС

Ориентация ядерных спинов $I=1/2, n=2$	Суммарный спин	$H_{эфф}$	$H_{рез}$	Относительная интенсивность	Ориентация ядерных спинов $I=1/2, n=3$	Суммарный спин	$H_{эфф}$	$H_{рез}$	Относительная интенсивность
$\uparrow\uparrow$	+1	$H+\Delta H^*$	$H-\Delta H$	1	$\uparrow\uparrow\uparrow$	$+3/2$	$H+3/2\Delta H$	$H-3/2\Delta H$	1
$\uparrow\downarrow$	0	H	H	2	$\uparrow\uparrow\downarrow$	$+1/2$	$H+1/2\Delta H$	$H-1/2\Delta H$	3
$\downarrow\uparrow$	-1	$H-\Delta H$	$H+\Delta H$	1	$\uparrow\downarrow\uparrow$	$-1/2$	$H-1/2\Delta H$	$H+1/2\Delta H$	3
					$\downarrow\uparrow\downarrow$	$-3/2$	$H-3/2\Delta H$	$H+3/2\Delta H$	1

* Через ΔH обозначено отношение $A/(g_N\beta_N)$.

Записывая выражение (6.11) в виде

$$E = g_N\beta_N m_s \left[H_0 + \frac{Am_i}{g_N\beta_N} \right],$$

видим, что СТС обусловлено магнитным полем $Am_i/(g_N\beta_N)$, которое ядро создает вблизи электрона. Величину $H_0 + Am_i/(g_N\beta_N)$ можно рассматривать как эффективное поле ($H_{эфф}$). Так как разрешены переходы между состояниями с разной проекцией электронного спина ($\Delta m_s = \pm 1$) и одинаковой — ядерного ($\Delta m_i = 0$), то при взаимодействии спина $S = 1/2$ с одним ядром должны появиться две линии равной интенсивности, если спин ядра равен $1/2$.

В общем случае при взаимодействии электронного спина с одним ядерным спином I наблюдается спектр из $(2I+1)$ линий равной интенсивности.

Если в соединении имеется несколько эквивалентных ядер, обладающих магнитным моментом, они создают дипольное магнитное поле, которое зависит от величины и знака суммарного ядерного спина, что определяется взаимной ориентацией спинов. Возможные ориентации спинов для двух и трех ядер приведены в табл. 6.24.

Число линий в спектре соответствует числу различных суммарных спинов I_Σ , относительная интенсивность линий определяется числом возможных способов реализации I_Σ . Напряженность поля, при которой проявляются резонансные линии ($H_{рез}$), определяется величиной $H_{эфф}$. Если $H_{эфф} > H$, то $H_{рез}$ меньше H на ту же величину.

Таким образом, в спектре соединений с двумя эквивалентными магнитными ядрами должны наблюдаться три линии с относительными интенсивностями 1:2:1, в спектре соединений с тремя ядрами — четыре линии с соотношением интенсивностей 1:3:3:1. Аналогичные рассуждения приводят к выводу, что в системе с n экви-

валентными ядрами число линий равно $(2nI + 1)$, а соотношение интенсивностей совпадает с коэффициентами бинома Ньютона $2nI$ -й степени.

Для СТС эквивалентных ядер характерно, что все линии в спектре находятся на одинаковом расстоянии друг от друга (одно значение константы сверхтонкого взаимодействия). Если СТС обусловлена взаимодействием с неэквивалентными ядрами, то спектр может быть довольно сложным. Так, спектр ЭПР бис(салицилальдиминоата) меди(II) состоит из четырех компонент, каждая из которых содержит 11 линий, обусловленных взаимодействием электрона с ядрами ^{63}Cu и ^{65}Cu .

При наличии магнитных ядер у металла и у лиганда происходит дополнительное усложнение спектра. Расшифровка спектра в таких случаях возможна при исследовании серии соединений с направленным введением магнитных ядер.

Часто полное разрешение линий СТС не наблюдается. Такие спектры ЭПР можно анализировать, сравнивая с теоретическими спектрами, которые приводятся в «Атласе спектров электронного парамагнитного резонанса» (изд-во АН СССР, 1962).

Интенсивность и ширина линий ЭПР. *Интенсивностью* линий ЭПР условно называют площадь сигнала, которая пропорциональна числу парамагнитных частиц данного типа. Она используется для определения относительных концентраций различных форм при исследовании комплексообразования в растворах.

Ширина линий определяется временами спин-спиновой и спин-решеточной релаксаций, которые также являются параметрами спектров ЭПР. Естественная ширина линии порядка 0,1 Э.

Уширение, обусловленное спин-решеточной релаксацией, возникает в результате взаимодействия парамагнитных ионов с термическими колебаниями решетки. Если время спин-решеточной релаксации велико, уширение незначительно — удается наблюдать спектры ЭПР при комнатной температуре. При малом времени спин-решеточной релаксации спектры можно наблюдать только при низких температурах, при которых время релаксации увеличивается, что приводит к сужению линий. Хорошо разрешенные спектры ЭПР многих солей переходных металлов можно получить лишь при температурах жидкого азота, водорода или гелия.

Спин-спиновое взаимодействие возникает в результате действия близких по напряженности магнитных полей соседних парамагнитных ионов, что приводит к изменению суммарного поля и небольшому сдвигу энергетических уровней. Результирующий эффект — уширение сигнала. Этот эффект ослабляется при увеличении расстояния между парамагнитными ионами, что можно осуществить, «разбавив» их изоморфным диамагнитным материалом (например, растворителем или солью диамагнитного иона).

На ширину линий влияет скорость обменных процессов. Так, отдельные резонансные линии с увеличением скорости обмена могут

уширяться, а затем сливаться в одну усредненную линию. Такое уширение линий характерно для процессов, константы скорости которых порядка 10^7 с^{-1} . Поэтому ширина линий, время и скорость релаксации могут использоваться для исследования кинетики быстрых реакций.

Основные параметры спектров ЯМР

При рассмотрении основных параметров спектров ЯМР, которые используются для исследования координационных соединений, целесообразно разделить эти соединения на три группы: 1) диамагнитные комплексы в растворах; 2) парамагнитные комплексы в растворах; 3) твердые комплексы.

Основные параметры ЯМР высокого разрешения, которые используются для исследования диамагнитных комплексов, — химический сдвиг, константа спин-спинового взаимодействия, ширина линии; для парамагнитных комплексов — контактный и псевдоконтактный сдвиг, время релаксации.

Исследование твердых веществ можно производить в варианте ЯМР высокого разрешения, либо в варианте ЯМР широких линий. В последнем случае в качестве основных параметров используют ширину линии и второй момент линии поглощения (см. с. 300). Во всех случаях важным параметром, позволяющим в некоторых случаях определять количество эквивалентных ядер, является площадь сигнала.

Фактически для всех трех групп комплексов параметры одни и те же, но они несколько изменяются и усложняются, благодаря появлению в каждой из последующих групп добавочных взаимодействий: ядро — неспаренный электрон в парамагнитных комплексах, диполь-дипольные взаимодействия в твердых телах. Поэтому основные параметры будут рассмотрены в порядке их усложнения.

Химический сдвиг. Энергия резонанса, пропорциональная напряженности поля, при котором происходит резонанс, зависит от электронного окружения ядра и имеет различные значения для одних и тех же ядер в различных химических соединениях. Это явление, которое носит общий характер для всех ядер, названо *химическим сдвигом*.

В большинстве случаев каждая отличающаяся друг от друга группа ядер дает отдельный сигнал резонансного поглощения, причем площадь сигнала пропорциональна числу эквивалентных ядер в группе.

Необходимое условие для проявления отдельных резонансных сигналов неэквивалентных ядер — отсутствие обмена или медленный обмен между этими ядрами. Медленный обмен удовлетворяет условию:

$$\tau > \sqrt{2}/(2\pi\Delta\nu), \quad (6.12)$$

где τ — время жизни данного образца в промежутке между обменом; $\Delta\nu$ — разность резонансных частот двух обменивающихся форм.

Магнитная неэквивалентность ядер обусловлена тем, что напряженность поля в месте расположения ядер (H_N) отличается от приложенного постоянного поля (H_0) вследствие экранирования ядра электронами:

$$H_N = H_0(1 - \sigma).$$

где σ — константа экранирования (безразмерная величина, которая зависит от окружения ядер). Поскольку точные измерения H_N и H_0 невозможны, обычно измеряют химический сдвиг по отношению к какому-то выбранному стандарту (эталоноу). В этом случае химический сдвиг определяется как разность постоянных экранирования образца и эталона и может быть представлен уравнением:

$$\delta = \frac{H_{об} - H_{ст}}{H_{ст}} = \frac{\nu_{об} - \nu_{ст}}{\nu_{ст}}.$$

Величины $\nu_{об}$ и $\nu_{ст}$ имеют значения порядка 10^6 Гц, которые очень мало отличаются от фиксированной частоты прибора ν_0 . Поэтому для вычисления химического сдвига используют уравнение:

$$\delta = \frac{(\nu_{об} - \nu_{ст}) 10^6}{\nu_0}.$$

Множитель 10^6 приводит значения δ к удобным величинам — миллионным долям (м. д.). В таком выражении химический сдвиг не зависит от ν_0 .

Величины химических сдвигов различны для разных ядер. Например, для протонного резонанса ^1H диамагнитных систем диапазон химических сдвигов порядка 10 м. д., для резонанса ^{19}F — порядка 500—600 м. д. Резкое увеличение диапазона химических сдвигов протонов (до 10^2 м. д.) возможно при образовании соединений с парамагнитными ионами.

При наблюдении протонного резонанса в качестве эталонов используют чаще всего воду, бензол, тетраметилсилан (ТМС), гексаметилдисилоксан (ГМДС), триметилсиланпропансульфонат натрия (ТМПС) и др.

Эти вещества в небольшом количестве можно либо растворять в исследуемом растворе (внутренний стандарт), либо вводить в раствор в запаянных ампулах (внешний стандарт). Каждый способ имеет свои преимущества и недостатки. Для исследования растворов комплексных соединений часто более удобен второй способ, так как в нем исключается возможность взаимодействия образца с эталоном. В качестве внутреннего стандарта можно также использовать сигналы исходного соединения (лиганда или акваиона металла).

В таблицах химических сдвигов протонов обычно приводятся химические сдвиги по отношению к тетраметилсилану в δ - или τ -шкале. Первая шкала в некоторых случаях дает отрицательные значения химических сдвигов, поскольку протоны тетраметилсилана сильно экранированы, сигналы образца в большинстве случаев менее экранированы и расположены при меньших напряженностях поля, чем сигнал стандарта. Чтобы избежать отрицательных значений химических сдвигов протонов, применяют τ -шкалу:

$$\tau = 10 + \delta.$$

Химические сдвиги в δ -шкале относительно ТМС ($\delta = 0$) для некоторых соединений, используемых в качестве стандарта, равны:

Соединение	ГМДС	<i>трет</i> -C ₄ H ₅ OH*	C ₆ H ₁₂	(CH ₃) ₂ CO	C ₄ H ₈ O ₂	C ₂ H ₄ Cl ₂	C ₆ H ₆	CHCl ₃
- δ , м. д.	0,05	1,27	1,44	2,08	3,64	5,8	7,26	7,25

Эти значения можно использовать для перевода положений сигнала образца в δ - и τ -шкалу.

Для определения химических сдвигов фтора используется CCl₃F, положение сигнала которого принимают за нуль. Химические сдвиги других соединений по отношению к сигналу соответственно равны:

Соединение	CF ₃ COOH	C ₆ F ₆	C ₄ F ₈	CF ₄	CCl ₂ FCCl ₂ F	C ₆ H ₅ CF ₃	F ₂
δ , м. д.	76,53	162,9	134,92	62,3	67,78	63,73	-422,9

Более положительные значения соответствуют более экранированному фтору.

Химические сдвиги фосфора измеряли ранее по отношению к 85%-ной H₃PO₄. В последнее время предпочитают использовать в качестве нуля отсчета P₄O₆ (-112,5 м. д. по отношению к 85% H₃PO₄). Сдвиги сигналов некоторых соединений по отношению к этому эталону:

Соединение	δ , м. д.	Соединение	δ , м. д.	Соединение	δ , м. д.
PH ₃	573	PI ₃	-65	(C ₂ H ₅) ₂ PH	175
PF ₃	16	CH ₃ PH ₂	276	(C ₂ H ₅) ₃ P	133
PCl ₃	-107	C ₂ H ₅ PH ₂	240	C ₂ H ₅ PCl ₂	-83
PBr ₃	-116	(CH ₃) ₂ PH	212		

Сдвиги сигналов ¹³C обычно приводят по отношению к ТМС или CS₂. Сдвиги по отношению к ТМС равны:

Соединение	CS ₂	C ₄ H ₈ O ₂	C ₆ H ₆	C ₆ H ₁₂	CH ₃ I	K ₂ CO ₃
- δ , м. д.	192,8	67	128,7	27,7	-20,5	172

В зависимости от растворителя химические сдвиги могут изменяться в пределах 2—3 м. д. Корреляционные таблицы для сдвигов ядер ¹H, ¹⁹F, ³¹P, ¹³C и других в различных соединениях приведены в книге: Гордон А., Форд Р. Спутник химика (М.: Мир, 1976) и в атласах спектральных линий.

* Сигнал CH₃-группы.

Магнитное экранирование, определяющее величину химического сдвига, обусловлено взаимодействием электронных оболочек молекул с полем H_0 . Константу экранирования для ядра, входящего в состав молекулы в определенной среде (растворитель), можно представить как сумму нескольких членов:

$$\sigma = \sigma_{\text{диа}} + \sigma_{\text{пара}} + \Delta\sigma + \sigma_{\text{цикл}} + \sigma_{\text{раств}},$$

где $\sigma_{\text{диа}}$ — локальное диамагнитное экранирование; $\sigma_{\text{пара}}$ — локальное парамагнитное экранирование; $\Delta\sigma$ — влияние анизотропии соседних атомов; $\sigma_{\text{цикл}}$ — вклад межатомных кольцевых токов; $\sigma_{\text{раств}}$ — влияние диамагнитной восприимчивости растворителя.

Последний член учитывается автоматически, если в исследованиях используется внутренний стандарт; $\sigma_{\text{цикл}}$ проявляется только для циклических соединений. Для протонов $\sigma_{\text{пара}}$ тоже несущественно. Поэтому основными членами, проявляющимися в протонном резонансе, являются $\sigma_{\text{диа}}$ и $\Delta\sigma$. Вклад в экранирование протонов за счет локального диамагнитного члена в атомных единицах

$$\sigma_{\text{диа}} = 21,4\lambda \cdot 10^{-6},$$

где λ — условная величина, которую можно рассматривать как меру эффективного числа электронов на атомной орбитали водорода.

Если бы химический сдвиг зависел только от $\sigma_{\text{диа}}$, то величина δ была бы мерой изменений электронной плотности при образовании связей.

Величина $\Delta\sigma$ зависит от анизотропии магнитной восприимчивости. Если расположить молекулу $H-X$ параллельно приложенному полю, то восприимчивость обозначается как χ_{\parallel} , при перпендикулярном расположении — χ_{\perp} ; анизотропия магнитной восприимчивости $\Delta\chi = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$. Результирующий вклад анизотропии для сложных молекул можно представить формулой:

$$\Delta\sigma = (\Delta\chi/3R^2)(1 - 3\cos^2\theta),$$

где R — расстояние от точечного диполя, соответствующего $\Delta\chi$, до исследуемого протона; θ — угол между прямой R и связью $H-X$. При $\chi_{\parallel} = \chi_{\perp}$ этот эффект равен нулю.

Локальный парамагнитный вклад возникает вследствие анизотропии распределения электронной плотности у атома, для которого определяется химический сдвиг. Этот эффект проявляется для p -, d -, f -элементов с несферическим распределением электронной плотности, у которых основное и возбужденное состояние близки по энергии. Это необходимо учитывать при исследовании ядер лигандов C , N , F , O и металлов.

Наличие членов $\Delta\sigma$ и $\sigma_{\text{пара}}$ может приводить либо к уменьшению, либо к увеличению экранирования. К аналогичным изменениям (экранирование или дезэкранирование) может приводить наличие магнитных кольцевых токов в циклических системах.

Таблица 6.25. Спиновое состояние ядер протонов в метильной и метиленовой группах

Группа CH ₃			Группа CH ₂		
комбинации спинов	суммарный спин	число состояний	комбинации спинов	суммарный спин	число состояний
	$+\frac{3}{2}$ $+\frac{1}{2}$ $-\frac{1}{2}$ $-\frac{3}{2}$	1 3 3 1		$+1$ 0 -1	1 2 1

При исследовании координационных соединений в растворах нужно также учитывать возможность образования нескольких форм комплексов, обладающих различными химическими сдвигами, усредненными вследствие быстрого обмена. При наличии комплексов ML , ML_2 , ..., ML_n положение сигнала $\delta_{ср}$ определяется формулой

$$\delta_{ср} = N_{ML}\delta_{ML} + 2N_{ML_2}\delta_{ML_2} + \dots + nN_{ML_n}\delta_{ML_n} + N_{L_{своб}}\delta_{L_{своб}}, \quad (6.13)$$

при исследовании по лиганду или

$$\delta_{ср} = N_{M}\delta_M + N_{ML}\delta_{ML} + N_{ML_2}\delta_{ML_2} + \dots + N_{ML_n}\delta_{ML_n}$$

при исследовании по металлу, где N — мольные доли, а δ — химические сдвиги исследуемого ядра лиганда или металла в комплексах.

При переходе одной формы в другую в этих случаях происходит постепенное смещение сигналов.

Спин-спиновое взаимодействие. Спин-спиновое взаимодействие между ядрами возникает в тех случаях, когда в соединении имеются неэквивалентные группы ядер (одних и тех же или различных элементов), расположенных в непосредственной близости. В таких случаях происходит дополнительное расщепление линий, обусловленное действием магнитного поля ядер соседней группы. Это явление в какой-то степени аналогично взаимодействию спинов электрона и ядра в спектра ЭПР.

В качестве примера в табл. 6.25 приведены спиновые состояния протонов CH_3 — CH_2 -группы.

Из приведенных данных следует, что число сигналов, наблюдаемых для группы CH_3 , должно равняться трем, для группы CH_2 — четырем. Поскольку каждый из приведенных вариантов ориентации спинов равновероятен, легко рассчитать относительные интенсивности расщепленных сигналов: 1 : 2 : 1 для группы CH_3 и 1 : 3 : 3 : 1 для группы CH_2 . В общем случае сигнал от ядра А расщепляется вследствие взаимодействия с ядром В таким образом, что число сигналов в спектре равно $2nI + 1$, где n — число ядер со спином I .

Относительные интенсивности сигналов определяются числом возможных комбинаций спинов.

Расстояние между двумя компонентами дублета или между крайним компонентом и центром мультиплета при $2nI > 1$ называется константой спин-спинового взаимодействия J . Поскольку спин-спиновое расщепление обусловлено магнитным полем соседних ядер, величина взаимодействия не зависит от напряженности приложенного поля.

Изменение общей схемы спин-орбитального взаимодействия происходит при $J \gg \delta$. Тогда число расщепленных сигналов в спектре и отношение интенсивностей не соответствуют приведенным выше формулам.

Площадь сигнала (S). Площадь сигнала (по отношению к фону) в спектре ЯМР прямо пропорциональна числу ядер N , поглощающих энергию при данной резонансной частоте*:

$$S = KN,$$

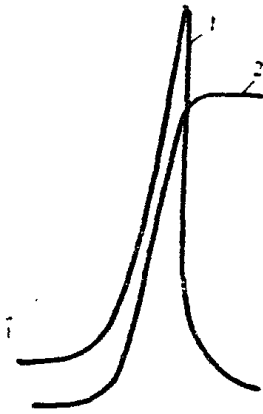


Рис. 6.42. Спектр ЯМР (1) с интегральной записью интенсивности (2)

где K — величина постоянная для данного спектра или спектров, снятых в одинаковом режиме. Для проверки идентичности условий съемки в раствор можно вводить стандарт — не реагирующее с образцом вещество известной концентрации, содержащее те же ядра, что и образец.

Измеряя относительные интенсивности линий, можно оценить число ядер, находящихся в различных химических группировках или соединениях. Поскольку ширины линий могут отличаться, лучше определять площади сигналов, что в современных спектрометрах ЯМР производится путем интегральной записи интенсивности — площадь

записывается как высота прямоугольного участка интегральной кривой, соответствующей данному сигналу (рис. 6.42).

Ширина линии. Ширина линии связана с временем спин-спиновой релаксации уравнением

$$\omega = 1/(\pi T_2).$$

В твердых веществах и вязких жидкостях ($T_2 \ll T_1$) спектры состоят из широких линий, достигающих 10^4 Гц. Для осуществления экспериментов по исследованию высокого разрешения в твердых образцах разработаны методы сужения спектральных линий. Такое сужение наблюдается при быстром вращении образца относительно оси с наклоном $54^\circ 44'$ в методе, основанном на применении многофазных импульсных последовательностей.

* Это правило строго соблюдается для протонов, в резонансе других ядер бывают отклонения.

В невязких жидкостях, растворах и газах, не содержащих парамагнитных веществ, $T_2 \sim T_1$ и составляет несколько секунд, что соответствует ширине линии, равной долям герца (для протонов 0,3—0,5 Гц).

Ширина линий в спектрах ЯМР может увеличиваться при наличии парамагнитных ионов вследствие перекрывания близлежащих сигналов и при наличии обмена, промежуточного между медленным (разделение линий) и быстрым (усреднение линий).

Контактный и псевдоконтактный сдвиг. Особенности спектров ЯМР парамагнитных комплексов обусловлены тем, что центральный парамагнитный ион (ПИ) создает локальное магнитное поле вблизи магнитных ядер лиганда. Поскольку магнитный момент электрона примерно в 10^3 раз превышает магнитный момент ядра, локальное магнитное поле может достигать 10^4 Э. В результате сигналы резко смещаются и уширяются. Если электронная релаксация медленная и нет быстрого обмена исследуемых ядер в сфере парамагнитного иона, должны наблюдаться два резонансных сигнала, соответствующие значениям электронного спина $\pm 1/2$. Но из-за их большого смещения и уширения исследование спектра ЯМР в этом случае становится практически невозможным, более информативен спектр ЭПР.

Спектры ЯМР парамагнитных комплексов, содержащих магнитные ядра в составе лиганда, можно наблюдать в том случае, когда электронная релаксация быстрая. Если к тому же идет быстрый обмен магнитных ядер, находящихся в различном окружении, то наблюдается один усредненный сигнал. Влияние неспаренного электрона проявляется в том, что сдвиг сигналов лигандов, связанных с ПИ ($\Delta\nu$), имеет порядок 10^2 м. д., т. е. значительно больше, чем в системах с диамагнитными центральными ионами. Но если взять большой избыток лиганда, то сигнал свободного лиганда усреднится с сигналом лиганда, связанного с ПИ, и сдвиг существенно уменьшится. Сигнал можно будет обнаружить в пределах обычного диапазона сигналов для ядер данного типа (например, для протонов в пределах 10 м. д.). Величину сдвига для комплекса в этом случае нужно рассчитать по уравнению (6.13), предположив, что $[ML_n] \approx c_M$, $N_{ML_n} \approx c_M/c_L$, $N_{ML} = N_{ML_2} = \dots = N_{ML_{n-1}} = 0$.

Второй вариант, более информативный, осуществляется в том случае, если обмен свободного лиганда с лигандом в комплексе медленный или становится медленным в результате резкого увеличения $\Delta\nu$, что приводит к выполнению (6.12). В этом случае при развертке поля в пределах 10^3 Гц можно обнаружить сигналы, относящиеся к различным формам. Тогда химический сдвиг каждой формы определяется непосредственно по спектрам, а интенсивность сигналов определяется концентрацией каждой формы.

Сдвиг сигналов является суммой двух основных вкладов: контактного, обусловленного взаимодействием спина электрона со спином магнитного ядра при образовании химической связи, и псевдо-

контактного, обусловленного дипольным взаимодействием между ядрами и электронными спинами ПИ.

В случае протонного резонанса соотношение между контактным сдвигом и константой контактного взаимодействия A_i можно представить уравнением:

$$\frac{\Delta H_i}{H_0} = \frac{\Delta \nu_i}{\nu} = -A_i \frac{g\beta S(S+1)}{g_N\beta_N(3kT)},$$

где $A_i = \frac{8\pi}{3g_e\beta_e g_N\beta_N \rho(N)}$; ΔH_i — разность напряженности, соответствующая контактному сдвигу; S — полный электронный спин; β_N — спиновая плотность неспаренного электрона на ядре.

Наиболее общая форма представления псевдоконтактного сдвига — это уравнение:

$$\frac{\Delta H_i}{H_0} = \frac{\Delta\chi(3\cos^2\theta_i - 1)}{R^3}, \quad (6.14)$$

в котором анизотропия магнитной восприимчивости может определяться либо анизотропией g_e -тензора электрона, либо расщеплением уровней в полях низкой симметрии.

Уширение сигналов и скорость релаксации. Уширение сигналов в парамагнитных комплексах обусловлено увеличением скорости релаксации.

Присутствие ПИ в растворе ускоряет релаксацию спина магнитных ядер, входящих в комплекс, что обусловлено двумя причинами: созданием больших магнитных полей вблизи исследуемого ядра и быстрой релаксацией электронного спина. Если магнитные ядра, контактирующие с ПИ, обмениваются с соответствующими ядрами растворителя, то результирующий эффект — увеличение скорости релаксации растворителя ($1/T$) можно представить уравнениями:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{N_A}{T_{1A}} + \frac{N_B}{T_{1B}}, \quad (6.15)$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{N_A}{T_{2A}} + \frac{N_B}{T_{2B}}, \quad (6.16)$$

где индекс А относится к чистому растворителю, а В — к образцу, содержащему парамагнитный ион.

Поскольку увеличение скорости релаксации, обусловленное парамагнитным ионом, намного превышает таковую в диамагнитной среде, первый член можно исключить. Тогда из уравнений (6.15) — (6.16) следует, что скорость релаксации пропорциональна концентрации парамагнитных ионов, если образуется одно соединение.

Параметры спектров ЯМР широких линий. Как и в ЯМР высокого разрешения, основными параметрами спектра ЯМР широких линий являются положение, ширина, расщепление (или форма) ли-

нии. Поскольку ширина линий порядка $1-10^2$ Э, чаще записывают не линию поглощения, а ее производную (рис. 6.43).

Расщепление линий в ЯМР твердого тела может быть обусловлено химической неэквивалентностью ядер и диполь-дипольным взаимодействием. Химическая неэквивалентность приводит к расщеплению, пропорциональному приложенному полю. При диполь-дипольном взаимодействии расщепление не зависит от напряженности внешнего поля.

Форма линии может описываться уравнением либо кривой Гаусса [уравнение (6.5)], либо кривой Лоренца:

$$f(\nu) \approx [1 + 4(\nu - \nu_0)^2 / (3\delta\nu^2)]^{-1},$$

где $f(\nu)$ — функция формы линии.

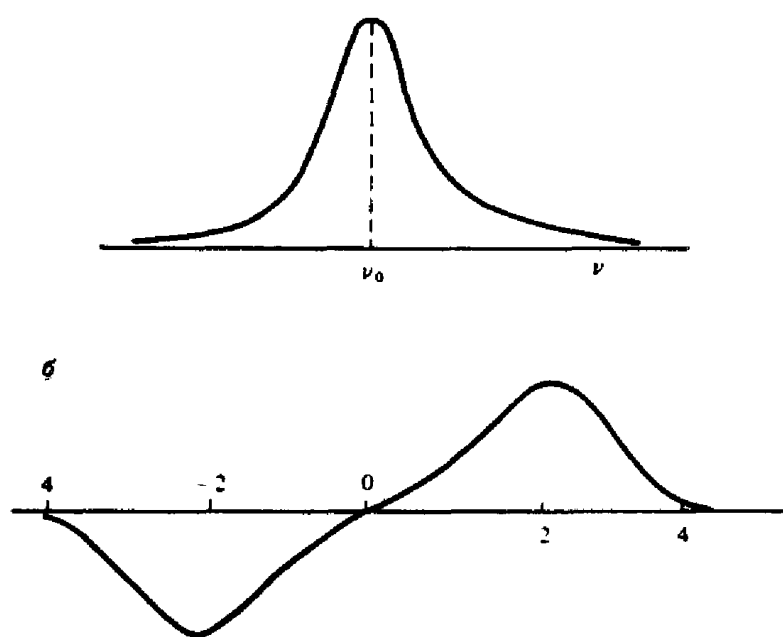


Рис. 6.43. Спектр ^{19}F в NaF (а) и его производная (б)

Кривая Гаусса наблюдается при неупорядоченной ориентации спинов в образце, кривая Лоренца — в тех случаях, когда время жизни данного спинового состояния ограничено, например, процессом диффузии. Пространственный обмен спинов характеризуется временем корреляции (τ_c). Если τ_c меньше времени жизни данного спинового состояния, то происходит уширение полного спектра (за счет «хвостов») и сужение центральной части — переход в лоренцеву форму.

Ширину симметричной линии определяют обычно как интервал между максимумом и минимумом производной линии поглощения (рис. 6.43).

Поскольку ширина линии часто такого же порядка, как расстояние между линиями, отдельные линии в спектрах не всегда разрешаются. В этих случаях в качестве характеристики спектров ис-

Таблица 6.26. Парамагнитные ионы с конфигурацией nd^m и nf^m , комплексы которых в растворах изучены методом ЭПР

Конфигурация	Парамагнитный ион
d^1	Ti ³⁺ , V ⁴⁺ , Cr ⁵⁺ , Nb ⁴⁺ , Mo ⁵⁺ , W ⁵⁺ , Re ⁶⁺ , Os ⁷⁺
d^3	V ²⁺ , Cr ³⁺
d^5	Mn ²⁺ , Fe ³⁺ , Mo ⁺ , Ru ³⁺ , V ⁰ , Cr ⁺
d^7	Co ²⁺ , Ni ³⁺ , Rh ³⁺ , Pd ³⁺ , Fe ⁺
d^9	Cu ²⁺ , Ag ²⁺ , Au ²⁺
f^7	Gd ³⁺ , Eu ²⁺

пользуется его второй момент — средний квадрат ширины, определяемый равенством:

$$|\Delta H|^2 = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} (v-v_0)^2 f(v) dv}{\int_{-\infty}^{\infty} f(v) dv}$$

Второй момент определяется пространственным расположением спинов (структурой кристалла) и может быть рассчитан для любых структур.

В простейшем случае для n идентичных ядер второй момент равен

$$|\Delta H|^2 = \frac{3}{4} g_N^2 \beta_N^2 J(J+1) \frac{1}{h} \sum_j \sum_k \frac{(1+3 \cos^2 \theta_{jk})^2}{R_{jk}^6},$$

где R_{jk} — расстояние между двумя ядрами j и k , а θ_{jk} — угол между вектором R_{jk} и направлением поля.

Исследование комплексных соединений методом ЭПР

В табл. 6.26 указаны парамагнитные ионы, спектры ЭПР соединений которых наблюдали в растворах при комнатной температуре и в замороженных растворах при 77 К.

Спектры соединений РЗЭ с электронной конфигурацией, отличающейся от f^7 , можно получить при температурах ниже 77 К.

Метод ЭПР обладает исключительными возможностями для изучения комплексных соединений парамагнитных ионов в необычных степенях окисления. Неустойчивые степени окисления можно изучать, получая их непосредственно в ячейке спектрометра. Для этого часто используют электрохимический метод либо радиационное облучение раствора или замороженного раствора.

Можно изучать комплексные соединения диамагнитных центральных ионов с парамагнитными лигандами (радикалы, анион-радикалы).

При исследовании комплексных соединений методом ЭПР, так же как при исследовании оптических спектров, можно различать физико-химический и физический (или спектроскопический) варианты, т. е. исследование суммарного свойства системы или свойств, относящихся к индивидуальным комплексам.

В первом варианте изменение какого-либо параметра ЭПР можно использовать для определения состава, констант устойчивости одного или нескольких комплексов, образующихся в растворе по общепринятым методикам физико-химического анализа (см. гл. 7). Так, исчезновение сигнала или уменьшение его интенсивности при введении лиганда в раствор, содержащий ПИ, можно объяснить образованием парамагнитного комплекса, спектр ЭПР которого имеет большую ширину линии, либо образованием диамагнитного комплекса*. Аналогично можно интерпретировать и изменение СТС — возникновение или исчезновение сверхтонкой структуры при образовании комплекса.

Если в спектре ЭПР разрешаются полосы, относящиеся к каждой форме комплекса, для исследования используют параметры, относящиеся к каждой полосе — физический вариант метода. По числу полос определяют число комплексов, существующих в растворе, по интенсивности — концентрацию каждой формы. Исследование зависимости относительных интенсивностей полос от условий комплексообразования дает сведения о равновесиях в системе, о термодинамических и кинетических характеристиках комплексообразования, о механизме реакций. Данные о строении комплексов и характере связи получают по СТС- и ДСТС-расщеплению и величине g_e -фактора. Для исследования кинетики быстрых реакций используют скорость релаксации.

Мы рассмотрим два основных направления в применении ЭПР: исследование реакций комплексообразования и химического строения комплексных соединений.

Исследование реакций комплексообразования. При комплексообразовании в растворе молекулы воды или другого растворителя замещаются на лиганд. При этом изменяются спектры ЭПР, в том числе g_e -факторы, параметры СТС и ДСТС. В качестве примера в табл. 6.27 приведены g_e -факторы и константы СТС акваиона и комплексных аммиакатов Cu^{2+} . Наличие линий, соответствующих каждому комплексу, позволяет обнаружить последовательно образующиеся комплексы $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{6-j}(\text{NH}_3)_j]^{2+}$.

Таким образом, число комплексов определяется по числу линий, последовательность их появления при увеличении концентрации лиганда дает сведения о составе комплексов, а относительная интенсивность линий — об их концентрации. Зная концентрации комплек-

* Образование диамагнитных комплексов часто связано с димеризацией, поэтому ЭПР является хорошим методом для исследования полиядерных комплексов.

Таблица 6.27. Параметры гамильтонна (g_e-фактор и A) в спектрах ЭПР комплексов меди

Комплекс	g _e *	A, Э	Комплекс	g _e *	A, Э
[Cu(H ₂ O) ₆] ²⁺	2,187	33	[Cu(H ₂ O) ₃ (NH ₃) ₃] ²⁺	2,122	54
[Cu(H ₂ O) ₅ NH ₃] ²⁺	2,16	—	[Cu(H ₂ O) ₂ (NH ₃) ₄] ²⁺	2,108	79
[Cu(H ₂ O) ₄ (NH ₃) ₂] ²⁺	2,14	—	[Cu(H ₂ O)(NH ₃) ₅] ²⁺	2,118	65

* Точность определения от 0,006 до 0,02.

сов, можно построить диаграммы равновесия и рассчитать константы устойчивости.

В качестве примера рассмотрим исследование реакций замещения в системах [MoOCl₄X]^{m-2}—Br⁻, где X—H₂O или Cl⁻, m=0 или 1. Рентгеноструктурный метод показал, что оксохлорид Mo⁵⁺—искаженный октаэдр, связь Mo—O очень короткая (0,16—0,17 нм), аксиальный лиганд X удален от атома Mo значительно дальше, чем четыре лиганда Cl⁻, находящиеся с Mo примерно в одной плоскости.

По спектрам ЭПР индивидуальных оксохлоридов и оксобромидов Mo⁵⁺ установлено, что их g_e-факторы отличаются на 0,044, H^{Cl}_{рез}—H^{Br}_{рез}=74 Э, а ширины линий при 20—25 °C равны 7 и 12 Э, т. е. различия вполне достаточны, чтобы обнаруживались смешанные комплексы.

Спектры ЭПР системы Mo(V)—HCl—HBr изучали в растворах с постоянной концентрацией [HCl]+[HBr] (8 моль/л) и переменным отношением [HCl]/[HBr]. Полученные спектры приведены на рис. 6.44.

Спектр в отсутствие HBr (I) соответствует комплексу MoOCl₄X (1), в отсутствие HCl (VI) — комплексу MoOBr₄X (5). Кроме линий этих комплексов в растворах, содержащих HCl и HBr, появляются три новые линии комплексов MoOCl₃BrX (2), MoOCl₂Br₂X (3), MoOClBr₃X (4), которые образуются по реакциям замещения:



Отнесение подтверждается закономерным перераспределением интенсивностей линии спектров ЭПР с ростом отношения [Cl⁻]/[Br⁻].

По относительным интенсивностям линий определяется доля каждого j-го парамагнитного комплекса (α_j) в зависимости от отношения [Cl⁻]/[Br⁻], с учетом того, что $\sum_{j=0}^n \alpha_j = 1$. На основании этих данных строится диаграмма состояния (рис. 6.45).

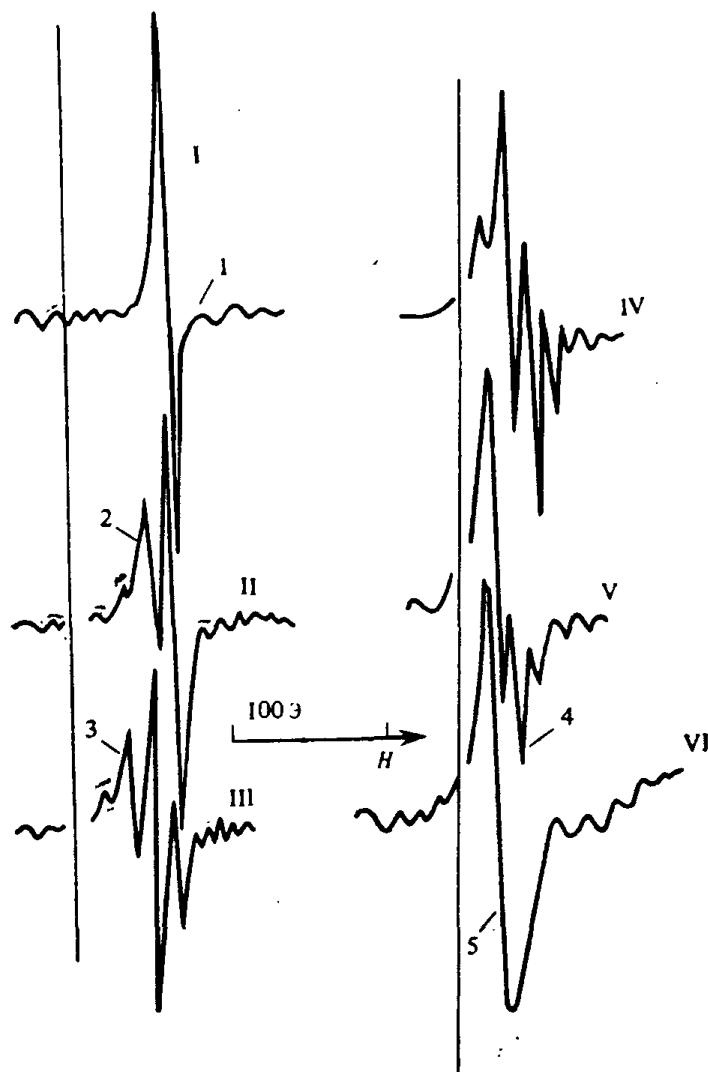


Рис. 6.44. Спектры ЭПР комплексов Mo(V) в растворах HCl, HBr и смешанных HCl—HBr растворах при 293 К:

I — 8 моль/л HCl; II — 4 моль/л HBr + 4,2 моль/л HCl;
 III — 6 моль/л HBr + 2,2 моль/л HCl; IV — 7,5 моль/л
 HBr + 0,7 моль/л HCl; V — 8 моль/л HBr + 0,2 моль/л HCl;
 VI — 8,6 моль/л HBr

Отнесение линий: 1 — $[\text{MoOCl}_4\text{X}]^-$; 2 — $[\text{MoOCl}_3\text{BrX}]^-$;
 3 — $[\text{MoOCl}_2\text{Br}_2\text{X}]^-$; 4 — $[\text{MoOClBr}_3\text{X}]^-$; 5 — $[\text{MoOBr}_4\text{X}]^-$

Для расчета констант равновесия перехода одного комплекса в другой используется соотношение, связывающее α_j с константами устойчивости комплексов (K):

$$\frac{\alpha_{j+1}}{\alpha_j} = \frac{K_{j+1}[\text{Br}^-]}{K_j[\text{Cl}^-]}$$

Такие константы были рассчитаны для реакций замещения галогенид-ионов в оксогалогенидах Mo(V).

Исследование аналогичных реакций при различных температурах позволяет вычислить термодинамические характеристики равновесий комплексообразования.

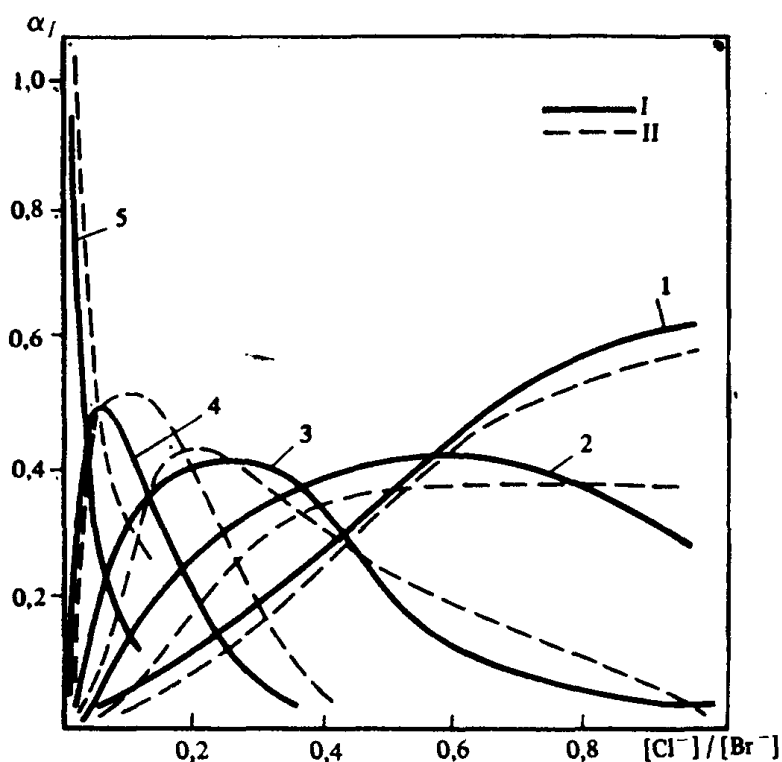


Рис. 6.45. Зависимость доли α_j комплексов $[\text{MoOCl}_{4-j}\text{Br}_j\text{X}]^-$ от отношения $[\text{Cl}^-]/[\text{Br}^-]$ при 273 К (I) и 333 К (II):

$[\text{HCl}] + [\text{HBr}] = 8,6$ моль/л; обозначения комплексов такие же, как на рис. 6.44

В приведенном примере состав образующихся комплексов устанавливался логически на основе гипотезы ступенчатого комплексообразования. Возможно определение состава по ДСТС, если в лиганде имеется магнитное ядро. Галогенид-ионы имеют магнитный момент. Однако при комнатной температуре ДСТС разрешается только для оксофторкомплексов, для остальных оксогалогенидов она обнаруживается только в замороженных растворах или монокристаллах.

В спектрах Mo (V) в 40%-ном растворе HF наблюдается пять линий ДСТС с теоретическим соотношением интенсивностей 1:4:6:4:1, что указывает на состав комплекса MoOF_4 . Каждая из линий дополнительно расщепляется на две линии. Такую структуру можно объяснить наличием четырех эквивалентных ионов F^- в плоскости* и одного на вертикальной оси в *транс*-положении к кислороду группы MoO.

Аналогичное расщепление обнаруживается в спектрах ЭПР оксофторидов хрома.

Определяющее влияние на ДСТС плоскостных лигандов объясняется тем, что при симметрии C_{4v} неспаренный электрон находится на орбитали d_{xy} , поэтому он значительно больше взаимодействует

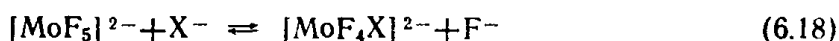
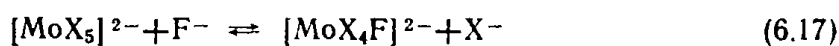
* Число линий ДСТС от эквивалентных ядер равно $2nI+1$.

ет с плоскостными лигандами. Кроме того, расстояние до плоскостных лигандов значительно меньше, чем до аксиального (данные рентгеноструктурных исследований). Дополнительное расщепление от аксиального лиганда обычно не наблюдается, ион фтора является исключением.

В других оксогалогенидах Mo(V) и Cr(V) наблюдается пять нерасщепленных линий ДСТС.

Хорошо разрешенная ДСТС от ядер ^{31}P обнаружена в спектре ЭПР фосфата хрома (V) (рис. 6.46). Она состоит из пяти линий с соотношением интенсивностей 1:4:6:4:1 и обусловлена взаимодействием неспаренного электрона с четырьмя эквивалентными ядрами ^{31}P . В этом случае можно сказать, что комплекс имеет состав $\text{CrO}(\text{H}_2\text{PO}_4)_4\text{X}$.

Различие во взаимодействии неспаренного электрона с плоскостными и аксиальными лигандами создает возможность исследования последовательности замещения лигандов в тех случаях, когда внеплоскостной лиганд дает дополнительное расщепление. Как указывалось ранее, такие спектры ЭПР наблюдаются для оксофторкомплексов Mo(V) и Cr(V). Константа ДСТС равна 17,6 Э. Наличие такого расщепления позволяет однозначно установить, какое место занимает первый лиганд при прохождении реакций



Если лиганд F^- или X^- (другой галоген) входит в аксиальное положение, то должно появиться дополнительное дублетное расщепление линий ДСТС в реакции (6.17) и вырождение дублетов в реакции (6.18).

Исследования показали, что в оксогалогенидных комплексах молибдена и хрома первым замещается внеплоскостной лиганд, а затем — лиганды в плоскости. Такие исследования возможны во всех случаях, когда лиганд содержит ядра, дающие при взаимодействии с неспаренным электроном ДСТС. Ядра, от которых наблюдалась ДСТС, перечислены в табл. 6.28.

Особый интерес представляет исследование реакций гидролиза и образования полиядерных соединений, поскольку эти процессы при их совместном прохождении практически не различимы классическими физико-химическими методами. В качестве примера рассмотрим исследование гидролиза и образования полиядерных комплексов молибдена в растворах HCl , HBr и HI . Исследования проводились в широких пределах концентраций кислот при различных концентрациях Mo (V) и различных температурах. По спектрам

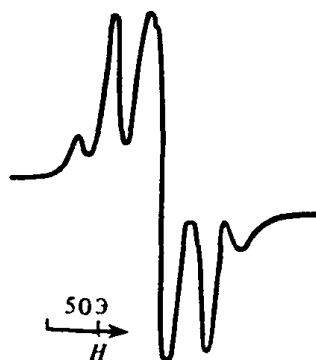


Рис. 6.46. ДСТС спектра ЭПР оксофосфатокон-
плекса хрома

Т а б л и ц а 6.28. Ядра лигандов, для которых наблюдалась ДСТС в спектрах ЭПР комплексов

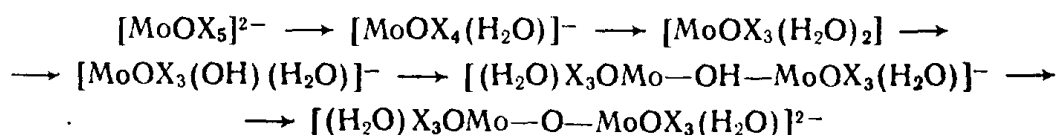
Ядро	Ядерный спин	Ядро	Ядерный спин
^{19}F	$1/2$	^{14}N	1
^{35}Cl	$3/2$	^{15}N	$1/2$
^{37}Cl	$3/2$	^{31}P	$1/2$
^{79}Br	$3/2$	^{75}As	$3/2$
^{81}Br	$3/2$	^{33}S	$3/2$
^{127}I	$5/2$	^{77}Se	$1/2$

ЭПР установлено, что в концентрированных растворах HCl , HBr и HI существуют комплексы $[\text{MoOX}_4\text{Z}]^{2-}$.

При комнатной температуре уменьшение концентрации кислоты приводит к уменьшению интенсивности сигналов ЭПР. Это можно объяснить образованием димера с линейной группировкой Mo—O—Mo , который должен быть диамагнитным. Однако наряду с уменьшением интенсивности сигнала комплекса $[\text{MoOBr}_4\text{Z}]^{2-}$ в спектре появляется новый сигнал.

Для выяснения причин, определяющих различия оксогалогенидов, было проведено исследование замороженных растворов ($T = 77\text{ K}$), поскольку компоненты g_e -фактора более чувствительны к замещению лигандов, чем его среднее значение. В спектрах ЭПР Mo (V) в замороженных растворах HCl , HBr и HI обнаружено появление в спектре* новых линий, имеющих иные параметры спин-гамма-тонна.

Анализ зависимости соотношения интенсивностей двух комплексов от концентрации кислоты и Mo (V) показал, что второй комплекс также является мономером, и позволил дать схему реакций, проходящих при уменьшении концентрации кислоты (с учетом уменьшения интенсивности за счет образования димеров):



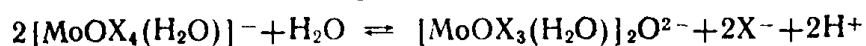
Новые линии, обнаруженные в спектрах, относятся к комплексам $[\text{MoOX}_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ или $[\text{MoOX}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^-$. Димер, обладающий мостиковой O -группой, является диамагнитным, а $[\text{MoOX}_3(\text{H}_2\text{O})_2]\text{OH}^-$ парамагнитен и дает сигнал ЭПР. Как уже указывалось ранее, при наличии мостиковой OH -группы и нелиней-

ной связи $\text{M} \begin{array}{c} \text{O} \\ / \quad \backslash \\ \text{M} \quad \text{M} \end{array}$ димерный комплекс может обладать парамагнетизмом и дает сигнал ЭПР, отличающийся от сигнала мономера.

* Появление новых линий комплексов во всех трех системах при понижении температуры может быть обусловлено замедлением обмена.

При 77 К комплексы $[\text{MoOCl}_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ и $[\text{MoOCl}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$ доминируют, если $[\text{HCl}] \sim 3$ моль/л, при более высоких концентрациях HCl они переходят в комплекс $[\text{MoOCl}_4(\text{H}_2\text{O})]^-$. Соответствующие бромидные комплексы, содержащие 3 и 4 иона брома, образуются в равных количествах при $[\text{HBr}] \sim 7$ моль/л.

Были оценены константы равновесия реакций:



Сопоставление отношения димер/мономер показало, что оксобромкомплекс примерно в 10—20 раз более склонен к димеризации, чем оксохлоркомплекс.

Признаком того, что наблюдаемые сигналы относятся к полиядерному комплексу, является возрастание их интенсивности при увеличении концентрации ПИ (при прочих равных условиях). Такие комплексы обнаружены для Mo(V) в растворах фосфорной, серной и мышьяковой кислот. Чтобы определить число атомов Mo(V) в полиядерном соединении, исследовали изменение концентрации моно- и полиядерного комплексов в зависимости от общей концентрации Mo(V) и от концентрации фосфорной кислоты. Такие исследования позволили установить, что полиядерный комплекс является димером.

Число групп $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$, с которыми связан атом молибдена, определяли непосредственно по ДСТС фосфатного димера: наблюдалось четыре линии с соотношением интенсивностей 1:3:3:1. Следовательно, неспаренный электрон взаимодействует с тремя эквивалентными ядрами ^{31}P , т. е. парамагнитный димер содержит шесть эквивалентных групп H_2PO_4^- , причем в каждой половине димера три группы H_2PO_4^- находятся в плоскости, перпендикулярной связи $\text{M}=\text{O}$. На основании этих данных для димера можно предположить формулу с мостиковой фосфатной или OH -группой.

Для определения состава комплекса можно также использовать эмпирическое правило аддитивности. Анализ экспериментальных данных для смешанных оксогалогенидов Mo^{5+} (табл. 6.29), а также для комплексов других ПИ, образующихся при замещении воды в акваионе кислородсодержащими лигандами показал, что наблюдается линейная зависимость g -фактора и констант СТС от числа лигандов. Эта зависимость аналогична установленным ранее зависимостям для химсдвигов в комплексах $\text{SnF}_{6-n}\text{Cl}_n$ и для смещения полос в оптических спектрах комплексов некоторых РЗЭ (Ce , Nd). Используя ее, можно предсказать параметры спин-гамльтонна, а также константы СТС смешанных комплексов:

$$g_{\text{MoX}_{4-i}\text{Y}_i\text{Z}} = \{(4-i)g_{\text{MoX}_4\text{Z}} + ig_{\text{MoY}_4\text{Z}}\}/4,$$

$$A_{\text{MoX}_{4-i}\text{Y}_i\text{Z}} = \{(4-i)A_{\text{MoX}_4\text{Z}} + iA_{\text{MoY}_4\text{Z}}\}/4.$$

Поскольку в спектре ЭПР наблюдаются сигналы (одиночные линии, СТС или ДСТС), относящиеся к акваиону и комплексам, открывается возможность исследования кинетики реакций образова-

Таблица 6.29. Расчет инкрементов смещения g -факторов при замене иона Cl^- или F^- ионом Br^- в комплексах $\text{MoOX}_{4-i}\text{Y}_i\text{Z}$

Комплекс	g_{\perp}		g_{\parallel}	
	$g_{\text{эсп}}$	$\Delta g_{\text{Br-X}}$	$g_{\text{эсп}}$	$\Delta g_{\text{Br-X}}$
MoOCl_4Z	1,949	0	1,970	0
MoOCl_3BrZ	1,960	0,011	2,000	0,030
$\text{MoOCl}_2\text{Br}_2\text{Z}$	1,970	0,021	2,030	0,060
$\text{MoOClBr}_3\text{Z}$	1,983	0,034	2,060	0,090
MoOBr_4Z	1,994	0,045	2,090	0,120
	$\Delta^*_{\text{cp}}=0,011$		$\Delta^*_{\text{cp}}=0,030$	
MoOF_4Z	1,908	0	1,882	0
MoOF_3BrZ	1,930	0,022	—	0,052
$\text{MoOF}_2\text{Br}_2\text{Z}$, <i>цис-</i>	1,954	0,046	2,007	0,125
$\text{MoOF}_2\text{Br}_2\text{Z}$, <i>транс-</i>	1,944	0,036	—	—
MoOFBr_3Z	1,974	0,066	2,042	0,160
MoOBr_4Z	1,994	0,086	2,090	0,208
	$\Delta^*_{\text{cp}}=0,022$		$\Delta^*_{\text{cp}}=0,052$	

* $\Delta_{\text{cp}} = \Delta g/j$.

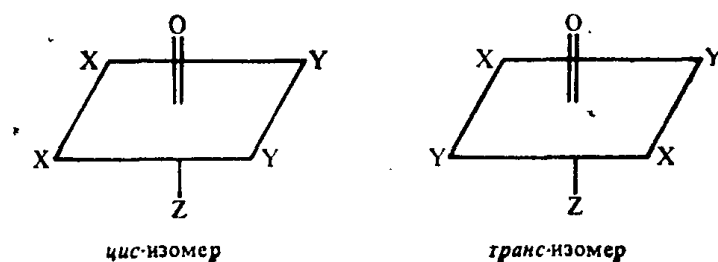
ния комплексов и обменных процессов, которые происходят в измераемый промежуток времени. Концентрации различных форм определяют по интенсивности линий. Перераспределение интенсивностей (переход одного комплекса в другой) может происходить при изменении концентрации лиганда, изменении pH раствора и температуры. По зависимости накопления комплекса от этих переменных можно определить параметры активации, порядок реакции. Если обнаруживается промежуточный комплекс, можно получить сведения о механизме реакции.

Метод ЭПР можно также использовать для исследования быстрых обменных процессов с $k > 10^7 \text{ c}^{-1}$, при которых две формы дают усредненный сигнал ЭПР. Для этого следует найти условия, в которых осуществляется разделение усредненного сигнала, путем изменения pH, концентрации лиганда или понижения температуры. Аналогичные исследования кинетики можно проводить при переходе от отдельных сигналов к усредненному, повышая температуру или изменяя концентрации компонентов. Эти методы широко применяются в ЯМР-спектроскопии и будут рассмотрены более подробно в соответствующем разделе.

Исследование химического строения комплексных соединений. Определение способа координации лигандов частично уже рассматривалось выше. Например, наличие квинтета ДСТС у оксогалогенидных комплексов Mo(V) и Cr(V) указывает на то, что четыре

нона галогена эквивалентны и располагаются в плоскости, перпендикулярной связи $M=O$ (симметрия C_{4v}). Добавочное дублетное расщепление квинтета в оксофторидных комплексах позволяет установить, что первый лиганд входит в аксиальное положение (см. с. 304). Эквивалентность четырех фосфатных групп указывает на то, что они расположены в одной плоскости, являются монодентатными и координируются через один атом кислорода (см. с. 304).

При последовательном замещении лигандов в комплексах MOX_4Z образуется по одной форме комплексов MOX_3YZ и $MOXY_3Z$ и может образовываться две формы комплекса MOX_2Y_2Z :



цис- и транс-Формы в хлоридбромидных системах не были обнаружены ни при комнатной температуре, ни при 77 К. Их удалось обнаружить при исследовании ЭПР-спектров в смешанных растворах $NF + NBr$, записанных на частоте 15 000 МГц. цис- и транс-Изомеры имеют различные g_e -факторы (1,954 и 1,944). Подтверждением того, что эти линии относятся к изомерным формам, является симбатное изменение их интенсивностей при изменении соотношения $[NF]/[NBr]$.

Параметры гамильтониана используют также для определения способа координации в тех случаях, когда лиганд амбидентатен. Например, координация NCS может осуществляться либо через атом азота, либо через атом серы. Для решения этого вопроса исследуют спектры ЭПР комплексов данного ПИ, например $Mo(V)$ с тремя лигандами: содержащим донорные атомы только азота, только серы и с роданидом. Оксороданидный комплекс $Mo(V)$ дает такой же спектр, как комплекс с азотсодержащим лигандом. Следовательно, в нем $Mo(V)$ связан с атомом азота.

Наличие координации с тем или иным магнитным атомом в хелатном комплексе можно обнаружить по наличию ДСТС.

Информацию об электронной структуре и характере связи в комплексных соединениях дают величины g_e -фактора и константы сверхтонкого взаимодействия.

Интерпретация g_e -фактора в рамках теории кристаллического поля (ТКП) позволяет обосновать причины его отклонения от значения 2,0023 для свободного электрона: изменение спин-орбитального взаимодействия при уменьшении эффективного заряда на центральном ионе. Последнее обусловлено образованием частично ковалентных связей и может быть мерой ковалентности.

Были проведены расчеты g_{\perp} и g_{\parallel} на основе ТКП с использованием полученных из оптических спектров величин ΔE для соответствующего комплекса и констант спин-спинового взаимодействия для свободного иона. Рассчитанные значения существенно отличались от экспериментальных, что указывает на непригодность модели кристаллического поля для количественных расчетов.

Метод кристаллического поля неадекватен также при вычислении дипольной части сверхтонкого взаимодействия с ядром металла. Экспериментальные дипольные вклады в константы сверхтонкого взаимодействия меньше вычисленных по величине $\langle r^{-3} \rangle^*$ для свободного иона. В рамках ТКП нельзя объяснить наличие ДСТС от ядер лигандов, которая наблюдается в комплексах, содержащих ядра ^{19}F , ^{35}Cl , ^{14}N , ^{13}C и ^1H .

Все это обусловлено наличием ковалентного связывания и требует применения для трактовки спектров метода МО ЛКАО.

Для системы с несколькими ядрами молекулярные орбитали Ψ_i строятся из атомных орбиталей φ_i :

$$\Psi_i = \sum_j c_{ij} \varphi_j.$$

В приближении МО ЛКАО параметры спин-гамильтониана зависят от коэффициентов c_{ij} основного и возбужденных состояний и величин ΔE , ξ , $\langle r^{-3} \rangle$. Обычно разности энергий определяют из оптических спектров, параметр ξ — константу спин-орбитального взаимодействия — из атомных спектров, величину $\langle r^{-3} \rangle$ — из волновой функции для свободного иона, затем эти величины вместе с параметрами спин-гамильтониана используют для определения коэффициентов c_{ij} . Информацию о химической связи можно получить из соотношения параметров c_{ij} разрыхляющих и связывающих орбиталей.

В качестве примера рассмотрим трехэлектронную систему: атом металла с одним d -электроном связан с атомом лиганда, имеющим на внешней орбитали два электрона. Из двух атомных орбиталей можно построить две молекулярные:

$$\Psi = \alpha \varphi_M + \beta \varphi_L;$$

$$\Psi^* = \alpha^* \varphi_M - \beta^* \varphi_L.$$

Коэффициенты в этих волновых функциях связаны соотношениями ортогональности и нормировки:

$$\alpha^2 + 2\alpha\beta S + \beta^2 = 1;$$

$$(\alpha^*)^2 + 2\alpha^*\beta^* S + (\beta^*)^2 = 1;$$

$$\alpha\alpha^* - \beta\beta^* + S(\alpha\beta^* - \alpha^*\beta) = 0,$$

где $S = \int \varphi_M \varphi_L d\tau$ — интеграл перекрывания.

* $\langle r^{-3} \rangle$ — это $\int \psi^* r^{-3} \psi d\tau$ — характеристика делокализации орбитали.

Если $S > 0$, то орбиталь Ψ является связывающей, а орбиталь Ψ^* — разрыхляющей. Неспаренный электрон находится на разрыхляющей орбитали. Увеличение ковалентности связи сопровождается переносом неспаренного электрона с орбитали металла на орбиталь лиганда. Если предположить (по Малликену), что электронная плотность в области перекрывания поровну разделяется между атомами металла и лиганда, можно определить одноэлектронную заселенность на атомах металла и лигандов для связывающей орбитали:

$$N_M = \alpha^2 + \alpha\beta S, \quad (6.19)$$

$$N_L = \beta^2 + \alpha\beta S$$

и для разрыхляющей орбитали:

$$N_{M^*} = (\alpha^*)^2 - \alpha^*\beta^* S, \quad (6.20)$$

$$N_{L^*} = (\beta^*)^2 - \alpha^*\beta^* S.$$

При этом из уравнений (6.19) — (6.20) следует, что

$$N_M + N_L = 1; \quad N_M + N_{M^*} = 1;$$

$$N_{M^*} + N_{L^*} = 1; \quad N_L + N_{L^*} = 1.$$

Следовательно, $N_{M^*} = N_L$ и $N_{L^*} = N_M$. На связывающей орбитали находятся два электрона, а на разрыхляющей — один, поэтому полный электронный заряд на атоме металла равен $(2 - N_{M^*})$, а на атоме лиганда $(1 + N_{M^*})$. Для ионной связи $N_{M^*} = 1$, для ковалентной, когда электроны распределены поровну между атомами металла и лиганда, $N_{M^*} = 0,5$ (см. § 2.5).

Впервые метод МО был использован при вычислении g_e -фактора в тетрагональных комплексах меди в работе Стивенса и Дуже. Для упрощения расчета они пренебрегли интегралами перекрывания и членами, содержащими коэффициенты перед орбиталями лигандов в выражениях для разрыхляющих МО. Используемые для расчета уравнения имели вид

$$g_{\parallel} = 2,0023 - \frac{8\xi\alpha^2\beta^2}{\Delta E(B_{1g})}; \quad (6.21)$$

$$g_{\perp} = 2,0023 - \frac{2\xi\alpha^2\beta^2}{\Delta E(E_g)}, \quad (6.22)$$

где α, β — коэффициенты связывающих МО.

Последовательный учет интегралов перекрывания показал, что для разрыхляющих орбиталей α, β могут быть больше единицы, а отношение $\xi_{\text{комплекс}}/\xi_{\text{ион}}$ всегда меньше единицы. При этом выражения (6.21) и (6.22) преобразуются к виду

$$g_{\parallel} = 2,0023 - \frac{8\xi N_{d^*}}{\Delta E(B_{1g})}; \quad g_{\perp} = 2,0023 - \frac{2\xi N_{d^*}}{\Delta E(E_g)},$$

Т а б л и ц а 6.30. Коэффициенты молекулярных орбиталей комплексов Cu(II)

Лиганд	α_1^2	β_1^2
Ацетилацетон	0,75	0,87
Салицилальдимин	0,76	0,72
Гистидин	0,78	0,78
Имидазол	0,82	0,89
2,2'-Дипиридил	0,80	0,84
1,10-Фенантролин	0,76	0,95
Оксалат	0,84	0,92
Этилендиаминтетраацетат	0,84	0,89
Цитрат	0,82	0,93
Этилендитиокарбамат	0,59	0,55
Салицилальдоксим	0,76	0,79

где N_d^* — одноэлектронная заселенность разрыхляющей МО на атоме d -металла:

$$N_d^* = \alpha_1^2 - \alpha_1\alpha_2 S(x, y, S) + \alpha_1\alpha_3(x, y, S).$$

Таким образом устанавливается связь между параметрами спин-орбитального взаимодействия и ковалентностью связи.

Более полные сведения об электронном строении и характере связи в комплексах можно получить при использовании g_e -факторов и констант сверхтонкого взаимодействия.

В анизотропных системах, к которым относится большинство комплексов, сверхтонкое взаимодействие представляется суммой $\sum A_{ij}C_jI_i$, где A_{ij} — константа сверхтонкого взаимодействия электронов с ядрами по координатам x, y, z .

Если в качестве примера рассмотреть тетрагонально-искаженные комплексы меди, то должно быть две константы сверхтонкого взаимодействия: $A_{zz} = A$ и $A_{xx} = A_{yy} = B$. По значениям g_e -факторов, A и B можно вычислить коэффициенты для разрыхляющих МО, если разности энергий $E(B_{1g})$ и $E(E_g)$ известны из оптических спектров, параметр спин-орбитального взаимодействия ξ — из атомных спектров, а величина $\langle r^{-3} \rangle$ рассчитана из волновых функций свободного иона. Такой расчет проведен для комплексов Cu^{2+} (табл. 6.30).

Применение ЯМР для исследования комплексообразования в растворах

Методом ЯМР исследуют практически все комплексные соединения, потому что у каждого элемента имеется изотоп с магнитным ядром, а применение импульсной ЯМР-спектроскопии с преобразованием Фурье позволяет получать спектры высокого разрешения для магнитных ядер изотопов при их естественном содержании. Ис-

пользуют ЯМР иона металла (^{59}Co , ^{93}Nb , ^{27}Al , ^{125}Tl , ^{69}Ga и др.), ядер лиганда или растворителя (^1H , ^{17}O , $^{14,15}\text{N}$, ^{19}F , ^{35}Cl , $^{79,81}\text{Br}$, ^{127}I и др.).

Физико-химический вариант метода — это исследования по усредненному сигналу или по усредненному времени релаксации. Его применяют при быстром обмене магнитных ядер или групп, в которые входят ядра (основные параметры — смещение сигнала и изменение T_1 и T_2). Физический вариант — исследование по отдельным сигналам ядер, входящих в различные формы комплексов при медленном обмене (основные параметры — положение и площадь сигнала).

При исследовании по ядрам металла удается обнаружить сигналы, относящиеся к отдельным комплексам, установить число комплексов и изучить равновесия их образования. Число лигандов прямо не определяется. При исследовании по лиганду можно установить число связанных лигандов, способ их координации и химическое строение комплексов. Изменения T_1 и T_2 растворителя, содержащего магнитные ядра, позволяют изучать комплексы ПИ с лигандами, не содержащими магнитных ядер. Получают сведения о составе комплексов, равновесиях комплексообразования, полимеризации, сольватном составе. Все три способа используют для исследования кинетики и механизма реакций.

Уникальные возможности метода проявляются при исследовании сольватации: этим методом можно определить число молекул растворителя, связанных с металлом, лигандом, и общее число сольватирующих молекул.

Состав акваионов и сольватов. Непосредственное определение КЧ металла возможно, если сигналы растворителя, координированного металлом в первичной сольватной оболочке и несвязанного, разделяются (рис. 6.47). Акваионы исследуют по резонансу лабильных ядер ^1H и ^{17}O , для исследования сольватации органическими растворителями используют обычно ядра нелабильных групп CН_n .

Разделение сигналов происходит при медленном обмене как связанного и несвязанного растворителя, так и исследуемых ядер. Второе условие чаще выполняется для ^{17}O , чем для ^1H , и всегда выполняется при исследовании по нелабильным ядрам. В этих случаях по интегральным записям определяют площади расщепленных сиг-

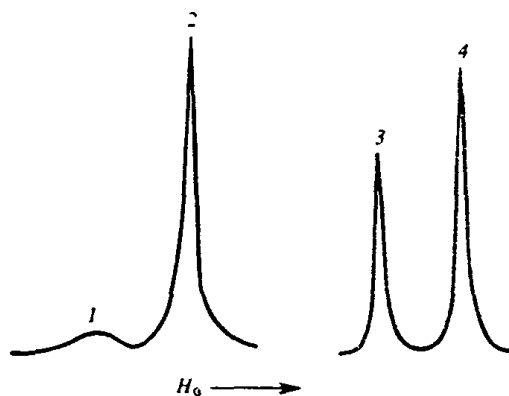


Рис. 6.47. Расщепление сигналов воды (1, 2) и диметилсульфоксида (3, 4) в системе AlCl_3 — вода — диметилсульфоксид:
1, 3 — связанный; 2, 4 — несвязанный растворитель

Таблица 6.31. Координационные числа в сольватах металлов

Катион	Растворитель	Исследуемое ядро	Координационное число
Al ³⁺	H ₂ O, ДМФ, ДМСО	¹ H, ¹⁷ O, ¹⁴ N	6
Be ²⁺	H ₂ O, ДМФ	¹ H, ¹⁷ O	4
Co ³⁺	H ₂ O, CH ₃ OH, ДМФ, CH ₃ CN, ДМСО	¹ H	6
Ga ³⁺	H ₂ O, ДМФ	¹ H, ¹⁷ O	6
Mg ²⁺	H ₂ O, CH ₃ OH, C ₂ H ₅ OH	¹ H	6
Cr ³⁺	H ₂ O	¹⁷ O	6
Ni ²⁺	H ₂ O, ДМСО, CH ₃ OH	¹ H, ¹⁷ O	6
Th ⁴⁺	H ₂ O	¹ H	9
Sn ⁴⁺	H ₂ O	¹ H	6
UO ₂ ²⁺	H ₂ O	¹ H	4
Zn ²⁺	H ₂ O, CH ₃ OH	¹ H	6
In ³⁺	H ₂ O	¹ H	6
Pt(NH ₃) ₂ ²⁺	H ₂ O	¹ H, ¹⁷ O	2

налов связанного (S_b) и несвязанного (S_a) растворителя и рассчитывают относительное количество связанного растворителя $S_b/(S_a + S_b)$. Число молей связанного растворителя в 1 кг растворителя равно молярности металла m_M , умноженной на определяемое координационное число n , т. е. nm_M . Тогда

$$S_b/(S_a + S_b) = nm_M M_S / 1000$$

и

$$n = \frac{1000}{m_M M_S} \frac{S_b}{S_a + S_b},$$

где M_S — молярная масса растворителя.

Так как сигнал связанного растворителя при $m_M \approx 0,1$ несоизмерим с сигналом свободного растворителя, можно использовать вспомогательный сигнал от смешанных растворителей известного состава.

Когда обмен связанных и несвязанных молекул растворителя быстрый, его замедляют, применяя различные приемы: понижение температуры, введение в водный раствор неводных растворителей*, введение парамагнитных ионов, сдвигающих сигнал свободного лиганда на большую величину: увеличение $\Delta\nu$ приводит к выполнению условия (6.12) для медленного обмена.

Однако даже при замедлении обмена молекул воды может оставаться быстрым обмен ядер ¹H и ¹⁷O. Поскольку обмен ядер ¹⁷O более медленный, акваионы лучше изучать по резонансу ¹⁷O.

Если исследование ведется по органическому радикалу в растворителе, сигналы нелабильных протонов разделяются при комнатной температуре, при медленном обмене связанного и несвязанного растворителя (см. рис. 6.47).

В табл. 6.31 приведены координационные числа в сольватах металлов, определенные методом площадей.

* Это замедляет обмен молекул воды и позволяет снижать температуру.

В тех случаях, когда не удается обнаружить разделенные сигналы, для расчета КЧ применяют *метод сдвига*. Этот метод в некоторых случаях позволяет определять число молекул растворителя (воды), связанной с катионом и анионом.

Усредненный сигнал представляется уравнением

$$\delta_{\text{ср}} = N_{\text{H}_2\text{O}}\delta_{\text{H}_2\text{O}} + N_+\delta_+ + N_-\delta_-, \quad (6.23)$$

где индексы H_2O , «+» и «-» относятся к свободной воде и воде, связанной с катионом и анионом, соответственно. Уравнение (6.23) может быть представлено в виде

$$\delta_{\text{ср}} = \frac{n' m}{55,51} (\delta'_{\text{H}_2\text{O}} - \delta_{\text{H}_2\text{O}}) + \delta_{\text{H}_2\text{O}},$$

где n' — эффективное гидратное число, т. е. суммарное число молекул воды, координированных катионом и анионом; $\delta'_{\text{H}_2\text{O}}$ — усредненный сдвиг связанной воды с учетом мольных долей катионов и анионов. Полученное уравнение можно решить графическим методом.

Исследование реакций комплексообразования. Исследование комплексообразования в большинстве случаев проводят по ядрам лиганда, непосредственно связанным с ионом металла (^{17}O , ^{15}N , ^{19}F , ^{35}Cl и т. д.), по ядрам, входящим в донорные группы (^{31}P , ^{13}C) или расположенным в непосредственной близости к донорным группам (ядра ^1H и ^{19}F в группах CН_n или CF_n).

Для исследования равновесий комплексообразования применяют метод сдвига, метод гетероядерного спин-спинового взаимодействия, релаксационный метод и метод площадей.

Метод сдвига используется в тех случаях, когда обмен быстрый. Он основан на том, что при образовании связей с металлом происходит делокализация электронов, а это приводит к смещению сигналов магнитного ядра металла или лиганда по отношению к свободному лиганду. Наличие быстрого обмена приводит к смещению усредненных сигналов комплексно-связанной и свободной частиц. Исследуем спектр ЯМР лиганда в зависимости от концентрации металла (рис. 6.48). Смещение усредненного сигнала при увеличении мольного отношения обусловлено увеличением концентрации комплекса [уравнение (6.13)]. При образовании одного прочного комплекса зависимость $\delta - c_{\text{M}}$ линейная, а излом соответствует составу комплекса. Если образуется несколько комплексов с резко разграниченными областями существования, может быть несколько изломов, но обычно при ступенчатом комплексообразовании зависимость представляет собой кривую, по которой можно рассчитать концентрации связанной и несвязанной форм по уравнению для усредненного сигнала с использованием химических сдвигов свободного и закомплексованного лигандов [уравнение (6.13)]. Первую величину всегда можно определить при исследо-

вании лиганда в отсутствие металла, вторая определяется по участку кривой, соответствующей полному связыванию лиганда, на что указывает постоянство величины δ .

Если лиганд протонсодержащий, он может существовать в нескольких формах в зависимости от pH раствора. Поэтому методика исследования несколько изменяется: исследуют зависимость химического сдвига сигналов лиганда от pH раствора и смеси металла с лигандом в различных соотношениях от pH раствора*.

Полученные зависимости наносят на график pH— δ . По зависимости δ —pH для лиганда (рис. 6.49) можно определить константы диссоциации: из уравнения (6.13) для двух форм А и НА следует,

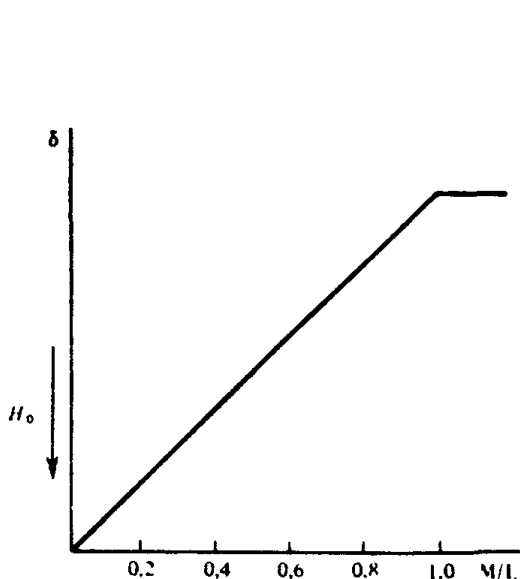


Рис. 6.48. Сдвиг сигналов лиганда в зависимости от мольного соотношения металл: лиганд

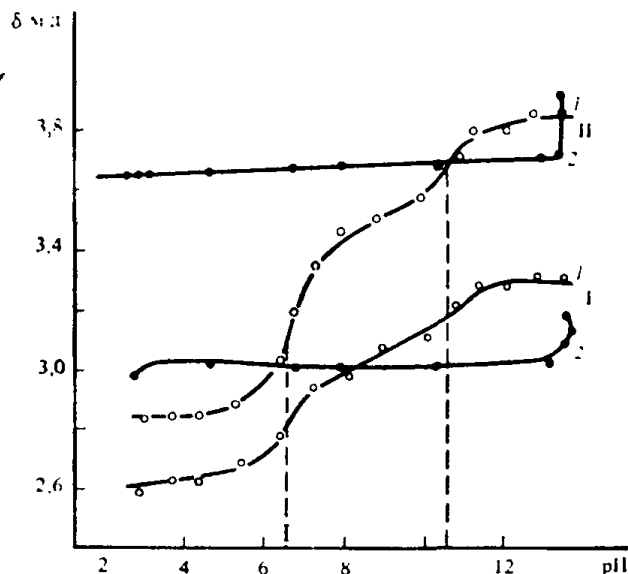


Рис. 6.49. Зависимость pH— δ для ЭДТА (I) и комплексов ЭДТА с лантаном (2)

I — протоны групп CH_2COO^- ; II — протоны групп CH_2-CH_2

что при $\delta = \frac{\delta_{\text{A}^-} + \delta_{\text{HA}}}{2}$ мольные доли двух форм равны. Из выражения для константы диссоциации

$$K = \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{HA}]}$$

следует, что при $[\text{A}^-] = [\text{HA}]$, величина $\text{p}K = \text{pH}$.

Если в лиганде имеются группы CH_n , расположенные рядом с различными донорными группами, по смещению их химсдвигов можно определить последовательность протонирования и локальные константы диссоциации.

* Методика в какой-то мере аналогична применяемой в pH-потенциометрии.

По зависимости δ —рН для смесей лиганда с металлом можно установить наличие и области существования комплексов*, число комплексов, их состав и константы устойчивости. В некоторых случаях можно получить сведения о процессах вытеснения воды из внутренней сферы комплекса, т. е. получить сведения о его гидратном составе.

Метод гетероядерного спин-спинового взаимодействия применяется часто в химии металлорганических соединений для исследования равновесий при связывании последних с неводным растворителем.

Этот метод аналогичен методу сдвига. Основным параметром является изменение наблюдаемых величин констант спин-спинового взаимодействия ($J_{\text{ср}}$) между магнитными ядрами металла и лиганда в зависимости от концентрации растворителя.

Усредненное значение $J_{\text{ср}}$ выражается формулой

$$J_{\text{ср}} = N_a J_a + N_b J_b,$$

где J_a и J_b — константы спин-спинового взаимодействия ядра металла (^{119}Sn , ^{199}Hg и др.) с ядром лиганда (^1H , ^{13}C , ^{19}F , и др.) в отсутствие (a) или в присутствии (b) растворителя. Значение J_a определяется в отсутствие растворителя, J_b — как предельное значение при высоких концентрациях растворителя. Когда имеется только две формы, по $J_{\text{ср}}$ можно определить N_a и N_b .

Релаксационный метод используется в основном для исследования парамагнитных комплексов и основан на ускорении релаксации ядерного спина в таких системах. Исследование можно проводить по различным ядрам компонентов комплекса, но чаще всего его проводят по ядрам растворителя. Исследование по резонансу растворителя имеет ряд преимуществ перед другими методами: можно исследовать низкие концентрации комплексов, а также комплексы, не содержащие магнитного ядра; исследование не требует спектрометров высокого класса.

Увеличение скорости релаксации протонов или другого магнитного ядра растворителя при введении парамагнитных ионов обусловлено взаимодействием магнитное ядро — неспаренный электрон при образовании сольвата и наличием быстрого обмена между связанными и несвязанными молекулами растворителя, причем усредненная скорость релаксации определяется формулами (6.15) — (6.16), в которых концентрация связанного растворителя равна $n c_m$, где n — число молекул растворителя во внутренней сфере комплекса. При комплексообразовании происходит вытеснение сольватирующих молекул лигандом, число n уменьшается, вследствие чего скорость релаксации уменьшается. Измеряя время релаксации ядер растворителя, можно получить сведения о составе образующихся комплексов, определить их константы устойчивости.

* В области доминирования одного комплекса положение сигналов постоянно (рис. 6.49).

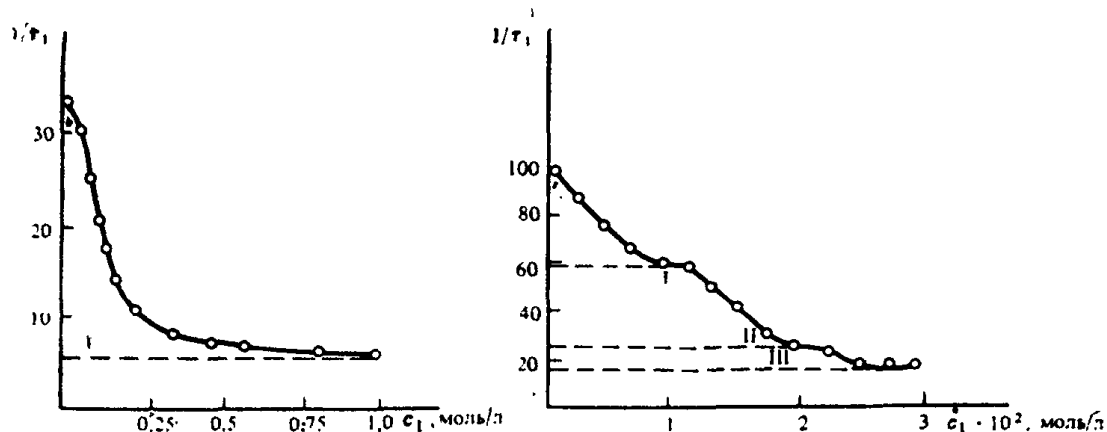


Рис. 6.50. Характерные графики зависимости $1/T_1$ от концентрации лиганда а — при образовании одного комплекса; б — при наличии ступенчатого комплексообразования комплексов I, II, III

Характерные графики зависимости $1/T$ от концентрации лиганда при образовании одного комплекса и при наличии ступенчатого комплексообразования приведены на рис. 6.50.

Применение современных импульсных спектрометров высокого разрешения расширяет возможности метода релаксации, так как они позволяют получать отдельно кривые релаксации различных ядер одного и того же вещества. Такие исследования должны давать наиболее полную информацию о равновесиях комплексообразования.

Метод площадей применяется в том случае, когда сигналы различных форм комплексов не усредняются (медленный обмен). Прямую информацию о составе комплексов, о равновесиях комплексообразования при исследовании протонного резонанса получают непосредственно по перераспределению площадей сигналов

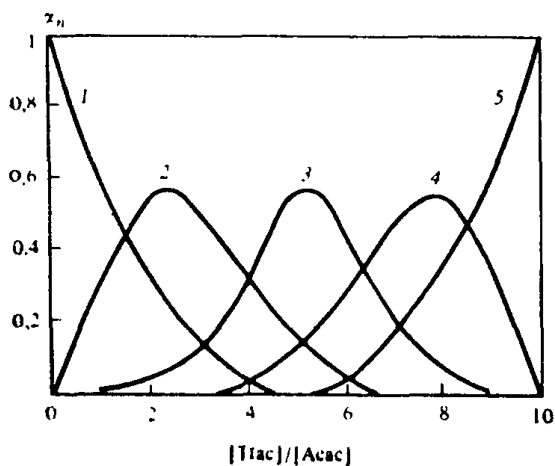


Рис. 6.51. Зависимость доли (α_n) комплексов $Zr(AcAc)_n(TfAc)_{4-n}$ от соотношения концентраций лигандов $TfAc/AcAc$:

1 — $n=4$; 2 — $n=3$; 3 — $n=2$; 4 — $n=1$; 5 — $n=0$

в зависимости от условий комплексообразования. Непосредственно по этим данным строят диаграммы выходов (рис. 6.51), по которым можно рассчитывать константы равновесия комплексообразования. Такие исследования аналогичны исследованиям спектрографическим методом и методом ЭПР в «физическом» варианте.

Кинетика и механизм реакций комплексообразования. Метод ЯМР используют для исследования кинетики реакций в очень широком диапазоне констант скорости с помощью различных методик исследования. Различают два

типа реакций: реакции, протекающие в измеримый промежуток времени ($\tau > 1$ с), и быстрые с $\tau = 10^{-1} - 10^{-9}$ с*.

Если реакция происходит в измеримый промежуток времени и в спектре ЯМР обнаруживаются сигналы одного (исходного, конечного) или обоих компонентов**, их концентрации определяются непосредственно по интегральной записи сигналов.

Проводя измерения спектров через определенные промежутки времени, можно построить зависимость изменения концентрации компонентов от времени и использовать эту зависимость для исследования кинетики и механизма реакций. Если обнаруживается сигнал промежуточного продукта реакции, можно установить его строение, скорость образования и распада, получить прямые сведения о лимитирующей стадии реакции. Случай, промежуточный между медленным и быстрым обменом, может быть представлен набором спектров, соответствующих переходу от медленного обмена к быстрому или наоборот. Ускорение обмена приводит к уширению, сближению и постепенному слиянию полос (рис. 6.52).

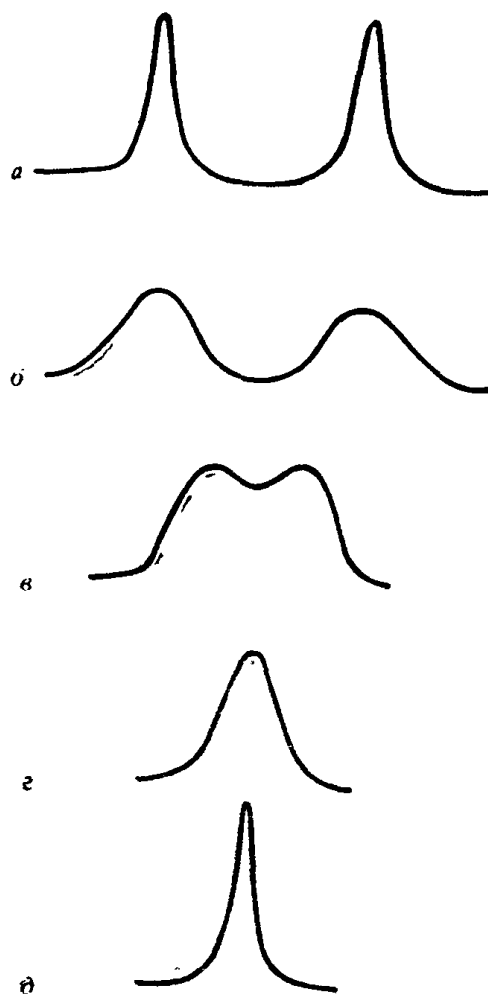


Рис. 6.52. Набор сигналов, соответствующий переходу от медленного обмена (а) к быстрому (д)

Наблюдаемые при промежуточном обмене спектры можно разделить на три типа.

1. Число линий и их положение такое же, как при медленном обмене, единственный эффект — уширение линий (рис. 6.52, б). При комплексообразовании с диамагнитными ионами ширина линии определяется скоростью обмена ($1/\tau$):

$$1/\tau = \pi \Delta\omega.$$

В системах с ПИ наблюдается ускорение релаксации, поэтому для исследования скорости обмена необходимо разделить вклады, обусловленные обменом и изменением релаксации.

Основным методом для определения влияния обменных процессов на ширину линий в парамагнитных системах является ис-

* Примерно такой же диапазон скоростей реакций в методе ЭПР.

** По критерию ЯМР медленный обмен ядер между различными формами.

следование температурной зависимости уширения полос и сопоставление ширины полос в отсутствие и при наличии обменных процессов. В качестве эталона может быть взят и быстрый и медленный процесс, к первому из которых можно прийти при повышении, ко второму — при понижении температуры.

2. Линии сближены, уширены и частично перекрываются (рис. 6.52, в). Если нет значительного перекрывания полос, определение $1/\tau$ проводят на основании сигналов — $\Delta\nu_{\text{набл}}$ при наличии обмена и $\Delta\nu_0$ при отсутствии обмена:

$$1/\tau = \pi \sqrt{[(\Delta\nu_0)^2 - (\Delta\nu_{\text{набл}})^2]}/2. \quad (6.24)$$

Если два сигнала сливаются ($\Delta\nu_{\text{набл}}=0$), то (6.24) переходит в уравнение

$$1/\tau_{\text{крит}} = \sqrt{2\pi}\Delta\nu_0,$$

которое является граничным критерием для скорости обмена: если $1/\tau$ больше $1/\tau_{\text{крит}}$ сигналы усредняются, если меньше — разделяются. Поскольку величины $\Delta\nu$ для магнитных ядер протонов изменяются в пределах 10^2 — 10^3 Гц (в парамагнитных комплексах), граничный критерий для $1/\tau$ соответствует величинам 10^2 — 10^4 с⁻¹.

3. Два обменивающихся образца дают один усредненный сигнал (рис. 6.52, г). Расчет величин $1/\tau$ в этом случае требует учета мольных долей обеих форм, участвующих в обмене (N_A и N_B), различий в химических сдвигах* и ширине линий. Для расчета используется уравнение

$$\frac{1}{\tau} = \frac{4\pi^2 N_A^2 N_B \Delta\nu_0^2}{\omega_{AB} - N_A \omega_A - N_B \omega_B}.$$

Когда сигнал усредненный, для определения скорости обмена можно также использовать скорости релаксации ($1/T_1$) и ($1/T_2$), которые выражаются уравнениями:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{N_A}{T_{1A}} + \frac{N_B}{T_{1B} + \tau};$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{N_A}{T_{2A}} + \frac{N_B}{T_{2B} + \tau}.$$

Чтобы рассчитать величину τ по приведенным уравнениям, необходимо измерить выбранный параметр в тех условиях, когда происходит его изменение. Такие условия можно создать изменением температуры: переходом от медленного обмена к быстрому при ее повышении и от быстрого к медленному при понижении. По значениям τ при разных температурах можно определить константы скорости и активационные параметры реакции.

* Эти величины можно получить либо при низких температурах, либо при раздельном исследовании двух форм.

Если набор спектров, соответствующий промежуточному обмену, получается при изменении рН раствора или концентраций компонентов — это означает, что в системе протекает несколько реакций, идущих с различной скоростью. В удачных случаях можно рассчитать константы скорости всех реакций, найти лимитирующую стадию, определить механизм реакций.

Метод ЯМР позволяет исследовать обмен между двумя комплексными формами, между комплексом и лигандом или металлом, а также внутрикомплексный обмен неравноценных лигандов или металлов, связанных и несвязанных донорных групп.

По изменению и усреднению констант спин-спинового взаимодействия, которые определяются временем жизни различных конформаций, можно определять скорость конформационных переходов, скорость внутреннего вращения.

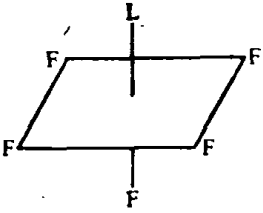
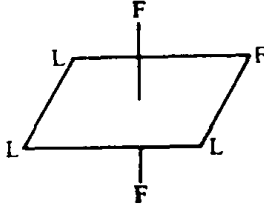
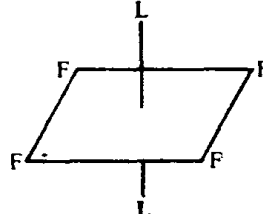
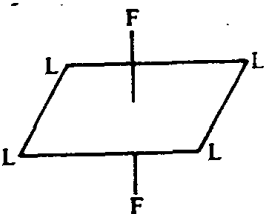
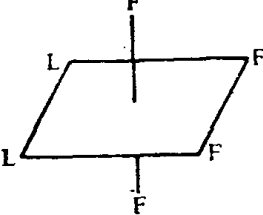
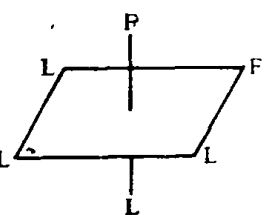
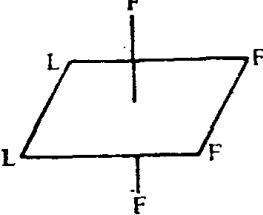
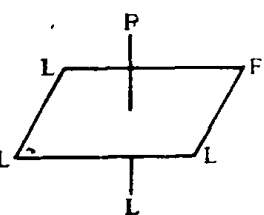
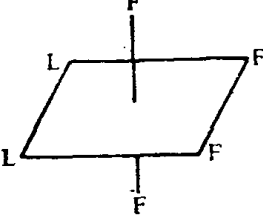
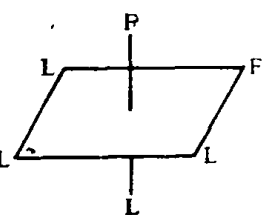
Определены скорости очень быстрых реакций, например скорость обмена воды в акваионах (k до 10^9 с⁻¹). Выявлена зависимость скорости обмена воды в комплексах от входящего лиганда, найдена взаимосвязь между внутри- и межхелатным обменом, получены сведения о механизмах реакций.

Химическое строение комплексов. Прежде всего ЯМР позволяет уточнить состав внутренней координационной сферы. В частности, у полидентатных лигандов по различным причинам не все донорные группы могут быть непосредственно связаны с металлом. Определить число донорных групп во внутренней сфере комплекса можно однозначно в том случае, если обмен внутри комплекса медленный и происходит разделение сигналов на связанные и несвязанные группы. Их число определяют по относительным площадям, распознать несвязанные группы легко, поскольку они присоединяют протоны и их сигналы смещаются в зависимости от рН так же, как и сигналы этой группы в свободном лиганде.

В лабильных комплексах сведения о наличии связи с данной донорной группой можно получить по смещению сигнала протона близлежащей группы СН или СН₂ по отношению к соответствующему сигналу в свободном лиганде.

Метод дает информацию и о симметрии комплекса. При одинаковых монодентатных лигандах во внутренней сфере они могут быть либо эквивалентными (в тетраэдре, октаэдре и т. д.), либо нет, причем неэквивалентность проявляется при достаточно медленном обмене. Если в комплексе два типа лигандов, то неэквивалентность возникает даже при октаэдрической конфигурации. Например, в спектре МА₅В можно ожидать расщепления сигнала лиганда А на два с соотношением площадей 1 : 4 (от аксиального и экваториальных лигандов соответственно). Расщепление сигналов ¹Н в сольватах типа МА_{*n*}В_{6-*n*} описано ранее. При исследовании аналогичных фторидов MF_{*n*}L_{6-*n*} на ядрах ¹⁹F дополнительные сведения о расположении ионов F⁻ дает спин-спиновое рас-

Таблица 6.32. Число и расщепление полос ^{19}F в спектре при образовании различных форм комплексов

Комплекс	Вид спектра	Отношение площадей	Комплекс	Вид спектра	Отношение площадей
	Дублет	4		Дублет	2
	Квинтет	1		Триплет	1
	Синглет	—		Синглет	—
	Триплет	1		Дублет	1
	Триплет	1		Дублет	1

щепление. Характеристики этих спектров суммированы в табл. 6.32.

Для комплексов с бидентатными лигандами метод позволяет установить их *цис*- или *транс*-строение. В качестве примера приведем β -дикетонатные комплексы типа ML_2XY (рис. 6.53), где L — β -дикетонатный анион.

Если два остатка симметричного β -дикетона находятся в *транс*-положении, они зеркально симметричны и идентичные группы каждого остатка дают один сигнал. Для *цис*-комплекса CH_3 - и CH -группы двух остатков находятся в различном окружении, поэтому наблюдается два сигнала CH_3 и один CH , если $\text{X} = \text{Y}$, и четыре сигнала CH_3 и два CH , если $\text{X} \neq \text{Y}$. Аналогичный подход используют для изучения полидентатных лигандов, например, комплексов.

Данные о числе связанных групп и их расположении в ряде случаев позволяют определить симметрию комплекса. Возможно также построение корреляций между измеряемым свойством и ва-

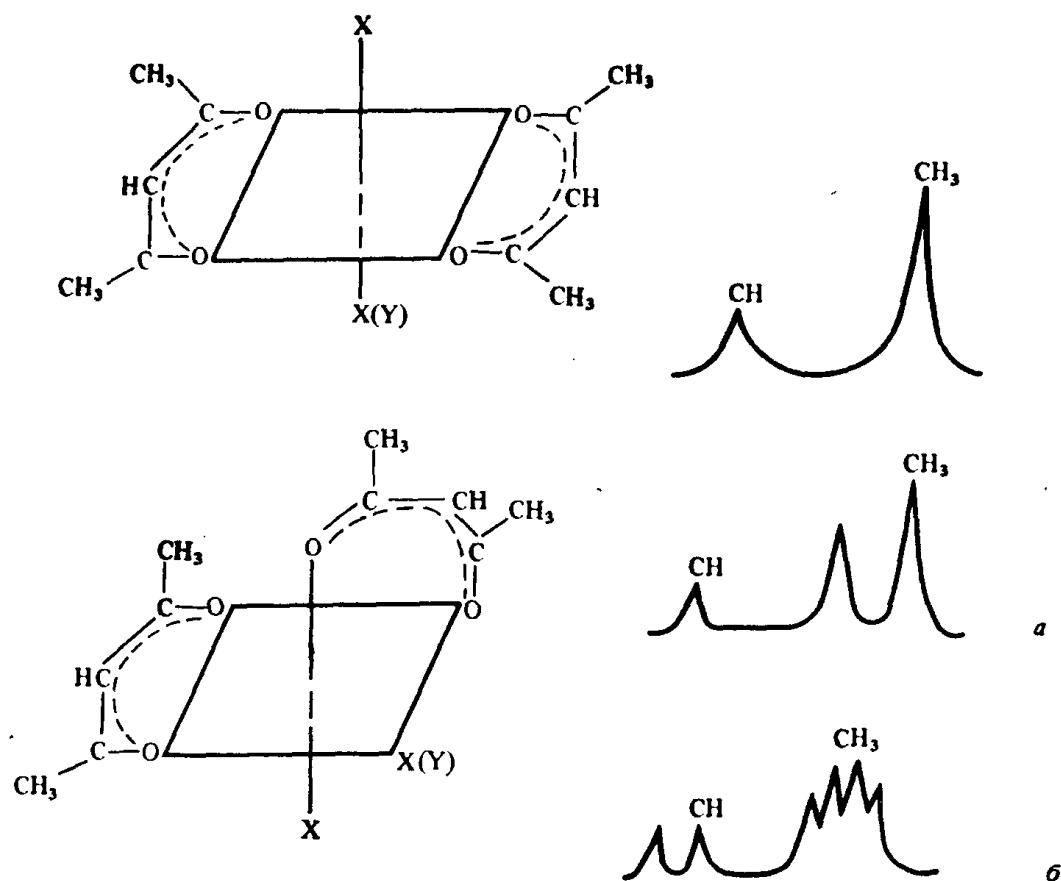


Рис. 6.53. Спектры β -дикетонатных комплексов типа MV_2XY :
a — MV_2X_2 ; *б* — MV_2XY

лентными углами θ_i или расстояниями металл — магнитное ядро лиганда r_i для модельных соединений известной структуры. Затем, измеряя сдвиг или время релаксации для аналогичных соединений неизвестной структуры, определяют для них θ_i или r_i . Благодаря большим изменениям химических сдвигов метод достаточно чувствителен для комплексов парамагнитных ионов. В качестве примера на рис. 6.54 приведена корреляция контактного сдвига с углом между вектором C—H и плоскостью Ni—N—C в комплексах никеля с комплексонами.

Более полные данные о структуре (и об электронном строении) можно получить, разделив контактную и псевдоконтактную составляющую химического сдвига и рассчитав структуру по псевдоконтактному сдвигу. Чаще поступают наоборот: рассчитывают псевдоконтактный сдвиг, исходя из предполагаемой структуры комплекса, а совпадение с экспериментом подтверждает правильность предположения.

Строение комплексов макромолекул и прочных комплексов, способных к добавочной координации, изучают с помощью «сдвигающих реагентов». Такой реагент, представляющий собой парамагнитный комплекс (например, Eu или Pr с β -дикетонами), присоединяется к субстрату — органической молекуле, содержащей до-

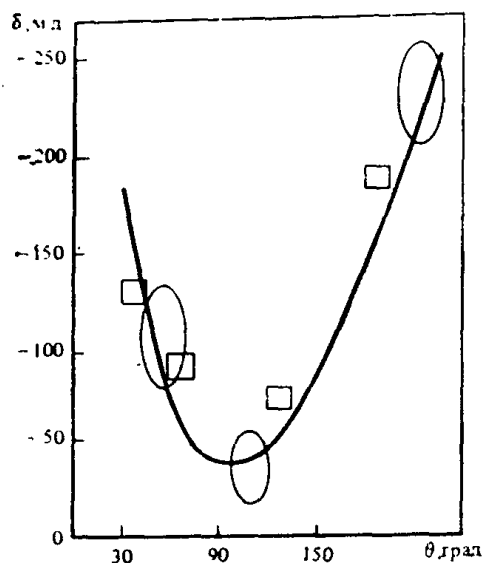
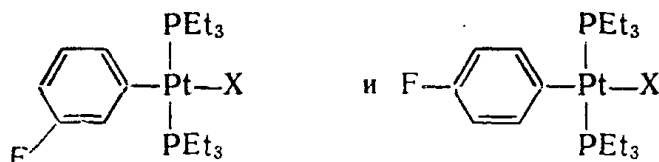


Рис. 6.54. Корреляция между контактным сдвигом и углом между вектором С—Н и плоскостью Ni—N—С в комплексах Ni(II) с комплексонами по рентгеноструктурным данным (□) и по данным ЯМР (○)

норный атом. При этом в ПМР сильнее всего сдвигается сигнал ближайшего к донорному атому протона. Если субстрат содержит несколько протонов, сигналы которых перекрывались, уменьшение сдвига по мере удаления протонов от донорного атома «растягивает» спектр. По формуле (6.14) для псевдоконтактного сдвига можно рассчитать положения протонов.

Исследование характера связи выполняется путем анализа природы химических сдвигов и выделения составляющих, обусловленных изменением электронной плотности при образовании связи (изотропных составляющих). В диамагнитных комплексах химический сдвиг может отражать непосредственно изменение электронной плотности в ряду соединений с одинаковой локальной симметрией. В качестве

примера рассмотрим зависимость *транс*- и *цис*-влияния в ряду комплексов



от донорно-акцепторных свойств лиганда X (табл. 6.33).

Уменьшение δ параллельно изменению основности лиганда X. Большее значение δ_{11} по сравнению с δ_1 обусловлено возрастанием экранирования, если заместитель находится в *n*-положении.

Некоторые данные об изменении изотропной составляющей для ряда диамагнитных соединений в системах с органическими лигандами можно получить на основе констант спин-спинового взаимодействия между ядром металла и лиганда J_{M-L} . Примером могут служить фосфиновые комплексы платины: *цис*- и *транс*- $[\text{Pt}(\text{P}\text{Bu}_3)_2\text{Cl}_2]$ и $[\text{Pt}(\text{P}\text{Bu}_3)_2\text{Cl}_4]$. Спектр ЯМР ^{31}P состоит из центральной компоненты и двух других компонент, обусловленных взаимодействием $^{195}\text{Pt}-^{31}\text{P}$. По константам спин-спинового взаимодействия можно рассчитать вклад *s*-орбитали в связь у комплексов двух и четырехвалентной платины, а также установить тип гибридизации: d^2sp^3 для Pt (IV) и dsp^2 для Pt (II).

Систематические исследования констант спин-спинового взаимодействия проведены для металлоорганических соединений ^{119}Sn

Таблица 6.33. Сдвиг ^{19}F (м. д.) по отношению к фторбензолу в замещенных комплексах платины общей формулы $\text{транс-Pt}(\text{PEt})_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})\text{X}$ при мета- (δ_1) и пара- (δ_{11}) положении атома F в бензольном кольце

X	δ_1	δ_{11}	X	δ_1	δ_{11}
CH_3	3,93	11,7	CN	2,27	9,32
C_6H_5	3,46	10,9	Cl	2,11	10,10
<i>n</i> - $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$	3,30	10,8	Br	1,97	9,86
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C}$	3,21	10,4	SCN	1,75	9,29
<i>m</i> - $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$	3,07	10,6	I	1,56	9,54
OCN(NCO)	2,30	10,1	SnCl_3	-0,23	6,96

и ^{199}Hg с лигандами, содержащими ядра ^1H , ^{13}C , ^{19}F . Выявлена зависимость констант J от электроотрицательности заместителей и их числа, установлено изменение типа гибридизации и изменение s -характера связи гибридных орбиталей.

Расчет спиновых плотностей на основе изотропного сдвига и получение сведений о механизме делокализации электронов возможны при исследовании парамагнитных комплексов. В этом случае наиболее информативны исследования по ядрам, непосредственно связанным с парамагнитными ионами (^{17}O , $^{14,15}\text{N}$, ^{19}F и др.). Однако достаточно плодотворны также исследования ПМР.

Ядра, непосредственно связанные с ПИ, дают контактный сдвиг, однако в этом случае анизотропия обуславливается применением возбужденных состояний: результирующий сдвиг в большинстве случаев парамагнитный.

Протоны могут давать контактный и псевдоконтактный сдвиг, поэтому необходимо либо доказывать контактную природу сдвига в данном соединении, либо разделять контактный и псевдоконтактный сдвиг.

На основе теоретических представлений можно сказать, что у переходных d -металлов с невырожденным основным состоянием, которое хорошо отделяется от возбужденного, псевдоконтактный сдвиг должен быть близок к нулю. Существуют экспериментальные и расчетные доказательства равенства нулю псевдоконтактного сдвига:

1. Равенство $\chi_{\parallel} = \chi_{\perp}$ или $g_{\parallel} = g_{\perp}$ (для кубической симметрии).

2. Независимость химического сдвига от геометрического фактора, что можно обнаружить при введении в лиганд заместителя, изменяющего его структуру.

3. Сопоставление величины сдвига в кристаллах и растворах (если сдвиг контактный, эти величины должны совпадать).

4. Метод, основанный на измерении времени релаксации: псевдоконтактный член дает равные вклады в T_1 и T_2 , а контактный — только в T_2 .

Исследование большого числа комплексов первого переходного периода показало, что эти элементы в большинстве случаев дают контактный сдвиг.

Если псевдоконтактный сдвиг не равен нулю, необходимо разделение контактного (δ^c) и псевдоконтактного (δ^p) вкладов.

Для определения δ^p применяют следующие способы:

а) рассмотрение изоструктурных комплексов двух парамагнитных ионов (Co^{2+} и Ni^{2+}), для одного из которых $\delta^p = 0$. В этом случае разность сдвигов соответствует псевдоконтактному вкладу. Например, для комплексов $\text{Ni}(\text{II})$ $\delta^p = 0$, тогда для изоструктурных комплексов Co^{2+} $\delta_{\text{Co}^i}^i - \delta_{\text{Ni}^i}^i = \delta_{\text{Co}^i}^p$, где δ^i — полный сдвиг;

б) расчет контактного сдвига протона i по соотношению $\delta_i^p / \delta_j^p = R_{ij}$, где R_{ij} константа для данных i и j . Величину δ_j^p определяют для удаленного ядра, которое не подвергается контактно-му взаимодействию; для этого ядра $\delta_j^i = \delta_j^p$. Тогда полный сдвиг для i -го протона можно представить уравнением:

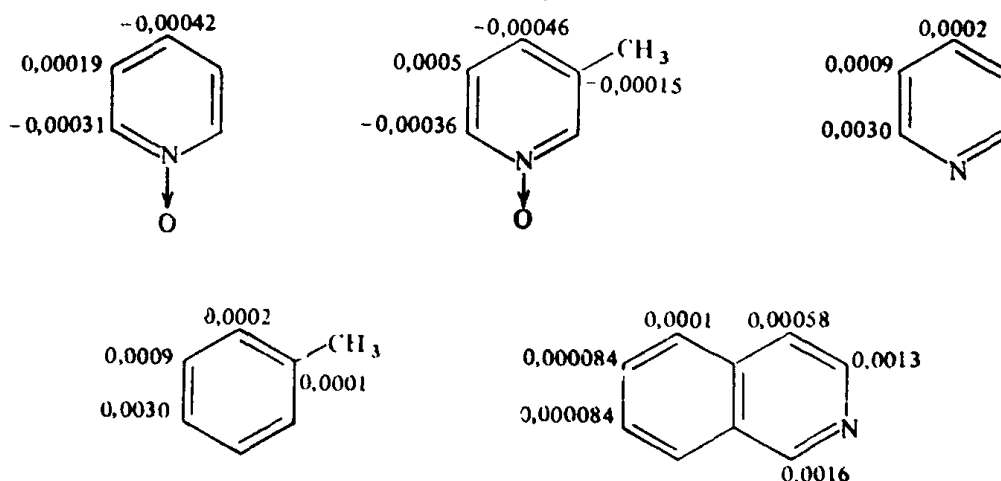
$$\delta_i^i = R_{ij} \delta_j^i + \delta_i^c,$$

которое решается графически при построении зависимости δ_i^i от δ_j^i .

Когда известно значение контактного сдвига, его можно использовать для расчета спиновых плотностей на орбитали и на атоме магнитного ядра.

Исследование протонного резонанса в комплексах Mn^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} позволило определить спиновые плотности на протонах в акваионах и комплексах с ароматическими лигандами.

Ниже приведено несколько примеров рассчитанных спиновых плотностей в комплексах Ni^{2+} с ароматическими лигандами:



Эти данные показывают, что в ароматических системах проявляются различные механизмы делокализации спиновой плотности. Распространение спиновой плотности по лиганду без затухания и чередования знаков спиновой плотности характерно для π -систем. Однородный знак спиновой плотности и затухание ее

по мере удаления от ПИ указывает на делокализацию по σ -связям.

Приведенные примеры позволяют сделать некоторые заключения об информации, которую можно получить при изучении контактного сдвига.

1. Знак контактного сдвига дает сведения об участии тех или иных орбиталей в связи, о типе гибридизации, типе связи (σ , π) для сопряженных систем.

2. Если известен тип гибридизации и тип связи, можно рассчитать спиновую плотность на ядре.

§ 6.6. Спектроскопия ядерного квадрупольного резонанса

Спектроскопия ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) требует наличия несимметричного ядра и неоднородного электрического поля окружающих его электронов. Мерой несимметричности ядра (отклонения распределения заряда ядра от сферического) является ядерный электрический квадрупольный момент, мерой неоднородности электрического поля — градиент напряженности электрического поля.

Квадрупольный электрический момент имеется у ядер со спином $I \geq 1$. Распределение ядерного заряда в этом случае несферическое (рис. 6.55), квадрупольный электрический момент равен eQ , где e — единичный электрический заряд, а Q — мера отклонения распределения ядерного заряда от сферически симметричного. Положительное значение Q говорит о том, что заряд ориентирован вдоль направления главной оси, при отрицательном значении Q заряд накапливается в направлении, перпендикулярном главной оси.

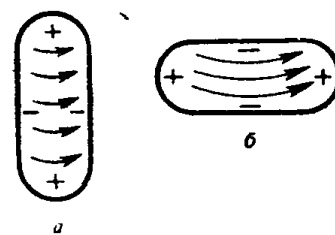


Рис. 6.55. Распределение ядерного заряда в квадруполе:

$a - eQ > 0$; $b - eQ < 0$

При образовании химической связи возникает сильная неоднородность электрического поля вдоль ее оси (ось z), мерой которой является градиент напряженности электрического поля.

$$q_{zz} = \frac{d^2V}{dz^2},$$

где V — электростатический потенциал в месте атомного ядра, создаваемый всеми окружающими зарядами.

Ядра, на которых исследованы спектры ЯКР: 2D , 7Li , 9Be , ^{10}B , ^{11}B , ^{14}N , ^{17}O , ^{23}Na , ^{25}Mg , ^{27}Al , ^{33}S , ^{35}Cl , ^{39}K , ^{43}Ca , ^{55}Mn , ^{57}Fe , ^{59}Co , ^{63}Cu , ^{69}Ga , ^{71}Ga , ^{75}As , ^{79}Br , ^{81}Br , ^{93}Nb , ^{115}In , ^{121}Sb , ^{123}Sb , ^{127}I , ^{135}Ba , ^{137}Ba , ^{181}Ta , ^{185}Re , ^{187}Re , ^{197}Au , ^{201}Hg .

Взаимодействие квадрупольного момента с градиентом электрического поля зависит от ориентации ядра. Число разрешенных

ядерных ориентаций определяется ядерным магнитным квантовым числом m , которое принимает значения от $+I$ до $-I$ (всего $2I+1$ значений). Низший по энергии уровень квадрупольного соответствия ориентации, для которой наибольшая величина положительного ядерного заряда располагается ближе всего к наибольшей плотности отрицательного заряда в электронном окружении. Разности энергий различных ориентаций не очень велики, они соответствуют обычно радиочастотному диапазону спектра, т. е. от 0,1 до 700 МГц.

Энергия взаимодействия ядерного квадрупольного момента E_Q с полем выражается как

$$E_Q = \frac{e}{6} Q_{ij} V_{ij}$$

где Q_{ij} — тензор ядерного квадрупольного момента; V_{ij} — тензор градиента электрического поля. Произведение зависит от взаимной ориентации осей двух систем координат. Если для Q выбрать систему координат, оси которой совпадают с осями координат спиновой системы, тензор определяется через один параметр — ядерный квадрупольный момент Q .

Асимметрию молекулы и направление оси z градиента поля q_{zz} относительно осей кристалла можно определить по спектру ЯКР монокристалла, находящегося в магнитном поле.

Если главные оси системы координат молекулы совпадают с главными осями тензора градиента электрического поля, то потенциальная энергия E_Q определяется выражением

$$E_Q = \frac{e}{6} (V_{xx}Q_{xx} + V_{yy}Q_{yy})$$

Для получения градиента поля необходимо определить параметр, который называется *параметром асимметрии*:

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$$

Величины V_{xx} , V_{yy} , V_{zz} можно представить как $e q_{xx}$, $e q_{yy}$, $e q_{zz}$, где e — заряд электрона, а q — градиент поля по каждой оси. По условию $|q_{zz}| > |q_{xx}| > |q_{yy}|$, поэтому η изменяется от 0 до 1.

В квантово-механической интерпретации

$$H_Q = \left(\frac{e^2}{6} \right) \sum q_{ij} Q_{ij} \quad (6.25)$$

где суммирование производится по всем компонентам ядерного квадрупольного момента Q_{ij} и градиента электрического поля q_{ij} .

В аксиально симметричном поле ($\eta=0$) энергии различных состояний ядерного квадрупольного момента можно выразить уравнением:

$$E_m = \frac{e^2 Q q [3m^2 - I(I+1)]}{4I(2I-1)} \quad (6.26)$$

Для спина $3/2$ ядерное магнитное квантовое число m может принимать значения $3/2, 1/2, -1/2$ и $-3/2$. Подстановка этих значений в уравнение (6.26) дает два дважды вырожденных состояния энергии (рис. 6.56):

$$E_{\pm 3/2} = e^2 Qq/4;$$

$$E_{\pm 1/2} = -e^2 Qq/4.$$

Разность энергий (ΔE), соответствующая энергии перехода, равна

$$\Delta E = e^2 Qq/2.$$

Таким образом, для ядра со спином $I=3/2$ в аксиально-симметричном поле следует ожидать наличия одного перехода, а величина $e^2 Qq$ может быть рассчитана непосредственно из частоты поглощения:

$$e^2 Qq = 2\Delta E = 2h\nu.$$

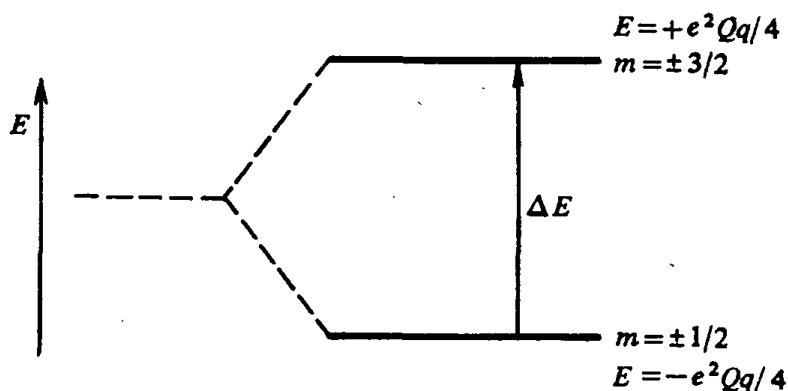


Рис. 6.56. Энергетические уровни квадрупольного ядра с $I=3/2$ в аксиально симметричном поле

По уравнению (6.26) можно рассчитать число уровней и число ожидаемых переходов* для других значений I : для $I=7/2$ должно наблюдаться четыре энергетических уровня: ($E_{\pm 1/2}, E_{\pm 3/2}, E_{\pm 5/2}, E_{\pm 7/2}$) и три перехода.

По уравнению (6.26) можно рассчитать также энергии переходов в единицах $e^2 Qq$, т. е. соотношение между энергиями уровней. Такой расчет показывает, например, что энергия перехода $E_{1/2} \rightarrow E_{3/2}$ должна быть вдвое меньше энергии перехода $E_{3/2} \rightarrow E_{5/2}$. Если наблюдаемое соотношение энергий отклоняется от предсказанных, это означает, что $\eta \neq 0$, т. е. имеется отклонение от аксиальной симметрии. Влияние параметра η на энергии переходов показано на рис. 6.57.

В эксперименте ЯКР для воздействия на переходы между различными ориентациями квадрупольного ядра в несферическом поле используют излучение радиочастотного диапазона. Эксперимент обычно проводят с порошкообразным образцом. Различные

* Правило отбора $\Delta m = \pm 1$.

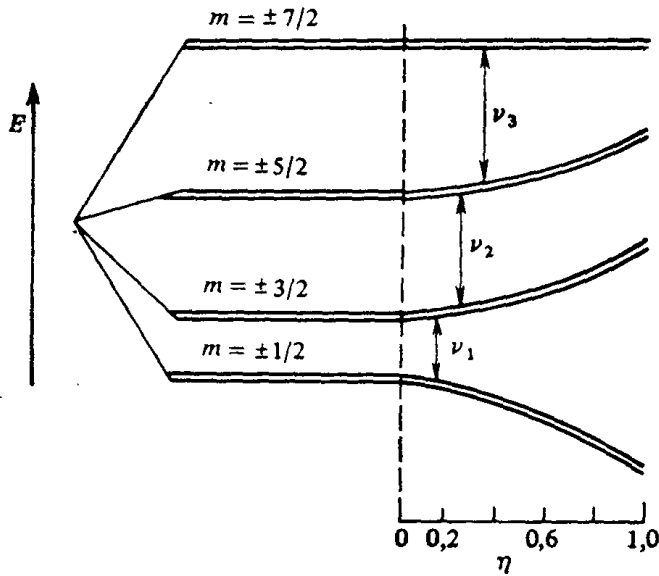


Рис. 6.57. Зависимость расщепления от параметра η

ориентации микрокристалла относительно направления радиочастотного излучения влияют только на интенсивности переходов, но не на их энергии.

Столкновения или колебания в жидкости или даже в некоторых твердых веществах (особенно вблизи точки плавления) модулируют градиент электрического поля до такой степени, что время жизни квадрупольного состояния становится очень небольшим. Это

приводит к бесконечному уширению сигнала, и линию не удается обнаружить.

Разность энергий между различными уровнями и, следовательно, частота перехода зависят как от градиента электрического поля, так и от квадрупольного момента ядра. Для данного изотопа величина eQ постоянная. Эта величина может быть измерена в экспериментах с атомными пучками. Размерностью eQ является заряд, умноженный на квадрат расстояния, но обычно квадрупольный момент выражают через Q в см^2 *

Вторым фактором, определяющим ΔE , является градиент поля q на ядре, вызванный электронным распределением в молекуле. Значение q можно определить из ΔE , если известно e^2Q (при аксиальной симметрии).

При несимметричном окружении уравнения для расчета усложняются. Например, для ядра с $I = 3/2$ энергии двух состояний выражаются уравнениями:

$$E_{\pm 3/2} = \frac{e^2 Q q \sqrt{1 + \eta^2/3}}{4I(2I - 1)};$$

$$E_{\pm 1/2} = \frac{-e^2 Q q \sqrt{1 + \eta^2/3}}{4I(2I - 1)}.$$

В этом случае должен быть один переход, которому соответствует

$$\Delta E = \frac{e^2 Q q \sqrt{1 + \eta^2/3}}{2I(2I - 1)}.$$

* Q часто выражают в баридах: 1 барид = 10^{-24} см^2 .

Поскольку имеется два неизвестных: q и η , то для определения этих параметров необходимо дополнительное исследование спектров ЯКР в магнитном поле.

Если проводить эксперимент ЯКР с образцом, помещенным в постоянное магнитное поле, то к гамильтониану ЯКР (6.25) необходимо добавить гамильтониан H_M , описывающий взаимодействие магнитного поля с ядерным магнитным квадрупольным моментом:

$$H_M = -g_N \beta_N H I.$$

Слабое магнитное поле ($g_N \beta_N H \ll e^2 Q q$) выступает как возмущение H_Q . Влияние этого поля на энергию уровней ядра заключается в сдвиге невырожденного уровня квадрупольного и в расщеплении двукратно вырожденного уровня.

Для ядра с $I = 3/2$, каждый из уровней $E_{\pm 1/2}$ и $E_{\pm 3/2}$ двукратно вырожден в несимметричном поле. В магнитном поле вырождение устраняется, в результате чего возникают четыре уровня ($+3/2, +1/2, -1/2, -3/2$), между которыми могут осуществляться четыре перехода:

$$\begin{aligned} +1/2 &\rightarrow +3/2; & +1/2 &\rightarrow -3/2; & -1/2 &\rightarrow +3/2; \\ -1/2 &\rightarrow -3/2 & (\Delta m = \pm 1). \end{aligned}$$

Разности энергий, соответствующие этим переходам, зависят от H , $e^2 Q$ и η , поэтому для системы можно рассчитать q и η из спектров в отсутствие магнитного поля и при его наличии.

Энергии уровней квадрупольного как функции η рассчитаны для случаев, когда $I = 1, 3/2, 5/2, 7/2$ и $9/2$. Составлены таблицы, из которых можно рассчитать η и $e^2 Q$. Если величина η значительна (низкая симметрия), то правило отбора $\Delta m = \pm 1$ нарушается и в спектре можно наблюдать полосы с $\Delta m = \pm 2$.

Для обнаружения ядерного квадрупольного резонанса в принципе можно использовать спектрометр ЯМР, фиксированная частота которого соответствует частоте квадрупольного перехода*.

Если частота квадрупольного резонанса заранее не известна, необходимо, чтобы частоту генератора можно было изменять в очень широком пределе. Наряду с этим прибор должен обладать высокой чувствительностью, поскольку линии ЯКР имеют обычно большую ширину и малую интенсивность. Поэтому в спектрометрах ЯКР необходимо мощное радиочастотное поле. Эти условия удовлетворяются при использовании генераторов сверхрегенеративного типа, которые обладают большой мощностью, высокой чувствительностью и позволяют легко изменять частоту. При изучении узких линий, а также при работе в области низких частот применяются узкополосные генераторы.

* Последняя может быть определена заранее методом атомных пучков.

Применение ЯКР в координационной химии

Исследование природы химической связи. Возможность применения ЯКР для исследования характера связи можно проиллюстрировать на простом примере. Заполненная электронная оболочка иона Cl^- сферически симметрична, градиент электрического поля у ядра равен нулю. Поэтому следует ожидать, что в чисто ионных хлоридах ядерный квадрупольный резонанс не будет наблюдаться. В свободном атоме хлора электронное окружение несимметрично, имеется градиент электрического поля у ядра. Величина этого градиента известна из опытов с атомными пучками, из этих данных можно оценить частоту ЯКР для атома ^{35}Cl : 54,87 МГц. В органических соединениях частоты ЯКР ^{35}Cl обычно равны 30—40 МГц, а в большинстве неорганических — порядка 10 МГц. Таким образом, значение частот ЯКР позволяет получить представление о том, насколько ионным является то или иное соединение.

Обоснование возможности получения информации об электронной структуре молекулы из величин q и η дает уравнение для градиента поля на исследуемом атоме A в молекуле ($q^A_{\text{мол}}$):

$$q^A_{\text{мол}} = \sum [Z_B (3 \cos^2 \theta_{AB} - 1) / R^3_{AB}] - \int \psi^* \sum_n [(3 \cos^2 \theta_{An} - 1) / r^3_{An}] \psi dt. \quad (6.27)$$

В первом члене суммирование производится по всем ядрам, окружающим ядро A , во втором — по всем электронам. Второй член представляет собой градиент электрического поля в молекуле $q_{\text{эл}}$. Из уравнения (6.27) следует, что градиент поля в молекуле является функцией плотности электронного заряда в непосредственной близости от ядра, поскольку его величина обратно пропорциональна $\langle r^3 \rangle$.

В приближении ЛКАО с принятием некоторых упрощений выведено уравнение для константы квадрупольного взаимодействия, выраженной в МГц:

$$\frac{e^2 Q q}{h} = \left(\frac{e^2 Q q_{\text{ат}}}{h} \right) \left(P_z - \frac{1}{2} P_x - \frac{1}{2} P_y \right),$$

где $\frac{e^2 Q q_{\text{ат}}}{h}$ — константа взаимодействия с одним электроном, находящимся на p -орбитали; $q_{\text{ат}}$ — градиент поля, создаваемый одним p -электроном; P — суммарная атомная заселенность.

В качестве основной выбирается p -орбиталь, поскольку s -орбиталь сферически симметрична и не создает градиента поля.

С увеличением ионности связи электронное окружение приближается к сферической симметрии, величина $e^2 Q q$ уменьшается. Гибридизация s -орбитали с p -орбиталью также приводит к уменьшению $e^2 Q q$, поскольку s -орбиталь сферически симметрична. При участии в связи p -орбиталей градиент поля увеличивается.

Таким образом, по данным ЯКР можно получить качественную интерпретацию характера связи, типа гибридизации. Поскольку измеряемая величина e^2Qq зависит от нескольких характеристик связи (доля s -, p -характера, доля ионности связи, степени d -связывания), количественные расчеты характера связи можно проводить только исходя из определенной модели, о достоверности которой судят по полученным результатам.

Затруднение в квантово-механические расчеты вводит также эффект поляризации замкнутых сферических оболочек валентными электронами (эффект Штернгеймера). Если заполненные оболочки при этом теряют сферическую симметрию, то они дают вклад в градиент поля на ядре:

$$e^2Qq_{\text{набл}} = (1 - \sigma_r)e^2Qq_0,$$

где σ_r — параметр экранирования j -го заряда, находящегося на расстоянии r от ядра. Параметр σ_r не является фиксированной характеристикой ядра. Это препятствует оценке вклада заполненных оболочек в градиент поля и, следовательно, количественному определению параметров связи. Несмотря на это можно использовать $e^2Qq_{\text{мол}}$ в качестве меры ионности связи для одготипных соединений. На рис. 6.58 показано, что рассчитанные по данным констант квадрупольного взаимодействия ионности связи (i) для соединений АВ коррелируют с разностью электроотрицательностей атомов А и В ($\Delta\chi$), так что можно считать $i \approx |\Delta\chi|/2$.

Проверкой правильности расчета может быть определение i по константам квадрупольного взаимодействия двух галогенов, входящих в молекулу.

По величинам e^2Qq/h был рассчитан ионный характер связи (i) для ряда соединений, включающих комплексный анион $[MX_6]^{2-}$, где М — тяжелый металл, X — Cl, Br, I (табл. 6.34). Расчет проводили в предположении, что градиент поля обусловлен образованием ковалентных связей М—Х. Найдена корреляция между изменением ионности связи и силовых постоянных связи. В ряду Cl → Br → I ионность связи уменьшается.

Если в спектрах ЯКР (например, ^{55}Mn) наблюдается два перехода, возможности исследования характера связи увеличиваются, поскольку можно определить q , и параметр асимметрии η .

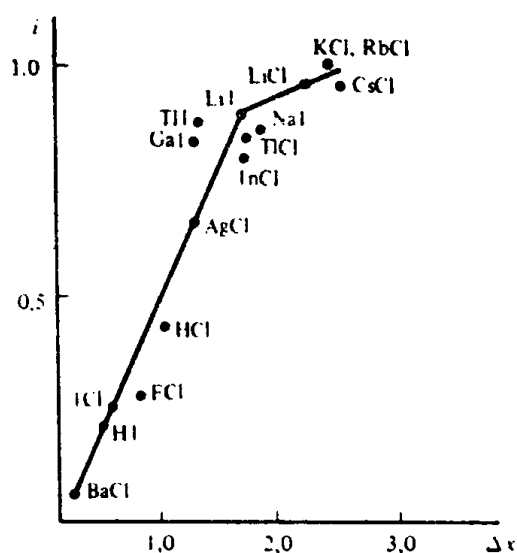


Рис. 6.58. Зависимость ионной связи А—В от разности электроотрицательностей $\Delta\chi$

Таблица 6.34. Характер связи в гексагалогенидах тяжелых металлов $M_2'[MX_6]$ (i — ионность связи $M-X$)

Соединение	$X=^{35}Cl$		$X=^{79}Br$		$X=^{127}I$	
	e^2Qq/h , МГц	i	e^2Qq/h , МГц	i	e^2Qq/h , МГц	i
$K_2[WX_6]$	20,4	0,78	—	—	—	—
$K_2[ReX_6]$	27,9	0,72	231	0,66	822	0,57
$K_2[OsX_6]$	33,8	0,62	—	—	—	—
$K_2[IrX_6]$	41,7	0,55	—	—	—	—
$K_2[PtX_6]$	52,0	0,44	406	0,38	1360	0,30
$K_2[PdX_6]$	53,5	0,43	411	0,37	—	—
$K_2[SnX_6]$	31,5	0,66	261	0,60	884	0,55
$(NH_4)_2[PbX_6]$	34,5	0,63	—	—	—	—
$K_2[SeX_6]$	42,2	0,56	346	0,47	—	—
$K_2[TeX_6]$	30,3	0,68	271	0,58	1020	0,48

Информация о структуре. Так как градиент поля на неэквивалентных ядрах в молекуле различается, можно ожидать для каждого из этих ядер появления своей спектральной линии или набора линий. Появление мультиплетов в спектре ЯКР может быть обусловлено:

- химической неэквивалентностью ядер в молекуле;
- неэквивалентностью положения одинаковых ядер в кристаллической решетке;
- расщеплением при снятии вырождения за счет асимметрии градиента поля.

Расщепление квадрупольных уровней другими ядрами, аналогичное спин-спиновому расщеплению в ЯМР, в спектрах ЯКР обычно не наблюдается из-за большой ширины полос (расщепление меньше ширины полосы).

Как правило, различие в частотах линий, обусловленное неэквивалентностью положений ядер в решетке, мало по сравнению с различиями в частотах, связанным с химической неэквивалентностью ядер в молекуле.

Примером проявления химической неэквивалентности ядер является спектр ЯКР на ядрах ^{35}Cl соединения $Cl_3VOPOCl_3$, на котором обнаруживаются сигналы трех неэквивалентных ядер хлора при 30,880; 31,280 и 30,950 МГц.

В спектре $CrCl_3$ при 273 К наблюдаются два резонансных сигнала ^{35}Cl при 12,9080 и 12,9472 МГц, а соотношение между интенсивностями составляет 1:2, следовательно, один ион хлора отличается по положению от двух других. При понижении температуры ниже 220 К появляется третья резонансная линия посередине между двумя первыми. Ее интенсивность растет при понижении температуры и ниже 80 К наблюдается только одна эта линия, т. е. все три иона хлора становятся эквивалентными.

Таблица 6.35. Параметры ^{14}N -квадрупольных переходов и градиента поля в пиридине и его координационных соединениях ($T=77\text{ K}$)

Соединение	e^2Qq/h , МГц	η
Пиридин (Py)	4584	0,396
Пиридин-нитрат	1053	0,798
Py_2ZnCl_2	2977	0,207
	2913	0,202
$\text{Py}_2\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	2672	0,180
	2649	0,166
Py_2CdCl_2	3432	0,320

В обратном направлении изменяется спектр ЯКР на ядрах брома в соединении $\text{K}_2[\text{SeBr}_6]$. В нем при комнатной температуре наблюдается одна линия, а при температуре сухого льда — две, что связано с изменением структуры при охлаждении. Исследование при постепенном изменении температуры показывает, что переход осуществляется не скачком, а постепенно. По интенсивности сигналов определяется равновесное соотношение структур при каждой температуре, число сигналов дает сведения о строении фаз.

В соединениях $\text{K}_2[\text{PtI}_6]$, $\text{K}_2[\text{SnBr}_6]$ и $\text{K}_2[\text{TeBr}_6]$ спектры галогенов состоят из трех линий, что указывает на наличие трех различных окружений галогенов. В спектрах ЯКР на ядрах хлора соединений TiCl_4 , SiCl_4 и SnCl_4 обнаружены четыре линии в каждом.

Исследования ЯКР на ядрах ^{14}N ($I=1$) трудны, но дают интересную информацию, поскольку по спектрам можно рассчитать параметр асимметрии η . Данные, полученные для пиридина и его координационных соединений, приведены в табл. 6.35 (расчет проводили по трем переходам, которые проявляются, если $\eta \neq 0$).

Исследованы спектры ЯКР на ядрах ^{75}As , ^{121}Sb , ^{123}Sb , ^{209}Bi , ^{35}Cl , ^{37}Cl , ^{79}Br , ^{81}Br в соединениях R_3MX_2 , где $\text{R}=\text{CH}_3^-$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5^-$ и C_6H_5^- , $\text{X}=\text{Cl}^-$, F^- и Br^- , $\text{M}=\text{As}^{5+}$, Sb^{5+} , Bi^{5+} . Установлено, что в таких соединениях параметры асимметрии малы. Это говорит о наличии в них аксиальной асимметрии.

Спектры ЯКР на ядрах ^{37}Cl , ^{35}Cl , ^{121}Sb , ^{127}I соединений ICl с AlCl_3 и SbCl_3 показывают, что эти вещества должны иметь формулы $(\text{I}_2\text{Cl}_2)^+[\text{AlCl}_4]^-$ и $(\text{I}_2\text{Cl}_2)^+[\text{SbCl}_6]^-$.

Были также исследованы спектры ЯКР на ядрах ^{35}Cl группы $[\text{AlCl}_4]^-$ в ряду соединений $\text{M}[\text{AlCl}_4]_n$. Установлено, что в ряде соединений анион $[\text{AlCl}_4]^-$ координирован металлом и это приводит к удлинению связей $\text{Al}-\text{Cl}$.

Установлено наличие неэквивалентных атомов хлора, связанных с Pt и Pd или халькогеном в комплексах PtCl_8S_2 , PtCl_8Se_2 ,

PdCl_6S_2 и PdCl_6Se_2 , частоты которых значительно различаются: Cl—Pt (28—29 МГц), Cl—Pd (18,4—17,4 МГц), Cl—S (41—42 МГц), Cl—Se (38 МГц).

Чувствительность метода может быть увеличена при применении метода двойного резонанса, который позволяет устранить большую часть неоднородного дипольного уширения.

§ 6.7. γ -Резонансная спектроскопия

γ -Резонансная спектроскопия относится к ядерному излучению и поглощению.

Как и в любой атомной системе, резонансное поглощение в ядрах должно происходить в тех случаях, когда энергия падающего γ -кванта соответствует расстоянию между ядерными энергетическими уровнями ($\Delta E = h\nu$). Следовательно, если радиоактивный изотоп А испускает γ -квант и превращается в изотоп В, то при поглощении этого кванта энергии изотоп В должен превратиться в изотоп А:



Явление резонансной флюоресценции было предсказано в начале века и осуществлено в оптическом диапазоне спектров. Однако попытки получения аналогичного поглощения при ядерных переходах, сопровождающихся γ -излучением, были безуспешными до 1958 г., когда Мессбауэром был открыт эффект γ -резонансной флюоресценции.

Трудности обнаружения этого эффекта связаны с особенностями ядерных систем:

а) относительно малая естественная ширина энергетических уровней;

б) наличие эффекта Доплера, т. е. уширения линий, связанного с движением ядер;

в) наличие «отдачи» при испускании γ -квантов;

г) относительно малая естественная ширина возбужденного уровня.

Эффект Доплера обусловлен тем, что излучающие и поглощающие ядра не находятся в покое, а движутся со скоростью v . Если направление движения источника совпадает с направлением излучения к излучению добавляется дополнительная энергия:

$$h\nu' = E \left(1 + \frac{v}{c} \right),$$

если движение направлено в противоположную сторону, то

$$h\nu'' = E \left(1 - \frac{v}{c} \right),$$

в общем случае

$$\Delta\nu = \nu \frac{v}{c} \cos \theta,$$

где θ — угол между направлением движения квантов и источника.

Для поглотителя зависимости обратные: $\Delta\nu = -\nu \frac{v}{c} \cos \theta$.

Наличие эффекта Допплера приводит к тому, что энергия излучаемых γ -квантов имеет дисперсию (D):

$$D = \frac{2\nu}{c} E$$

Соотношение между дисперсией и шириной линии (Γ) определяет возможность наблюдения перехода. Для ядерных уровней $D \sim 10^{-2}$ эВ, $\Gamma \sim 2,4 \cdot 10^{-8}$ эВ*, резонансное условие не соблюдается, ядерный переход не происходит.

Вторая трудность, которая остается в силе даже при низких температурах, — это затраты части энергии при излучении или поглощении γ -кванта на отдачу излучателя или поглотителя**. Энергия излучаемого кванта становится меньше резонансной на величину энергии отдачи

$$R = \frac{E^2}{mc^2}. \quad (6.28)$$

С другой стороны, для осуществления условия резонанса при поглощении энергия падающего кванта должна быть больше резонансной на ту же величину R из-за наличия отдачи поглотителя. В результате резонансные максимумы для излучателя и поглотителя оказываются удаленными друг от друга на расстояние $2R$, и, если $2R \gg \Gamma$, резонансное поглощение не может осуществиться. Поскольку энергия отдачи пропорциональна квадрату резонансной энергии и обратно пропорциональна массе [уравнение (6.28)], она сильно возрастает при переходе от оптической к γ -области спектра: в первом случае R порядка 10^{-10} эВ, $R \ll \Gamma$, во втором — порядка 10^{-3} эВ, $R \gg \Gamma$.

Допплеровское уширение связано с энергией отдачи следующим уравнением:

$$D = 2\sqrt{RkT}.$$

При $R \gg \Gamma$ доплеровское уширение может способствовать наличию резонансного эффекта за счет увеличения перекрытия линий испускания и поглощения (рис. 6.59).

* Для электронных уровней $D \sim 10^{-6}$ эВ, $\Gamma \sim 10^{-8}$ эВ.

** Под отдачей понимается уход ядра в противоположную сторону при испускании γ -кванта.

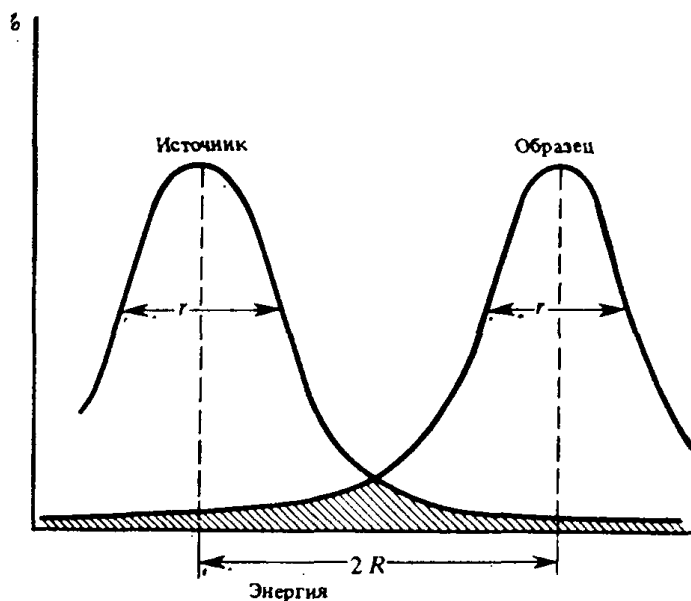


Рис. 6.59. Схематическое изображение линий испускания и поглощения γ -квантов (N — относительное число γ -квантов, %)

Поскольку эффект Допплера обусловлен тепловым движением, для которого $\frac{mv^2}{2} = kT$, один из путей его ликвидации — понижение температуры источника и поглотителя: при $T=0$ $D=0$.

Отдача уменьшается и приближается к нулю, если атом закреплен в кристаллической решетке.

Из приведенных данных следует, что исследование γ -резонансных спектров возможно в основном для твердых веществ и при низких температурах. Именно таким образом был впервые обнаружен эффект Мессбауэра. Однако в настоящее время возможно измерение спектров при комнатных температурах, проведены также исследования жидких образцов. В современной экспериментальной методике наблюдения γ -спектров используется эффект Допплера — движение поглотителя — для достижения условий резонанса. Принципиальная схема прибора представлена на рис. 6.60.

Так как отношение естественной ширины линии к энергии ядерного перехода чрезвычайно мало ($\Gamma/E \sim 10^{-12}$), то при малых скоростях передвижения поглотителя (порядка $\frac{\Gamma}{E} c$) достигается резонансное условие — наблюдается резонансная флуоресценция.

В качестве детектора можно использовать сцинтиллирующий кристалл с фотоэлектронным умножителем. Детектор регистрирует γ -кванты, испускаемые источником и проходящие сквозь поглотитель, который движется по отношению к источнику с перемен-

ной скоростью по направлению хода γ -квантов и навстречу. Изменение энергии γ -квантов можно представить уравнением:

$$\frac{\Delta E}{E} = \pm \frac{v}{c}.$$

Поскольку ΔE соизмеримо с Γ , поглощение γ -квантов изменяется в зависимости от величины ΔE или скорости движения поглотителя и достигает максимума при такой скорости движения, при которой ΔE отвечает центру резонансной линии. Зависимость скорости счета прошедших через поглотитель или рассеянных им γ -квантов от скорости движения поглотителя относительно излучателя можно назвать мессбауэровским спектром.

Позднее были разработаны другие методы осуществления мессбауэровских переходов. С этой целью применяли такие ядерные реакции, как кулоновское возбуждение и (n, γ) -превращения. Эффект Мессбауэра наблюдался при кулоновском возбуждении ядер ^{57}Fe потоком γ -частиц. (n, γ) -Реакция образования возбужденных ядер была впервые осуществлена при переходе $^{39}\text{K} \rightarrow ^{40}\text{K}$.

Ядра, на которых наблюдается эффект Мессбауэра, приведены в табл. 6.36. Большинство исследований проведено на ядрах ^{117}Sn , ^{57}Fe .

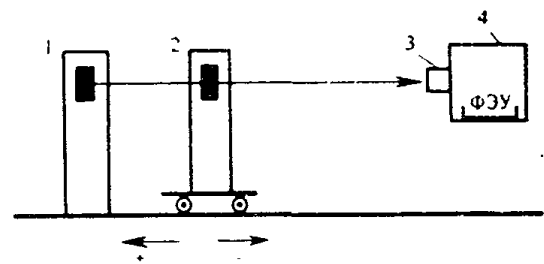


Рис. 6.60. Принципиальная схема эксперимента по исследованию мессбауэровского спектра поглощения
1 — γ -источник; 2 — γ -поглотитель; 3 — кристалл; 4 — счетчик γ -квантов

Применение эффекта Мессбауэра в координационной химии

Вследствие очень малой ширины линий, соответствующих ядерным переходам, эффект Мессбауэра весьма чувствителен даже к небольшому изменению энергии γ -излучения. Поэтому в γ -резонансных спектрах проявляются сравнительно слабые взаимодействия между ядром и орбитальными электронами. Влияние электронного окружения определяет сверхтонкую структуру γ -спектров.

В γ -резонансном спектре проявляются следующие основные типы взаимодействий: изомерный сдвиг, ядерное квадрупольное взаимодействие и сверхтонкое магнитное взаимодействие.

Изомерный ядерный сдвиг определяется как смещение центра γ -резонансного спектра в сторону от нулевого значения скорости. Он обусловлен электростатическим взаимодействием между распределением зарядов в ядре и распределением электронов, имеющих конечную вероятность пребывания в области ядра. Изомер-

Таблица 6.36. Ядра, на которых наблюдается эффект Мессбауэра

Изотоп	Энергия излучения, кэВ	Исходный изотоп	Изотоп	Энергия излучения, кэВ	Исходный изотоп	Изотоп	Энергия излучения, кэВ	Исходный изотоп	Изотоп	Энергия излучения, кэВ	Исходный изотоп	
⁴⁰ K	29,4	³⁹ K	¹⁴¹ Pr	145	¹⁴¹ Ce	¹⁷² Yb	78,7	¹⁷² Lu	¹⁹³ Ir	73	¹⁹³ Pt	
⁵⁷ Fe	14,4	⁵⁷ Co	¹⁴⁵ Nd	67	¹⁴⁵ Pm	¹⁷³ Yb	78,7	¹⁷³ Lu	}	99	¹⁹⁵ Au	
⁶¹ Ni	67,4	⁶¹ Cu	¹⁴⁹ Sm	22	¹⁴⁹ Eu	¹⁷⁴ Yb	76,5	¹⁷⁴ Lu		129	¹⁹⁵ Ir	
⁶⁷ Zn	93,0	⁶⁷ Ga	¹⁵¹ Eu	21,6	{	¹⁵¹ Gd	¹⁷⁵ Lu	113,8	¹⁷⁵ Hf	}	77,3	¹⁹⁷ Hg
⁸³ Kr	9,3	⁸³ Rb	{	¹⁵¹ Sm		¹⁷⁶ Hf	88,3	¹⁷⁶ Ta	¹⁹⁷ Au		158	¹⁹⁹ Au
⁹⁵ Rb	150	⁸⁵ Sr		¹⁵² Sm	122	¹⁵² Eu	¹⁷⁷ Hf	113	¹⁷⁷ Lu	¹⁹⁹ Hg	32,1	²⁰¹ Tl
⁹⁹ Ru	90	{	⁹⁹ Rh	¹⁵³ Eu	{	¹⁵³ Gd	¹⁸⁰ Hf	93	¹⁸⁰ Ta	²⁰¹ Tl	279	²⁰³ Hg
¹⁰¹ Ru	127	¹⁰¹ Ru	¹⁵⁴ Gd	123	¹⁵⁴ Eu	{	¹⁸⁰ W	102	¹⁸⁰ Ta	}	68	²²⁶ Ac
¹⁰⁷ Ag	93	¹⁰⁷ M ^{Ag}	¹⁵⁵ Gd	86,5	¹⁵⁵ Tb		¹⁸² W	100,1	¹⁸² Ta		²²⁶ Ra	}
¹⁰⁹ Ag	88	¹⁰⁹ M ^{Ag}	¹⁵⁶ Gd	89	¹⁵⁵ Gd	¹⁸³ W	46,5	¹⁸³ Ta	²²⁹ Th	}	99	
¹¹⁷ Sn	161	¹¹⁷ M ^{Sn}	¹⁵⁸ Gd	79,5	¹⁵⁷ Gd	{	¹⁸⁴ W	111			¹⁸⁴ Re	}
¹¹⁹ Sn	23,8	¹¹⁹ M ^{Sn}	¹⁶⁰ Gd	75	¹⁶⁰ Tb		¹⁸⁶ W	123	¹⁸⁶ Re	²³² Th	}	
¹²¹ Sb	37,2	¹²¹ M ^{Te}	¹⁵⁹ Tb	58	¹⁵⁹ Dy	¹⁸⁵ Re	125	¹⁸⁵ Os	²³³ Pa	}		60
¹²³ Sb	42,75	¹²³ Sn	¹⁶⁰ Dy	86,8	¹⁶⁰ Tb	¹⁸⁷ Re	134	¹⁸⁷ W	²³⁷ Nb		}	45
¹²³ Sb	159	¹²³ M ^{Te}	{	¹⁶¹ Dy	¹⁶¹ Tb	¹⁸⁶ Os	137,2	¹⁸⁶ Re	²³⁸ U	}		57
¹²⁵ Tl	35,6	¹²⁵ I				25,6	¹⁶⁵ Er	¹⁸⁷ Os	135		¹⁹³ Ir	²³⁹ Pu
¹²⁷ Tl	59	¹²⁷ M ^{Te}	¹⁶⁶ Er	80,6	¹⁶⁶ Ho	¹⁸⁸ Os	155	¹⁸⁸ Ir	²⁴¹ Am	}	426	²⁴⁵ Bk
²⁷ I	59	¹²⁷ Te	¹⁶⁸ Er	79,8	¹⁶⁸ Tm	¹⁸⁹ Os	135	¹⁸⁹ Ir			²⁴⁵ Cm	}
²⁹ I	26,3	¹²⁹ Te	{	¹⁶⁹ Tm	¹⁶⁹ Yb	¹⁹⁰ Os	187	¹⁹⁰ Ir	²⁴⁶ Cm	}		
						¹²⁹ I	8,4	¹⁶⁹ Er			¹⁷⁰ Tm	206
¹³¹ Xe	40	¹²⁹ I	¹⁷¹ Yb	66,7	¹⁷¹ Tm	¹⁹¹ Ir	129,4	¹⁹¹ Pt				
¹³¹ Xe	80,2	¹³¹ I										
¹³³ Cs	81	¹³³ Ba										
¹³⁹ La	163	¹³⁹ Ce										

ный сдвиг возникает в связи с тем, что ядро занимает в атоме конечный объем. Разницу в энергии ΔE , возникающую в результате того, что радиус ядра имеет конечную величину, вычисляют как разность между электростатическим взаимодействием электронов с точечным ядром и со сферическим ядром радиуса r :

$$\delta E = \frac{2\pi}{5} Ze^2 |\psi(0)|^2 r^2, \quad (6.29)$$

где $\psi(0)$ — плотность электронов у ядра.

Для разности энергий в основном и возбужденном состояниях уравнение (6.29) принимает такой вид:

$$\delta E_{\text{возб}} - \delta E_{\text{осн}} = \frac{2\pi}{5} Ze^2 |\psi(0)|^2 (r_{\text{возб}}^2 - r_{\text{осн}}^2).$$

Сдвиг, наблюдаемый в спектрах Мессбауэра, представляет собой разность между энергетическим сдвигом для поглотителя и

для источника, которые характеризуются различными значениями электронной плотности у ядра. Уравнение для изомерного сдвига:

$$\sigma = \frac{2\pi}{5} Ze^2 (|\psi_{\text{погл}}(0)|^2 - |\psi_{\text{исг}}(0)|^2) (r_{\text{нозб}}^2 - r_{\text{осн}}^2).$$

Первый член характеризует электронную плотность в области ядра, второй является характеристикой ядра.

Поскольку наибольшую электронную плотность у ядра дают *s*-электроны, изомерный сдвиг можно рассматривать как относительную меру полной *s*-электронной плотности у ядра в данном соединении.

Полная *s*-электронная плотность создается как внутренними (заполненными), так и внешними (незаполненными) *s*-оболочками за счет их частичного заполнения электронами лигандов. Именно эта величина чувствительна к характеру окружения атомов.

Наблюдается взаимосвязь между изомерным сдвигом, электроотрицательностью и характером связи. В качестве примера на рис. 6.61 приведены наблюдаемые корреляции для соединений SnX_4 , где $X = \text{I, Br, Cl, F}$. Такие корреляции используют для выводов об электронном строении атомов в соединениях.

Ядерное квадрупольное расщепление в γ -резонансных

спектрах возникает из-за взаимодействия ядерного квадрупольного момента Q с градиентом электрического поля в области ядра (q). В наиболее распространенном случае мессбауэровских γ -переходов между $I = 1/2$ и $I = 3/2$ расщепление уровня $I = 3/2$ на подуровни с $m = \pm 3/2$ и $m = \pm 1/2$ приводит к возникновению спектрального дублета. В нем одна линия соответствует переходу $\mp 1/2 \rightarrow \pm 1/2$, а другая — π -переходу $\pm 1/2 \rightarrow \pm 3/2$ (рис. 6.62). Разность энергии π - и σ -переходов $E_\pi - E_\sigma = \Delta = e^2 Q q (1 + \eta^2)^{1/2} / 2 = \omega / 2$, где константа квадрупольного взаимодействия ω служит мерой неоднородности электрического поля в области мессбауэровского ядра. Она может быть как положительной, так и отрицательной (при $E_\pi > E_\sigma$ и $E_\pi < E_\sigma$ соответственно).

В качестве примера рассмотрим соединения SnX_4 ($X = \text{F, Cl, Br, I}$ и др.), результаты для которых приведены на рис. 6.61,

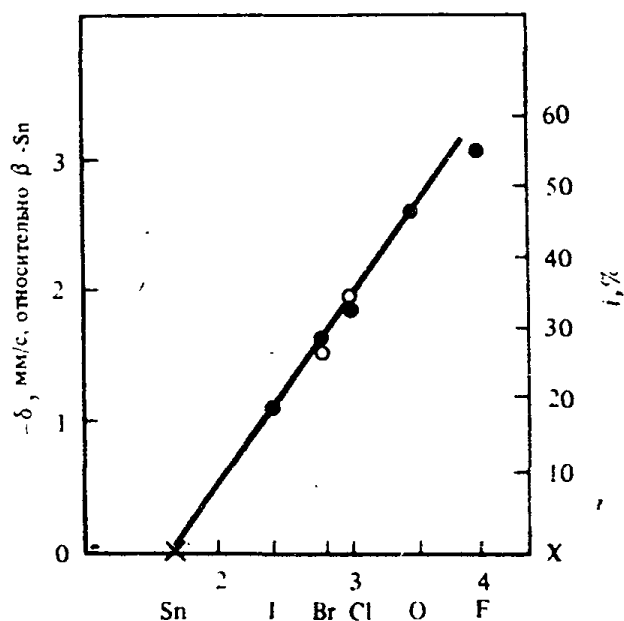


Рис. 6.61. Корреляция между изомерным сдвигом для соединений Sn(IV) , электроотрицательностью и ионностью связи (● — левая шкала; ○ — правая шкала)

и $\text{SnR}_i\text{X}_{4-i}$. В первом случае молекула аксиально симметрична, электрическое поле однородно, квадрупольное расщепление отсутствует. Используется только один параметр — изомерный сдвиг, который дает сведения об ионности связей. В данном случае Sn — донор, а X — акцептор электронов, чем сильнее он оттягивает электроны от центрального атома, тем ионность связи больше. Замещение в SnX_4 части лигандов X на R приводит к изменению изомерного сдвига и возникновению квадрупольного расщепления (рис. 6.63), что обусловлено различной ионностью связей Sn—X и Sn—R.

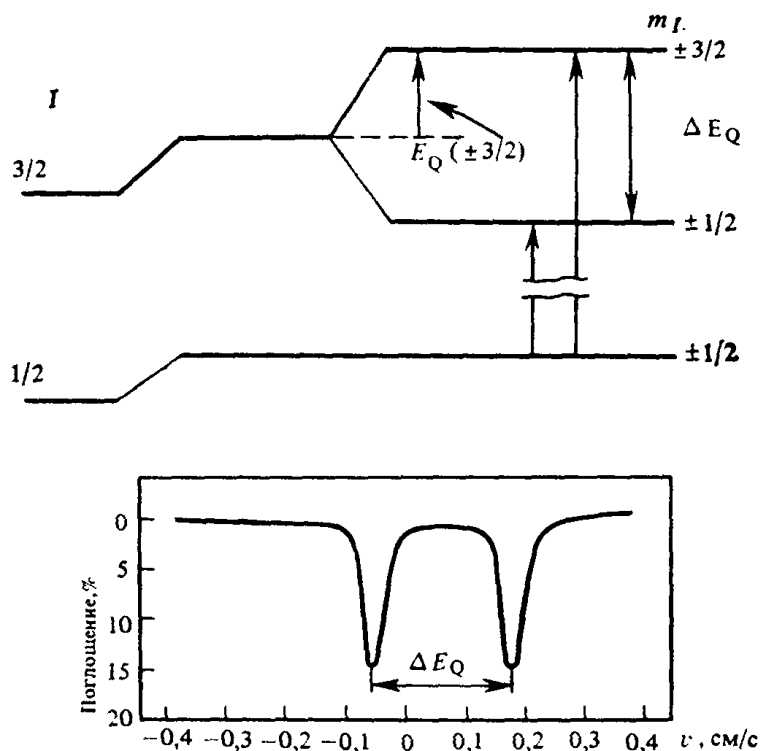


Рис. 6.62. Мессбауэровские переходы между уровнями с $I=1/2$ и $I=3/2$

Аналогичное явление наблюдается при переходе от октаэдрического комплекса $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ к комплексу $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, в котором одна группа CN замещена на NO: одна линия переходит в хорошо разрешенный дублет.

В приведенных примерах наличие или отсутствие квадрупольного расщепления определялось симметрией расположения лигандов и их донорно-акцепторными свойствами. Это относится к тем случаям, когда симметрия электронного окружения одинакова, т. е. равны заселенности расщепленных в поле лигандов орбиталей: у высокоспиновых октаэдрических комплексов Fe(III) (d^5), у низкоспиновых комплексов Fe(II) (d^6).

Квадрупольное расщепление, характерное для высокоспиновых комплексов Fe(II), обусловлено асимметрией электронного окружения, создающего градиент электрического поля на ядре.

Таким образом, появление квадрупольного расщепления в первую очередь свидетельствует о понижении симметрии электрического поля. Оно может быть вызвано несимметричным распределением электронов или наличием в комплексе различных лигандов, приводящим к асимметрии расположения лигандов (различные расстояния M—X, M—Y, различная ионность связи). Исследование квадрупольного расщепления при замещении лигандов может дать сведения об изменении ионности связи, донорно-акцепторных свойствах, взаимном влиянии лигандов. Число линий квадрупольного расщепления дает сведения о структуре.

Использование квадрупольного расщепления для исследования структуры может быть продемонстрировано на примере додекакарбонила железа Fe₃(CO)₁₂. В спектре Мессбауэра (рис. 6.64) наблюдается три линии, что указывает на наличие различного окружения железа. Из возможных структур сразу исключается структура, в которой атомы железа эквивалентны.

В других структурах два атома железа эквивалентны, а третий — отличается. Спектру должна соответствовать та структура, в которой один вид атомов железа находится в октаэдрическом окружении из эквивалентных лигандов (дает одну линию), а второй — в несимметричном окружении, что приводит к квадрупольному расщеплению на две линии. Такие два вида атомов железа на-

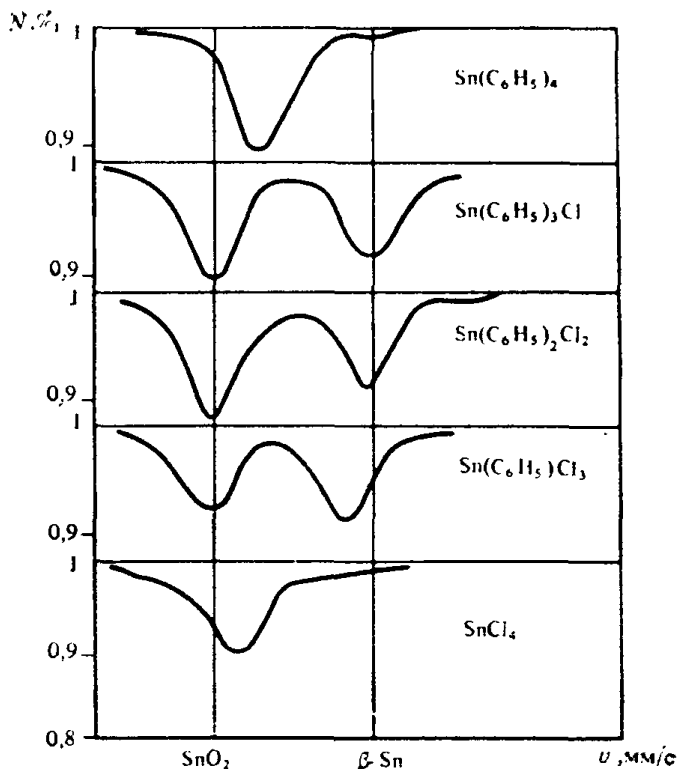


Рис. 6.63. Расщепление линий мессбауэровских спектров в соединениях типа $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_{4-n}\text{Cl}_n$, где $n = 1, 2, 3, 4$

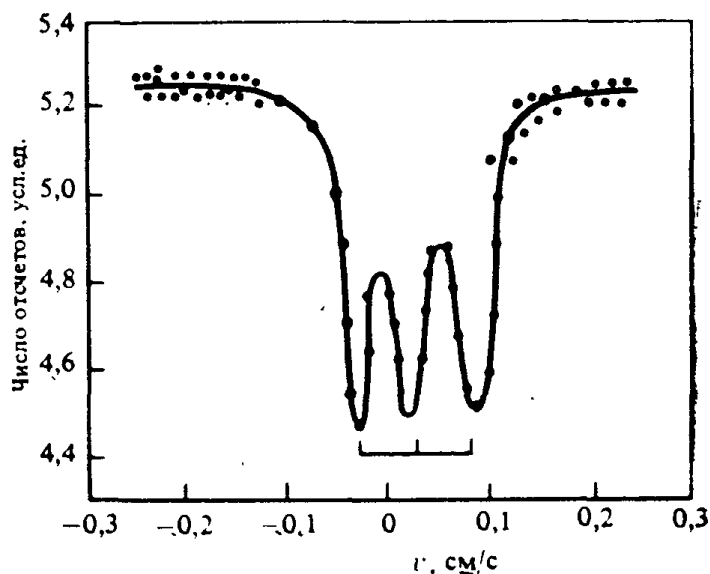


Рис. 6.64. Мессбауэровский спектр $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$

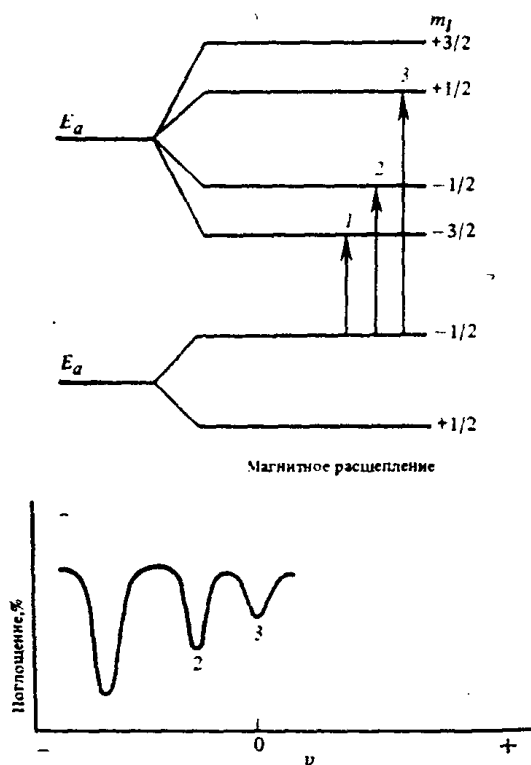


Рис. 6.65. Магнитное расщепление в соединениях ^{57}Fe

блюдаются в структуре, производной от $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, в которой одна из трех мостиковых групп замещена *цис*- $\text{Fe}(\text{CO})_4$ (2 и 1 линии соответственно).

Поскольку квадрупольное расщепление зависит от электронной структуры, по значению константы квадрупольного взаимодействия можно сделать выводы о степени окисления центрального иона, например $\text{Fe(II)}-\text{Fe(III)}$. Однако в таких случаях следует учитывать и другие факторы, определяющие квадрупольное расщепление (симметрия комплекса, распределение электронов на подуровнях расщепления). Иногда полезно сочетать информацию о величине квадрупольного расщепления с изомерным сдвигом центра дублета. Ниже представлены рассчитанные значения изомерного сдвига для различных состояний окисления высокоспиновых соединений железа.

**Изомерные сдвиги для высокоспиновых соединений железа
(относительно $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)**

Состояние окисления . . .	+1	+2	+3	+4	+6
Изомерный сдвиг . . .	$\sim +2,2$	$\sim +1,4$	$\sim +0,7$	$\sim +0,2$	$\sim -0,6$

Магнитное сверхтонкое расщепление. В магнитном поле вырождение ядерных спиновых состояний с $m = \pm n/2$ снимается. Схема магнитного расщепления в соединениях ^{57}Fe и наблюдаемые переходы приведены на рис. 6.65.

Картина магнитного расщепления по спектрам Мессбауэра часто оказывается довольно сложной, поскольку она определяется двумя значениями магнитных моментов ядер — в основном и возбужденном состояниях — и двумя различными значениями локальных магнитных полей для ядер излучателя и поглотителя.

В парамагнитных соединениях получающиеся результаты можно описать с помощью спин-гамильтониана:

$$H = D[S_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1)] + E(S_x^2 - S_y^2) + \beta SgH + SAI - g_N\beta_N IH + \frac{e^2Qq}{4I(2I-1)} (3I_z^2 - I(I+1) + \eta(I_x^2 - I_y^2)),$$

где D и E — параметры нулевого поля.

По сверхтонкому расщеплению в мессбауэровских спектрах парамагнитных ионов можно определить параметры нулевого поля и компоненты констант сверхтонкого взаимодействия.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Альтшулер С. А., Козырев Б. М.** Электронный парамагнитный резонанс. — М.: Наука, 1972.
- Берсукер И. Б.** Электронное строение и свойства координационных соединений. — Л.: Химия, 1986.
- Вертгейм Т.** Эффект Мессбауэра. — М.: Мир, 1966.
- Габуда С. П., Земсков С. В.** Ядерный магнитный резонанс в комплексных соединениях. — Новосибирск: Наука, 1976.
- Гольданский В. И.** Эффект Мессбауэра и его применение в химии. — М.: Изд-во АН СССР, 1963.
- Драго Р.** Физические методы в химии. — М.: Мир, 1981.
- Зигбан К. и др.** Электронная спектроскопия. — М.: Мир, 1971.
- Керрингтон А., Мак-Лечлан Э.** Магнитный резонанс и его применение в химии. М.: Мир, 1970.
- Колебательные спектры в неорганической химии/Под ред. Ю. Я. Харитонов а.** — М. — Л.: Наука, 1971.
- Кустов Е. Ф. и др.** Электронные спектры соединений РЗЭ. — М.: Наука, 1981.
- Мазалов Л. Н.** Рентгеновские спектры и химическая связь. — Новосибирск: Наука, 1982.
- Маров И. Н., Костромина Н. А.** ЭПР и ЯМР в химии координационных соединений. — М.: Наука, 1979.
- Накамото К.** Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. — М.: Мир, 1966.
- Нефедов В. И.** Рентгеноэлектронная и фотоэлектронная спектроскопия. — М.: Знание, 1983.
- Порай-Кошиц М. А.** Основы структурного анализа химических соединений. — М.: Высшая школа, 1982.
- Семи́н Г. К., Бабушкина Т. А., Якобсон Г. Г.** Применение ядерного квадрупольного резонанса в химии. — Л.: Химия, 1972.
- Федоров Л. А.** Спектроскопия ЯМР металлорганических соединений. — М.: Наука, 1984.
- Эмсли Дж., Финей Дж., Сатклиф Л.** Спектроскопия ЯМР высокого разрешения. М.: Мир, 1969.

ГЛАВА 7 ТЕРМОДИНАМИКА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

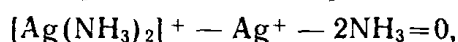
§ 7.1. Термодинамические характеристики процесса комплексообразования

Возможность существования комплексных соединений в заданных температурных и концентрационных условиях при наличии динамического равновесия всецело определяется термодинамическими соображениями. Для указания области термодинамической устойчивости комплекса необходимы сведения о характеристиках реакции его образования. Представим эту реакцию в общем виде:

$$\sum v_i W_i = 0,$$

где W_i — обозначение веществ; v_i — стехиометрические коэффициенты.

Запишем реакцию так, чтобы v_i были положительными для продуктов реакции. Например, для образования $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$:



т. е. $W_1 = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $W_2 = \text{Ag}^+$, $W_3 = \text{NH}_3$, $v_1 = 1$, $v_2 = -1$, $v_3 = -2$.
Линейные комбинации стандартных парциальных свойств веществ

$$\begin{aligned} \Delta G^0 &= \sum v_i \bar{G}_i^0 = \sum v_i \mu_i^0; \\ \Delta H^0 &= \sum v_i \bar{H}_i^0; \quad \Delta S^0 = \sum v_i \bar{S}_i^0 \end{aligned}$$

называют соответственно *энергией Гиббса*, *энтальпией* и *энтропией* комплексообразования. При этом

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -RT \ln K, \quad (7.1)$$

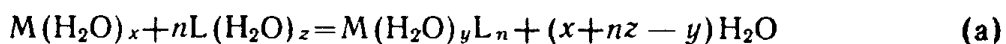
где K — термодинамическая константа равновесия реакции. Изменение единиц измерения концентраций в q раз (например, переход от моль/л к ммоль/л; $q = 1000$) вызывает изменение $\ln K$ на $\sum v_i \ln q$, при этом ΔG^0 изменяется на $RT \sum v_i \ln q$; ΔS^0 на $R \sum v_i \ln q$, ΔH^0 остается неизменной. Таким образом, ΔH^0 не зависит от единиц, в которых измеряется концентрация, и является унитарной характеристикой реакции; в состав же ΔS^0 и ΔG^0 входят размерностные слагаемые, зависящие от q .

Энтропия комплексообразования. Значение ΔS^0 связано с изменением числа степеней свободы микроансамбля частиц. В частности, ΔS^0 для реакции комплексообразования в газовой фазе



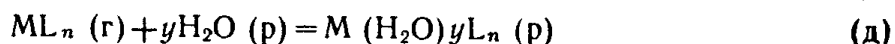
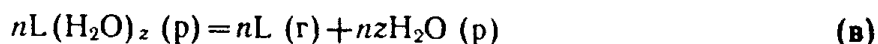
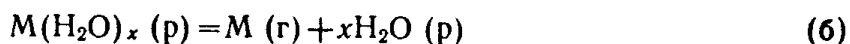
в первом приближении обусловлено просто изменением трансляционной энтропии (энтропия поступательного движения) за счет уменьшения числа частиц на i . Согласно Кобозеву, при этом $\Delta S^0_{\text{транс}} \approx -94i$ Дж/(моль·К). При более точном расчете можно учитывать изменения во вращательных, колебательных и других степенях свободы. При ассоциации с полидентатными лигандами появляется отрицательное (связанное с ростом упорядоченности) слагаемое $\Delta S_{\text{деф}}$, возникающее из-за перехода лиганда в конфигурацию, благоприятную для координирования. Суммарное значение ΔS^0 отрицательно. Таким образом, согласно (7.1) изменения энтропии препятствуют комплексообразованию в газовой фазе, они увеличивают ΔG^0 и уменьшают константу устойчивости. В этих условиях комплексообразование может протекать в заметной степени ($\Delta G^0 < 0$) только при условии $\Delta H^0 < 0$, т. е. если реакция экзотермична. Например, для реакции InCl_3 с NH_3 , ведущей к образованию газофазного комплекса $\text{InCl}_3 \cdot \text{NH}_3$, А. С. Суворов с сотр. оценил $\Delta S^0 = -117,6$ Дж/(моль·К); $\Delta H^0 = -112$ кДж/моль. По принципу Ле Шателье рост температуры должен вести к распаду таких комплексов.

Комплексообразование в инертных растворителях, как и в газовой фазе, сводится к «чистой ассоциации». Для него тоже характерны $\Delta S^0 < 0$. Например, при ассоциации порфиринового комплекса Co^{2+} с пиридином в толуоле $\Delta S^0 = -67$ Дж/(моль·К). В растворителях, обладающих сильными σ -донорными свойствами (например, в воде), комплексообразование является фактически реакцией замещения



(заряды частиц в этой главе указываются только при необходимости).

Реакцию (а) можно представить в виде суммы процессов гидратации M и L , ассоциации их в газовой фазе и гидратации образовавшегося комплекса:



По энтропийной характеристике реакции типа (а) делятся на две группы. У «мягких» доноров и акцепторов роль гидратации мала, поэтому $\Delta S^0 < 0$. Так, для реакции Cu^+ с бутеном-1 в

0,5%-ном растворе H_2SO_4 $\Delta S^0 = -21$ Дж/(моль·К), а $\Delta G^0 < 0$ благодаря экзотермическому тепловому эффекту: $\Delta H^0 = -33$ кДж/моль.

«Жесткие» доноры и акцепторы, обладая высокими электростатическими характеристиками, упорядочивают диполи воды в гидратационные структуры. При образовании комплекса эти структуры разрушаются и энтропия системы возрастает. Этот эффект не компенсируется уменьшением ΔS^0 , связанным с ассоциацией между М и L. Значения $\Delta S^0 > 0$ благоприятствуют комплексообразованию. Устойчивость большинства «электростатических» комплексов в водных растворах обусловлена энтропийным фактором. Такие комплексы могут быть устойчивы, несмотря на эндотермичность реакции их образования.

Внедрение донора во внутреннюю координационную сферу ведет к более положительным ΔS^0 , чем образование внешнесферного комплекса (ионной пары), так как связано с большей дегидратацией. Малые значения ΔS^0 наряду с практически нулевыми ΔH^0 служат, по Арланду, критерием внешнесферного взаимодействия «жесткий» катион — «жесткий» лиганд.

Энтальпия комплексообразования. Из упрощенных подходов к оценке ΔH^0 наиболее известны попытки построить аддитивные схемы (для газовой фазы или растворов) или развить электростатические модели комплексообразования.

Средней энергией связи (ЭС или \bar{D}) называется величина, характеризующая каждый тип связей в молекуле, причем сумма \bar{D} по всем связям должна быть равна энтальпии атомизации молекулы, находящейся в газовой фазе:

$$\Delta H^0_{\text{ат}} = \sum n_i \bar{D}_i \quad (7.2)$$

При упрощенных расчетах можно вычислить энергию связи из энтальпии атомизации единственного соединения: если в нем все связи одинаковы, то просто разделить $\Delta H^0_{\text{ат}}$ на их число (так получено $\bar{D}_{\text{Ti-Cl}} = 431$ кДж/моль из сведений о TiCl_4), а если имеются связи другого типа, то для них значения \bar{D}_i должны быть известны, и тогда сумму $n_i \bar{D}_i$ для этих связей можно просто вычесть из правой и левой частей (7.2). Однако оценки \bar{D}_i , получаемые при этом из сведений о разных соединениях, несколько различаются. Чтобы оценить усредненные значения \bar{D}_i , используют метод наименьших квадратов (МНК). С этой целью представляют уравнение (7.2) в более общей форме

$$y_k = \sum a_i x_{ik} \quad (7.3)$$

где y_k — результат k -го измерения ($k = 1, \dots, K$), в данном случае $\Delta H^0_{\text{ат}}$ для k -го вещества; a_i — искомые значения \bar{D}_i ($i = 1, \dots, M$), т. е. коэффициенты (параметры) линейного уравнения (7.2), а x_{ik} — независимые переменные, варьируемые из опыта к опыту. В данном случае x_{ik} — это число связей i -го типа в k -м соединении

(n_{ik}) . Число измерений K должно быть больше числа определяемых констант N . Разность $K - N = \rho$ называют *числом статистических степеней свободы*.

Наилучшим набором a_i считают тот, который приводит к минимальной дисперсии s^2 . Дисперсией называют функцию $s^2 = (\sum \delta_k^2) / \rho$, где δ_k — отклонение измеренного y_k от значения, рассчитанного по (7.3). Показано, что критерию минимума дисперсии отвечает решение системы так называемых нормальных уравнений

$$\begin{aligned} \sum x_{1k} y_k &= a_1 \sum x_{1k}^2 + a_2 \sum x_{1k} x_{2k} + \dots + a_N \sum x_{1k} x_{Nk} \\ \sum x_{2k} y_k &= a_1 \sum x_{1k} x_{2k} + a_2 \sum x_{2k}^2 + \dots + a_N \sum x_{2k} x_{Nk} \\ &\vdots \\ \sum x_{Nk} y_k &= a_1 \sum x_{1k} x_{Nk} + a_2 \sum x_{2k} x_{Nk} + \dots + a_N \sum x_{Nk}^2 \end{aligned}$$

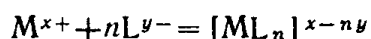
Эту систему можно записать в векторно-матричной форме

$$\vec{d} = M\vec{a}, \quad (7.4)$$

где \vec{d} — вектор свободных членов, общий элемент которого $d_i = \sum x_{ik} y_k$; M — информационная матрица ($M_{ij} = \sum x_{ik} x_{jk}$); \vec{a} — вектор определяемых параметров a_i . Из (7.4) следует

$$\vec{a} = M^{-1}\vec{d}. \quad (7.5)$$

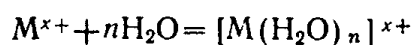
С помощью уравнений, аналогичных (7.2), вводят понятия средней энергии координационной связи (ЭКС) и средней энергии координационной связи в растворе (ЭКСП), определяемые как удельный вклад связей данного типа в тепловой эффект ($-\Delta H^0$) образования комплексного соединения из иона металла и лигандов в газовой фазе или в растворе соответственно без изменения степени окисления в ходе реакции. В частности, $\overline{\text{ЭКС}}$ в комплексе $[\text{ML}_n]^{x-ny}$ (x — заряд катиона, y — заряд лиганда по модулю) определяется как $-\Delta H^0/n$ для реакции



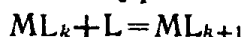
в газовой фазе. Если $\overline{\text{ЭКС}}$ оценена по энергии гетеролитической диссоциации нейтрального соединения, она совпадает с понятием энергии гетеролитического разрыва связи, причем

$$\overline{\text{ЭКС}} = \overline{D} - (E_e)_L + I_{0 \rightarrow x} / x,$$

где $I_{0 \rightarrow x}$ — потенциал ионизации $\text{M} \rightarrow \text{M}^{x+}$; $(E_e)_L$ — электронное сродство нейтрального лиганда. Однако вообще понятие ЭКС шире: оно охватывает такие реакции, как



При ступенчатом протекании процесса комплексообразования в газовой фазе, т. е. с ростом k в уравнении



тепловые эффекты ($-\Delta H$) уменьшаются с ростом k . Так, при $M = Ag^+$ и $L = H_2O$ они таковы:

k	0	1	2	3	4	5
$-\Delta H$, кДж/моль	139	106	63	62	57	56
Оценка ЭКС, кДж/моль	139	122	103	92	85	80

Оценки ЭКС, базирующиеся на свойствах каждого из этих комплексов в отдельности, различаются на 60 кДж/моль. Это значит, что представление энтальпии комплексообразования в виде простой аддитивной функции довольно грубо. Такой же вывод получается из качественных соображений. С одной стороны, накопление взаимодействующих лигандов в молекуле должно увеличивать энергию взаимодействия валентно-несвязанных атомов, т. е. образование каждой последующей связи $M-L$ становится все более невыгодным. С другой стороны, возможность резкого изменения порядка связей (напомним, что порядок связей металл — металл может изменяться почти от нуля до шести) ведет к необходимости учитывать влияние кратности связи на ее энергию.

Чтобы уточнить аддитивную схему вида (7.2), прибегают к нескольким приемам:

1) вводят более детальную классификацию связей по типам: σ - и π -связи, связи с участием первичных, вторичных и т. д. донорных атомов, связи между характерными структурными единицами (фрагментами) молекул;

2) вводят схемы, в которых D_{M-L} , $ЭКС_{M-L}$ и т. д. оказываются функциями независимо измеряемой характеристики связи или частицы: длины связи, частоты валентных колебаний и пр.;

3) учитывают перекрестные и квадратичные члены типа $\alpha_{ij}n_i n_j$, где n_i и n_j — число атомов или связей i -го и j -го типов.

Для вычисления энергии кристаллических решеток солеобразных комплексных соединений эффективно применяют электростатические модели, в частности уравнение Капустинского:

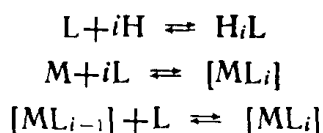
$$U = 121,4z_M z_A v (r_M + r_A)^{-1} [1 - 0,0345(r_M - r_A)^{-1}] \text{ кДж/моль,}$$

где r_A и r_M — радиусы катионов и анионов в нанометрах; для одноатомных ионов используют радиусы в системе Гольдшмидта (см. табл. 2.2), для многоатомных, в том числе комплексных, — подгоночные «термохимические» значения радиусов (подгоночные радиусы определяют по уравнению Капустинского из экспериментального значения U для одного соединения и затем используют при расчете U для других соединений).

§ 7.2. Определение констант устойчивости комплексных соединений в растворах

Основной характеристикой, определяющей выход комплекса при фиксированных условиях и заданных начальных концентрациях, является константа равновесия реакции его образования.

В среде с постоянной и невысокой ионной силой I можно с удовлетворительной точностью считать коэффициенты активности постоянными и пользоваться концентрационными (т. е. выраженными с помощью равновесных концентраций) константами равновесия. Будем характеризовать реакции



константой протонирования лиганда

$$B_i = \frac{[H_iL]}{[L][H]^i},$$

общей константой устойчивости комплекса

$$\beta_i = \frac{[ML_i]}{[M][L]^i}$$

и ступенчатой константой устойчивости комплекса

$$\kappa_i = \frac{[ML_i]}{[ML_{i-1}][L]}.$$

При этом $\beta_i = \kappa_1 \kappa_2 \dots \kappa_i$; $\beta_1 = \kappa_1$. Ион металла можно считать нулевым комплексом ML_0 , тогда $\beta_0 = [ML_0]/[M][L]^0 = 1$.

Математическая модель раствора при $I = \text{const}$ состоит из:

а) уравнений закона действия масс, число которых равно числу независимых равновесий в системе;

б) уравнений материального баланса. Например, если «свободный» ион металла сосуществует с комплексами ML , ML_2 , ML_3 , ..., то

$$c_M = [M] + [ML] + [ML_2] + [ML_3] + \dots$$

Одно из уравнений материального баланса может быть заменено уравнением электронейтральности $\sum z_i [W_i] = 0$. Например, для водного раствора пирокатехина уравнение электронейтральности имеет вид

$$[H^+] - [OH^-] - [C_6H_5O_2^-] - 2[C_6H_4O_2^{2-}] = 0.$$

Для тех растворов, в которых существует сольватированный электрон, уравнение электронейтральности является независимым уравнением материального баланса.

Вспомогательные функции. Диаграмма выходов. Сокращенную запись уравнений материального баланса осуществляют с помощью вспомогательных функций. При протонировании аниона слабой кислоты в отсутствие побочных реакций (димеризации, комплексообразования и т. д.)

$$\begin{aligned}c_L &= [L] + [HL] + \dots + [H_NL], \\c_H &= [H] - [OH] + [HL] + \dots + N[H_NL].\end{aligned}$$

Обозначим $[H]$ через h . Используя уравнение з. д. м. $[H_iL] = B_i[L]h^i$, получим

$$c_L = [L](1 - \sum B_i h^i) \quad \text{и} \quad c_H - h + [OH] = [L] \sum i B_i h^i.$$

Введем функцию протонирования $f = 1 + \sum B_i h^i$ и функцию $\varphi = \sum i B_i h^i$, перепишем с их помощью уравнения материального баланса в виде

$$c_L = [L]f, \quad (7.6)$$

$$c_H - [H] + [OH] = [L]\varphi. \quad (7.7)$$

Разделив уравнение (7.6) на (7.7), получим

$$\bar{N} = \frac{c_H - h + [OH]}{c_L} = \frac{\varphi}{f} = \frac{\sum i B_i h^i}{1 + \sum B_i h^i}.$$

Функция \bar{N} имеет смысл среднего числа протонов, присоединенных к каждому лиганду, который не участвует в побочных реакциях. Функции f , φ и \bar{N} монотонно возрастают с ростом h ; при этом $\lim \bar{N}$ равен N — предельному числу протонов, способных присоединиться к лиганду (рис. 7.1).

При образовании ионом металла системы одноядерных комплексов с лигандом, неспособным протонироваться (например, с анионом сильной кислоты),

$$c_M = [M] + [ML] + \dots + [ML_n],$$

$$c_L = [L] + [ML] + 2[ML_2] + \dots + n[ML_n].$$

Преобразуем эти уравнения, используя соотношение $[ML_i] = \beta_i [M][L]^i$:

$$c_M = [M](1 + \sum \beta_i [L]^i) \quad \text{и} \quad c_L = [L] + [M] \sum i \beta_i [L]^i.$$

При помощи функции закомплексованности $F = 1 + \sum \beta_i [L]^i$ и функции $\Phi = \sum i \beta_i [L]^i$ запишем

$$c_M = [M]F, \quad (7.8)$$

$$c_L - [L] = [M]\Phi. \quad (7.9)$$

Определим функцию образования (функцию Бьеррума):

$$\bar{n} = \frac{c_L - [L]}{c_M} = \frac{\Phi}{F} = \frac{\sum i \beta_i [L]^i}{1 + \sum \beta_i [L]^i} = \frac{d \ln F}{d \ln [L]}, \quad (7.10)$$

которая имеет смысл среднего числа лигандов, связанных с ионом металла. Зависимость F , Φ и \bar{n} от $[L]$ полностью аналогична зависимости f , φ и \bar{N} от h .

При комплексообразовании с лигандом — анионом слабой кислоты уравнения материального баланса записываются в виде

$$c_M = [M]F \quad \text{и} \quad c_L = [L] + c_M \bar{n}. \quad (7.11)$$

Для c_H и в этом случае справедливо уравнение (7.7).

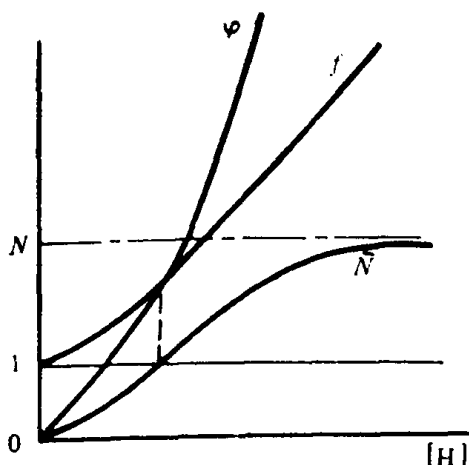


Рис. 7.1. Зависимость функций \bar{N} , φ и f от равновесной концентрации ионов водорода $[H^+]$

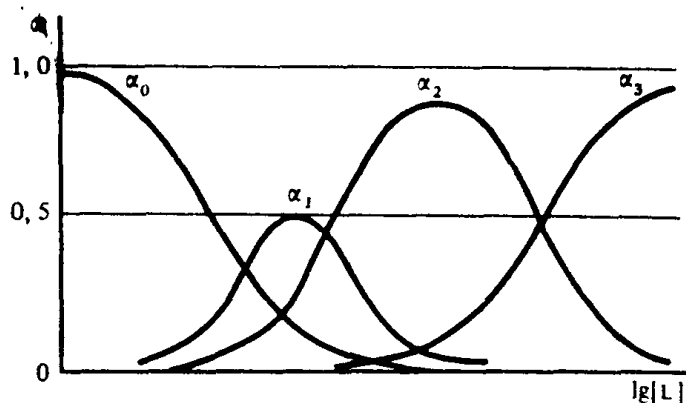


Рис. 7.2. Зависимость выходов для системы одноядерных комплексов от $\lg [L]$

Выход комплекса ML_i в системе одноядерных комплексов есть отношение его равновесной концентрации к сумме концентраций комплексов, включающей $[M]$, т. е. к c_M :

$$\alpha_i = \frac{[ML_i]}{c_M} = \frac{[ML_i]}{[M]F} = \frac{\beta_i [L]^i}{F}$$

Естественно, что $0 \leq \alpha_i \leq 1$ и сумма выходов всех комплексов равна 1. Так как α_i являются функциями только $[L]$, то возможно построение диаграммы выходов в координатах $\alpha_i - \lg [L]$. На этих диаграммах (рис. 7.2) α_0 — выход свободного иона металла — при росте $[L]$ падает от 1 до 0, выход α_n — комплекса с максимальным числом лигандов — растет при $[L] \rightarrow \infty$ от 0 до 1. При реально достижимых концентрациях лиганда α_n может далеко не достигать 1. Выходы остальных комплексов по мере роста $[L]$ проходят через максимум: комплекс $[ML_i]$ уступает место комплексу $[ML_{i+1}]$ и т. д. При этом комплексы могут иметь области доминирования, в которых их выход близок к 1. В области доминирования реакцию комплексообразования можно считать проходящей количественно и пригодной для аналитических целей.

Зачастую сравнивают устойчивость двух комплексов по их выходу в условиях с одинаковыми c_M , c_L и pH . Пусть сравнивается выход комплексов 1 : 1, и в системе образуются только они. Тогда, если $c_M \ll c_L$, то $c_L \approx [L]f$ и

$$\alpha_1 = \frac{\beta_1 [L]}{1 + \beta_1 [L]} \approx \frac{\beta_1 c_L}{f + \beta_1 c_L}$$

Если выход комплексов мал, то $f \gg \beta_1 c_L$; $\alpha \approx \beta_1 c_L / f$ и отношение выходов для комплексов MA и ML равно

$$\alpha_{1A} : \alpha_{1L} = \frac{\beta_{1A}}{f_A} : \frac{\beta_{1L}}{f_L}$$

Таким образом, оно определяется не только соотношением констант устойчивости, но зависит от рН и констант протонирования лигандов.

Некоторые свойства растворов линейно зависят от равновесных концентраций компонентов. Для системы одноядерных комплексов такое аддитивное свойство W записывается в виде

$$W = W_0 [M] + W_1 [ML] + \dots + W_n [ML_n].$$

К аддитивным свойствам относят оптическую плотность D , предельный ток в полярографии J , подвижность системы лабильных комплексов U и т. п. Если отнести W к молю вещества, величина $\bar{W} = W/c_M$ характеризует среднее молярное свойство: $\bar{W} = \sum \alpha_i W_i$. Значения W_i имеют смысл молярных характеристик отдельных сортов частиц, например, молярные коэффициенты погашения отдельных комплексов ϵ_i . Действительно, если определить средний молярный коэффициент погашения $\bar{\epsilon}$ как $D/c_M l$, то по закону Бугера — Ламберта — Бера [см. уравнение (6.6)]

$$\bar{\epsilon} = \sum \epsilon_i \alpha_i. \quad (7.12)$$

Функцию \bar{n} также можно рассматривать как аддитивную, причем $W_i = i$.

Подкисление системы, т. е. уменьшение рН, усиливает протонирование лиганда — аниона слабой кислоты, уменьшает его равновесную концентрацию и приводит к смещению по диаграмме $\alpha_i - \lg[L]$ влево вплоть до полного разрушения комплексов. Например, в системе Fe^{3+} — сульфосалициловая кислота в присутствии избытка лиганда при рН 5—6 наблюдается желтая окраска комплекса ML_3 , при подкислении она переходит в оранжевую окраску комплекса ML_2 , и затем — в красную окраску комплекса ML . Последняя достигает максимума при рН 2,9 и при дальнейшем подкислении исчезает: доминировать начинают гидратированные ионы Fe^{3+} . Подкисление системы не влияет на выход комплексов с анионами сильных кислот. Поэтому в достаточно кислой среде можно, например, определять Fe^{3+} роданидом в присутствии ацетата, цитрата и других органических лигандов. Подщелачивание часто разрушает комплексы в результате связывания иона металла в гидроксо-комплексы или гидроксиды.

В некоторых случаях возможно комплексообразование не только с лигандом L , но и с его протонированными формами HL , H_2L и т. д. В частности, это происходит при комплексообразовании La^{3+} с ЭДТА или тартратом. Такие комплексы называют протонированными. Для них вводят константы равновесия $k = [MHL]/[ML]h$ и $\beta_{11} = [MHL]/[M][HL]$. При этом β_{11} — обычная константа образования комплекса MHL , а k — константа протонирования комплекса ML ; $\lg k$ равен $p[H]$ (т. е. $-\lg h$), при котором $[MHL] = [ML]$. Константы k и β_{11} связаны соотношением $\beta_{11} =$

$=k\beta_1/B_1$. Возможно и образование комплексов, в состав которых входят гидроксильные ионы OH^- .

Методы расчета констант равновесия. Определение констант равновесия связано с применением статистических методов. Пусть необходимо определить N констант равновесия. Готовят серию K растворов с различными начальными концентрациями. В каждом из этих растворов вектор равновесных концентраций \vec{c} является однозначной функцией векторов начальных концентраций \vec{c}_0 и констант равновесия $\vec{\beta}$: $\vec{c} = \vec{c}(\vec{c}_0, \vec{\beta})$. Пусть для каждого раствора измерена некоторая функция равновесных концентраций $y = y(\vec{a}_y, \vec{c})$, например оптическая плотность, электрическая проводимость, $p[\text{H}]^*$ и т. д. В вектор \vec{a}_y сведем параметры, с помощью которых y связана с \vec{c} , например, значения ϵ_i из уравнения (7.12). Часть элементов этого вектора может быть известна; пусть R — число тех значений $(\vec{a}_y)_i$, которые нужно определить из этого же эксперимента. Тогда K должно быть существенно больше $N+R$, чтобы было достаточно большим число статистических степеней свободы $\rho = K - N - R$.

Обработка результатов эксперимента зависит от вида функции $y(\vec{a}_y, \vec{c}) = y(\vec{a}_y, \vec{\beta}, \vec{c}_0)$ и сложности задачи. Основные варианты таковы:

1. Определению подлежат единственная константа равновесия, и удается рассчитать ее из каждого отдельного измерения y_k . Усредняют логарифм константы и оценивают для него доверительный интервал.

2. Удастся преобразовать функцию y к виду, линейному относительно определяемых параметров. В таких случаях применяют МНК, иногда его модификацию с учетом статистического веса каждой точки, или же конфлюэнтный анализ. Если вдобавок y зависит от единственной переменной, можно графически оценить коэффициенты полинома $y = a_0 + a_1x + a_2x^2 + \dots$ с положительными значениями x и a_i , например функции закомплексованности

$$F = 1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots, \quad (7.13)$$

Построим график зависимости y от x (рис. 7.3, а). Отрезок, отсекаемый этой кривой на оси ординат, равен a_0 , а наклон касательной к кривой в точке пересечения — a_1 . Затем рассчитаем и построим вспомогательную функцию

$$\psi_1(x) = (y - a_0)/x = a_1 + a_2x + a_3x^2 + \dots$$

* В отличие от $p\text{H}$ значение $p[\text{H}]$ связано не с активностью, а с равновесной концентрацией ионов водорода. Оно должно быть либо измерено на соответствующем образом калиброванном $p\text{H}$ -метре, либо пересчитано из значения $p\text{H}$ путем внесения поправок на коэффициент активности.

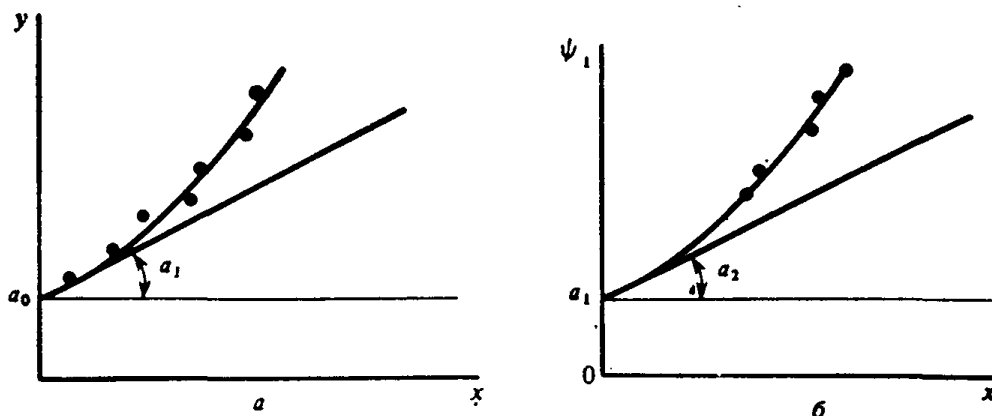


Рис. 7.3. Графический способ определения коэффициентов полинома:
 а — первая стадия; б — вторая стадия

Таким же образом определим для нее пересечение a_1 и наклон a_2 (рис. 7.3, б). Будем продолжать строить вспомогательные функции вида

$$\psi_k = \frac{\psi_{k-1} - a_{k-1}}{x},$$

(причем $\psi_0 = y$) до тех пор, пока график очередной функции не превратится в совокупность беспорядочно разбросанных точек. В конкретном примере с функцией закомплексованности известно, что $a_0 = 1$, поэтому можно сразу строить ψ_1 .

3. Используют прямой поиск такого набора констант, который обеспечивает минимум дисперсии. Этот самый универсальный метод является в то же время наиболее трудоемким и поэтому обычно реализуется на ЭВМ.

Потенциометрическое определение констант равновесия. При образовании комплексов с лигандом — анионом слабой кислоты за счет конкуренции за лиганд между ионами металла и H^+ из протонированных форм лиганда вытесняются ионы водорода. Пусть приготовлен раствор, содержащий соль $M(ClO_4)_n$, кислоту $HClO_4$ и кислоту H_mL , анион которой является лигандом. Их концентрации равны c_M , $c_{HClO_4}^0$ и c_L^0 соответственно. Ионная сила раствора I_0 (ее создают с помощью $NaClO_4$). Объем v_0 этого раствора титруют раствором $NaOH$ концентрацией $c_{щ}$. Измеряют объем добавленной щелочи $v_{щi}$ и $p[H]_i$ в каждой i -й точке кривой титрования. Если ионная сила раствора щелочи также равна I_0 , изменениями I в ходе титрования обычно можно пренебречь. Вычислим для каждой точки

$$\begin{aligned} v_i &= v_0 + v_{щi}, & h_i &= 10^{-p[H]_i}, \\ c_{Li} &= c_L^0 v_0 / v_i, & c_{Mi} &= c_M^0 v_0 / v_i, \\ c_{Hi} &= (m c_L^0 v_0 + c_{HClO_4}^0 v_0 - c_{щ} v_{щi}) / v_i, \end{aligned}$$

а также (используя известные константы протонирования лиганда) — функции f_i и φ_i . Будем учитывать только образование си-

стемы моноядерных непротонированных комплексов. Из уравнения материального баланса по ионам водорода (7.7) рассчитаем $[L]_i = (c_{Hi} - h_i + [OH]_i) / \varphi_i$ а затем $\bar{n}_i = (c_{Li} - [L]_i) / c_{Mi}$. Из уравнения

$$\bar{n} = \sum j \beta_j [L]^j / (1 + \sum \beta_j [L]^j)$$

получим линеаризованное выражение

$$\frac{\bar{n}}{(1 - \bar{n}) [L]} = \beta_1 + \beta_2 \frac{2 - \bar{n}}{1 - \bar{n}} [L] + \beta_3 \frac{3 - \bar{n}}{1 - \bar{n}} [L]^2 + \dots$$

которое может служить для определения констант равновесия по МНК.

Если кислота $H_m L$ (например, глицерин или гликоль) практически недиссоциирована в изучаемом интервале рН, то переходят к константам обмена

$$K_j = \frac{[ML_j] h^{mj}}{[H_m L]^j [M]}$$

Значение \bar{n}_i вычисляют по формуле

$$\bar{n}_i = (h_i - [OH]_i - c_{Hi}) / m c_{Mi}$$

причем c_{Hi} рассчитывают, не учитывая ионы водорода, содержащиеся в $H_m L$. Обозначив $t = [H_m L] / h^m$, получают $[ML_j] = K_j [M] t^j$ и записывают \bar{n} в виде

$$\bar{n} = \frac{K_1 t + 2K_2 t^2 + \dots + n K_n t^n}{1 + K_1 t + K_2 t^2 + \dots + K_n t^n} \quad (7.14)$$

Линеаризация выражения (7.14) дает

$$\frac{\bar{n}}{(1 + \bar{n}) t} = K_1 + K_2 \frac{2 - \bar{n}}{1 - \bar{n}} t + \dots + K_j \frac{j - \bar{n}}{1 - \bar{n}} t^{j-1} + \dots$$

Используя МНК, вычисляют K_j . Если константы протонирования лиганда известны то $\beta_j = K_j B_m^j$.

Равновесные концентрации некоторых катионов можно измерить при помощи металлических (для Ag^+ , Au^+ , Hg^{2+}), стационарных амальгамных (для Bi^{3+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+}), капельных амальгамных (для Cu^{2+} , Ga^{3+} , Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+) электродов.

На этих электродах обратимо протекает реакция

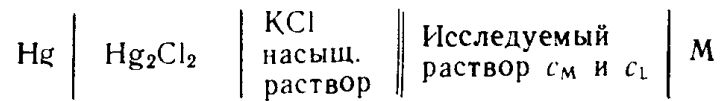


Поэтому при $I = \text{const}$ их потенциал π выражается уравнением

$$\pi = \pi_0 + \frac{\theta}{n} \lg [M^{n+}],$$

где $\theta = 2,3 RT/F$ (59,16 мВ при 25 °С); π_0 стандартный электродный потенциал. Это — так называемые электроды 1-го рода. Так же зависит от концентрации потенциал тех мембранных электродов, которые обратимы по отношению к катионам.

Чаще всего составляют цепи с переносом: двойные концентрационные или же с применением стандартного полуэлемента, например



Такую цепь часто приходится усложнять, вводя промежуточные мостики, чтобы избежать образования осадков KClO_4 , AgCl и т. п. Ее ЭДС (E) равна $\pi_1 - \pi_2 + \pi_j$, причем π_j — диффузионный потенциал, который стремятся по возможности учесть или уменьшить (иногда его считают равным нулю), а π_1 и π_2 — потенциалы первого и второго электродов. Обозначив $\pi_1 - \pi_2 + \pi_j$ через E^0 , получают

$$E = E^0 + \frac{\theta}{n} \lg [M^{n+}].$$

Определяют E^0 при помощи растворов, в которых лиганда нет и $c_M = [M^{n+}]$. Зная E^0 , а также E и c_M для исследуемого раствора, вычисляют $F = c_M/[M]$.

Двойную концентрационную цепь составляют из тождественных половин



ЭДС и E^0 такой цепи равны нулю. При титровании правого раствора раствором лиганда с концентрацией c_L и $I=I_0$, имеем

$$c_{Mi} = \frac{c_M^0 v_0}{v_0 + v_{Li}} \quad \text{и} \quad E_i = \pi_{ji} + \frac{\theta}{n} \lg \frac{c_{Mi}}{[M]_i} + \frac{\theta}{n} \lg \frac{v_0 + v_{Li}}{v_0}.$$

Следовательно,

$$\lg F_i = \frac{(E_i - \pi_{ji})n}{\theta} + \lg \frac{v_0}{v_0 + v_{Li}}. \quad (7.15)$$

Расчет констант равновесия при помощи функции F осложнен тем, что в уравнении (7.13) входят равновесные концентрации лиганда, которые неизвестны. Для вычисления $[L]$ применяют метод последовательных приближений, предложенный Леденом. Задают начальные приближения для значений \bar{n} (например, полагают все \bar{n}_i равными нулю) и рассчитывают $[L]$ по уравнению (7.11). Полученные значения $[L]$ подставляют в уравнение (7.13) и рассчитывают (графическим методом или по МНК) приближенные значения констант β_j . Подставляя эти значения β_j в (7.10), определяют новое приближение для значений \bar{n} , и снова вычисляют значения $[L]$ и β_j и продолжают расчет до постоянства значений β_j .

Обычно метод Ледена применяют только при $f \approx 1$, когда лигандом служит анион сильной кислоты (или же слабой кислоты при высоких значениях рН). При этом измерение рН исследуемых растворов становится излишним.

Электродом 2-го рода называют электрод, обратимый по отношению к ионам какого-либо металла и находящийся в контакте с труднорастворимой солью этого же металла. Электрод 2-го рода обратим по отношению к аниону этой соли L^{m-} , и потенциал его выражается уравнением

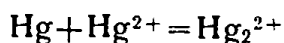
$$\pi = \pi_0 - \frac{\theta}{m} \lg [L].$$

Из электродов 2-го рода наиболее известны галогенсеребряные и галогенртутные, особенно хлорсеребряный и каломельный, а также $Ag/AgSCN$, Ag/AgN_3 , $Ag/Ag_2C_2O_4$, Ag/Ag_3PO_4 , Hg/Hg_2SO_4 и др.

Используя цепи с переносом, можно определить в изучаемых растворах $[L]$, рассчитав по уравнению (7.11) \bar{n} и после линеаризации выражения для \bar{n} вычислить константы равновесия. Поскольку для расчета \bar{n} , если $f \neq 1$, необходимы измерения рН, то этот метод применяют лишь для определения устойчивости комплексов с лигандами — анионами сильных кислот: галогенидами, роданидом и т. д., а для анионов слабых кислот применяют метод Бьеррума.

Для расширения возможностей потенциометрии используют конкурентные методики. Фактически уже метод Бьеррума является конкурентным: ионы водорода вытесняются в результате конкуренции за лиганд между ионами водорода и металла. Аналогично можно использовать конкуренцию за лиганд между ионами металла и ртути с вытеснением последних.

Пусть раствор, содержащий Hg^{2+} , M^{n+} и лиганд с концентрациями c_{Hg}^0 , c_M и c_L соответственно, выдерживается с металлической ртутью в атмосфере азота. При этом часть ртути растворяется:



Если Hg_2^{2+} не образует комплексов, ионы Hg^{2+} и M^{n+} образуют комплексы с L только состава 1:1, а гидролизом этих катионов можно пренебречь, то уравнения материального баланса приобретают вид

$$c_{Hg} = [Hg^{2+}] + 2[Hg_2^{2+}] + [HgL] = c_{Hg}^0 + [Hg_2^{2+}], \quad (7.16)$$

$$c_L = [L]f + [HgL] + [ML], \quad (7.17)$$

$$c_M = [M] + [ML]. \quad (7.18)$$

Измерив при помощи ртутного электрода $[Hg^{2+}]$, вычислим $[Hg_2^{2+}]$, используя соотношение $q = [Hg_2^{2+}]/[Hg^{2+}]$. Рассчитаем

$[\text{HgL}]$ согласно (7.16). Если известна константа устойчивости комплекса HgL , то можно последовательно вычислить

$$[\text{L}] = [\text{HgL}] / \beta_{\text{HgL}} [\text{Hg}^{2+}], \quad [\text{ML}] = c_{\text{L}} - [\text{L}] - [\text{HgL}],$$

$$[\text{M}] = c_{\text{M}} - [\text{ML}] \quad \text{и} \quad \beta_{\text{ML}} = [\text{ML}] / [\text{M}] [\text{L}].$$

При этом величина $[\text{L}]$ может оказаться пренебрежимо малой; в таком случае измерения pH излишни. Более совершенный метод расчета должен учитывать гидролиз ртути.

Методы, связанные с изучением гетерогенных равновесий. Пусть соль M_xL_y растворяется в растворах, содержащих различные концентрации аниона-осадителя L, причем ионная сила насыщенных растворов примерно постоянна. Мерой растворимости соли служит аналитически определяемая концентрация металла c_{M} , а $c_{\text{L}} = y c_{\text{M}}$, где x и y — стехиометрические коэффициенты в формуле соли. Подставляя в выражение для функции закомплексованности $F = c_{\text{M}} / [\text{M}]$ произведение растворимости $\text{PR} = [\text{M}]^x [\text{L}]^y$, получаем

$$\text{PR}F = c_{\text{M}} [\text{L}]^{y/x} = \text{PR} + (\text{PR}\beta_1)[\text{L}] + (\text{PR}\beta_2)[\text{L}]^2 + \dots \quad (7.19)$$

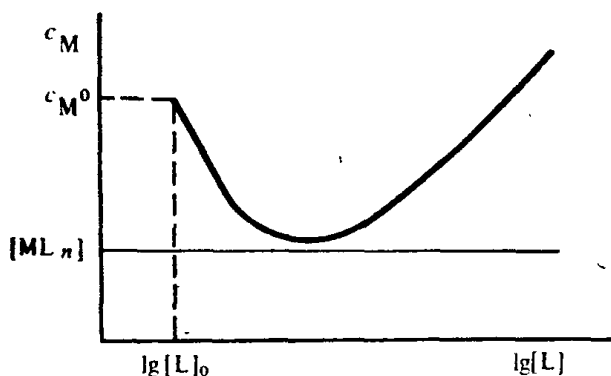


Рис. 7.4. Зависимость растворимости соли M_xL_y от $\lg[\text{L}]$ при образовании анионных комплексов

Как и в методе Ледена, задав начальные приближения для \bar{n} , вычисляют $[\text{L}]$ и произведение $\text{PR}F$, оценивают приближенно коэффициенты уравнения (7.19): PR , $\text{PR}\beta_1$, $\text{PR}\beta_2$ и т. д., вычисляют оценки β_j и при помощи их уточняют \bar{n} . Расчет продолжают до самосогласования.

Рассмотрим зависимость растворимости соли от избытка осадителя, т. е. c_{M} от $[\text{L}]$. Из соотношения (7.19) следует,

что если в системе доминируют положительно заряженные (катионные) комплексы ML_i с $i < y/x$, значение c_{M} с ростом $[\text{L}]$ уменьшается. Концентрация нейтрального комплекса ML_i (при $i = y/x$), если он существует, равна $\text{PR}\beta_i$, постоянна и определяет тот минимум, ниже которого величина c_{M} опуститься не может. Далее по мере роста $[\text{L}]$ можно достичь области, где доминируют отрицательно заряженные (анионные) комплексы с $i > y/x$. При этом растворимость увеличивается с ростом $[\text{L}]$ (рис. 7.4). Так, из выражения для растворимости PbCl_2 в растворах хлоридов

$$c_{\text{Pb}} = [\text{Pb}^{2+}] + [\text{PbCl}^+] + [\text{PbCl}_2^0] + [\text{PbCl}_3^-] + [\text{PbCl}_4^{2-}] + \dots =$$

$$= \text{PR}([\text{Cl}]^{-2} + \beta_1[\text{Cl}]^{-1} + \beta_2 + \beta_3[\text{Cl}] + \beta_4[\text{Cl}]^2 + \dots)$$

видно, что c_{Pb} уменьшается с ростом $[\text{Cl}]$, когда доминируют частицы Pb^{2+} и PbCl^+ ; концентрация комплекса PbCl_2^0 постоянна.

на, а комплексы $PbCl_3^-$ и $PbCl_4^{2-}$ повышают растворимость с ростом $[Cl^-]$. Растворение в избытке аниона-осадителя характерно для амфотерных гидроксидов (в избытке OH^-), для сульфидов мышьяка, сурьмы и т. д. (в избытке S^{2-}), для $AgCl$ и $PbCl_2$ (в избытке Cl^-).

Рассмотрим экстракцию в системах с комплексными соединениями. Пусть ML_n^0 — единственный сорт металлсодержащих частиц, экстрагирующихся в органическую фазу, т. е. $(c_M)_{орг} = [ML_n]_{орг}$. При постоянстве среды в водной фазе и незначительных изменениях в составе органического растворителя закон распределения можно представить в виде

$$q = \frac{[ML_n]_{орг}}{[ML_n]_{водн}}, \quad (7.20)$$

где q — константа распределения. Определим аналитически $(c_M)_{орг}$ и $(c_M)_{водн}$ в равновесных фазах. Их отношение назовем коэффициентом извлечения Q :

$$Q = \frac{(c_M)_{орг}}{(c_M)_{водн}} = \frac{[ML_n]_{орг}}{[M]_{водн} F}. \quad (7.21)$$

Согласно (7.20) $[ML_n]_{орг} = q\beta_n [M]_{водн} [L]_{водн}^n$, поэтому из (7.21) получается (индекс «водн» в дальнейшем будет опущен):

$$Q = \frac{q\beta_n [L]^n}{F} = q\alpha_n,$$

т. е. коэффициент извлечения пропорционален выходу нейтрального комплекса. Если при росте $[L]$ анионных комплексов не образуется, то α_n стремится к 1, а Q — к q , если же анионные комплексы образуются, то Q , достигнув максимума, начинает затем убывать. Обозначив $1/q\beta_n$ через ξ , получаем

$$\xi F = \frac{[L]^n}{Q} = \xi + (\xi\beta_1) [L] + (\xi\beta_2) [L]^2 + \dots \quad (7.22)$$

Способ расчета констант равновесия β_i с помощью уравнения (7.22) аналогичен способу расчета в методе растворимости.

Для определения констант равновесия изучают также растворимость солей слабых кислот в сильных кислотах: с ростом кислотности она увеличивается. Если поддерживать в насыщенных растворах $I = \text{const}$ и вычислять ПР для соли M_xL_y без учета комплексообразования по формуле

$$\text{ПР} = (c_M)^x (y c_M / x)^y / f^y,$$

то при малых рН, когда комплексы разрушены, эта величина близка к истинному значению ПР, но с ростом рН она увеличивается. Константы равновесия по зависимости растворимости от рН находят в общем случае методом минимизации дисперсии на ЭВМ. Если же состав соли ML и можно не учитывать образова-

ния в растворе комплексов, кроме $[ML^0]$, то расчет упрощается. Так как $c_M = c_L$, $[M] = c_M - [ML]$, $[L] = (c_L - [ML])/f$ и $[ML] = \kappa = PR\beta_1$, то

$$PR = (c_M - \kappa)^2/f. \quad (7.23)$$

Линеаризация уравнения (7.23) дает $c_M = \sqrt{PR}\sqrt{f} + \kappa$, т. е. по зависимости c_M от \sqrt{f} можно графически определить \sqrt{PR} и κ и вычислить PR и $\beta_1 = \kappa/PR$.

Методы, связанные с изучением аддитивных функций состава раствора. Поскольку интерпретация измерений всех аддитивных функций состава аналогична, рассмотрим только спектрофотометрические методы.

Электронный спектр поглощения в координатах $D-\lambda$ обычно имеет вид суммы искаженных гауссиан. При любой длине волны соблюдается закон Бугера — Ламберта — Бера

$$D = l \sum \epsilon_i [W_i], \quad (7.24)$$

где $[W_i]$ — равновесные концентрации веществ W_i .

Для системы одноядерных комплексов уравнение (7.24) преобразуется к виду

$$\frac{D}{lc_M} = \bar{\epsilon} = \sum \epsilon_i \alpha_i = \frac{\epsilon_0 + \epsilon_1 \beta_1 [L] + \epsilon_2 \beta_2 [L]^2 + \dots}{1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \dots}. \quad (7.25)$$

Расчет констант устойчивости и коэффициентов ϵ_i чаще всего проводят на ЭВМ методом минимизации дисперсии. В расчетно-графическом методе Яцимирского — Бударина уравнение (7.25) представляют в виде

$$0 = (\bar{\epsilon} - \epsilon_0) + \beta_1 [L] (\bar{\epsilon} - \epsilon_1) + \beta_2 [L]^2 (\bar{\epsilon} - \epsilon_2) + \dots \quad (7.26)$$

При условии $c_L \gg c_M$ для анионов сильных кислот принимают $[L] \approx c_L$. Считая, что при малых $[L]$ члены с $[L]^2$, $[L]^3$ и т. д. несущественны, их отбрасывают и получают

$$\bar{\epsilon} = \epsilon_1 - \frac{\bar{\epsilon} - \epsilon_0}{c_L} \frac{1}{\beta_1} = \epsilon_1 - \frac{\bar{\epsilon} - \epsilon_0}{c_L} \frac{1}{\kappa_1}.$$

Обозначают $(\bar{\epsilon} - \epsilon_0)/c_L$ через t_1 и экстраполируют линейный участок графика зависимости $\bar{\epsilon}$ от t_1 , соответствующий малым c_L (большим t_1), на $t_1 = 0$. Получают пересечение ϵ_1 и наклон $-1/\kappa_1$. Уравнение (7.26) с учетом квадратичного члена приводится к виду

$$\bar{\epsilon} = \epsilon_2 - \frac{t_2}{\kappa_2},$$

где $t_2 = \frac{1}{c_L} \left(\frac{t_1}{\kappa_1} + \bar{\epsilon} - \epsilon_1 \right)$ рассчитывают с использованием полученных значений κ_1 и ϵ_1 . По графику зависимости $\bar{\epsilon}$ от t_2 вычисляют κ_2 и ϵ_2 и строят новую вспомогательную функцию $t_3 = \frac{1}{c_L} \left(\frac{t_2}{\kappa_2} + \bar{\epsilon} - \epsilon_2 \right)$ и т. д.

Если образуется или доминирует один комплекс, можно использовать ряд упрощенных методик. Для определения состава доминирующего комплекса применяют метод изомолярных серий (метод Остромысленского — Жоба) или метод молярных отношений. Метод изомолярных серий состоит в том, что готовят растворы с переменным c_M/c_L при $c_M + c_L = \text{const}$. При исследовании комплексов слабых кислот нужно поддерживать также постоянство pH. Если D_M и D_L — оптическая плотность растворов иона металла и лиганда соответственно, то оптическая плотность их смеси при отсутствии комплексообразования ($D_{\text{адд}}$) была бы равна $x D_L + (1-x) D_M$. Через x здесь обозначено отношение $c_L/(c_M + c_L)$. Разность реально измеренной оптической плотности D и $D_{\text{адд}}$ называется отклонением от аддитивности: $\Delta D = D - D_{\text{адд}}$. Значение $x/(1-x)$, соответствующее экстремуму кривой ΔD — состав, равно отношению коэффициентов β и α в доминирующем комплексе $M_\alpha L_\beta$ (рис. 7.5). Если этот комплекс одноядерный, то $x/(1-x)$ равно n в формуле ML_n . Метод мало пригоден для определения состава комплексов с $3 \leq n \leq 5$, поскольку значения x , соответствующие этим n , близки:

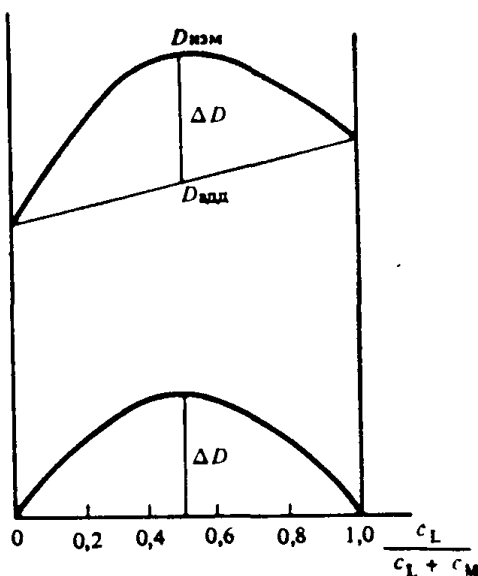


Рис. 7.5. Определение состава комплекса методом изомолярных серий

x	0,5	0,67	0,75	0,80	0,83
$n = x/(1-x)$	1	2	3	4	5

В методе молярных отношений оперируют растворами, в которых при постоянной концентрации c_M нарастают значения c_L ($\text{pH} = \text{const}$). Для комплексов ML_n большой устойчивости зависимость D от c_L имеет излом при $c_L : c_M = n$ (рис. 7.6). Комплексы средней и малой устойчивости частично диссоциируют, что «сглаживает» излом кривой.

Пусть образуется комплекс состава 1 : 1. Обозначив $[ML]$ через y , при $f \approx 1$ получаем

$$y^2 - \left(c_M + c_L + \frac{1}{\beta_1} \right) y + c_M c_L = 0. \quad (7.27)$$

Если при данной длине волны лиганд не поглощает, поглощение свободного иона металла $D_M = \epsilon_{\text{M}} c_M$ известно и проведены измерения D ряда растворов с $c_M = \text{const}$ и $c_L \gg c_M$, то подстановка в (7.27) уравнения $y = \Delta D / \Delta \epsilon l$, где $\Delta D = D - D_M$ и $\Delta \epsilon = \epsilon_{ML} - \epsilon_M$, при-

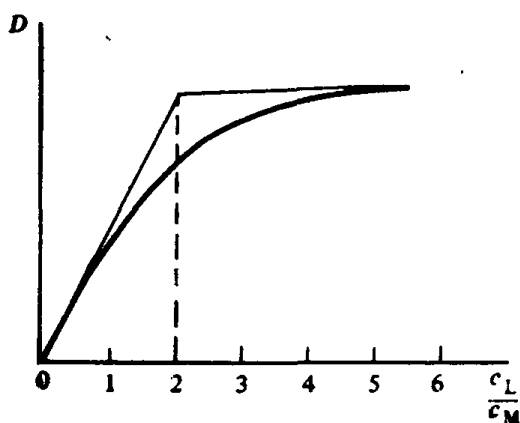


Рис. 7.6. Определение состава комплекса методом молярных отношений (ион металла и лиганд не окрашены)

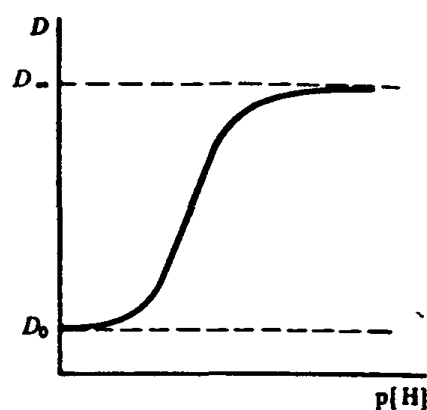


Рис. 7.7. Зависимость оптической плотности от $p[H]$ при разрушении окрашенного комплекса в кислой среде

водит после ряда допущений к уравнению Бенеша — Хильдебранда:

$$\frac{1}{\Delta D} = \frac{1}{lc_M \Delta \epsilon} + \frac{1}{lc_M \Delta \epsilon} \frac{1}{\beta_1} \frac{1}{c_L}, \quad (7.28)$$

согласно которому зависимость $1/\Delta D$ от $1/c_L$ должна быть линейной, ее угловой коэффициент равен $1/lc_M \Delta \epsilon \beta_1$, а пересечение $1/lc_M \Delta \epsilon$. Разделив пересечение на угловой коэффициент, получаем β_1 , а из $1/lc_M \Delta \epsilon$ вычислим $\Delta \epsilon$.

Для комплекса MH_nL изучают зависимость D от $p[H]$ при постоянном $c_M : c_L$. Если c постоянно, то эта зависимость имеет вид кривой с двумя горизонтальными асимптотами $D = D_0$ и $D = D_\infty$ (рис. 7.7). Выход комплекса можно рассчитать по уравнению

$$\alpha = (D - D_0) / (D_\infty - D_0).$$

Если ион металла находится в избытке, т. е. $c_M : c_L = Q > 1$, то константа образования комплекса равна

$$\beta_{1n} = \frac{[MH_nL]}{[M][H_nL]} = \frac{\alpha c_L^n}{(1 - \alpha)(Q - \alpha)c_L^2 B_n [H]^n}.$$

Обозначив $\alpha / (1 - \alpha)(Q - \alpha)$ через x , получаем

$$\lg xf = -np[H] + \lg \beta_{1n} c_L^n B_n.$$

По угловому коэффициенту линейной зависимости $\lg xf$ от $p[H]$ определяют n , а из пересечения ее с осью ординат — β_{1n} .

§ 7.3. Факторы, влияющие на устойчивость комплексов в растворах

При попытках построения аддитивных формул, представляющих $\lg \beta_n$ в виде суммы вкладов донорных атомов, обнаруживается что значения $\lg \beta_1$ для комплекса M с n -дентатным лигандом, как

правило, больше чем $\lg \beta_n$ для комплекса с n аналогичными монодентатными лигандами. Так, для комплекса $[\text{Co}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)]^{2+}$ $\lg \beta_1 = 5,93$, а для $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ $\lg \beta_2 = 3,74$. Обсуждая этот так называемый хелатный эффект, нужно иметь в виду, что значительная часть его имеет чисто размерностное происхождение. Действительно, если изменить размерности концентраций с моль/л на ммоль/л, то $\lg \beta_1$ увеличивается на 3, а $\lg \beta_2$ на 6, и выводы из приведенного выше примера изменяются на прямо противоположные.

Ван Панталеон ван Эк сформулировал эмпирическое правило, согласно которому значения $\lg \kappa_n$ последовательно уменьшаются по закону

$$\lg \kappa_n = \lg \kappa_1 - 2\lambda(n - 1), \quad (7.29)$$

что равносильно

$$\lg \beta_n = n \lg \kappa_1 - n(n - 1)\lambda.$$

Один из путей обоснования этого правила — статистический. Пусть конфигурация координационной сферы, например октаэдр, задана. Вероятность внедрения монодентатного лиганда L в координационную сферу пропорциональна числу молекул воды в комплексе ML_{n-1} , подвергающемуся атаке, а вероятность отщепления L от образовавшегося комплекса ML_n — числу лигандов в ML_n , т. е. n . Значение κ_n пропорционально отношению этих двух чисел, которое равно для октаэдра $(7-n)/n$. Таким образом, ожидается, что

$$\kappa_1 : \kappa_2 : \kappa_3 : \kappa_4 : \kappa_5 : \kappa_6 = 6 : 2,5 : 1,3 : 0,75 : 0,4 : 0,17,$$

и каждое значение $\lg \kappa_i$ примерно на 0,3 меньше, чем $\lg \kappa_{i-1}$, т. е. $\lambda \approx 0,15$.

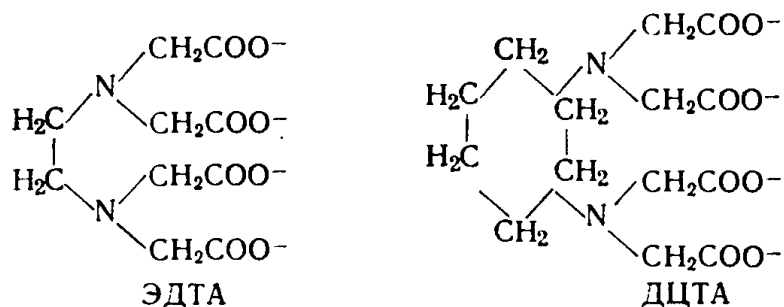
Можно показать, что с этой точки зрения последовательное уменьшение $\lg \kappa_n$ сводится к влиянию энтропийных факторов. Но на примере $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ было показано, что ступенчатая координация сопровождается и уменьшением теплового эффекта. И действительно, реальное снижение $\lg \kappa_n$ обычно больше того, которое предсказывается чисто статистическими соображениями.

Вместе с тем иногда отмечаются случаи резкого нарушения правила (7.29). В частности, присоединение очередного лиганда может привести к такой конфигурации комплекса, которая по соображениям симметрии позволит «включить» π -связывание. Тогда очередное значение $\lg \kappa_n$ резко возрастает; это имеет место в системах $\text{Ag}^+ - \text{NH}_3$, где $\lg \kappa_2 > \lg \kappa_1$; $\text{Fe}^{2+} + 1,10$ -фенантролин, где $\lg \kappa_3 > \lg \kappa_2$ и т. д.

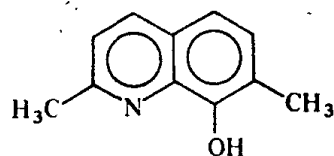
Отметив эти особенности ступенчатого комплексообразования, перейдем к закономерностям, характерным для комплексов 1:1.

Анализ зависимости $\lg \beta_1$ от количества донорных атомов в лиганде осложнен влиянием геометрических факторов. Вносит свой

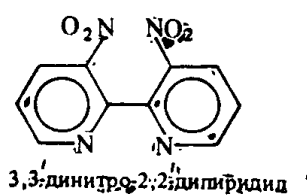
вклад размер металлсодержащего цикла (см. § 3.4). Увеличивается β_1 , если закреплена выгодная конфигурация лиганда: так, комплексы *транс*-1,2-диаминциклогексантацетата (ДЦТА) устойчивее комплексов ЭДТА:



На устойчивости комплексов отрицательно сказываются стерические препятствия. Это, во-первых, крупные некоординуемые группировки, соседствующие с донорными атомами, например, «воротник» из групп CH_3 в 2,7-диметил-8-оксихинолине.



Они приводят к вытеснению из координационной сферы чрезмерного количества молекул воды, а иногда просто мешают сближению донорного атома с катионом. Во-вторых, это группировки, мешающие лиганду принять выгодную для комплексообразования конформацию. Например, крупные заместители, введенные в молекулу 2,2'-дипиридила в 3- и 3'-положения, отталкиваются друг от друга и ведут к повороту пиридиновых колец вокруг линии связи, препятствуя плоскому строению молекулы и удаляя донорные атомы азота друг от друга:

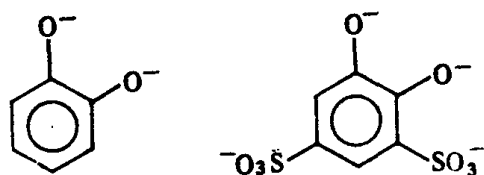


Кроме геометрических факторов существенно влияние некоординуемых заместителей. С одной стороны, за счет индуктивного эффекта они могут сильно изменять σ -донорную способность координируемого атома. Так, значения $\lg \beta_1$ для комплекса Sc^{+3} ($I = 0,1$) уменьшаются в ряду анионов фенола (7,17), *n*-нитрофенола (5,2), 2,4-динитрофенола (2,4); параллельно уменьшаются и логарифмы констант протонирования лигандов (9,78; 7,02; 3,93). С другой стороны, эти заместители могут непосредственно взаимодействовать с катионом металла «через пространство». Так, неко-

Таблица 7.1. Некоторые из коэффициентов уравнений вида (7.31), полученных из сведений о константах устойчивости для 20—30 °С и ионной силе 0,1 (приведены только коэффициенты перед значимыми факторами)

Фактор	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺
1	-1,6	-1,5	-1,4	-2,9	-2,9	-2,6	-1,7	-1,9
n_{COO}	2,7	3,1	2,6	3,9	4,6	3,9	4,0	2,4
n_{N}	2,7	3,2	4,1	5,9	7,9	4,8	3,5	4,2
n_{OH}	—	—	—	2,4	1,9	0,7	—	—
n^2_{COO}	—	—	—	—	-0,2	-0,2	-0,4	0,3
n^2_{N}	-0,2	-0,3	-0,3	-0,5	-0,6	-0,8	-0,3	-0,3
n^2_{OH}	—	—	—	-0,4	—	—	—	—
$n_{\text{COO}n_{\text{N}}}$	-0,3	-0,3	-0,4	-0,6	-0,6	-0,7	-0,4	-1,0
$n_{\text{COO}n_{\text{OH}}}$	—	—	—	—	-0,7	-0,3	—	—
$n_{\text{N}n_{\text{OH}}}$	—	—	-0,5	-0,8	-1,0	-0,7	-0,9	-0,4

ординированные сульфогруппы тирона увеличивают устойчивость его комплекса с La³⁺:



при $I=0,1$ для пирокатехина $\lg \beta_1 = 9,46$, для тирона $\lg \beta_1 = 12,93$.

Если зафиксировать рассмотренные факторы, в частности, ограничиться теми полидентатными лигандами, которые при координации замыкают только 5-членные циклы, оказывается, что для комплексов s^2p^6 - и f -катионов при не слишком высокой дентатности лиганда соблюдаются аддитивные уравнения типа

$$\lg \beta_{\text{LaL}} = -2,53 + 4,89n_{\text{COO}} + 1,14n_{\text{OH}} + 0,60n_{\text{N}} \quad (7.30)$$

($I=0$, 20 ÷ 30 °С). Через n_i здесь обозначено число функциональных групп i -го типа в лиганде (например, в ЭДТА $n_{\text{N}}=2$, $n_{\text{COO}}=4$). Аналогичное представление значений $\lg \beta_1$ для d - и p -катионов оказывается невозможным: для них существенны помехи донорных атомов друг другу, проявляющиеся в виде отрицательных квадратичных и перекрестных членов:

$$\lg \beta_{\text{CuI}} = -2,9 + 5,24n_{\text{COO}} + 1,9n_{\text{OH}} + 7,9n_{\text{N}} + 0,2n^2_{\text{COO}} - 0,6n_2 - 0,6n_{\text{N}n_{\text{COO}}} + \dots \quad (7.31)$$

Сопоставление (7.30) и (7.31) указывает на изменение относительного сродства катиона к N и COO⁻ при переходе от La³⁺ к Cu²⁺. Такой амбидентатный лиганд, как n -аминобензоат, должен координироваться ионом La³⁺ через COO⁻, ионом Cu²⁺ — через аминогруппу. Для Mn²⁺ и Fe²⁺ прогнозируется равновероятность координации n -аминобензоата через оба донорных атома, т. е. наличие связевой изомерии (табл. 7.1).

Таблица 7.2. Параметры катионов металла a_M и b_M для 25 °С

M^{n+}	a_M	b_M	M^{n+}	a_M	b_M	M^{n+}	a_M	b_M
Ca ²⁺	5,83	-2,2	Nd ³⁺	8,28	-1,3	Lu ³⁺	9,16	-1,3
Sr ²⁺	4,87	-2,1	Sm ³⁺	8,54	-1,1	Pu ³⁺	8,69	-0,9
Ba ²⁺	4,37	-1,7	Eu ³⁺	8,66	-1,1	Am ³⁺	8,84	-1,1
Ra ²⁺	2,94	-1,4	Gd ³⁺	8,65	-1,3	Cm ³⁺	8,87	-1,1
Sc ³⁺	11,19	-2,1	Tb ³⁺	8,91	-1,4	Bk ³⁺	8,76	-1,0
Y ³⁺	8,77	-1,6	Dy ³⁺	8,99	-1,5	Th ⁴⁺	21,25	-1,2
La ³⁺	7,62	-1,0	Ho ³⁺	8,99	-1,5	Zr ⁴⁺	14,32	-2,8
Ac ³⁺	6,89	-0,3	Er ³⁺	9,07	-1,5	U ⁴⁺	13,26	-1,5
Ce ³⁺	7,89	-1,0	Tm ³⁺	9,02	-1,3	Np ⁴⁺	11,89	-1,1
Pr ³⁺	8,11	-1,0	Yb ³⁺	9,16	-1,2	Pu ⁴⁺	13,41	-0,7
						Ce ⁴⁺	11,80	-1,4

Коэффициенты в уравнении (7.30) при переходе от одного катиона к другому изменяются пропорционально. Это позволяет переформулировать (7.30) в виде

$$\lg \beta_{ML} = a_M f_L + b_M, \quad (7.32)$$

где a_M , b_M , f_L — параметры и лиганда.

Чтобы построить шкалу параметров, нужно зафиксировать ее начало и масштаб, т. е. выбрать два условия стандартизации. Анализ показал, что значения a_M для s^2p^6 -катионов пропорциональны ионным потенциалам $\varphi_M = z_M/r_M$, т. е. $a_M = K\varphi_M$. Коэффициент пропорциональности K при стандартизации задан равным $e^2/2,3DkT$, так, чтобы f_L приобрел размерность заряда в атомных единицах. С этой целью для 25 °С и водных растворов выбраны значения $K = 0,31$ нм, $a_{La} = 7,62$. В качестве второго условия стандартизации задан равным 0,5 параметр f_L для ацетат-иона: это значение выбрано таким образом, чтобы избежать корреляции между параметрами a_M и b_M . Часть полученных таким образом параметров приведена в табл. 7.2 и 7.3.

Из уравнений (7.30) и (7.32) вытекает несколько очевидных следствий:

1. Параметр лиганда имеет аддитивную структуру

$$f_L = -0,15 + 0,64n_{COO} + 0,15n_{OH} + 0,09n_N + \dots, \quad (7.33)$$

причем наиболее существенным (пока мы рассматриваем s^2p^6 и f -катионы) является вклад заряженной группы COO^- . Оценки такого вклада для заряженной группы RO^- (спирты, фенолы) дают еще большую величину — до 0,9.

2. Устойчивость комплексов растет с ростом заряда и уменьшением радиуса катиона. Для комплексов двух катионов M и R существуют линейные корреляции типа

$$\lg \beta_{ML} = a_{MR} \lg \beta_{RL} + b_{MR}, \quad (7.34)$$

Т а б л и ц а 7.3. Параметры f_L для некоторых лигандов

Лиганд	f_L	Лиганд	f_L
Формнат	0,59	8-Оксихинолинат	1,07
Лактат	0,59	Цитрат	1,31
Аминоацетат	0,61	ОксиэтилИМДА	1,35
Гликолят	0,63	Эриохром черный Т	1,42
N-ФенилИМДА	0,63	ПАР (L^{2-})	1,45
Салицилат	0,64	Тирон	1,71
Сукцинат	0,80	НТА	1,78
Фталат	0,82	Хромотроповая кислота	1,88
Аспарагинат	0,86	Пирокатехин	1,97
Малат	0,87	Ксиленоловый оранжевый (HL^{5-})	2,00
Оксалат	0,89	Урамил-NN'-диацетат	2,02
Ацетилацетонат	0,91	<i>цис</i> -ДЦТА	2,29
Тартрат	0,95	ЭДТА	2,54
ИМДА	1,04	<i>транс</i> -ДЦТА	2,67
Бензгидроксамат	1,06	ДТПА	3,06

причем $a_{MR} = a_M/a_R = \varphi_M/\varphi_R$. Например, для комплексов Zr^{4+} и La^{3+} (рис. 7.8) это уравнение имеет вид

$$\lg \beta_{ZrL} = 1,874 \lg \beta_{LaL} + 0,105.$$

3. Устойчивость «нормального» и протонированного комплекса связаны соотношением

$$\lg \beta_{ML} = \lg \beta_{MHL} + a_M(f_L - f_{HL}).$$

Поскольку $\beta_{ML}/\beta_{MHL} = B/k$, где k и B — константы протонирования комплекса и лиганда, то

$$\lg k = \lg B - a_M(f_L - f_{HL}). \quad (7.35)$$

Таким образом, логарифм константы протонирования комплекса линейно убывает с ростом φ_M ; этот вывод часто верен и вне пределов рассматриваемой группы комплексов: так, для хелидамовой кислоты он выполняется и для Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} (рис. 7.9).

4. Если наблюдается линейная корреляция между $\lg \beta_{ML}$ и логарифмами констант протонирования лиганда

$$\lg \beta_{ML} = \alpha_M \lg B_L + \gamma_M,$$

то коэффициент пропорциональности α_M линейно зависит от a_M :

$$\alpha_M = \text{const } a_M.$$

Иначе говоря, изменение кислотно-основных свойств лиганда сказывается на значении $\lg \beta_{ML}$ тем сильнее, чем больше a_M или φ_M .

Описанные закономерности удовлетворительно выполняются для большой совокупности комплексов. Вместе с тем они нару-

шаются в тех случаях, когда при переходе от катиона к катиону изменяется способ координации лиганда. Первую группу исключений составляют комплексы малых катионов. Естественно, что высокодентатные лиганды не могут, присоединяясь к ним, полностью использовать свою дентатность по чисто геометрическим соображениям. Это ведет к снижению устойчивости комплексов. Например, комплекс Mg^{2+} с бидентатным анионом 4-сульфопирокатехина устойчивее, чем аналогичный комплекс Ca^{2+} , в соответствии с более высоким ионным потенциалом Mg^{2+} . В то же время у комплексов гексадентатного ЭДТА⁴⁻ соотношение в устойчивости обратное.

Вторая группа исключений — это комплексы лигандов с не-

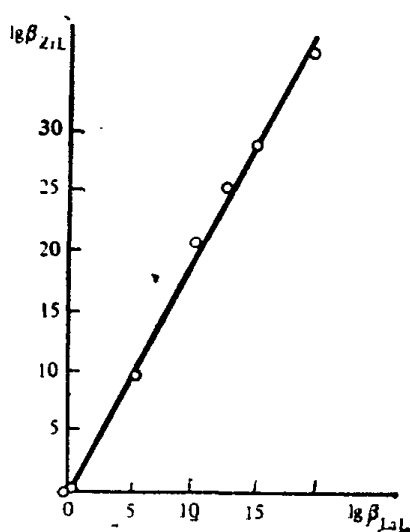


Рис. 7.8. Корреляция устойчивости комплексов Zr^{4+} и La^{3+}

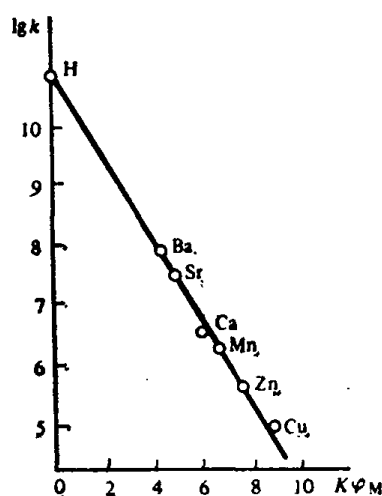


Рис. 7.9. Зависимость констант протонизации $k = [MHL]/[ML][H]$ комплексов хелидамовой кислоты от ϕ_M — ионного потенциала катиона

благоприятно расположенными донорными атомами. Пусть для того, чтобы придать лиганду конформацию, благоприятствующую использованию этого атома, требуется затратить работу A , а ожидаемый выигрыш энергии равен произведению $K\phi_M$ на средний вклад этого типа атомов γ_i . Ясно, что при больших ϕ_M , когда $K\phi_M\gamma_i > A$, привлечение неблагоприятно расположенных атомов окажется энергетически выгодным и сообщит комплексу дополнительную устойчивость. Например, при комплексообразовании с гексаметилендиаминтетраацетатом ион Th^{4+} координирует все 6 его донорных атомов, а щелочно-земельные ионы — только половину (одну иминодиацетатную группировку).

Уравнение

$$\lg \beta_{ML} = K\phi_M f_L + b_M \quad (7.36)$$

естественно связывается с электростатической моделью комплексообразования, в которой катион представлен в виде шара с радиусом r_m и центральным зарядом $z_m e$, лиганд — в виде гибкой системы с n «работающими» донорными атомами при эффективном заряде на каждом из них $-\alpha_k e$. Будем считать, что эти заряды локализованы в точке соприкосновения донорных атомов с катионом. Таким образом, важнейшим энергетическим эффектом является взаимодействие катиона с полостью, в которой он находится. Молекулы воды, сольватирующие катион, трактуются как лиганды с зарядом на атоме кислорода $-\alpha_w e$.

Если макроскопическая диэлектрическая постоянная воды D , то удаление $m = n + \delta n$ молекул воды из гидратной оболочки катиона и замена их n -дентатным лигандом связаны с вкладом в свободную энергию

$$\Delta G^0 = - \varphi_m \frac{N_A e^2}{D} \Phi(\alpha_k), \quad (7.37)$$

где

$$\Phi(\alpha_k) = \sum_{k=1}^n (\alpha_k - \alpha_w) - \alpha_w \delta n, \quad (7.38)$$

т. е. с полученным ранее эмпирическим путем выражением для $\lg \beta_{ML}$ (7.32), причем $\Phi(\alpha_k)$ играет роль f_L , а значения коэффициентов в уравнении (7.38) интерпретируются как средние разности зарядов донорного атома k -го типа и атома кислорода в молекуле воды.

Дифференцируя (7.37) по температуре, мы получаем возможность оценить энтропию комплексообразования и вклады в нее отдельных функциональных групп. В частности, для вклада карбоксильной группы в ΔS комплексов La^{3+} и Y^{3+} предсказываются значения 128,4 и 147,7 Дж/(моль·К) соответственно, тогда как обработка экспериментального материала дает для этих вкладов оценку 134 ± 27 и 156 ± 33 Дж/(моль·К).

Происхождение квадратичных уравнений типа (7.31) интерпретируется с помощью представлений о переносе заряда с лиганда на центральный катион. Из них вытекает, что линейные вклады донорных атомов c_k должны изменяться симбатно второму потенциалу ионизации I_{12} : в частности, для донорных атомов азота справедливо соотношение

$$c_N = 1,15(I_{12} - 13,4),$$

где I_{12} выражен в эВ. Эта закономерность совпадает с эмпирически сформулированным правилом Кэлвина — Мелхиора и аналогична правилу Ирвинга — Уильямса, которое ставило устойчивость комплексов переходных катионов в прямую зависимость от I_{02} .

Появление отрицательных перекрестных и квадратичных членов в уравнениях типа (7.31) интерпретируется как следствие то-

го, что по мере переноса заряда на катион сродство катиона к электрону ослабевает.

Из квадратичных уравнений типа (7.31), вообще говоря, не следуют линейные соотношения между логарифмами констант устойчивости комплексов двух катионов вида (7.34). В ряде случаев они все же наблюдаются. Например, из табл. 7.1 следует, что при переходе от Mn^{2+} к Fe^{2+} , от Co^{2+} к Ni^{2+} , от Cd^{2+} к Cu^{2+} вклады донорных атомов азота и карбоксильных групп изменяются пропорционально, в частности для пары $Ni-Co$ их отношение равно 1,43. При малой роли остальных слагаемых в (7.31), для этих пар ионов выполняются корреляции типа (7.34), например соотношение

$$\lg \beta_{NiL} = 1,38 \lg \beta_{CoL} - 0,7$$

для группы низкодентатных лигандов.

Осредненные оценки «сродства» донорных групп к катиону, приведенные в табл. 7.1 и в уравнении (7.33), не могут быть применены в случае сильного индуктивного воздействия на донорную группу со стороны некоординирующихся заместителей в лиганде. Например, параметр лиганда для *N*-фенилИМДА ($f_L = 0,63$, табл. 7.3) существенно ниже, чем для ИМДА (1,04). Для метил-ИМДА он выше (1,18), несмотря на то, что число и характер донорных атомов во всех трех лигандах одинаковы.

Аналогично влияние стереохимических особенностей лиганда, в частности, характерна последовательность значений f_L для *цис*-ДЦТА (фиксирована неблагоприятная конформация донорных атомов), ЭДТА (конформация не фиксирована) и *транс*-ДЦТА (фиксирована благоприятная конформация): *цис*-ДЦТА < ЭДТА < *транс*-ДЦТА (табл. 7.3).

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Батлер Дж. Н. Ионные равновесия. — Л.: Химия, 1973.
- Бек М., Надьпал И. Исследование комплексообразования новейшими методами. — М.: Мир, 1989.
- Белеванцев В. И., Пешевицкий Б. И. Исследование сложных равновесий в растворе. — Новосибирск: Наука, 1978.
- Джонсон Д. Термодинамические аспекты неорганической химии. — М.: Мир, 1985.
- Кумок В. Н. Закономерности в устойчивости координационных соединений в растворе. — Изд-во Томск. ун-та, 1977.
- Миронов В. Е., Исаев И. Д. Введение в химию внешнесферных комплексных соединений металлов в растворах. — Красноярск: Изд-во Красноярск. гос. ун-та, 1986.
- Хартли Ф., Бергес К., Оллок Р. Равновесия в растворах. — М.: Мир, 1983.
- Шлефер Г. Л. Комплексообразование в растворах. — М. — Л.: Химия, 1964.
- Яцимирский К. Б. Термохимия комплексных соединений. — М. — Л.: Изд-во АН СССР, 1951.
- Яцимирский К. Б., Васильев В. П. Константы нестойкости комплексных соединений. — М.: Изд-во АН СССР, 1959.

ГЛАВА 8 РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСНЫХ ЧАСТИЦ

§ 8.1. Классификация реакций

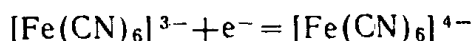
Основными группами реакций комплексных частиц являются:

I. Присоединение, замещение или отщепление лиганда.

II. Реакции связанного лиганда.

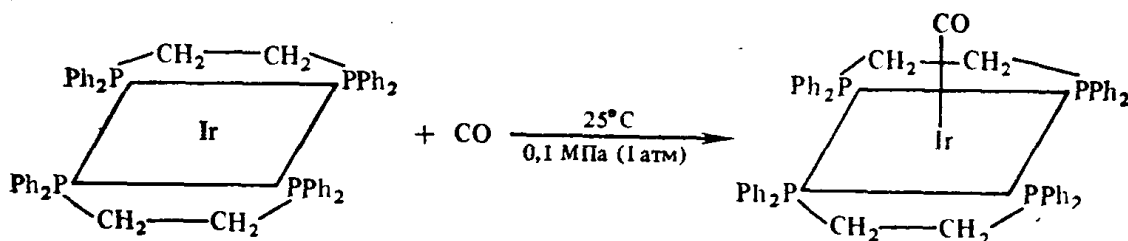
III. Изомеризация комплекса.

В реакциях этих трех типов степень окисления иона металла не обязательно остается постоянной, т. е. они могут сопровождаться окислительно-восстановительными превращениями. Кроме них нужно рассмотреть в качестве 4-й группы «чисто электронные» окислительно-восстановительные реакции, например



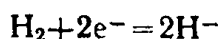
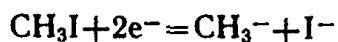
К первой группе относятся реакции:

I. Присоединение лиганда к изолированному атому, иону металла или к комплексной частице, например $\text{Ni} + 4\text{CO} = \text{Ni}(\text{CO})_4$ или реакции плоского фосфинного комплекса иридия (0) с CO

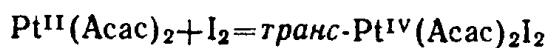


в результате которой образуется пирамидальный комплекс.

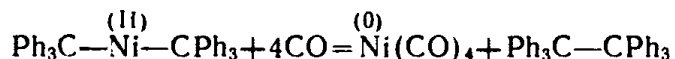
Многие нейтральные молекулы в ходе реакции присоединения распадаются на два лиганда-аниона



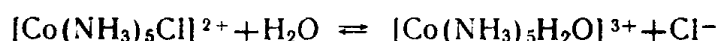
Окисляется при этом, т. е. является источником электронов, атом металла. Реакции такого типа носят название *окислительного присоединения*, а обратные им — *восстановительного элиминирования*. В наиболее чистом виде окислительное присоединение происходит у плоских квадратных комплексов, при этом обычно получают *транс*-замещенные продукты:



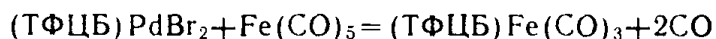
Восстановительное элиминирование в чистом виде осуществляется при термическом разложении некоторых комплексов. Однако в большинстве случаев оно сопровождается реакцией вытеснения анионных лигандов нейтральными:



2. Замещение лиганда с разрывом связи металл — донорный атом. Атакующим реагентом в этом случае может быть как непосредственно новый лиганд, например, в реакциях аква-тацин



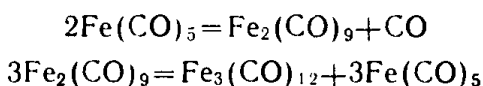
так и частица, являющаяся «носителем» нового лиганда. Так, источником тетрафенилциклобутана (ТФЦБ) в реакции



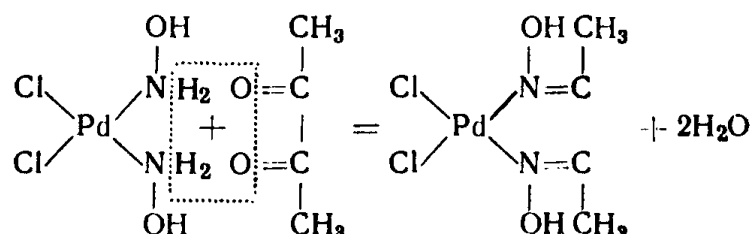
является комплекс $(\text{ТФЦБ})\text{PdBr}_2$, источником гидрид-ионов при окислении $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ до $\text{HMn}(\text{CO})_5$ является молекулярный водород. Заранее не очевидно, что «носитель» нового лиганда перед вступлением в реакцию не диссоциирует, поэтому отличить реакцию носителя от реакций свободного лиганда можно только тогда, когда изучен механизм процесса.

Часть реакций замещения осложнена дальнейшими превращениями лигандов. Так, при взаимодействии дифенилацетилен с некоторыми низкоспиновыми комплексами образуются координированные дифенилэтилен, ТФЦБ или гексафенилбензол.

3. Димеризация комплексов или лигандное диспропорционирование в тех случаях, когда они протекают с отщеплением лигандов на промежуточных стадиях. Например



В реакциях второй группы, т. е. в реакциях связанного лиганда, существенно, затрагиваются ли в ходе процесса его донорные атомы. При конденсации дихлородигидроксиламинпалладия (II) с диацетилом

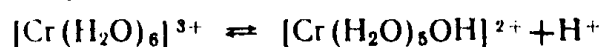


сохраняется координация через два атома азота. Важной реакцией, не затрагивающей донорный атом, является отщепление от координированного лиганда протона, т. е. его кислотная диссоциация. Так, кислотные свойства аммиачных комплексов Pt(IV),

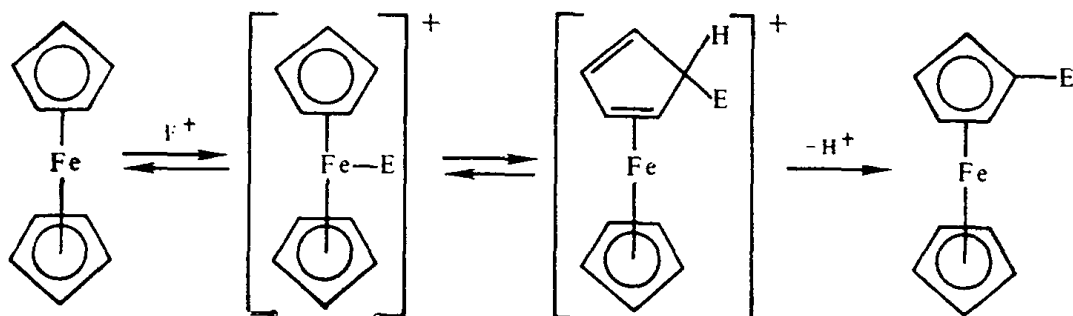
которые ведут себя как слабые кислоты, близкие по силе к борной, обусловлены протеканием реакций типа



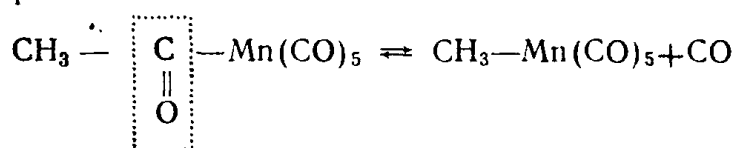
а гидролиз инертных акваионов — отщеплением протона от координированной молекулы воды:



Часть реакций органических координированных лигандов, особенно те, которые не затрагивают донорный атом (например, ацетилирование ацетилацетона в его комплексах), аналогичны реакциям свободных лигандов. Так как координированные лиганды отличаются от свободных распределением электронной плотности и конфигурацией, то становятся возможными новые типы реакций. Кроме того, на протекании замещения в лиганде во многих случаях существенно сказывается близость катиона металла. Механизм протекания этих реакций у ферроцена, как правило, таков:

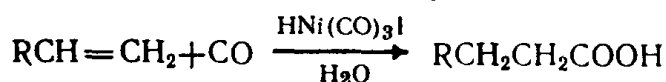


Примером реакций связанного лиганда, затрагивающих донорный атом, является элиминирование координированного фрагмента этого лиганда. Так, при термическом разложении ацетиллентакарбонила марганца

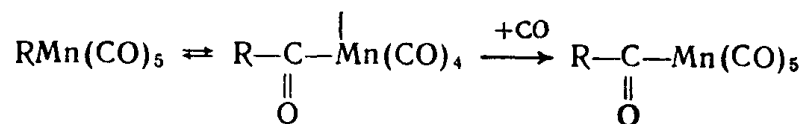


отщепляется карбонильная группа ацетила, а остаток этого лиганда вновь координируется. При этом удаление CO сдвигает равновесие вправо, а при давлении CO 3,5 МПа (35 атм) и выше равновесие сдвигается влево — протекает реакция внедрения.

За счет реакций внедрения во внутренней координационной сфере комплексов происходит комбинирование органических молекул, т. е. комплексные соединения выступают в роли катализаторов реакций органического синтеза. Так, они делают возможным синтез Реппе, приводящий к получению кислот из алкенов:



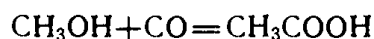
Во многих случаях «внедрение» CO по связи M—L реально протекает путем перехода лиганда к уже имеющейся во внутренней координационной сфере группе CO, а «новая» молекула CO на самом деле присоединяется на освободившееся место:



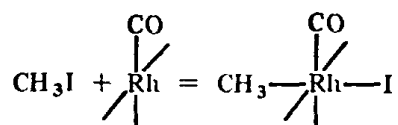
Обычны следующие типы реакций внедрения с участием комплексов переходных металлов:

σ-Связь	Внедряющиеся в нее группировки
Металл — водород	C=C, C=C—C=C, C≡C
Металл — углерод	>C=O, >C=N, —N=N—, C≡N
Металл — галоген	CO, CO ₂ , SO ₂ , CS ₂
Металл — металл	RN=C, RN=C=O
Металл — азот	Карбены, дегидробензол
Металл — кислород	C≡N, CO

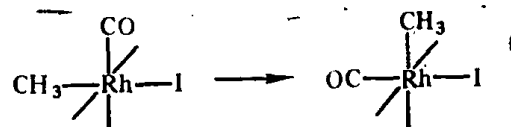
В реальных процессах, как правило, сочетаются реакции сразу нескольких типов. Проследим за превращениями комплексов родия, являющихся катализаторами в промышленном процессе карбонилирования метанола до уксусной кислоты:



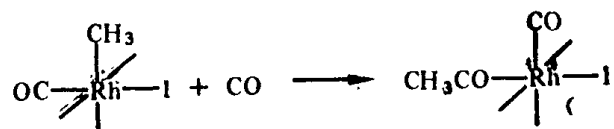
Для протекания реакции необходимо присутствие иодидов. Образующийся по уравнению $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HI} = \text{CH}_3\text{I} + \text{H}_2\text{O}$ метилиодид присоединяется к карбонильному комплексу родия:



Продукт изомеризуется:



После этого CO вытесняет метильную группу, которая мигрирует на прежнюю позицию, соединяясь с уже координированной CO:



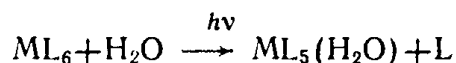
Таким образом, завершается реакция внедрения. Наконец, под действием воды происходит восстановительное элиминирование и гидролиз иодангидрида уксусной кислоты:



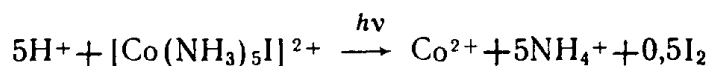
Комплекс родия регенерируется и готов к новому циклу превращений.

Отдельно следует рассмотреть **фотохимические реакции** (протекающие с участием света) координационных соединений. Одна из основных их характеристик — квантовый выход — представляет собой отношение числа прореагировавших молекул или ионов к числу поглощенных фотонов.

При возбуждении в растворе комплексов *d*-катионов в области слабо разрешенных *d—d*-полос протекают реакции фотохимического замещения лигандов:



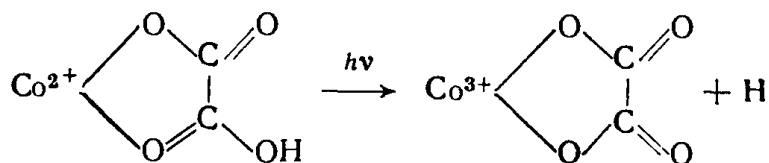
Возбуждение в области полос переноса заряда сопровождается окислительно-восстановительными реакциями, ведущими к изменению степени окисления металла или лиганда, например



Во многих случаях, например в комплексах Co^{3+} с лигандами-восстановителями (нитритом, азидом, иодидом) даже возбуждение в области *d—d*-переходов приводит к окислительно-восстановительному распаду комплексов с высоким квантовым выходом. В механизме фотолиза промежуточными продуктами зачастую бывают свободные радикалы.

Фотохимические окислительно-восстановительные реакции принято изучать в замороженных растворах, где реакции замещения из-за заторможенности диффузии маловероятны. Наиболее характерные окислительно-восстановительные процессы:

1. Перенос электрона от комплекса на растворитель. В водных растворах это приводит к появлению атомов H, являющихся продуктом реакции H^+ с электроном. Атомы H обнаруживаются после облучения замороженных кислых растворов, содержащих ионы $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, оксалатных растворов Co^{2+} :



2. Перенос электрона из внешней среды на комплексный ион. В водные растворы в качестве источника электронов обычно специально вводят окисляющую органическую добавку. Так, фотолитическое восстановление $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ в

замороженных водных растворах при облучении светом в области 33 000—38 000 см⁻¹ сопровождается образованием из органических добавок следующих свободных радикалов.

из карбоновых кислот и их анионов $\text{RCOOH} \rightarrow \text{R}\cdot$;

из оксикислот и их анионов $\text{RCH(OH)COOH} \rightarrow \text{R}\dot{\text{C}}\text{H(OH)}$;

из аминокислот $^-\text{OOCCH}_2(\text{CH}_2)_n\text{NH}_3^+ \rightarrow \dot{\text{C}}\text{H}_2(\text{CH}_2)_n\text{NH}_3^+$;

из аминов $\text{R}_1\text{NHR}_2 \rightarrow \text{R}_1\dot{\text{N}}\text{R}_2$;

из этанола $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HOH}$.

3. Внутрисферный перенос электрона. При возбуждении комплекса в области переноса заряда $\text{L} \rightarrow \text{M}$ часто образуются свободные радикалы, происходящие от координированных лигандов. Так, при фотолизе комплексов Ce^{4+} с карбоновыми кислотами RCOOH обнаружены радикалы $\dot{\text{R}}$. При фотолизе триоксалатных комплексов Co^{3+} , Fe^{3+} образуются радикалы $\dot{\text{C}}\text{OO}^-$, $\dot{\text{C}}_2\text{O}_4^-$, $\text{H}\dot{\text{C}}\text{O}$ и атомарный водород. Одновременно понижается степень окисления металла.

§ 8.2. Некоторые понятия формальной кинетики

В реальных условиях химический процесс обычно осуществляется в виде нескольких параллельно или последовательно протекающих химических реакций, которые называют элементарными актами процесса. Экспериментально определяют скорости изменения концентрации одного или нескольких веществ. Они зависят от скорости v_j ($j=1, \dots, n$) элементарных актов:

$$\frac{dc_i}{dt} = \sum v_{ij}v_j, \quad (8.1)$$

где v_{ij} — стехиометрический коэффициент, с которым i -е вещество участвует в j -й реакции (элементарном акте). При этом v_{ij} положителен, если вещество в j -м акте возникает, отрицателен — если расходуется. Скорость j -го элементарного акта



зависит от активности только исходных веществ:

$$v_j = k_j a_1^{v_{1j}} a_2^{v_{2j}} \dots a_m^{v_{mj}} = k_j \prod_i a_i^{v_{ij}}, \quad (8.2)$$

где a_i — активность; k_j — константа скорости, измеряющаяся в (моль/л)^q·с⁻¹; $q=1-\sum v_{ij}$, причем $\sum v_{ij}$ носит название «молекулярности» элементарного акта. Значения v_{ij} в показателях степени взяты по абсолютной величине.

При некоторых допущениях значения a_i в уравнении (8.2) можно заменить концентрациями $[A_i]$, изменив соответственно числовое значение константы скорости:

$$v_j = k_j [A_1]^{v_{1j}} \dots [A_m]^{v_{mj}}. \quad (8.3)$$

Те уравнения для dc_i/dt , которые получаются при экспериментальных исследованиях, обычно могут быть обоснованы путем комбинирования упрощенных выражений типа (8.3). Упрощения достигаются за счет фиксации ряда концентраций. Так, если в ходе эксперимента все $[A_i]^{v_{ij}}$, кроме $[A_1]^{v_{1j}}$, примерно постоянны, то

$$v_j = k_j [A_1]^{v_{1j}} ([A_2]^{v_{2j}} \dots [A_m]^{v_{mj}}) = k'_j [A_1]^{v_{1j}},$$

где k'_j — константа, связанная с k_j выражением

$$k'_j = k_j [A_2]^{v_{2j}} \dots [A_m]^{v_{mj}}.$$

Предположение $[A_i]^{v_{ij}} \approx \text{const}$ удовлетворяется в трех ситуациях. Во-первых, когда $[A_i]$ не участвует в реакциях вообще, т. е. все $v_{ij} = 0$. Во-вторых, если предельная степень протекания процесса определяется расходом одного из веществ, например A_1 , взятого в недостатке и имеющего малую начальную концентрацию, то изменения концентраций веществ, находящихся в большом избытке, пренебрежимо малы. Наконец, на некоторых стадиях процесса может создаться ситуация, когда скорости расходования некоторого вещества в ходе одной группы реакций и получения его в результате других реакций становятся примерно равными. Концентрация этого вещества становится почти независимой от времени, стационарной.

Выражение $v = k'_j [A_1]^{v_{1j}}$ называется кинетическим уравнением, а сумма показателей степени в нем — порядком реакции. Порядок реакции совпадает с ее молекулярностью лишь тогда, когда кинетическое уравнение не упрощено по сравнению с (8.3).

Для объяснения механизма взаимодействия частиц обычно используют теорию активированного комплекса. Активированный комплекс (АК) — это некоторая конфигурация реагирующих частиц, соответствующая максимальной энергии на пути реакции (рис. 8.1, а). Будучи неустойчив по отношению к малым изменениям геометрии, АК не является химическим соединением в стро-

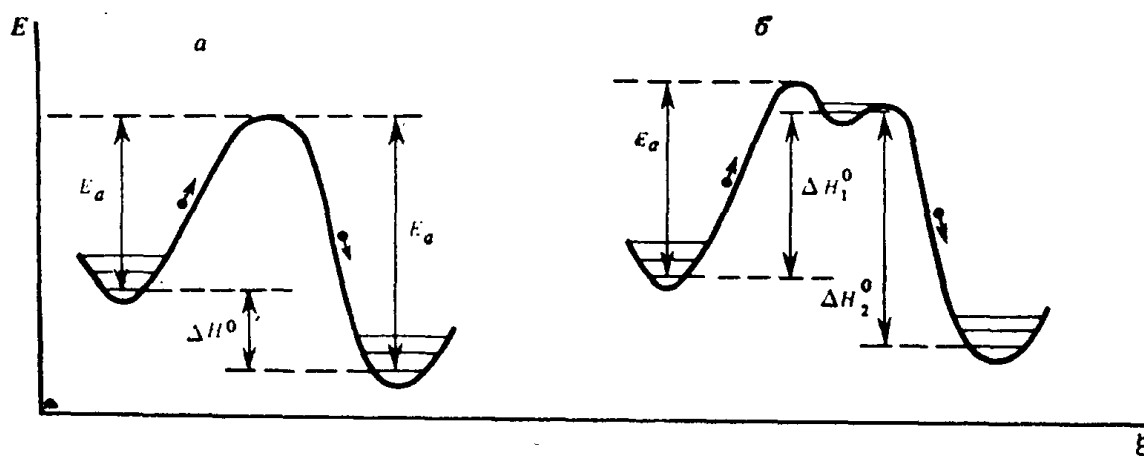


Рис. 8.1. Изменение энергии E взаимодействующих частиц в ходе реакции а — без образования интермедиа; б — с образованием интермедиа. ξ — координата реакции

гом смысле этого слова. Тем не менее, предположения о наличии термодинамического равновесия между АК и реагентами и о том, что скорость реакции пропорциональна концентрации АК, позволяют сформулировать уравнение для константы скорости

$$k = k_0(T) e^{-E_a/RT}, \quad (8.4)$$

где $k_0(T)$ — слабо зависящий от температуры предэкспоненциальный множитель; E_a — энергия активации. Согласно рис. 8.1, а, E_a равна разности высоты потенциального барьера и нулевой энергии исходных или конечных веществ (для прямой и обратной реакции соответственно). Тогда изменение энтальпии в ходе реакции (ΔH^0 для 0 К) равно $\vec{E}_a - \overleftarrow{E}_a$.

Если пренебречь температурной зависимостью k_0 , то (8.4) совпадает с уравнением Аррениуса. Значение E_a , определенное по зависимости $\lg k - (1/T)$, т. е. с учетом этого упрощения, несколько искажено по сравнению с истинным значением

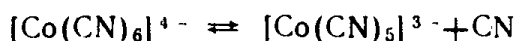
В ряде случаев в области максимальных энергий на пути реакции может существовать метастабильная частица, обладающая всеми свойствами индивидуального химического вещества. На поверхности потенциальной энергии ей соответствует высоко расположенный минимум (точка С на рис. 8.1, б). Такую частицу называют *интермедиадом** (промежуточным веществом). Реакция $A \rightarrow B$ при ее образовании фактически сводится к двум последовательным реакциям ($A \rightarrow C$, $C \rightarrow B$ и обратным), для каждой из которых справедливо (8.4).

§ 8.3. Механизм реакций замещения лигандов

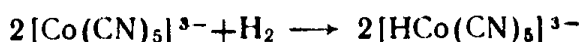
Для реакций замещения с разрывом связи металл — лиганд различают диссоциативный механизм D , ассоциативный механизм A , а также механизмы диссоциативной активации I_d и ассоциативной активации I_a .

На первой и лимитирующей стадии диссоциативного механизма из исходной комплексной частицы MX_nL образуется активированный комплекс с уменьшенной связанностью «уходящего» ли

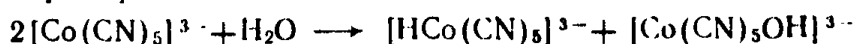
* Одним из наиболее стабильных из изученных интермедиадов такого типа является ион $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$, имеющий форму тетрагональной пирамиды. Равновесие



можно сильно сдвинуть вправо связыванием выделяющегося цианида. Ион $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ активно вступает во многие реакции присоединения, в частности, он окисляется молекулярным водородом, при этом образуется октаэдрический гидридный комплекс



Вода также играет роль окислителя:



ганда L, а затем — интермедиат MX_n с пониженным координационным числом



Образовавшийся интермедиат расходуется, вступая в реакцию с «входящим» лигандом Y



и с отщепленным лигандом L



причем реакция (в) является обратной по отношению к реакции (а). Если реакция (б) достаточно быстрая, то начиная с некоторого времени установится стационарная концентрация интермедиата MX_n , т. е. скорости образования и исчезновения интермедиата станут приблизительно равными. Чтобы рассчитать стационарную концентрацию, в выражении

$$\frac{d[\text{MX}_n]}{dt} = v_1 - v_2 - v_3 = k_1[\text{MX}_n\text{L}] - (k_2[\text{Y}] + k_3[\text{L}]) [\text{MX}_n] \quad (8.8)$$

пренебрегают производной $d[\text{MX}_n]/dt$, так как остальные величины намного больше ее, и получают

$$[\text{MX}_n]_{\text{стау}} = \frac{k_1[\text{MX}_n\text{L}]}{k_2[\text{Y}] + k_3[\text{L}]} \quad (8.9)$$

Экспериментально измеряемая скорость разрушения комплекса MX_nL (v) должна быть равна $v_1 - v_3$, что соответствует кинетическому уравнению

$$\begin{aligned} -\frac{d[\text{MX}_n\text{L}]}{dt} &= k_1[\text{MX}_n\text{L}] - k_3[\text{MX}_n]_{\text{стау}}[\text{L}] = \\ &= k_1[\text{MX}_n\text{L}] \left(1 - \frac{k_3[\text{L}]}{k_2[\text{Y}] + k_3[\text{L}]} \right) = \frac{k_1[\text{MX}_n\text{L}]}{1 + k_3[\text{L}]/(k_2[\text{Y}])}. \end{aligned} \quad (8.10)$$

Если входящий лиганд является молекулой растворителя, $[\text{Y}]$ не меняется сколько-нибудь существенно в ходе реакции. Допустив, что $[\text{Y}] \approx \text{const}$, и объединяя константы в уравнении (8.10), получаем

$$v = \frac{k_1[\text{MX}_n\text{L}]}{1 + k_4[\text{L}]}, \quad (8.11)$$

где $k_4 = k_3/(k_2[\text{Y}])$. Если $k_4[\text{L}] \ll 1$, то

$$v = k_1[\text{MX}_n\text{L}]. \quad (8.11a)$$

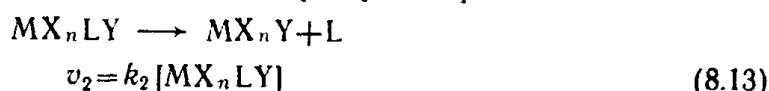
По окончании реакции концентрация интермедиата уменьшается от стационарной до равновесной. Доказательствами участия

интермедиата в процессе могут служить или непосредственное наблюдение его в стационарном периоде реакции по каким-либо характерным свойствам, или уменьшение скорости с ростом [L] согласно (8.10) или (8.11).

Первая стадия остальных механизмов — это образование группировки $(MX_nL)Y$. В ассоциативном механизме первой и лимитирующей стадией является образование интермедиата с повышенным координационным числом



а второй стадией — распад его или на продукты реакции



или на исходные вещества



При расчете стационарной концентрации интермедиата полагают $v_1 - v_2 - v_3 = 0$, откуда

$$[MX_nLY]_{\text{стац}} = \frac{k_1}{k_2 + k_3} [MX_nL] [Y].$$

Поэтому экспериментальная скорость разрушения MX_nL должна быть равна

$$v = v_1 - v_3 = k_1 [MX_nL] [Y] - k_3 \frac{k_1}{k_2 + k_3} [MX_nL] [Y] = k_4 [MX_nL] [Y], \quad (8.15)$$

где $k_4 = k_1 k_2 / (k_2 + k_3)$.

Таким образом, уравнение (8.15) — это кинетическое уравнение второго порядка и не отличается по форме от уравнения (8.12), т. е. интермедиат в механизме А нельзя обнаружить по форме кинетического уравнения.

Если входящий лиганд — растворитель и $[Y] \approx \text{const}$, уравнение (8.15) преобразуется в кинетическое уравнение для реакции псевдопервого порядка

$$v = k_5 [MX_nL], \quad (8.16)$$

где $k_5 = k_4 [Y]$. Таким образом, кинетические уравнения вида (8.11 а), (8.16) возможны при механизмах как D, так и А.

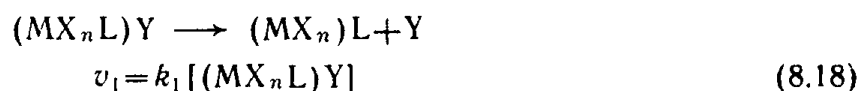
В механизмах I_a и I_d первой стадией является обратимая и быстрая (нелимитирующая) реакция образования группировки $(MX_nL)Y$. Эта группировка фактически является внешнесферным ассоциатом $[MX_nL]Y$. Концентрацию ее в ходе реакции можно считать равновесной и подчиняющейся закону действующих масс:

$$[(MX_nL)Y] = K [MX_nL] [Y]. \quad (8.17)$$

На второй (лимитирующей) стадии группировка $(MX_nL)Y$ перестраивается согласованным перемещением лигандов L и Y : по мере того как входящий лиганд внедряется во внутреннюю сферу, лиганд L из нее уходит. Процесс перестройки идет в одну стадию, это значит, что интермедиаты не образуются. Механизмы различаются между собой конфигурацией активированного комплекса. При механизме I_d лиганды L и Y находятся в слабо связанном состоянии и активированный комплекс является нестабильным аналогом интермедиата MX_n , а при механизме I_a лиганды L и Y сильно связаны и активированный комплекс аналогичен интермедиату MX_nLY . Таким образом, для механизмов D и I_d энергия активации должна зависеть в основном от свойств уходящего лиганда, а для механизмов A и I_a — от свойств обоих лигандов.

На третьей стадии механизмов I_a или I_d должен происходить быстрый обратимый распад группировки $(MX_nY)L$.

Будем считать стадию



необратимой и мономолекулярной. Комбинируя уравнение скорости для нее с уравнением (8.17), получаем уравнение скорости для реакции второго порядка:

$$v_1 = k_1 K [MX_nL] [Y]. \quad (8.19)$$

Однако интерпретация уравнения (8.19) существенно зависит от того, каково относительное содержание частиц MX_nL и $(MX_nL)Y$ в растворе и можно ли отличить их друг от друга.

При отдельном определении концентраций MX_nL и $(MX_nL)Y$ можно использовать одновременно уравнения (8.17) и (8.18) и вычислить k_1 и K . Если можно определить только суммарную концентрацию

$$[ML] = [MX_nL] + [(MX_nL)Y],$$

то наблюдаются два крайних случая. Если доля частиц $(MX_nL)Y$ мала, то $[ML] \approx [MX_nL]$ и, согласно (8.19),

$$v_1 = k_1 K [ML] [Y]. \quad (8.20)$$

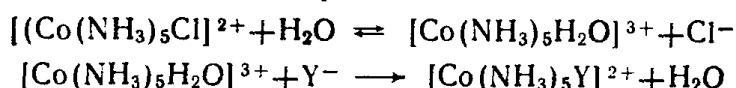
Когда доля частиц $(MX_nL)Y$ близка к единице, например если лиганд Y является растворителем и практически все частицы MX_nL окружены им, то $[ML] \approx [(MX_nL)Y]$ и, согласно (8.18),

$$v_1 = k_1 [ML]. \quad (8.21)$$

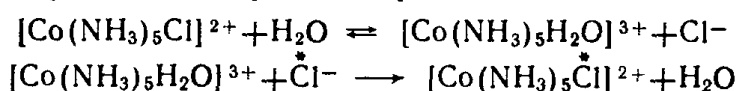
Таким образом, экспериментальное кинетическое уравнение с использованием условной частицы ML имеет в пределе второй или первый порядок.

Существуют дополнительные факторы, влияющие на форму кинетического уравнения. Параллельно вхождению лиганда всег-

да идет вхождение молекул растворителя. Например, при проведении в водной среде реакций замещения в октаэдрических комплексах Co^{3+} , Cr^{3+} и Rh^{3+} акватация настолько преобладает, что лиганды Y (за исключением иона гидроксила) в первых стадиях процесса практически не участвуют. Замещение лиганда L на Y в этих комплексах происходит через образование аквакомплекса в роли интермедиата, например



Обмен лигандом со средой (например, реакция $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+} + \text{Cl}^-$) также протекает через интермедиат:



В водных растворах плоских квадратных комплексов Pt^{2+} замещение происходит по механизму A . На лимитирующей стадии образуются два конкурирующих между собой интермедиата с КЧ 5: один с присоединением входящего лиганда Y , а второй — с присоединением молекул воды. При этом

$$v = (k_Y[Y] + k_{\text{H}_2\text{O}}[\text{H}_2\text{O}]) [\text{MX}_n\text{L}]$$

и, полагая $k = k_{\text{H}_2\text{O}}[\text{H}_2\text{O}]$, получаем

$$v = (k + k_Y[Y]) [\text{MX}_n\text{L}]. \quad (8.22)$$

Уравнение (8.22) является модификацией (8.15) для параллельных реакций.

Кроме того, вблизи от состояния равновесия на скорость процесса должна влиять обратная реакция, т. е. реакция между MX_nY и L . Действительно, состояние равновесия определяется равновесными концентрациями всех четырех частиц: MX_nL , MX_nY , L и Y , тогда как в уравнения вида (8.10) или (8.15) входят равновесные концентрации только двух или трех. Поэтому вблизи от состояния равновесия при любом механизме замещения, а не только при механизме D , скорость реакции уменьшается с ростом $[L]$. Этот эффект может быть пренебрежимо малым в стационарной стадии процесса, однако утверждать это заранее практически невозможно.

Таким образом, иногда механизм процесса очень трудно установить по кинетическому уравнению. Так, кинетические уравнения для механизмов A , I_a и I_d практически идентичны. Если входящий лиганд является растворителем, то этим механизмам соответствуют уравнения псевдопервого порядка (8.16) или (8.17), которые вблизи состояния равновесия (когда появляется тормозящее действие уходящего лиганда) становятся аналогичными уравнению (8.11) для механизма D . Поэтому для установления истинного механизма реакции часто приходится пользоваться косвенными доказательствами.

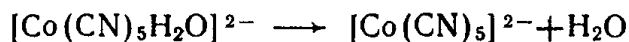
Рассмотрим, например, механизм реакций замещения в октаэдрических комплексах Co^{3+} , Cr^{3+} и Rh^{3+} . Поскольку эти катионы практически не способны повышать координационное число, их реакции идут по механизмам D или I_a .

Для доказательства того, что реакция $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$ с анионами Y^{m-} (так называемая реакция анионирования) идет по механизму I_a , рассмотрим вначале форму кинетического уравнения для нее. Скорость этой реакции увеличивается с ростом $[\text{Y}]$ согласно уравнению (8.19). Установлено, что образуются ионные пары $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{SCN}^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4^+$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{H}_2\text{PO}_4^{2+}$ и др., определены константы их образования, показано, что скорость пропорциональна равновесной концентрации ионных пар согласно (8.18) и вычислены значения k_1 . Перечисленные факторы указывают на то, что осуществляется один из двух механизмов: I_a или I_d . Различить их позволяет зависимость энергии активации и скорости реакции от характера входящей частицы. Значения k_1 близки между собой, что указывает на механизм I_d .

Механизм D доказан, например, для реакции анионирования комплекса $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]^{2-}$. Этот отрицательно заряженный ион практически не образует ионных пар с анионами. Поскольку концентрация уходящего лиганда постоянная ($\text{L}=\text{H}_2\text{O}$), из (8.10) следует, что скорость реакции должна выражаться уравнением

$$v = k_1 [\text{MX}_n\text{L}] / (1 + k_4 / [\text{Y}]), \quad (8.23)$$

где $k_4 = k_3 [\text{H}_2\text{O}] / k_2$. Уравнение (8.23) получено экспериментально для реакции $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ с азидом, роданидом, иодидом и бромидом, причем значение константы скорости (k_1) для реакций

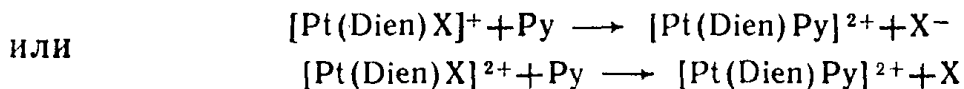


оказалось во всех случаях одним и тем же и равным (при 40°C , ионной силе 1,0 и pH 6,4) $1,6 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$.

Механизм акватации катионных октаэдрических комплексов Co^{3+} устанавливается с трудом. Скорость акватации в водных растворах зависит только от концентрации комплекса, т. е. является реакцией первого или псевдопервого порядка. Это может соответствовать кинетическим уравнением всех четырех механизмов: (8.16), (8.21) или (8.11 а). Константа скорости k сильно зависит от природы уходящего лиганда: так, при 25°C для $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]^{2+}$ $k = 2,7 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$, для $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ $1,7 \cdot 10^{-6} \text{ c}^{-1}$, для $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SCN}]^{2+}$ $5 \cdot 10^{-10} \text{ c}^{-1}$. Из механизмов D и I_a можно было бы выбрать D или установив тормозящее действие вытесняемой группы согласно (8.11), или обнаружив интермедиат $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{3+}$.

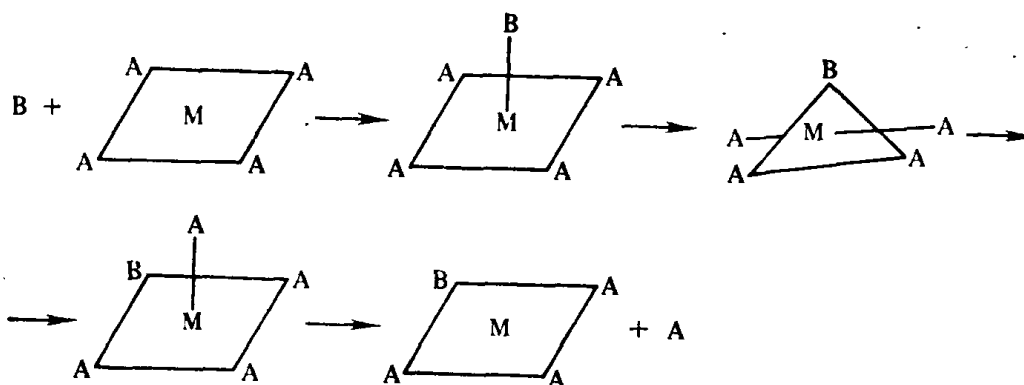
Механизм A установлен для плоских квадратных комплексов. Кинетика их реакций подчиняется уравнению (8.22), причем k_Y сильно зависит от природы как входящего, так и уходящего

лиганда. Например, k_Y (л/моль·с) для реакций замещения в *транс*- $[\text{Pt}(\text{Py})_2\text{Cl}_2]$ составляет при 30°C для аммиака 470, для иодида $1,07 \cdot 10^5$, для селеноцианата $5,15 \cdot 10^6$. Для реакций

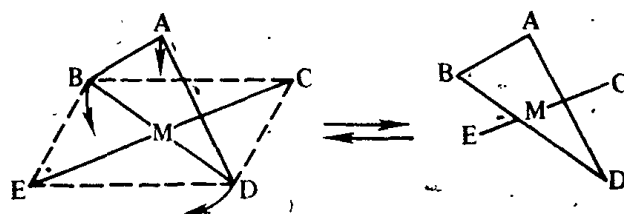


где Dien — диэтилентриамин $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$, константа скорости при 25°C изменяется от $1,9 \cdot 10^9 \text{ c}^{-1}$ при $\text{X}=\text{H}_2\text{O}$ до $3,5 \cdot 10^6 \text{ c}^{-1}$ при $\text{X}=\text{Cl}^-$ и $5 \cdot 10^4 \text{ c}^{-1}$ при $\text{X}=\text{NO}_2^-$.

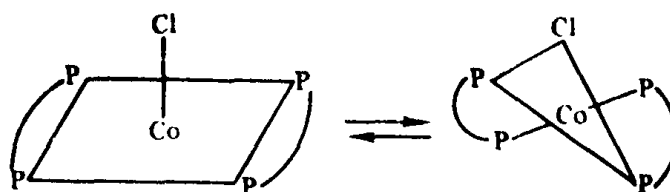
Ассоциативное замещение в квадратных комплексах происходит через промежуточные конфигурации тетрагональных пирамид и тригональной бипирамиды:



После перемещения в квадратной пирамиде лигандов в направлении, указанном стрелками, треугольник ABD образует экваториальную плоскость тригональной бипирамиды:



Например, при структурной изомеризации красного соединения $[\text{CoL}_2\text{Cl}]\text{SnCl}_3$, в катионе которого лиганды L, т. е. $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ занимают по два места в основании квадратной пирамиды, а Cl^- расположен в вершине, получается зеленый изомер с тригонально-бипирамидальным катионом, и атом хлора становится экваториальным:



Таким образом, аксиальное направление при такой изомеризации (так называемом псевдовращении) поворачивается на 90° .

Таблица 8.1. Ионные потенциалы непереходных катионов

Катион, M^{n+}	φ_M , нм ⁻¹	Катион, M^{n+}	φ_M , нм ⁻¹
Al ³⁺	51	Ca ²⁺	19
Zr ⁴⁺	45	Sr ²⁺	16
Ce ⁴⁺	39	Ba ²⁺	14
Th ⁴⁺	36	Ra ²⁺	13
Sc ³⁺	35	Na ⁺	10
Y ³⁺	28	K ⁺	8
Mg ²⁺	25	Rb ⁺	7
La ³⁺	24	Cs ⁺	6

Разница в энергиях между конфигурациями тригональной бипирамиды и квадратной пирамиды у комплексных ионов обычно невелика. Поэтому, например, в структуре $[CrEn_3][Ni(CN)_5] \times 1,5 H_2O$ часть анионов имеет одну из этих конфигураций, а часть — другую. Энергетический барьер псевдовращения также мал. Поэтому в отличие от октаэдра эти конфигурации называют стереохимически нежесткими.

Важным критерием, позволяющим различить механизмы реакций замещения, является объем активации ΔV_a , вычисляемый из зависимости константы скорости от давления. Так как активированный комплекс в диссоциативных механизмах имеет пониженное координационное число, ΔV_a для них положителен (вывод лиганда из сферы действия катиона увеличивает его объем). Следовательно, рост давления тормозит эти реакции. Это наблюдается для реакций замещения в $[Co(H_2O)(CN)_5]^{2-}$ (механизм D , $\Delta V_a \approx 8-9$ см³/моль), обмена лигандом со средой у $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ (механизм I_a , $\Delta V_a \approx 7$ см³/моль). Реакции обмена лигандом со средой, протекающие по механизму I_a (у $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, $[Ir(NH_3)_5H_2O]^{3+}$ и т. д.), имеют отрицательные ΔV_a , т. е. рост давления ускоряет эти реакции.

Механизмы A , D , I_a и I_d применяются и для интерпретации реакций лабильных комплексных ионов. У катионов с внешней электронной оболочкой $s^2(Be^{2+})$ и s^2p^6 (катионы подгруппы скандия, редкоземельных элементов и актиноидов, щелочных и щелочно-земельных металлов) скорость реакций образования комплексов в водных растворах тем меньше, чем выше электростатические характеристики иона металла, например, его ионный потенциал $\varphi_M = z_M/r_M$ (где z_M — заряд иона, r_M — радиус иона). Расположение s^2p^6 -катионов в порядке убывания φ_M приведено в табл. 8.1.

У катионов с минимальными ионными потенциалами φ_M от Cs^+ до Ca^{2+} константы скорости k (для уравнений псевдопервого порядка) при 25 °C выше 10^8 с⁻¹, у ионов с $20 \leq \varphi_M \leq 35$ т. е. у Mg^{2+} , Sc^{3+} , Y^{3+} и редкоземельных элементов константы скорости меньше 10^8 с⁻¹ и почти не зависят от природы входящего лиган-

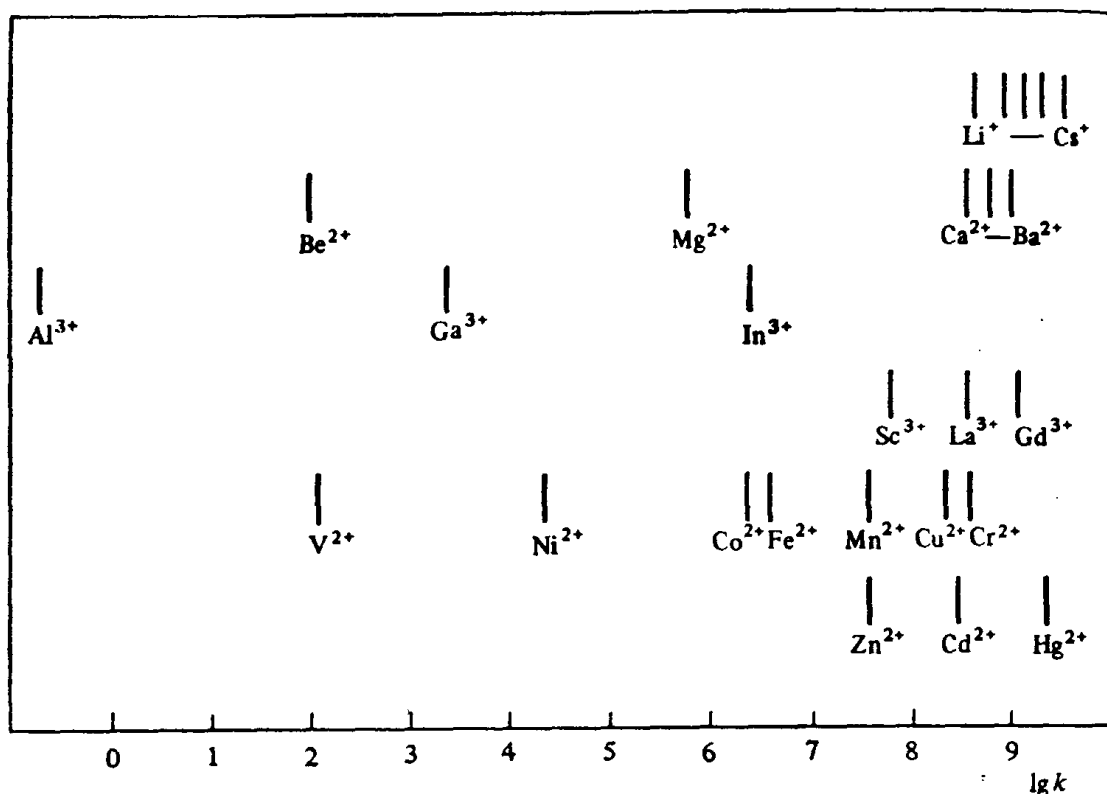


Рис. 8.2. Константы обмена (k , с^{-1}) молекул воды в акваионах при 20–25 °С

да. Еще меньшие значения k наблюдаются у Al^{3+} (~ 1), Be^{2+} (~ 100). В аналогичном порядке изменяются и скорости обмена молекулами воды между акваионами и внешней средой (рис. 8.2). Это указывает на то, что лимитирующая стадия реакции замещения является мономолекулярной реакцией обмена молекулы воды на внешнесферный лиганд (механизм I_d). Аналогичные выводы справедливы для катионов с внешней электронной оболочкой $s^2p^6d^{10}$. Ионные потенциалы этих катионов приведены ниже.

Катнон, M^{n+} . . .	Ga^{3+}	In^{3+}	Tl^{3+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Hg^{2+}	Ag^+
фм, нм $^{-1}$	47	32	28	24	19	18	9

Здесь также для ионов с $20 \leq \varphi_M \leq 35$ (Zn^{2+} , In^{3+}) характерны значения k в пределах 10^5 – 10^8 с^{-1} , а для Ga^{3+} ($\varphi_M = 47$) значение k гораздо меньше. Образование лабильных комплексов переходных металлов из акваионов характеризуется, как правило, значениями $k = 10^5$ – 10^8 с^{-1} .

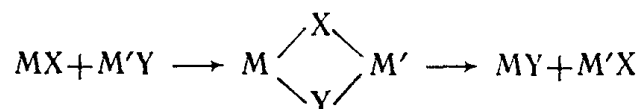
Большой положительный заряд центрального иона и комплекса и малый радиус центрального иона уменьшают скорость и увеличивают энергию активации при протекании реакции замещения по механизму D или I_d . Действительно, большая напряженность поля центрального иона должна затруднять уход отрицательно заряженного лиганда. Однако у переходных катионов это правило нарушается: наличие удаленных позиций лигандов в комплексах Cu^{2+} и Cr^{2+} , которые искажены вследствие эффекта Яна — Теллера, делает эти комплексы аномально лабильными, хотя ра-

диус Cu^{2+} минимален в первой декаде переходных катионов M^{2+} .

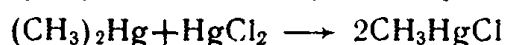
Реакции замещения хелатных лигандов имеют ряд характерных особенностей. Отщепление или присоединение такого лиганда происходит ступенчато. Например, при вытеснении из внутренней сферы донорные атомы лиганда отщепляются поочередно, заменяясь входящими лигандами или молекулами растворителя. Пока лиганд не отщепился полностью, ушедшие донорные атомы находятся вблизи узлов координационной сферы и вероятность обратного внедрения их остается высокой. Протонирование донорного атома (например, связывание $-\text{COO}^-$ в $-\text{COOH}$ или $-\text{NH}_2$ в $-\text{NH}_3^+$) подавляет обратную реакцию, поэтому ион водорода катализирует замещение полидентатного лиганда.

Реакции хелатов из-за многоступенчатости сравнительно медленны даже у тех катионов, которые, как правило, образуют лабильные комплексы. Интермедиаты в реакциях хелатов — это, как правило, протонированные комплексы. Такие интермедиаты могут отличаться местом протонирования от стабильной формы протонированного комплекса, поэтому при резком подкислении растворов хелатных комплексов могут возникать необычные для данного лиганда окраски.

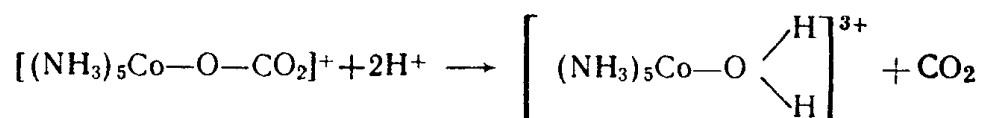
Для реакций замещения лигандов, которые не могут самостоятельно существовать в растворе, предложен так называемый четырехцентровой механизм, в котором интермедиатом служит двухядерный комплекс:



По такому механизму проходит, например, реакция



В некоторых случаях замещение идет без разрыва связи металл — донорный атом. Так, при помощи изотопа ^{18}O было доказано, что акватация иона $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CO}_3]^+$ в кислой среде протекает без разрыва связи $\text{Co}-\text{O}$. Ион CO_3^{2-} не уходит из внутренней сферы, а расщепляется по схеме

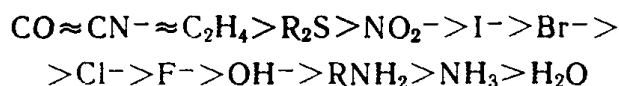


§ 8.4. *транс*-Влияние в квадратных и октаэдрических комплексах

Эффект *транс*-влияния является наиболее изученной формой взаимовлияния лигандов (ВВЛ). ВВЛ проявляется многообразно: соседствующие лиганды вынуждены размещаться в пространстве

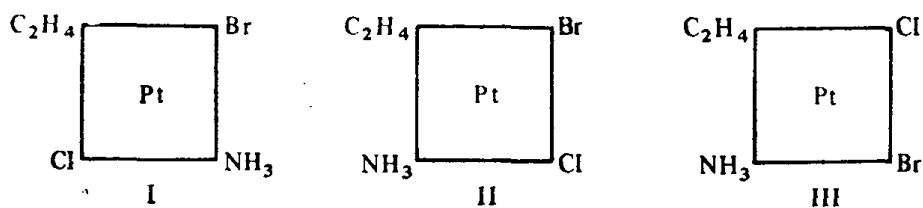
с учетом «взаимных интересов», они изменяют электронную конфигурацию друг друга как при взаимодействии через центральный ион металла, так и «через пространство» и т. д. Удобно изучать ВВЛ на соединениях типа YMX_n , где лиганд Y изменяется при сохранении фрагмента MX_n . Закономерные изменения связей $M-X$ при изменении Y характеризуют статический аспект ВВЛ. Однако ВВЛ имеет и динамический аспект: лиганд, не участвующий непосредственно в реакции по координате $M-X$, может изменять как геометрические, так и энергетические характеристики переходного состояния и влиять таким образом на скорость реакции.

И. И. Черняев обратил внимание на то, что наиболее сильно влияет на скорость замещения (т. е. на лабильность связи) лиганда в квадратных комплексах тот лиганд, который находится в *транс*-положении. В дальнейшем оказалось, что для квадратных и октаэдрических комплексов Pt^{2+} , Pt^{4+} , Pd^{2+} , Ir^{3+} , Rh^{3+} , Co^{3+} и некоторых других катионов довольно устойчив ряд лигандов

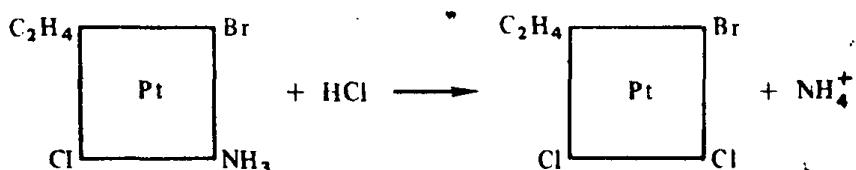


вдоль которого убывает их лабилизирующее действие на *транс*-расположенную частицу, т. е. *транс*-влияние.

Те внутрисферные лиганды в инертных, как правило, комплексах Pt^{2+} , которые подвергаются сильному *транс*-влиянию, вступают в характерные для свободных лигандов качественные реакции. Так, в водном растворе среди изомерных соединений

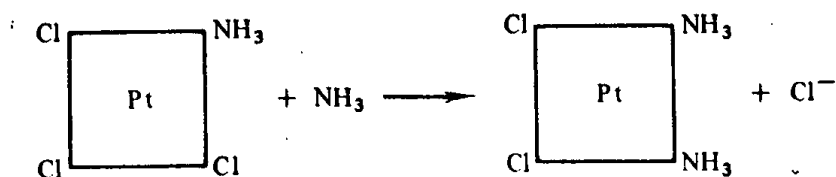


комплексы II и III реагируют с $AgNO_3$: расположенный против этилена хлорид в комплексе II и бромид в комплексе III дают осадки $AgCl$ и $AgBr$. Соединение I практически не взаимодействует с $AgNO_3$, но реагирует с HCl , причем во внутренней сфере замещается расположенный против этилена аммиак:

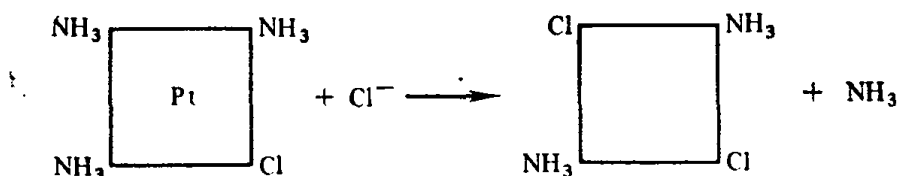


Использование эффекта *транс*-влияния позволяет проводить направленные синтезы. Например, в ионе $[Pt(NH_3)Cl_3]^-$ один из

ионов Cl^- расположен против молекулы NH_3 , а два других — напротив друг друга. Так как *транс*-влияние Cl^- больше, чем аммиака, то атакующие лиганды, например молекула NH_3 , заместят один из этих двух ионов Cl^- и получится *цис*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$:



транс-Изомер синтезируют действием хлорида на $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3 \cdot \text{Cl}]^+$: действительно, более сильное *транс*-влияние хлорид-иона приведет к замещению *транс*-расположенного NH_3 :

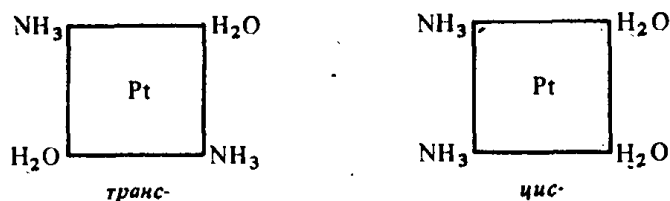


Таким образом, по первоначальному определению эффект *транс*-влияния рассматривался как кинетический. Его мерой является воздействие *транс*-заместителя на подвижность уходящего лиганда. Так, для комплекса *цис*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{LCl}_2]^{n-}$ скорости реакции замещения хлорид-иона, находящегося в *транс*-положении к лиганду L, на молекулу пиридина (Py) резко уменьшаются в ряду $\text{L} = \text{C}_2\text{H}_4, \text{NO}_2^-, \text{Br}^-, \text{Cl}^-$, который совпадает с рядом *транс*-влияния. Измеренная при 25°C и постоянной концентрации пиридина в этаноле константа скорости псевдопервого порядка k для реакции

транс- $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2\text{LCl}] + \text{Py} \rightarrow \text{транс-}[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2\text{PyL}] + \text{Cl}^-$ имеет значения (с^{-1}): $6,0 \cdot 10^{-4}$, $1,2 \cdot 10^{-4}$ и $3,5 \cdot 10^{-6}$ для $\text{L} = \text{CH}_3^-, \text{C}_6\text{H}_5^-$ и Cl^- , а при $\text{L} = \text{H}^-$ она даже при 0°C равна $4,7 \cdot 10^{-2}$. И здесь скорость замещения хлорид-иона тем больше, чем больше *транс*-влияние лиганда.

При попытках интерпретации этого эффекта оказывается, что причин *транс*-лабилизации по меньшей мере две. Одна из них, играющая основную роль в комплексах гидридов, алкильных и арильных карбанионов и некоторых других лигандов, — это смещение σ -электронной плотности по цепи σ -связей $\text{Y} \rightarrow \text{M} \rightarrow \text{X}$, что ведет к удлинению связи $\text{M} \rightarrow \text{X}$, уменьшению ее прочности и увеличению ее ионного характера. Например, в $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Et}]\text{Br}_2$ расстояние $\text{Rh} \rightarrow \text{N}$ для *транс*-расположенного по отношению к Et^- аммиака равно 0,226 нм, а для остальных 0,207 нм. Если лиганд X содержит протон, то смещение σ -электронной плотности вдоль координаты $\text{Y} \rightarrow \text{M} \rightarrow \text{X} \rightarrow \text{H}$ приводит к уменьшению константы кис-

лотной диссоциации комплекса. Например, *транс*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ диссоциирует легче, чем *цис*-изомер.



В первую очередь отщепляют протон лиганды H_2O , а они в *цис*-изомере расположены против NH_3 и подвергаются большему *транс*-влиянию.

Удлинение связи $\text{M}-\text{X}$ отражается на целом ряде характеристик соединения, в том числе на ИК-спектрах: уменьшается частота ее валентных колебаний. Так, при изучении октаэдрических комплексов Rh^{3+} и Ir^{3+} найдено, что $\nu_{\text{M}-\text{Cl}}$ изменяется при изменении *транс*-лиганда в ряду



который совпадает с рядом *транс*-влияния.

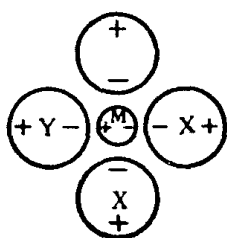


Рис. 8.3. Схема *транс*-влияния по Б. В. Некрасову

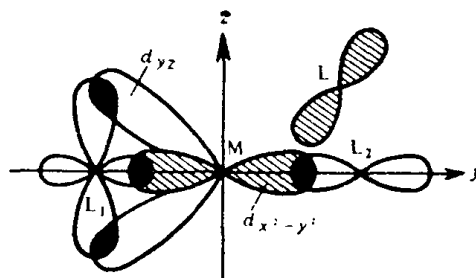


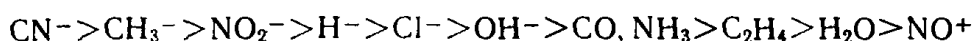
Рис. 8.4. Эффект *транс*-влияния по Чатту — Оргелу

Вполне эквивалентный способ интерпретации *транс*-влияния с помощью поляризационных представлений предложен Б. В. Некрасовым. С этой точки зрения более реакционноспособным оказывается тот лиганд, связь которого с центральным ионом слабее. Если лиганды имеют одинаковый заряд, а суммарный (постоянный и индуцированный) диполь лиганда Y больше, чем у X , то ион металла становится диполем, положительный конец которого обращен к Y (рис. 8.3). Поэтому лиганд X , находящийся в *транс*-положении к Y , будет испытывать повышенное отталкивание и легче замещаться.

Оба эти способа рассуждения приводят к выводу, что *транс*-влияние проявляется в первую очередь в статических (геометрических и термодинамических) характеристиках комплекса. Лабильность удаленных лигандов в этом случае связана с удлинением связей в переходном состоянии и снижением за счет этого

энергии активации, т. е. ожидается, что кинетические характеристики изменяются параллельно статическим.

Однако в ряде случаев эта параллельность нарушается. Так, полуэмпирические квантово-химические расчеты для комплексов Pt^{2+} типа PtX_3L в полном согласии с рентгеноструктурными данными о длинах связей приводят к следующему ряду статического *транс*-влияния:



Сопоставление его с рядом динамического *транс*-влияния (см. с. 390) показывает, что динамическое *транс*-влияние CO , C_2H_4 гораздо больше статического эффекта, т. е. связано не только с удлинением *транс*-расположенной связи.

Чатт и Оргел связали этот дополнительный эффект с особенностью строения промежуточного активированного комплекса при существенной роли π -взаимодействий. Предполагается, что реакция замещения идет по ассоциативному механизму, где скорость определяется образованием промежуточного соединения, включающего старый (L_2) и новый (L) «атакующий» лиганды. При замене лиганда L_2 на L (рис. 8.4) донорные электроны L должны взаимодействовать с орбиталью металла $d_{x^2-y^2}$, образующей σ -связи $M-L_2$ и $M-L$. Этому мешают гантели орбиталей d_{yz} . Если у *транс*-расположенного L_1 есть вакантная орбиталь, способная к образованию дативной π -связи с d_{yz} -орбиталью металла, то электронное облако d_{yz} смещается в сторону L_1 , тогда связь $M-L_2$ легко атакуется L .

Экспериментально наблюдаемая *транс*-лабилизация лиганда является, таким образом, или чистым σ -*транс*-влиянием (в случае H^- , CH_3^- и т. д.), или чистым π -*транс*-влиянием по Чатту — Оргелу (в случае алкенов), или суммой двух эффектов (в случае SCN^- , CO , галогенид-ионов и т. д.).

Конечно, на скорость реакций замещения влияют не только *транс*-, но и *цис*-расположенные лиганды. Так, скорость замещения хлорид-иона, *цис*-расположенного по отношению к NH_3 в $[PtNH_3Cl_3]^-$, выше, чем скорость замещения Cl^- в $[PtCl_4]^{2-}$. По *цис*-влиянию в комплексах Pt^{2+} лиганды располагаются в ряд



Для соединений переходных элементов *цис*-влияние является даже более характерным.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Басоло Ф., Пирсон Р. Механизмы неорганических реакций. — М.: Мир, 1971.
Бончев П. Комплексообразование и каталитическая активность. — М.: Мир, 1975.

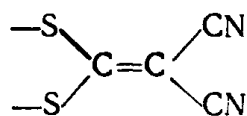
- Кендли Дж., Тейлор К., Томпсон Д. Реакции координационных соединений переходных металлов. — М.: Мир, 1970.
- Кукушкин Ю. Н. Реакционная способность координационных соединений. — Л.: Химия, 1987.
- Кукушкин Ю. Н., Бобоходжаев Р. И. Закономерность *транс*-влияния И. И. Черняева. — М.: Наука, 1977.
- Лисичкин Г. В., Юфа А. Я. Гетерогенные металлокомплексные катализаторы. — М.: Химия, 1981.
- Лэнгфорд К., Грей Г. Процессы замещения лигандов. — М.: Мир, 1966.
- Мастерс К. Гомогенный катализ переходными металлами. — М.: Мир, 1983.
- Погонин В. И., Чибисов А. К. Метод температурного скачка и его применение для изучения реакций комплексообразования. Усп. хим.//1984. — т. 53, № 10. — С. 1601—1624.
- Салем Л. Электроны в химических реакциях. — М.: Мир, 1985.
- Самусь Н. М., Дамаскина О. Н., Лукьянец Т. С. Реакции замещения в координационных соединениях кобальта. — Кишинев: Штиинца, 1979.
- Соколовский Д. В., Дорфман Я. А. Катализ лигандами в водных растворах. — Алма-Ата: Наука, 1972.
- Сычев А. Я. Окислительно-восстановительный катализ комплексами металлов. — Кишинев: Штиинца, 1976.
- Тоуб М. Механизмы неорганических реакций. — М.: Мир, 1975.
- Хенрици-Оливэ Г., Оливэ С. Координация и катализ. — М.: Мир, 1980.
- Цудзи Д. Органические синтезы с участием комплексов переходных металлов. — М.: Химия, 1979.

ГЛАВА 9 СИНТЕЗ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

§ 9.1. Основные принципы синтеза

Примеры получения координационных соединений, приведенные в тексте предыдущих глав, позволяют сделать два вывода. Во-первых, само понятие «синтез соединения» часто трактуется расширительно: например, ставится задача синтезировать любое соединение, содержащее данный комплексный ион, или же синтезировать любой комплекс, в состав которого входит (и стабилизируется при этом) какой-нибудь нестабильный сам по себе лиганд. Во-вторых, синтезы довольно отчетливо распадаются на две группы, которые условно можно назвать «равновесными» и «генеалогическими».

В первой группе протекание всех или большинства возможных реакций определяется термодинамическими факторами; решающим обстоятельством оказывается энергетическая выгодность продуктов реакции по отношению как к исходным веществам, так и к возможным альтернативным наборам продуктов. Механизмы реакций играют второстепенную, а зачастую ничтожную роль, структура продуктов реакции может даже отдаленно не напоминать структуры исходных веществ. Особенно эффектны такие реакции в химии кластеров. Так, при восстановлении AgNO_3 в ацетонитриле бензилтриэтиламмониевой солью аниона L^{2-} :



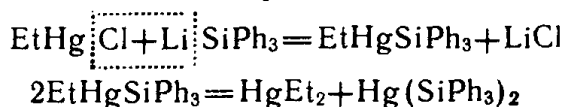
происходит «самосборка» соединения



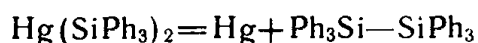
в анионе которого атомы Ag образуют центральный искаженно-октаэдрический кластер Ag_6 , а лиганды расположены против шести из граней этого октаэдра.

«Генеалогические» синтезы ведут к получению продуктов, строение которых тесно связано со строением исходных веществ и однозначно определяется механизмами возможных реакций. Хотя по отношению к исходным веществам продукты по-прежнему должны быть энергетически выгодными, они могут быть невыгодны по отношению к альтернативным продуктам и проявлять

поэтому свойства метастабильных веществ. Так, синтезируемая в ходе двухстадийного синтеза по реакциям



бис(трифенилсилил)ртуть при интенсивном освещении или умеренном нагреве самопроизвольно распадается на ртуть и гексафенилдисилан:



Промежуточную группу образуют «псевдоравновесные» синтезы, которые выполняются в условиях, когда ряд химических превращений запрещен по причине их кинетической заторможенности, а ход остальных полностью определяется термодинамическими соображениями. Так, изучая системы с участием оксалатных комплексов, следует помнить, что щавелевая кислота уже при 25 °C нестабильна по отношению к распаду на воду, СО и СО₂ ($\Delta G^0 = -76,6$ кДж/моль), поэтому термодинамический анализ во многих случаях должен указывать на полное разрушение комплексов с образованием СО и СО₂. Но если температура недостаточно велика для того, чтобы процесс разрыва связи С—С шел с заметной скоростью, при выполнении этого анализа нужно игнорировать продукты, содержащие единственный атом углерода.

При планировании «равновесных» синтезов приходится решать следующие основные задачи:

- 1) выбор температуры и других условий, обеспечивающих равновесное протекание процесса;
- 2) сдвиг равновесий в сторону необходимого продукта реакции;
- 3) при необходимости обеспечение достаточного запаса энергии у исходных веществ;
- 4) если равновесный синтез выполнен в условиях, отличающихся от условий хранения продукта, то следует выбрать и методику «замораживания» равновесия.

При планировании «генеалогических» синтезов основными задачами также являются обеспечение достаточного запаса энергии у исходных веществ, а также выбор температуры и других условий, обеспечивающих заданный характер синтеза. Однако в этом случае речь идет обычно не о высоких температурах, а о конкретном, часто довольно узком интервале условий, благоприятствующих данному механизму. Остальные задачи — это выбор катализаторов, фотохимических способов воздействия на систему, методики хранения продукта и др.

Как при «равновесном», так и при «генеалогическом» синтезе возникают задачи очистки, идентификации и анализа веществ.

Роль теоретических представлений и обобщенного опыта химии в планировании синтезов велика и непрерывно растет. Од-

нако открытие новых путей синтеза зачастую связано с получением неожиданных веществ. Они образуются иногда вместо «запланированного» комплекса, а чаще — наряду с ним, в качестве одного из побочных продуктов. При традиционной постановке синтеза такие продукты обычно рассматривались как загрязнения, от которых стремились поскорее освободиться. Развитие современных физических и физико-химических методов исследования, особенно ИК-спектроскопии и ЯМР, позволяет контролировать всю совокупность веществ, полученных на любой стадии синтеза. При наличии среди них комплекса с неожиданными свойствами можно видоизменять как условия синтеза, так и процесс разделения, чтобы максимизировать выход этого вещества. Критерием выхода является, например, высота сигнала ЯМР с характерным химическим сдвигом. В ходе оптимизации полезно использовать методы математического планирования эксперимента. Эффективность подхода, связанного с идентификацией всех получаемых продуктов, очень высока. Некоторые химики-синтетики именно с ним связывают ускоренный рост синтетической неорганической химии в последние годы.

§ 9.2. Равновесные варианты синтеза

Для синтеза комплексной частицы необходимо, чтобы в результате реакции изменение энергии Гиббса было отрицательным

$$\Delta G = -RT \ln K + RT \sum v_i \ln a_i, \quad (9.1)$$

где K — константа равновесия; v_i — стехиометрический коэффициент; a_i — активность i -го вещества.

Из уравнения (9.1) следует, что условия обратимых этапов синтеза можно подбирать, изменяя концентрации веществ, а также давление и температуру, от которых зависит константа равновесия. Согласно принципу Ле Шателье, повышение температуры увеличивает выход продуктов эндотермических реакций, повышение давления увеличивает выход реакций, идущих с уменьшением объема. Выход комплекса увеличивается с ростом концентрации исходных веществ и уменьшением концентрации продуктов синтеза.

Использование простейших фазовых диаграмм. Полную информацию об области существования комплексного соединения в случае обратимых химических реакций дает построение диаграмм состояния. В качестве примера приведем изотерму системы $ZnCl_2$ — глицин — вода при $50^\circ C$ (рис. 9.1) и политерму системы $TlBr$ — $GeBr_2$ (рис. 9.2). На диаграммах отчетливо видны концентрационные, а во втором примере и температурные пределы равновесного существования соединений*.

* Особенности использования диаграмм состояния в синтезе подробно рассмотрены в книге: Михеева В. И. Метод физико-химического анализа в неорганическом синтезе. — М.: Наука, 1977. С. 272.

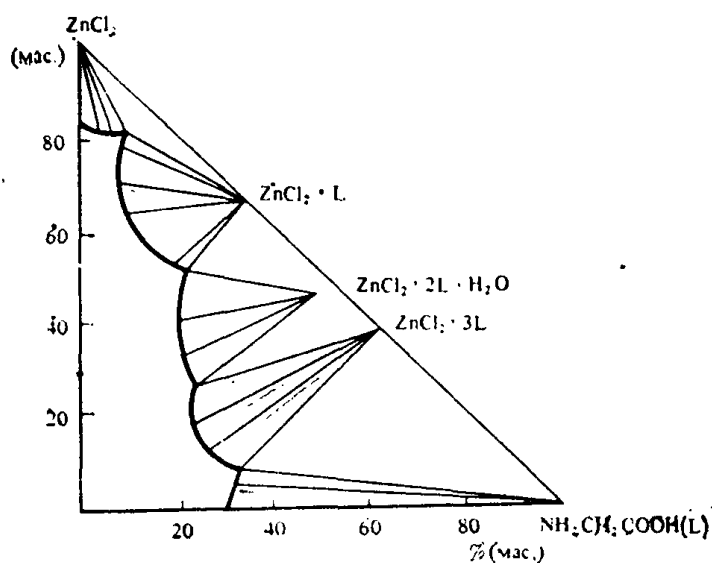


Рис. 9.1. Диаграмма растворимости системы ZnCl_2 — глицин — H_2O при 50°C

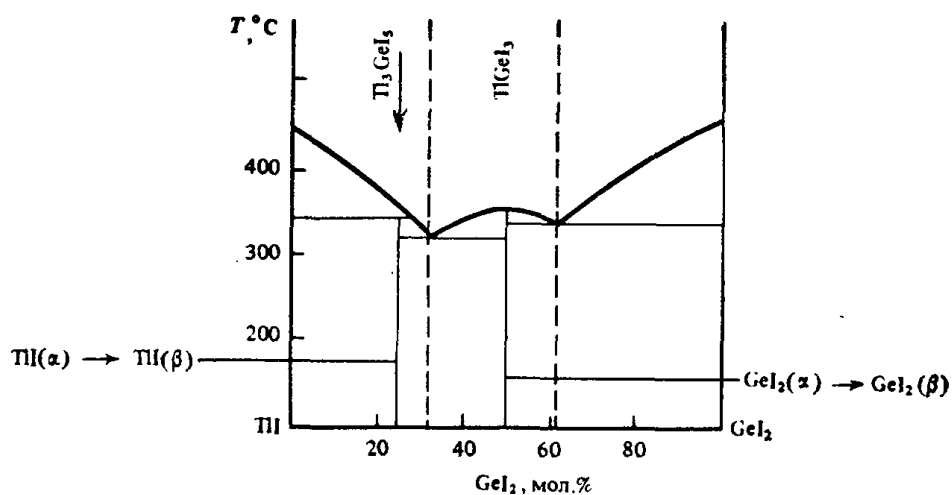


Рис. 9.2. Диаграмма состояния системы TiI_3 — Gel_2

В принципе не обязательно иметь всю диаграмму, достаточно «угадать» область равновесного существования комплекса. Такой подход обычен в высокотемпературных синтезах. Так, нагреванием смеси $2\text{CsF} + \text{NiCl}_2 + 15\text{F}_2$ в никелевой бомбе при 250°C получают соединение Ni^{4+} : малиново-красный $\text{Cs}_2[\text{NiF}_6]$. Для получения оранжевого комплекса $(\text{PuH})_3[\text{TiCl}_6]$ смешивают безводный TiCl_3 с большим избытком хлорида пиридиния и нагревают смесь в ампулах при 150°C . Затем непрореагировавший PuHCl экстрагируют хлороформом.

Следует иметь в виду, что реакции соединения с участием только твердых фаз, например синтез $\text{Na}[\text{CoF}_3]$ при нагревании смеси безводных NaF и CoF_2 , идут довольно медленно даже при активном растирании, но резко ускоряются при плавлении одного

из компонентов, при контактом (т. е. связанном с появлением эвтектики) плавлении смеси или при появлении газовой фазы.

Очень часто совмещают выполнение синтеза и построение диаграммы состояния термическими методами. При этом реакции разложения, сопровождающиеся удалением летучего лиганда или продуктов его распада, изучают по зависимости массы от времени в условиях роста температуры (рис. 9.3), т. е. по *термогравиметрической (ТГ) кривой*. Горизонтальные участки этой кривой соответствуют температурным интервалам устойчивости конкретных веществ. Примерами синтезируемых таким образом комплексных соединений могут служить светло-желтый $\text{NiCl}_2 \cdot \text{Py}$, который образуется при нагревании синего $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{Py}$ в течение 1 ч при 115°C , комплексы $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ и *транс*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, образующиеся при разложении $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$ ($100\text{--}125^\circ\text{C}$) и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ ($195\text{--}200^\circ\text{C}$) соответственно и др.

Во многих случаях из термограммы следует, что температура хранения вещества (обычно $18\text{--}22^\circ\text{C}$) попадает в интервал температур, при которых это вещество на воздухе разрушается. Действительно, при хранении многие кристаллогидраты, аммиакаты и аналогичные вещества выветриваются. Для предотвращения этого их следует хранить в атмосфере паров лиганда при парциальном давлении, близком к равновесному.

Когда ни один из продуктов реакции не удаляется из системы (т. е. когда либо все продукты нелетучи, либо синтез идет в запаянной ампуле или в автоклаве), следить за синтезом по изменению массы образца становится невозможным. Вместо ТГ (и наряду с ТГ, когда термогравиметрия несет полезную информацию) используют регистрацию тепловых эффектов при нагревании, т. е. дифференциальный термический анализ (ДТА). Современные дериватографы обеспечивают почти линейный нагрев образца с заданной скоростью и запись изменений во времени температуры (кривая Т), массы (ТГ), разности температур образца и эталона, которая служит индикацией теплового эффекта в образце (ДТА), а также производной массы по времени (ДТГ).

Характерная совокупность этих кривых, так называемая дериватограмма, приведена на рис. 9.4. Естественно, что на кривых ДТА и ДТГ области стабильности продуктов ожидаются

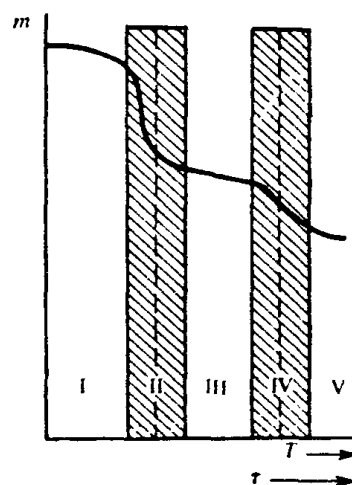


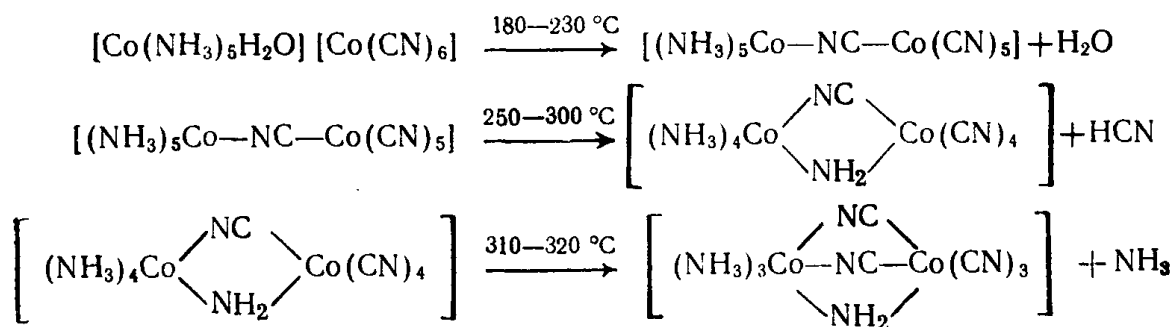
Рис. 9.3. Типичная термогравиметрическая кривая разложения вещества с выделением газообразных продуктов. Показана зависимость массы (m) образца от времени t и температуры $T = kt$:

I — область устойчивости исходного вещества; *II* — область перехода начального вещества в промежуточное; *III* — область устойчивости промежуточного вещества; *IV* — область перехода промежуточного вещества в конечное; *V* — область устойчивости конечного продукта

между пиками. Кривые ДТА особенно удобны для изучения *термоизомеризации*. Под этим термином объединены, строго говоря, два типа процессов. Либо при нагревании стабильного при низкой температуре изомера мы достигаем предела области его фазовой устойчивости, и происходит эндотермическое превращение его в изомер, стабильный при высокой температуре. Либо изомер с самого начала был метастабильным, и превращение его в стабильную модификацию — на этот раз экзотермическое — происходит при достижении температуры, обеспечивающей высокую скорость процесса. Для первого варианта, таким образом, характерны эндотермичность, постоянство температуры превращения (которое обладает всеми признаками обратимого фазового перехода) и необходимость специальных мер для предотвращения обратной реакции при понижении температуры. Второй вариант кроме экзотермичности характеризуется еще приближенностью так называемой «температуры термоизомеризации» и отсутствием обратной реакции при охлаждении.

Примером использования ДТА в синтезе является предложенный Ю. Н. Кукушкиным с сотр. способ получения *цис*-PtL₂X₂ (где X⁻ — это Cl⁻ или Br⁻, а L — фосфиновый лиганд) путем термоизомеризации [PtL₄][PtX₄] в условиях, выбранных по кривой ДТА. Из водных растворов K₂PtX₄ + фосфины выделяются трудноразделимые смеси *цис*- и *транс*-изомеров.

Нельзя гарантировать, что среди продуктов, образующихся в ходе термического разложения комплексов, особенно при сравнительно низких температурах, нет метастабильных веществ. Генетологический характер превращений, например, при разложении [Co(NH₃)₅H₂O][Co(CN)₆] очевиден:



Однако методика исследования процесса и использования его для синтеза в основном сохраняется и в таких случаях.

Варьирование реагентов. Рассмотрим расширенную задачу синтеза, когда один из комплексных ионов должен быть стабилизирован путем комбинирования с вспомогательными веществами. Для выбора этих веществ следует либо экспериментально изучить ряд многокомпонентных диаграмм равновесия с их участием, либо попытаться прогнозировать их влияние на вид диаграмм. Например, для диаграмм растворимости задача распадается на две:

нужно максимизировать выход выделяемого иона в жидкой фазе и подобрать подходящий противоион-осадитель и условия осаждения. При этом удачный выбор противоиона во многих случаях позволяет выделить из системы ион, равновесная концентрация и выход которого в жидкой фазе очень малы: по мере осаждения доминирующие комплексы будут разрушаться с образованием выделяемого иона и связыванием его в осадок. Противоионы подбирают с учетом эмпирических правил К. Б. Яцимирского:

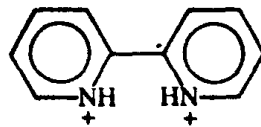
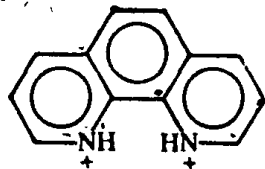
1. Отношение радиусов ионов r_M/r_X , при котором достигается минимум растворимости, для солей типа MX составляет 0,7, а для солей типа MX_2 — 1,1. В качестве осадителей комплексных ионов, размеры которых обычно велики, используют и крупные противоионы: анионы $[Fe(CN_6)]^{4-}$, $[CrX(NH_3)_2(SCN)_4]^-$, I_3^- и т. д., катионы четвертичных аммониевых оснований NR_4^+ , $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ и др.

2. Растворимость солей при прочих равных условиях тем меньше, чем выше заряды комплексных катионов.

3. Входящие в состав осадка группы, способные к образованию водородной связи с молекулами воды ($-OH$, $-COOH$, $-NH_2$, ...) увеличивают растворимость соли.

4. Наличие полярности внутри иона при прочих равных условиях уменьшает растворимость соли.

Осаждение подходящим противоионом не только увеличивает термодинамическую стабильность комплексов, но и резко ограничивает кинетические возможности их распада. Осаждение $[CrOCl_4]^-$ катионами изохинолина, хинальдиния, акридиния и других гетероциклических аминов, а $[CrOCl_5]^{2-}$ — катионами 1,10-фенантролина и 2,2'-дипиридила



позволило стабилизировать эти анионы, содержащие Cr^{5+} .

Ряд примеров использования крупных ионов-осадителей в синтезах комплексных соединений приведен в табл. 9.1. Для выделения катионов $[LnA_6]^{3+}$ (где Ln^{3+} — ион РЗЭ, а лиганд А — пиридин, хинолин, пиперидин, никотиновая кислота в бетаиновой форме и другие органические амины) были применены анионы

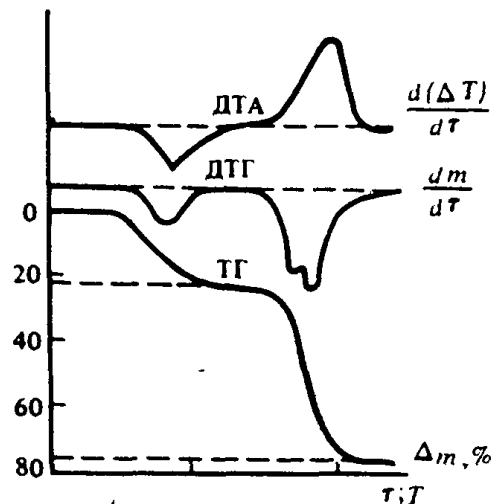


Рис. 9.4. Кривые ТГ, ДТГ и ДТА для комплекса $MgNiЭДТА \cdot 6H_2O$

Т а б л и ц а 9.1. Условия осаждения некоторых комплексных ионов

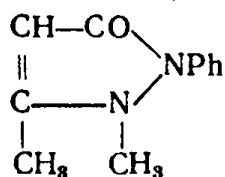
Центральный ион	Комплексный ион	Среда и условия осаждения	Ионы-осадители
Ge ⁴⁺	[GeCl ₆] ²⁻	Смесь EtOH + + конц. HCl	Cs ⁺ , Rb ⁺ , Me ₄ N ⁺
Mo ⁵⁺	[MoOCl ₅] ²⁻	MoCl ₅ в конц. HCl при 0 °С	Cs ⁺ , Rb ⁺ , MeNH ₃ ⁺ [Cr(NH ₂ CONH ₂) ₆] ³⁺
U ⁴⁺ U ⁴⁺	[U(C ₂ O ₄) ₄] ⁴⁻ [U(NO ₃) ₆] ²⁻	Азотнокислые рас- творы, c _{HNO₃} > >3 моль/л	Cs ⁺ , Rb ⁺ , NH ₄ ⁺ , катионы пиридина, хинолина, 2-ами- нопиридина, 2,2'-дипириди- ла
Ti ⁴⁺	[TiF ₆] ²⁻	Раствор TiF ₄ + HF в ацетоне	Катионы пиридина, морфо- лина, пиперазина.
Co ²⁺	[Co(SeCN) ₄] ²⁻	Этанольный рас- твор CoCl ₂ + + KSeCN	Et ₃ NH ⁺ , Et ₂ NH ₂ ⁺ , Et ₄ N ⁺ , Ph ₄ As ⁺
Th ⁴⁺	[Th(CO ₃) ₅] ⁶⁻	Из раствора Th(NO ₃) ₄ + + (NH ₄) ₂ CO ₃	[Co(NH ₃) ₆] ³⁺
In ³⁺	[InCl ₅] ²⁻	—	NH ₄ ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺

[Cr(SCN)₆]³⁻ и [Hg(SCN)₄]²⁻. В системе, содержащей ион РЗЭ и антипирин* (Ant), происходит ступенчатое комплексообразование. Из получающейся системы лабильных комплексов в водной или водно-органической среде такие ионы, как Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻, выделяют в осадок соединения состава LnAnt₃X₃, а большие по размеру анионы I⁻ и ClO₄⁻ — [LnAnt₆]X₃.

Приведенные правила применимы и для осаждения инертных комплексных ионов. Так, катион [Re(CO)₆]⁺ осаждается перхлоратом, рейнекатом [Cr(NH₃)₂(SCN)₄]⁻ и тетрафенилборатом BPh₄⁻. Катион *транс*-[PtA₄Cl₂]²⁺, где А — этаноламин, легко осаждается ионом [PtCl₄]²⁻.

Свойство крупных катионов и анионов взаимно осаждают друг друга широко используется в анализе. Например, обычные реактивы, осаждающие K⁺, Rb⁺ и Cs⁺: гексанитрокобальтат (III) [Co(NO₂)₆]³⁻, тетрахлороплатинат (II) [PtCl₄]²⁻, тетрафенилборат BPh₄⁻, в меньшей степени — перхлорат. Для гравиметрического определения [Co(NH₃)₆]³⁺ предложен ион [TiCl₆]³⁻. Осажде-

* Антипирин, или 1-фенил-2,3-диметилпиразолон-5



это гетероциклический амин, широко применяющийся в фармацевтической химии.

ние катионов $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ рейнекат-ионом позволило разработать методики количественного анализа катионов цветных металлов.

Иногда при проведении реакций замещения с инертными комплексными ионами в растворе сосуществуют как катион, так и анион, — производные от одного и того же иона металла. Они могут взаимно осаждаться. Например, при взаимодействии $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ с NaCN в водном растворе образуется осадок $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$. При взаимодействии ионов $[\text{NiA}_3]^{2+}$, где А — это Phen или Dipy, с цианат-ионами в атмосфере азота из водных растворов выпадает осадок $[\text{NiA}_3][\text{Ni}(\text{CNO})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. То же может наблюдаться при диспропорционировании комплексного иона в какой-либо среде.

Синтез комплексных соединений часто ведут в неводных растворителях или в водно-органических смесях. Смена растворителя многообразно влияет на ход синтеза; один из способов влияния — изменение диэлектрической проницаемости ϵ_a . За немногими исключениями (H_2O_2 , жидкая HCN , формамид HCONH_2), при переходе от воды к органическому растворителю ϵ_a уменьшается ($\Delta\epsilon_a < 0$). Работа образования большинства ионов в этих средах примерно пропорциональна отношению $z_i/(r_i\epsilon_a)$, т. е. растет с уменьшением ϵ_a .

Чтобы качественно оценить влияние этого обстоятельства на одноядерное комплексообразование в неводных растворах, пренебрежем влиянием радиуса. Тогда направление изменения $\lg \beta_n$ при переходе к неводному растворителю определяется знаком произведения $\Delta\epsilon_a \sum v_i z_i^2$. Если $\Delta\epsilon_a < 0$, то β_n увеличивается при $\sum v_i z_i^2 = -z_M^2 - n z_L^2 + (z_M - n |z_L|)^2 < 0$. Стандартные упрощения приводят этот критерий к виду

$$n < 1 + 2 \left| \frac{z_M}{z_L} \right|. \quad (9.2)$$

Таким образом, устойчивость комплексов с низкими n увеличивается: с $n=1$ всегда, с $n=2$ при $|z_M/z_L| > 0,5$; с $n=3$ при $|z_M/z_L| > 1$ и т. д. При высоких $|z_M/z_L|$ увеличивается устойчивость комплексов с таким высоким n , которого не удастся достичь в водных растворах. Так, из метанольной среды удастся выделить $\text{K}_3[\text{In}(\text{SCN})_6] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$. Но следует иметь в виду, что проведенный анализ игнорирует конкуренцию между лигандом и растворителем. Считают, что именно вследствие конкуренции из диметилформамидных растворов выделяется соединение $\text{In}(\text{SCN})_3 \cdot 3\text{DMF}$.

Устойчивость высокозарядных анионных комплексов согласно критерию (9.2) при $\Delta\epsilon_a < 0$ может понижаться.

Повышенная работа образования ионов в неводных средах и водно-органических смесях уменьшает растворимость осадков.

Чтобы выделить соли из водных растворов, к ним часто прибавляют метиловый или этиловый спирты, эфирно-спиртовую смесь или ацетон. Например добавление ацетона к 17 моль/л раствору HF, содержащему Pa^{5+} и NaF , вызывает выпадение осадка $\text{Na}_3[\text{PaF}_8]$. Выделенные осадки отмывают от маточника чаще всего не водой, а спиртом и затем эфиром. Это позволяет уменьшить потери при промывании и быстро высушить осадок. Вместе с тем известен ряд ситуаций, в которых электростатическая составляющая работы образования ионов не играет определяющей роли. Во-первых, речь идет о растворителях, благоприятствующих растворению солей с крупными органическими ионами (тетрафенилборатом, тетраалкил- или арил-аммониевыми, фосфониевыми или арсониевыми катионами и т. д.). Так, при переходе от воды к ацетонитрилу произведение растворимости KBrH_4 при 25°C увеличивается от $3 \cdot 10^{-8}$ до $8 \cdot 10^{-4}$. Во-вторых, существенна роль специфического комплексообразования. Тот же ацетонитрил взаимодействует с ионом Ag^+ (как и вообще непредельные соединения с катионами класса Б — см. § 3.1). Это вызывает повышенную растворимость галогенидов серебра в этом растворителе; еще энергичнее взаимодействует с ионом Ag^+ этилендиамин. В воде и этих растворителях Pr AgI при 25°C составляет соответственно $8 \cdot 10^{-17}$, $3 \cdot 10^{-15}$, $9 \cdot 10^{-6}$. Когда хорошо сольватируются и катион, и анион соли, картина растворимости полностью меняется по сравнению с поведением этой соли в воде.

Органические растворители часто оказывают на систему комплексов дифференцирующее действие, т. е. расширяют интервалы устойчивости отдельных комплексов. При этом для промежуточных форм может появиться область доминирования и создадутся условия для их выделения.

Если молекула воды является слишком сильным конкурентом для лиганда, то он с трудом вытесняет ее из акваионов. Проведение синтеза в растворителе, обладающем меньшим сродством к иону металла, позволяет получить комплексы с вводимым лигандом. Например, при сливании спиртовых растворов NiBr_2 , CuBr_2 или $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ и N-оксида пиридина (PyO) немедленно выпадают осадки $[\text{Ni}(\text{PyO})_6]\text{Br}_2$, $\text{Cu}(\text{PyO})_2\text{Br}_2$ и $[\text{Co}(\text{PyO})_6](\text{ClO}_4)_2$. Из водных растворов выделить эти соединения не удастся. При взаимодействии $(\text{Me}_4\text{N})\text{NO}_3$ с $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в соотношении 2:1 в нитрометане получено соединение $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]$ фиолетового цвета. Из водных растворов нитратные комплексы Co^{2+} , тем более с КЧ 4, не выделены.

Если перед синтезом вода удалялась из-за ее высокой донорной активности, то ее нужно удалять и при хранении полученных соединений, так как они, скорее всего, будут гигроскопичными.

Воду часто удаляют из-за возможного участия ее в окислительно-восстановительных реакциях с одним из реагентов или с продуктами синтеза. Реакции с сильными восстановителями обыч-

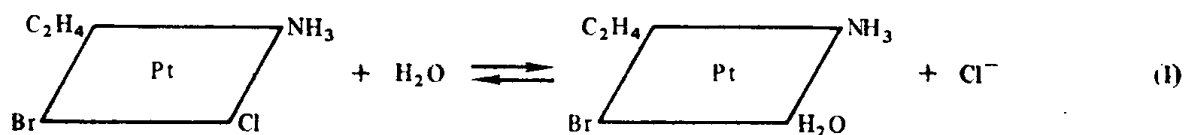
но проводят в ТГФ, диэтиловом эфире, жидком аммиаке или в жидких алифатических аминах. Так, при взаимодействии $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ с $(\text{CH}_3)_2\text{Zn}$ в эфире выделяются нерастворимые в этом растворителе $\text{Li}[\text{ZnH}_3]$, $\text{Li}_2[\text{ZnH}_4]$ или $\text{Li}_3[\text{ZnH}_5]$. Обычно применяемые сильные восстановители (щелочные металлы, их амальгамы, гидриды или борогидриды) разлагают воду с выделением водорода.

Обычные окислители, за исключением фтора, фторидов галогенов и ряда высших фторидов металлов, более или менее устойчивы в водных растворах. Поскольку фторсодержащие окислители — это газы или легколетучие жидкости, окисление ими часто производят без растворителя. Действие фтора на фториды часто приводит к окислительному присоединению. Так, при нагревании эквимолярной смеси LiF и MnF_2 в токе F_2 при 350°C образуется кирпично-красный комплекс $\text{Li}[\text{MnF}_5]$, т. е. $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$. Другие лиганды вытесняются и окисляются. Так, при фторировании $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN}_6)]$ смесью $\text{CO}_2 + \text{F}_2$ получается голубой комплекс $\text{K}_3[\text{CoF}_6]$. Это высокоспиновое соединение Co^{3+} в водной среде разрушается: выделяется кислород и выпадает черный осадок CoO (в нейтральной среде) или же получается раствор соли Co^{2+} (под действием HClO_4).

Аналогичная методика применяется для синтеза комплексных фторидов $\text{Ce}(\text{IV})$ и $\text{Pr}(\text{IV})$. Соединения $\text{M}_2[\text{LnF}_6]$ и $\text{M}_3[\text{LnF}_7]$, (где $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ или Cs) получают действием на смесь CeO_2 или Pr_6O_{11} с MCl фтором в присутствии CO_2 при $400\text{—}500^\circ\text{C}$. Продукты реакции быстро охлаждают до -78°C .

Если простого смешения исходных веществ недостаточно для удовлетворительного протекания синтеза, равновесие реакции сдвигают одним из следующих способов.

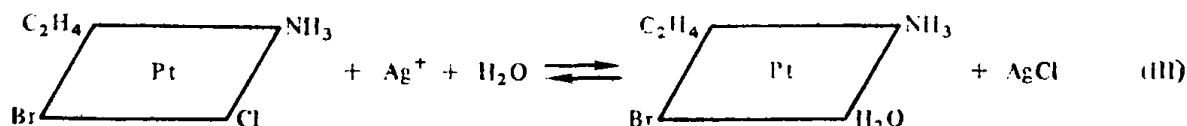
Чтобы уменьшить концентрацию продуктов, применяют или удаление их в гетерофазу (например, растворенный диоксид серы удаляют, продувая раствор азотом), или связывание их в нерастворимые, легколетучие или малодиссоциирующие вещества. Это означает, что в системе протекает еще по крайней мере одна реакция. Например, для проведения процесса



в систему добавляют ионы Ag^+ , осаждающие хлорид:

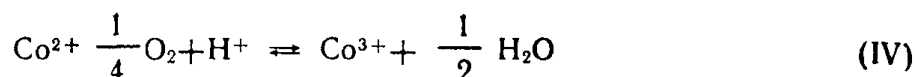


Константа равновесия суммарной реакции

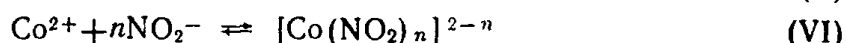
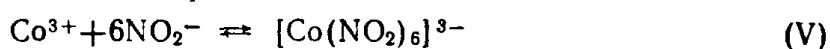


$K_{III} = K_I K_{II}$. Чтобы синтез осуществлялся, необходимы условия $K_{III} \gg 1$, $K_I \gg 1/K_{II}$, т. е. произведение растворимости AgCl должно быть меньше, чем K_I .

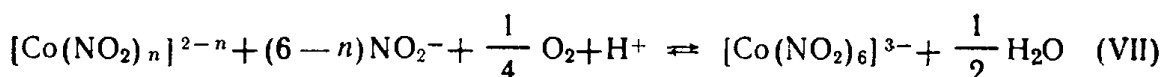
Если связываются не только продукты реакции, но и исходные вещества, нужно, чтобы продукты реакции связывались сильнее. Рассмотрим, например, уксуснокислый раствор ацетата Co^{2+} в равновесии с кислородом воздуха:



Равновесие (IV), для которого $K_{IV} < 1$, сдвинуто влево, т. е. окисление Co^{2+} практически не происходит. При добавлении в систему нитрит-иона устанавливаются равновесия:



Равновесие этих реакций сдвинуто вправо, $K_V > 1$ и $K_{VI} > 1$. Суммарная реакция



с константой равновесия $K_{VII} = (K_V/K_{VI}) K_{IV}$ используется для синтеза гексанитрокобальтата (III) натрия. Реакция протекает с хорошим выходом, т. е. Co^{3+} стабилизируется в виде нитритного комплекса.

Это свидетельствует, во-первых, о том, что $K_V/K_{VI} \gg 1$, т. е. нитритные комплексы Co^{3+} гораздо прочнее комплексов Co^{2+} . Во-вторых, о том, что отношение $K_V/K_{VI} \gg K_{IV}$, т. е. стабилизация Co^{3+} за счет комплексообразования достаточно эффективна.

§ 9.3. Методы синтеза, связанные с замораживанием равновесий

Методы синтеза, связанные с замораживанием равновесий, обычно сводятся к достижению высокотемпературных равновесий или вообще к получению высокотемпературных продуктов реакции и резкому переводу их в низкотемпературные условия. Эти методы различаются по способу получения высокотемпературных продуктов (пиролиз твердого или летучего вещества, электрический разряд в газе и т. д.) и по способу охлаждения. Особое место в синтезе занимают так называемые матричные методы, когда газофазные продукты конденсируются в массу или на поверхность кристаллической решетки твердого аргона, СО или других «матричных газов».

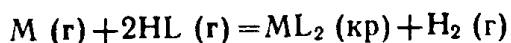
Плазмохимический синтез. Особенность этого метода заключается в том, что разогрев вызывается и поддерживается пропуском через смесь газов электрического тока; свободные электро-

ны, имеющиеся в плазме, иногда являются существенными участниками химической реакции. Примером может служить синтез соединения $[\text{KrF}]^+[\text{SbF}_6]^-$ по уравнению



Установка для синтеза состоит из стеклянного сосуда с коваровыми электродами. В межэлектродном пространстве реактора намораживают 0,5—1,5 г SbF_5 . В эвакуированный реактор подают смесь $\text{Kr} + 1,3 \text{F}_2$, через которую при охлаждении стенок сосуда пропускают тлеющий разряд в 10—30 мА. После реакции в газовой фазе по ИК-спектрам обнаруживают продукты реакции фтора со стеклом (SiF_4 , BF_3 и HF), с остатками воздуха (NF_3) и с криптоном (KrF_2), в твердом продукте — KrF^+ и $[\text{SbF}_6]^-$.

Синтез комплексов с использованием паров металлов (соконденсация из газовой фазы). Пары металла получают испарением в глубоком вакууме и соконденсируют с парами лиганда. Достоинства метода в простоте, одностадийности, легкости очистки и выделения продуктов реакции; исходные вещества с самого начала обладают большим запасом энергии, поэтому оказывается возможным получение комплексов, которые другими методами синтезируются с очень низким выходом или не синтезируются вообще. Так осуществляют реакции соединения переходных металлов с бензолом, олефинами, фосфинами и т. д., получая комплексы нульзарядных металлов. Проводят также реакции вытеснения (например, водорода из циклопентадиена). В качестве примера рассмотрим осуществление реакций типа



с такими лигандами, как 8-оксихинолин. Медь или никель наносят на вольфрамовую спираль, лиганд помещают в танталовую лодочку; эти продукты испаряют в вакууме в течение 5 с при давлении 1,33 Па (рис. 9.5). Комплекс оседает на стенах напылительной камеры.

Другие варианты испарения металла — индукционный нагрев, электронная бомбардировка поверхности, нагрев лучом лазера. Лиганд испаряют либо из чистого образца, либо из раствора в инертном растворителе.

Матричный синтез. В кристаллической матрице за счет низкой температуры и фиксации взаимного расположения частиц становится возможным длительное существование метастабильных комплексов.

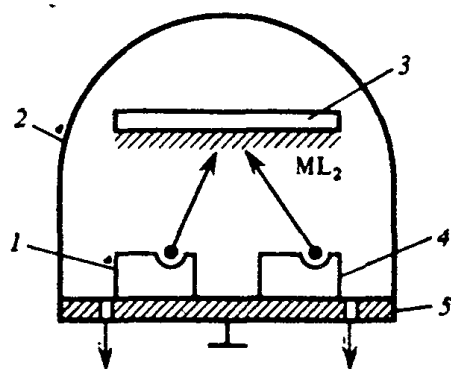


Рис. 9.5 Установка для вакуумного напыления:

1 — испаритель для металла; 2 — колпак; 3 — подложка; 4 — испаритель для лиганда; 5 — базовая плита

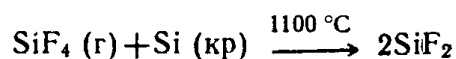
Синтез изучаемых частиц проводят либо вне, либо внутри матрицы. Синтез вне матрицы проводят одним из следующих способов:

1) испаряют твердый образец на охлаждаемое окошко, где конденсируется также большой избыток матричного газа, например аргона;

2) пропускают летучее соединение в смеси с матричным газом через нагретую трубку, где происходит пиролиз, а затем конденсируют в матрицу;

3) с помощью СВЧ-разряда переводят смесь летучего вещества с матричным газом в плазменное состояние; после выхода плазмы из области разряда при рекомбинации получают продукты синтеза, которые вымораживают в криостате;

4) летучее соединение, смешанное с матричным газом, вводят в реакцию с нагретым твердым веществом, например



Для проведения синтеза в матрице применяют:

1) фотолиз изолированного в матрице исходного вещества. Так, при облучении ультрафиолетом карбонилы Ni, Fe, Cr, Mo, W образуются нестабильные частицы Ni(CO)₃, Fe(CO)₄, Cr(CO)₅ и т. д., которые сохраняются в матрице и рекомбинируют лишь при облучении матрицы светом с большой длиной волны;

2) соконденсацию атомов металлов с избытком реакционно-способного матричного вещества; например, при соконденсации Ni и CO в матрице из чистого CO образуется Ni(CO)₄, а в матрице с соотношением CO : Ar = 1 : 500 обнаружена частица NiCO с полосой поглощения 1996 см⁻¹.

В матрицах получены такие нестабильные в нормальных условиях частицы, как Pt(CO)₄, Pd(CO)₄, есть доказательства существования карбонилы лантанидов, актинидов, меди, серебра, золота, алюминия, германия и олова. При конденсации атомов никеля в азот-аргонные матрицы обнаружены комплексы Ni(N₂)_n, где n = 1 ÷ 4. Частицы типа MO₂ и M(O₂)₂ образуются при конденсации Ni, Pt и Pd в матрицу O₂.

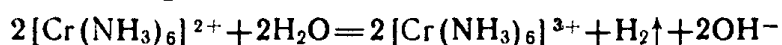
§ 9.4. Окисление или восстановление доминирующего комплекса в системе комплексных ионов

Основной идеей синтезов этого класса также является замораживание равновесия, но путем перехода к состоянию окисления с резко повышенной инертностью комплексов. Например, ионы Co²⁺ и Cr²⁺ образуют в водных растворах при 20—30 °С лабильные комплексы, а ионы Co³⁺ и Cr³⁺ — инертные, поэтому соединение Co³⁺ или Cr³⁺ иногда легче получить окислением соответствующего комплекса Co²⁺ или Cr²⁺, чем проводить реакции за-

Таблица 9.2. Некоторые синтезы комплексов металлов с низкими степенями окисления

Центральный ион металла в синтезируемом комплексе	Способ синтеза
Cr ⁰	При восстановлении K ₃ [Cr(CN) ₆] металлическим калнем в жидком аммиаке получают зеленый K ₆ [Cr(CN) ₆], окисляющийся и гидролизующийся на воздухе, но устойчивый в атмосфере инертного газа
Co ⁺	При восстановлении [Co(Dipy) ₂ (H ₂ O) ₂](ClO ₄) ₃ борогидридом натрия NaBH ₄ в водно-спиртовом растворе получают мелкие темно-синие кристаллы [Co(Dipy) ₂]ClO ₄
Re ⁺	К водному раствору K ₂ [ReCl ₆] и KCN прибавляют 0,4%-ную амальгаму калня, 2—3 мин покачивают реакционный сосуд при охлаждении. Синие-зеленый осадок K ₅ [Re(CN) ₆]·3H ₂ O промывают спиртом и эфиром
Re ³⁺	Восстанавливают водный раствор K ₃ [Re(CN) ₆] борогидридом калня; после добавления [Co(NH ₃) ₆]Cl ₃ выделяется зеленый осадок [Co(NH ₃) ₆][ReCl ₆]
Mn ⁻	При восстановлении раствора Mn ₂ (CO) ₁₀ в ТГФ амальгамой натрия получают Na[Mn(CO) ₅]. Эту соль можно выделить испарением раствора в вакууме
Rh ⁰	Электролизом при —2,3 В (Ph ₃ P) ₃ RhCl в ацетонитрильном растворе, содержащем Ph ₃ P и (Et ₄ N)ClO ₄ , получают светло-зеленый диамагнитный (Ph ₃ P) ₄ Rh

мещения исходя из других соединений Co³⁺ или Cr³⁺. Так, выполняют, в частности, синтез гексаамминхром (III)-иона. Раствор соли Cr²⁺ сливают в атмосфере инертного газа с концентрированным буферным раствором NH₃+NH₄Cl и оставляют в сосуде с газоотводной трубкой, снабженной гидрозатвором, до прекращения выделения водорода (сосуд снаружи охлаждают до 0°C). Красный раствор сливают и обрабатывают равным объемом 95%-го спирта. Через несколько часов выделяются оранжево-красные кристаллы [Cr(NH₃)₆]Cl₃:



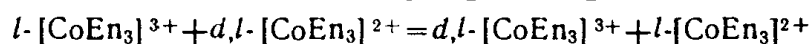
Их промывают спиртом и сушат на воздухе.

Эта методика может быть применена и в том случае, когда исходный комплекс инертен, но легче синтезируется. Метод синтеза комплексных соединений с нехарактерными степенями окисления центрального иона состоит в восстановлении комплекса амальгамами металлов, борогидридами, гидридами и т. д. Некоторые лиганды: цианид, фосфины, СО — обладают явно выраженной способностью стабилизировать низшие степени окисления переходных металлов. Некоторые примеры применения этой методики приведены в табл. 9.2.

Отметим, что окислительно-восстановительные реакции инертных комплексных ионов могут протекать быстро, если они не

сопровождаются реорганизацией лигандного окружения центрального катиона. Это требование выполняется, например, при восстановлении $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ до $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{6-}$. Кроме того, необходимо, чтобы быстро протекала и вторая «полуреакция», т. е. окисление или восстановление соединения-партнера, а кроме того, чтобы активированный комплекс, в рамках которого осуществляется перенос электрона с восстановителя на окислитель, был достаточно выгодным энергетически. В частности удобно, когда взаимодействуют ионы противоположного знака, — тогда роль интермедиата почти всегда играет ионная пара.

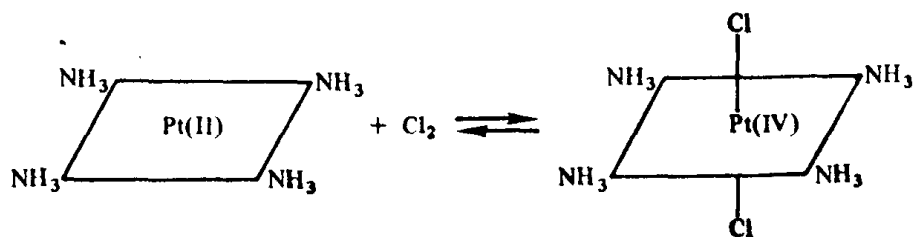
Быстрое протекание окислительно-восстановительных реакций многих инертных комплексных ионов позволяет использовать окисленную или восстановленную форму комплекса в качестве катализаторов реакций замещения или изомеризации. Рассмотрим, например, действие лабильного и поэтому рацемического иона $[\text{CoEn}_3]^{2+}$ на смесь рацемического $[\text{CoEn}_3]^{3+}$ и *d*-тартрата. Диастереомерный $\{d\text{-}[\text{CoEn}_3]\}_2\{d\text{-}\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\}_3$ плохо растворим. При добавлении $[\text{CoEn}_3]^{2+}$ осаждается почти весь рацемат $[\text{CoEn}_3]^{3+}$ в виде диастереомера, так как в результате электронного обмена возникают новые порции *d*-изомера $[\text{CoEn}_3]^{3+}$:



Эта окислительно-восстановительная реакция, не сопровождающаяся изменением внутренней координационной сферы, протекает быстро; образующийся лабильный ион $l\text{-}[\text{CoEn}_3]^{2+}$ также быстро рацемизуется, давая новые порции $d,l\text{-}[\text{CoEn}_3]^{2+}$ и катализируя таким образом реакцию рацемизации комплекса Co^{3+} .

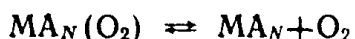
При использовании некоторых окислителей или восстановителей во внутренней сфере комплекса остаются продукты распада реактива или ионы растворителя. Например, при окислении оксалатных растворов Co^{2+} церием (IV) получают анионы $[(\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, а при окислении кислородсодержащими окислителями — гипохлоритом или пероксидом водорода — двуядерный анион $[(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Co}(\text{OH})_2\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{4-}$.

Если при окислении координационное число центрального иона увеличивается, результатом процесса часто является присоединение окислителя. Так, соль Гро, т. е. хлорид *транс*-дихлоротетраминплатины (IV), получают, пропуская хлор через солянокислый раствор $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$. При этом Pt^{2+} с КЧ 4 переходит в Pt^{4+} с КЧ 6:



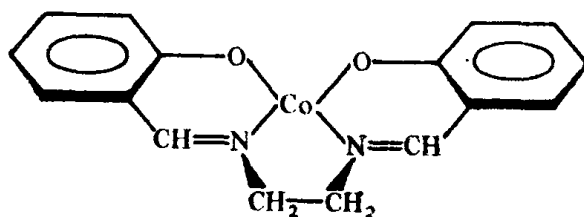
Плоским комплексам Pt^{2+} строго соответствуют октаэдрические *транс*-замещенные комплексы Pt^{4+} , что служит методом установления строения комплексов Pt^{2+} и Pt^{4+} . У других центральных катионов правило *транс*-присоединения часто не соблюдается.

Если окислителем является кислород, его восстановленная форма может координироваться в виде ионов O_2^- или O_2^{2-} . Когда реакция окисления обратима, уменьшение парциального давления кислорода ведет к распаду комплекса:



Именно такие соединения — гемоглобины и гемоцианины — обеспечивают перенос кислорода кровью в организмах животных. Они представляют собой комплексные соединения Fe^{2+} и Cu^+ , способные присоединять кислород.

Изучены более простые комплексы, способные эффективно переносить кислород и вновь регенерироваться. В качестве переносчиков кислорода предложено соединение Co^{2+} с шиффовым основанием



полученным из салицилового альдегида и этилендиамина, а также аминокислотные и дипептидные комплексы Co^{2+} , системы Fe^{2+} — диметилглиоксим и Ni^{2+} — диметилглиоксим (сильно щелочные растворы диметилглиоксимата Ni более или менее обратимо поглощают кислород) и, наконец, система Mn^{2+} — фталоцианин в пиридиновом растворе. Большинство этих комплексов планарны, причем планарность обусловлена конфигурацией лиганда. Присоединение пероксо-группы происходит по свободным вершинам октаэдра; часто одновременно присоединяется еще какой-нибудь лиганд. Исключение составляют комплексы Co^{2+} с аминокислотами, которые имеют октаэдрическое строение: пероксо-группа здесь вытесняет функциональную группу лиганда и становится на ее место. Комплексы с O_2^{2-} разрушаются продуванием азота.

§ 9.5. «Генеалогический» синтез

Использование реакций замещения лиганда во внутренней сфере инертного комплексного иона. Методы, используемые при синтезе одного инертного комплекса из другого замещением лиганда в растворе, очень сходны с аналогичными методами в органической химии.

Как для лабильных, так и для инертных комплексов идут только термодинамически возможные процессы. Изменение энергии Гиббса ΔG связано с константой равновесия реакции K выражением

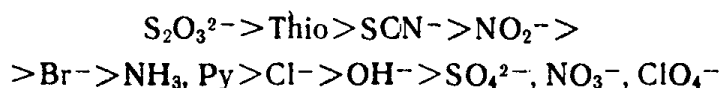
$$\Delta G = -RT \ln K + RT \sum v_i \ln a_i, \quad (9.3)$$

где a_i — активность i -го участника реакции; v_i — стехиометрический коэффициент в уравнении



причем v_i для конечных продуктов положительны, для исходных веществ — отрицательны. Если все реагенты находятся в стандартном состоянии ($a_i = 1$), то $\Delta G = \Delta G^0 = -RT \ln K$.

Расположив лиганды в порядке увеличения ΔG^0 для реакции вытеснения ими какого-либо стандартного лиганда из комплекса, получим *ряд активности лигандов*, в котором предыдущий лиганд вытесняет каждый последующий, если все участники реакции находятся в стандартных состояниях. Для каждого иона металла можно построить свой ряд активности лигандов. Так, для Pt^{2+} и Pt^{4+} он имеет вид

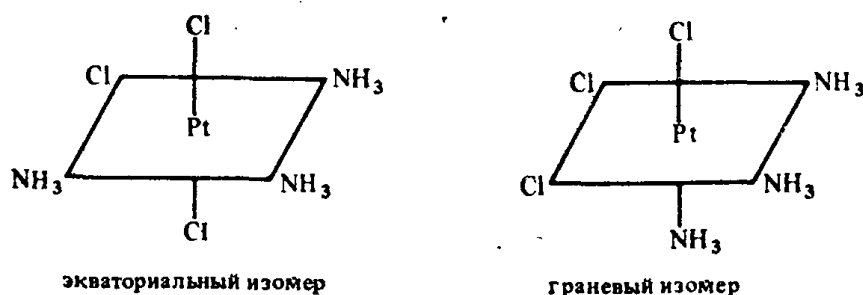


Согласно принципу Ле Шателье и уравнению (9.3) можно заставить и последующий лиганд в ряду активности вытеснять предыдущий, но для этого надо создать большой избыток его по сравнению с вытесняемым лигандом или же связывать либо удалять последний по мере вытеснения. Так, анион $[Re(CN)_6]^{4-}$ устойчив в водных растворах в присутствии избытка цианида; в кислых растворах он аквагируется до $[Re(CN)_5H_2O]^{3-}$, а вытесняемый цианид связывается в малодиссоциированную HCN . Для получения $K_4[Re(CN)_6] \cdot 3H_2O$ концентрированный водный раствор $K_3[Re(CN)_5H_2O]$ кипятят с избытком KCN до перехода окраски из коричневой в оранжево-красную и затем упаривают в вакуум-эксикаторе.

Для синтеза методом замещения удобно использовать карбонатные комплексы, так как CO_3^{2-} по мере вытеснения можно легко удалить в виде CO_2 . Например, сначала синтезируют трикарбонатокобальтат (III) натрия $Na_3[Co(CO_3)_3] \cdot 3H_2O$: раствор $Co(NO_3)_2$ с избытком H_2O_2 по каплям добавляют к взвеси $NaHCO_3$ в малом количестве воды. Выпавшие оливковые кристаллы промывают последовательно водой, спиртом и эфиром. К взвеси $Na_3[Co(CO_3)_3] \cdot 3H_2O$ прибавляют избыток дигидрохлорида этилендиамина $En \cdot 2HCl$, нагревают реакционную смесь на водяной бане и получают раствор, из которого спиртом осаждают $[CoEn_3]Cl_3$.

Если замещению подвергается бидентатный лиганд, то в координационной сфере освобождаются *цис*-положения и при последующем присоединении монодентатных лигандов образуются *цис*-изомеры. Особую ценность для синтеза представляют комплексы, в которых в качестве бидентатного лиганда выступает карбонат-ион. Так сульфат *цис*-диаквадтетраамминкобальта (III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ получают акватацией $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Для этого 5 г этого комплекса растворяют в 100 мл холодной воды, в которую предварительно добавляют 10 мл разбавленной H_2SO_4 . После выделения CO_2 раствор фильтруют и, добавив 50—60 мл спирта, осаждают из фильтрата карминово-красные кристаллы продукта. Кристаллы промывают на фильтре 95%-ным спиртом и высушивают на воздухе.

В целенаправленном синтезе комплексных соединений платины и некоторых других металлов может быть использована закономерность *транс*-влияния. Так, из ряда активности лигандов (см. с. 412) следует, что ионы дихлоротетраамминплатины (IV) можно получить из ионов трихлоротриамминплатины (IV)

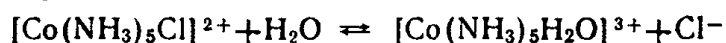


вытесняя хлорид-ион аммиаком. Поскольку *транс*-влияние хлорида больше *транс*-влияния аммиака (см. с. 390), то в граневом изомере все ионы хлорида одинаково нелабильны и замещение их на аммиак идет трудно. В экваториальном изомере легко замещается один из *транс*-расположенных ионов Cl^- , в результате получается практически чистый *цис*-изомер $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^{2+}$. Именно через экваториальный изомер $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]^+$, полученный путем окисления $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]^+$ хлором, И. И. Черняев впервые синтезировал *цис*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^{2+}$.

Генеалогические синтезы существенно зависят от наличия подходящего механизма реакции. Для смеси реагирующих компонентов возможно, как правило, несколько направлений процесса. Могут образовываться разные конечные продукты. При сопоставимых предэкспоненциальных множителях протекает та из реакций, энергия активации которой меньше, чем у конкурирующих процессов, и достаточно мала для того, чтобы реакция могла протекать при данной температуре. Если энергии активации всех возможных реакций слишком высоки, ни одна из них не будет осуществляться, а если энергии активации нескольких реакций сопоставимы, пойдет несколько параллельных процессов.

Для увеличения скорости синтеза применяют катализаторы и повышенные температуры. Однако эти факторы могут полностью изменить результаты синтеза, так как могут измениться направление реакции, термодинамическая или кинетическая устойчивость продукта реакции при повышенной температуре, и, наконец, могут усилиться побочные процессы, например гидролиз. Так, окисление растворов Cr^{2+} в смеси $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ при 0°C дает $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, при 20°C в продуктах реакции преобладают $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]^{2+}$ и $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]^+$, при нагревании же выпадает $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$.

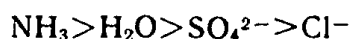
Типичным примером реакции замещения во внутренней сфере инертного комплекса служит аквазация: замещение лиганда молекулами воды. Эта реакция протекает уже при растворении многих комплексов в воде; ионы H^+ и OH^- ускоряют ее. Так, при синтезе $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 10 г тонко измельченного $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ помещают в коническую колбу и растворяют при перемешивании в 75 мл воды, добавляя при этом 50 мл 10%-ного водного раствора аммиака. Хлоропентаммин в слабощелочных растворах превращается в аквапентаммин:



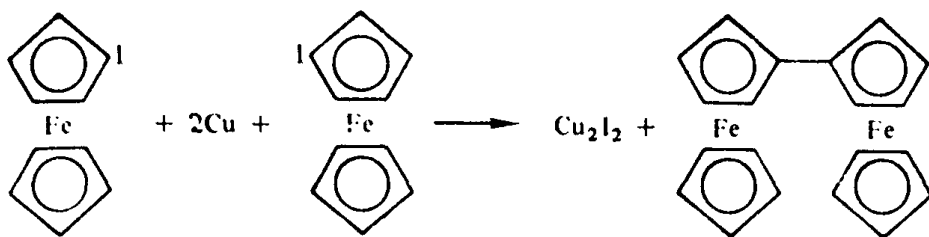
Раствор отфильтровывают от оксидов кобальта и нейтрализуют щавелевой кислотой. Выпадает осадок $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \times 4\text{H}_2\text{O}$. Таким образом, реакция протекает при комнатной температуре, в качестве осаждающего противоиона использован оксалат.

Аналогично в $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ идет замещение Cl^- на SO_4^{2-} . Для этого $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ обрабатывают концентрированной H_2SO_4 , после удаления HCl смесь 4 ч нагревают на водяной бане, разбавляют двойным объемом воды, фильтруют и фильтрат оставляют кристаллизоваться. Выделяется $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{HSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$. Даже при таких довольно жестких условиях синтеза замещению во внутренней сфере подвергается только хлорид-ион.

По рассмотренным примерам можно составить ряд вытеснения лигандов из внутренней сферы комплексов Co^{3+} :



Использование реакций координированных лигандов. Использование обычных методов органического синтеза в условиях, в которых лиганд не может отщепиться от центрального иона металла, является эффективным средством получения разнообразных координационных соединений. Реакции такого типа объединяют под названием *реакции комбинирования*. Так, реакция полученная биферроценила из иодоферроцена ($60\text{--}150^\circ\text{C}$) аналогична реакции конденсации иодзамещенных углеводородов при помощи меди:

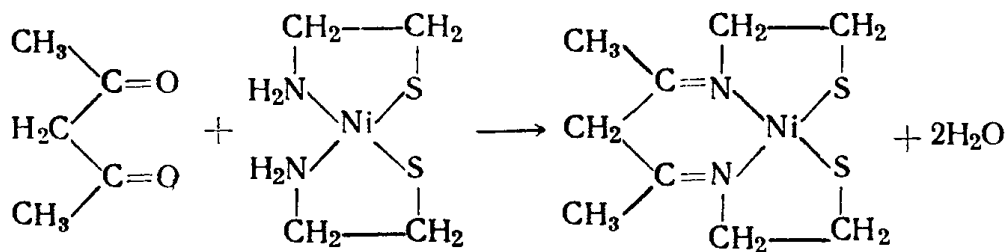


Если свободный лиганд представляет собой совокупность изомерных форм или конформаций, то при координации он закрепляется в одной определенной форме, которая может быть и не характерной для свободного лиганда. Эффективные заряды на его атомах изменяются под воздействием иона металла и остальных лигандов. Влияние координации на реакции лигандов может быть в первом приближении представлено в виде двух независимых эффектов: электронного, изменяющего относительную активность реакционных центров, и геометрического. Геометрический эффект проявляется в том, что

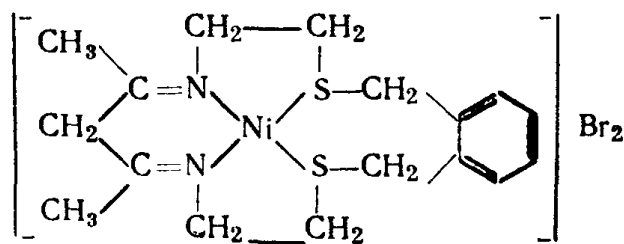
а) часть реакционных центров при координации может оказаться экранированной от воздействия атакующих реагентов;

б) некоторые функциональные группы лиганда могут оказаться сближенными, что благоприятствует реакциям внутримолекулярной перегруппировки или замыкания цикла;

в) жесткая взаимная ориентация соседних лигандов позволяет проводить их конденсацию, так называемый *темплатный синтез* (от англ. *template* — шаблон, лекало). Этот синтез примечателен тем, что с его помощью удается получать макроциклические структуры, вероятность получения которых из тех же реагентов без участия металла весьма мала. Так, квадратный комплекс Ni^{2+} с меркаптоэтиламинем конденсируется с ацетилацетоном



а продукт синтеза — с дибромксилолом. Получается комплекс лиганда, представляющего собой 15-членный макроцикл:



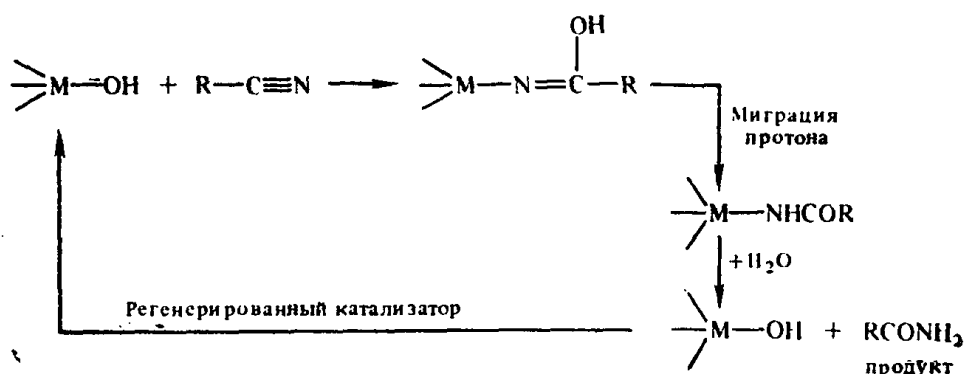
Макроциклический пигмент фталоцианин ($H_2\Phi_c$, см. с. 130) получается в результате конденсации *o*-цианобензамида в при-

сутствии $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в расплавленном нафталине при 290°C : после обработки реакционной смеси пиридином из вытяжки кристаллизуется пурпурный $\text{Ru}\Phi\text{C}\text{Py}_2$.

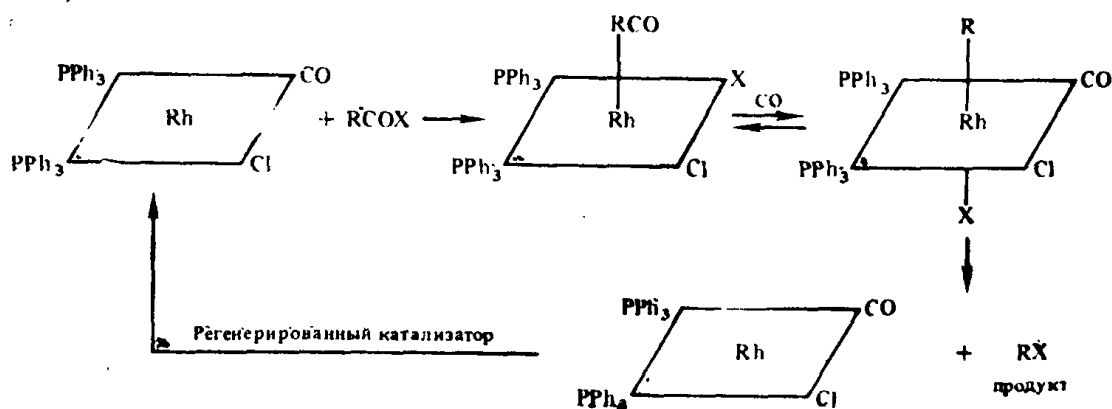
Электронный эффект наиболее ярко проявляется в комплексах ацетилацетона и других β -дикетонных, анионы которых при координации стабилизируются в енольной форме. Благодаря поляризующему действию катиона на центральном атоме углерода оказывается повышенный заряд, и атом водорода на нем легко замещается галогенами, нитрогруппой и т. д.

Реакции координированных лигандов чаще используют не для получения новых комплексных соединений, а для проведения органического синтеза. Ион металла играет при этом роль катализатора, а координационное соединение — роль интермедиата. Так, 2,2'-дипиридил синтезируют, нагревая пиридин с безводным FeCl_3 . Образование пиридинового комплекса железа является промежуточной стадией процесса.

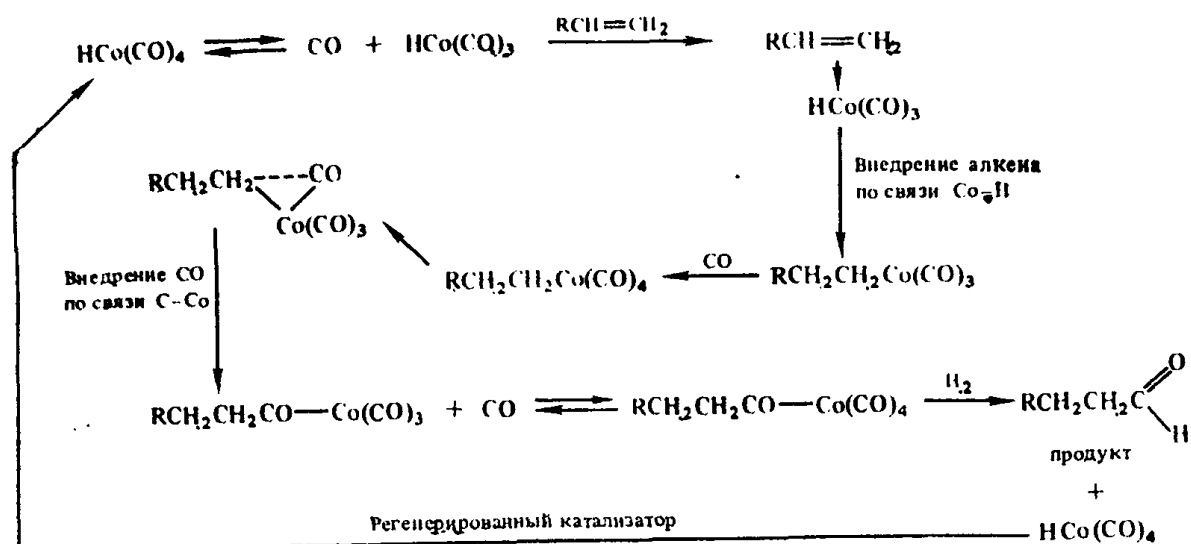
Наиболее известно применение комплексов металлов в качестве катализаторов полимеризации алкенов. Из других процессов органического синтеза можно привести в качестве примеров гидратацию нитрилов до амидов:



каталитическое декарбосилирование ацилгалогенидов (X — галоген):



оксосинтез — получение альдегидов из алкенов под действием CO и H_2 :



Разделение и очистка комплексных соединений при помощи хроматографии и электрофореза. Для выделения комплексного иона из смеси инертных комплексов пригодны методы, применяющиеся для лабильных комплексов, но требования к избирательности реакции здесь гораздо выше. Это легко видеть на примере реакции осаждения: при обработке избытком осадителя смеси взаимопревращающихся лабильных комплексов получается осадок, образованный только одним из них. Из смеси близких по свойствам инертных ионов выпадает смесь продуктов.

Миграция инертных комплексов под действием диффузионных или электрофоретических сил происходит с характерной для каждого сорта ионов скоростью. Это позволяет использовать при синтезе, очистке и разделении инертных комплексов хроматографию и электрофорез. Например, очищают $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ от $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$ и $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ на ионообменной колонке с Al_2O_3 . При окислении азотнокислого раствора $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_2$ с помощью NO получается смесь катионов $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NO}]^{2+}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ и $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{CrOCr}(\text{H}_2\text{O})_5]^{4+}$. Ее сорбируют катионитом в H^+ -форме, затем элюируют раствором HClO_4 . Элюирование проходит в соответствии с зарядом ионов: 0,2 моль/л раствор кислоты вымывает $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NO}]^{2+}$, 0,5 моль/л раствор — $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, а 2 моль/л раствор — димерный четырехзарядный катион.

Стандартным методом разделения широко исследуемых природных магниевых комплексов — хлорофилла *a* и *b* после их выделения (обычно из листьев крапивы) и предварительной очистки является хроматографическое разделение в смеси петролейного и диметилового эфира на сахарной пудре.

Аналогичны процессы разделения в условиях электрофореза. В растворе NH_4Cl комплекс $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ за 6 ч продвинулся в конкретных условиях одного из таких экспериментов к катоду на 12,95 см, комплекс $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ — на 9,30 см, а комплекс *транс*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]^+$ — на 4,55 см.

У большинства *цис*-изомеров подвижность в условиях хроматографии ниже, чем у *транс*-изомеров. У незаряженных и однозарядных частиц различие в скорости достаточно велико, что обеспечивает надежное разделение. У высокозарядных изомерных ионов значения подвижности близки и разделение их затруднено.

Для разделения используют практически все виды хроматографии. Чаще всего применяют колонки с Al_2O_3 или ионообменными смолами. Так, при помощи хроматографии были разделены *цис*- и *транс*-изомеры $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2]$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{I}_2]$. Для разделения оптических изомеров применяют наполнитель из оптически активного вещества. Из водных растворов сорбируют на *D*- или *L*-кварце или на ионообменной целлюлозе, из неводных — на *D*-винной кислоте, *D*-лактозе (в воде эти наполнители растворяются).

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Гэрбэлэу Н. В. Реакции на матрицах. — Кишинев: Штиинца, 1980.
- Дунина В. В., Рухадзе Е. Г., Потапов В. М. Получение и исследование оптически активных веществ. — М.: Изд-во МГУ, 1979.
- Карякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические вещества. — М.: Химия, 1974.
- Ключников Н. Г. Неорганический синтез. — М.: Просвещение, 1988.
- Крейдок С., Хиичклиф А. Матричная изоляция. — М.: Мир, 1978.
- Кукушкин Ю. Н., Будаиова В. Ф., Седова Г. Н. Термические превращения координационных соединений в твердой фазе. — Л.: Изд-во ЛГУ, 1981.
- Леонова Е. В. и др. Методы элементорганической химии. Кобальт, никель, платиновые металлы. — М.: Наука, 1978.
- Росоловский В. Я. Тонкий неорганический синтез. — М.: Знание, 1979.
- Руководство по неорганическому синтезу: В 6-ти т./Под ред. Г. Брауэра. — М.: Мир, 1985—1986.
- Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы/Под ред. И. И. Черняева. — М. — Л.: Наука, 1964.

ПРИЛОЖЕНИЕ

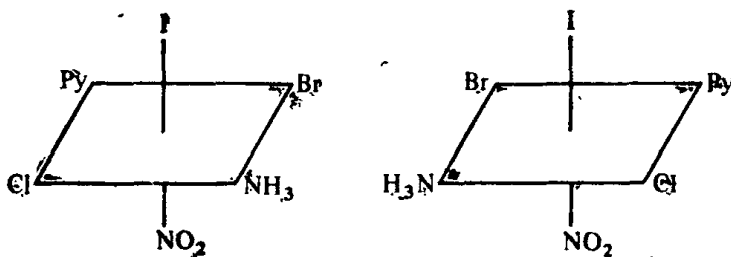
I. Детализированные системы номенклатуры координационных соединений

Общие принципы номенклатуры дополняются рядом правил, позволяющих различать по наименованию изомеры одной и той же комплексной частицы. Во-первых, указывается идеализированная конфигурация координационной сферы. В системе Пастернака индекс конфигурации состоит из КЧ и одной из букв алфавита: $4A$ — тетраэдр, $4B$ — квадрат и т. д. Для каждой конфигурации указывают нумерацию положений донорных атомов в координационной сфере (см. § 2.1). Эта нумерация осуществляется строчными буквами латинского алфавита сверху вниз (т. е. верхняя вершина координационного полиэдра имеет индекс a); вершины полиэдра, лежащие в одной горизонтальной плоскости, нумеруют подряд по часовой стрелке.

Вводится дополнительное условие о старшинстве лигандов. Например, принимают, что в ряду



старшинство убывает. При совмещении комплекса с его идеализированной конфигурацией нужно стремиться, чтобы минимальный индекс заместителя соответствовал лиганду с максимальным старшинством. Так, при наименовании октаэдрических комплексов $[Pt(NH_3)(Py)IBrCl(NO_2)]$ нужно поместить I^- в положение a . Если бромид по отношению к нодду находится в *цис*-положении, т. е. в экваториальной плоскости, то его следует поместить в положение b , после чего положение остальных лигандов фиксируется. Энантимеры



получают названия a -иодо- b -бромо- c -аммин- d -хлоро- e -пиридин- f -нитро- $6A$ -платина (IV) и a -иодо- b -бромо- c -пиридин- d -хлоро- e -аммин- f -нитро- $6A$ -платина (IV).

В некоторых случаях лиганд с максимальным старшинством не удастся поместить в положение a : например, если он расположен в экваториальной плоскости тригональной бипирамиды. В этом случае в положение a следует поместить аксиальный лиганд, имеющий максимальное старшинство.

Система Пастернака не получила широкого распространения. Но на ее примере видны как трудности построения более последовательных номенклатур, так и пути их решения. Наиболее рациональным является распространение на комплексные соединения номенклатуры Кана — Ингольда — Прелога (КИП). В этой системе, во-первых, строго определен порядок старшинства лигандов:

1) большой атомный номер (донорного атома лиганда) предшествует меньшему;

2) большая атомная масса (при рассмотрении изотопов) предшествует меньшей;

3) расположение заместителей при двойной связи типа *Z* предшествует расположению типа *E**:

4) расположение заместителей у тетраэдрического атома типа *R* предшествует расположению типа *S***:

5) сочетания *R, R* или *S, S* предшествуют *R, S* или *S, R*.

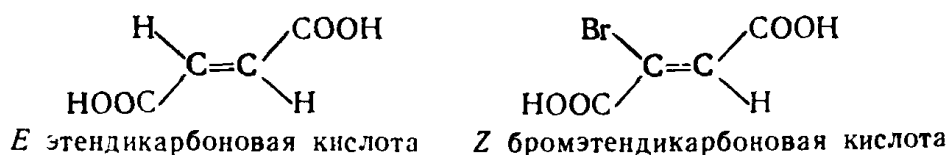
Старшинство лигандов в конкретном комплексе отражается нумерацией их в порядке предпочтения. Так, в комплексе с КЧ 4 лиганды H, Cl, Br, F получают номера предпочтения (НП) 1 (Br), 2 (Cl), 3 (F) и 4 (H) в порядке убывания атомных номеров.

Для монодентатных лигандов с одинаковыми донорными атомами последовательно прослеживаются: а) заместители, удаленные на 1 шаг; б) заместители, удаленные на 2 шага и т. д. На каждом этапе появления заместителя с максимальным атомным номером делает данный лиганд наиболее предпочтительным. Донорная электронная пара считается заместителем с атомным номером 0.

Таким образом, сравнение лигандов NH_3 , MeNH_2 и EtNH_2 выглядит следующим образом:

Лиганд	Шаг 0	Шаг 1	Шаг 2	Шаг 3	Номер предпочтения
NH_3	N	H H H :			3
MeNH_2	N	C H H H :	H H H		2
EtNH_2	N	C H H H :	C H H	H H H	1
Выводы		MeNH_2 и $\text{EtNH}_2 > \text{NH}_3$, так как $\text{C} > \text{H}$	$\text{EtNH}_2 > \text{MeNH}_2$, так как $\text{C} > \text{H}$		

* Обозначения *Z* и *E* близки по смыслу к обозначениям *цис*- и *транс*-соответственно, но в отличие от них выбираются для каждого конкретного набора заместителей. Например, обозначение конфигурации *транс*- выбирается для фумаровой (*транс*-этендикарбоновой) кислоты по способу расположения карбоксильных групп относительно двойной связи и сохраняется затем у всех ее производных. Однако по номенклатуре КИП фумаровая кислота имеет конфигурацию *E*, а бромфумаровая — *Z*, так как критерием становится взаимное расположение Br и COOH:

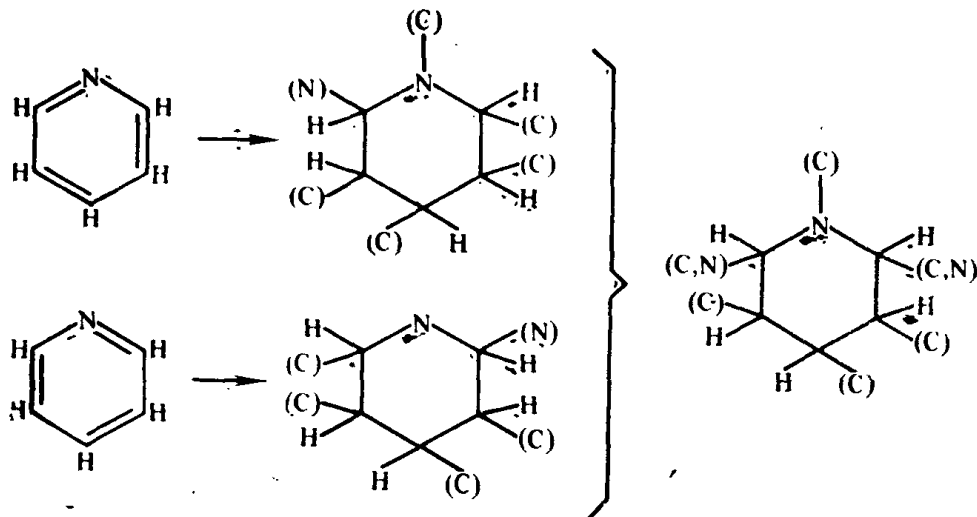


** Тетраэдрический центр рассматривается с направления, противоположного наименее предпочтительному атому; расположение *R* соответствует уменьшению предпочтительности по часовой стрелке (от лат. *rectus* — правый), *S* — против часовой стрелки (от лат. *sinister* — левый) (см. стр. 421, внизу):

При наличии двойной связи считается, что она раскрыта, и на освободившиеся валентные штрихи «присоединены» фиктивные атомы, дублирующие партнера,

т. е. фрагмент >C=N- изображается в виде $\text{>C} \begin{matrix} \text{(N)} \\ | \\ \text{---} \end{matrix} \text{---N} \begin{matrix} \text{(C)} \\ | \\ \text{---} \end{matrix}$. При этом все заместители фиктивного атома, необходимые в соответствии с его валентными возможностями, считаются нулевыми по атомному номеру.

Если система двойных связей в лиганде может быть изображена несколькими способами, то фиктивные атомы следует усреднить. Так, формулу пиридина представляют следующим образом:

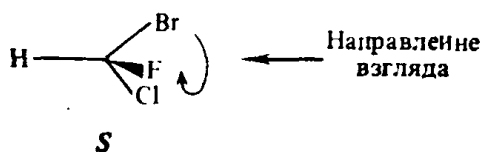
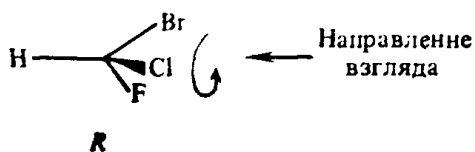
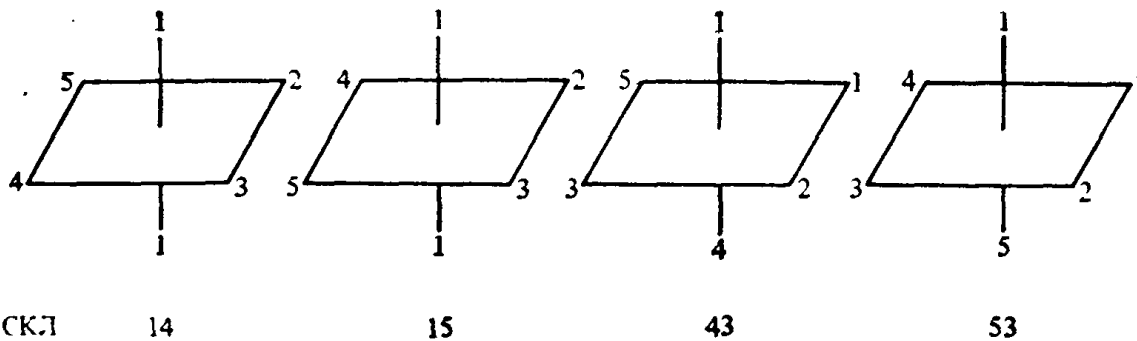


Символом (С, N) изображен фиктивный атом с порядковым номером 6,5.

При наименовании всего комплекса указывают:

1. Симметрию координационной сферы при помощи сокращений типа *T*-4 (тетраэдр, КЧ 4), *SP*-4 (квадрат, square planar, КЧ 4), *TB*-5 (тригональная бипирамида, КЧ 5), *SP*-5 (квадратная пирамида, КЧ 5), *OC*-6 (октаэдр, КЧ 6), *TP*-6 (тригональная призма, КЧ 6) и т. д.

2. Символ конфигурации лигандов (СКЛ) по довольно сложным правилам, отдельным для каждого типа симметрии. В октаэдре, например, указывают НП донорного атома, *транс*-расположенного по отношению к тому, который имеет НП 1, и это фиксирует главную ось октаэдра. Затем указывают НП донорного атома, *транс*-расположенного по отношению к наиболее предпочтитель-

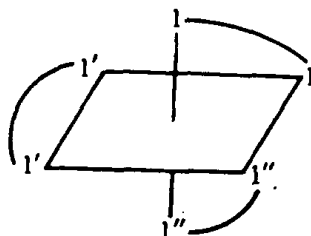


ному из остальных четырех. В качестве примера ниже показано соответствие между некоторыми расположениями НП в комплексе Ma_2bcde и символами конфигурации:

Если в комплексе несколько донорных атомов с одинаковыми НП, то:

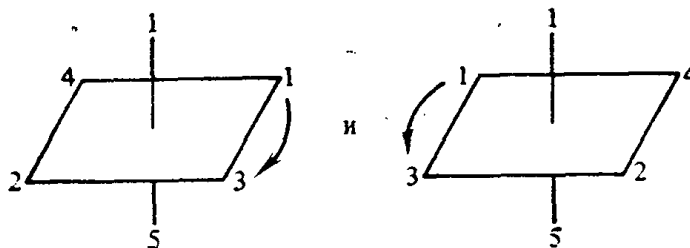
а) предпочтение отдается тому из них, который лежит против атома с максимальным НП (например, в октаэдрических конфигурациях 43 и 53, приведенных выше, в качестве главных осей выбраны 1—4 и 1—5, а не 1—3);

б) НП атомов в эквивалентных полидентатных лигандах различают штриховыми индексами, например

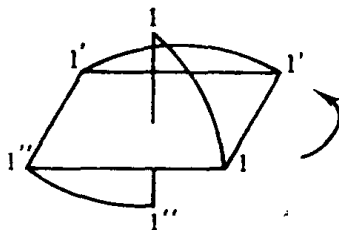


в) существует возможность введения штриховых индексов внутри симметричного полидентатного лиганда.

3. Символ хиральности. Хиральностью (от греч. *cheir* — рука) называется свойство неидентичности объекта со своим зеркальным отображением. Чтобы указать этот символ, отбрасывают в экваториальной плоскости атом, НП которого указывался последним в СКЛ, а остальные рассматривают со стороны наиболее предпочтительного (с верхнего конца главной оси). Если их НП растут по часовой стрелке (clockwise), то символ хиральности *C*, если против (anticlockwise), то *A*. Таким образом, энантимеры



имеют обозначения *OC-6-52-C* и *OC-6-52-A* соответственно. Конфигурации *OC-6-14* и *OC-6-15*, имеющие плоскость симметрии, ахиральны. Поэтому символ хиральности у них отсутствует. При таком подходе комплекс



имеет символ конфигурации *II*, символ хиральности *A* (в экваториальной плоскости переход 1—1'—1'' против часовой стрелки). Допускается употребление для комплексов такого типа (октаэдр с тремя бидентатными лигандами) символов хиральности Δ и Λ вместо *A* и *C* соответственно в соответствии с более старой номенклатурой.

Более подробно рассмотренные здесь вопросы описаны в книге Кан Р., Дермер О. Введение в химическую номенклатуру. — М.: Химия, 1983, частично в статье Brown M. F., Cook B. R., Sloan T. E. Stereochemical notation in coordination chemistry. Mononuclear complexes. — *Inorg. Chem.*, 1975, v. 14, N 6, p. 1273—1278.

II. Характеристики неприводимых представлений точечных групп
(помимо приведенных в гл. 5).

Группа C_{4v}

НП	E	C_2	$2C_4$	$2\sigma_v$	$2\sigma_v'$
A_1, z, x^2+y^2	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
B_1, x^2-y^2	1	1	-1	1	-1
B_2, xy	1	1	-1	-1	1
$E; x, y$	2	-2	0	0	0

Группа D_{4h}

НП	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
$A_{1g}; z^2, x^2+y^2$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1
B_{1g}, x^2-y^2	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1
B_{2g}, xy	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1
E_g, xz, yz	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1
A_{2u}, z	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1
B_{1u}	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1
B_{2u}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
$E_u; x, y$	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0

Группа D_{4d}

НП	E	$2S_8$	$2C_4$	$2S_3^8$	C_2	$4C_2'$	$4\sigma_d$
A_1	1	1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1	1	1	-1
B_2, z	1	-1	1	-1	1	-1	1
$E_1; x, y$	2	$\sqrt{2}$	0	$-\sqrt{2}$	-2	0	0
E_2	2	0	-2	0	2	0	0
E_3	2	$-\sqrt{2}$	0	$\sqrt{2}$	-2	0	0

Группа T_d

НП	E	$8C_3$	$6C_2$	$6\sigma_d$	$6S_4$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
$E; z^2, x^2-y^2$	2	-1	2	0	0
$T_2; x, y, z$	3	0	-1	1	-1
T_1	3	0	-1	-1	1

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Адденды 11
Аддукт 25
Азот 55, 63, 72, 87, 90, 101, 105, 106, 111, 142, 257, 261—263, 286, 315, 327
Акваионы (аквакомплексы) 15, 18, 28, 33, 37—39, 48, 56, 375, 384
Акридиний 401
Активированный комплекс 40, 379, 383
Активность 153, 397, 412
Актиониды 194, 226, 236, 251, 340, 368, 387
Алкены 85, 103, 107—109, 158, 167, 416
Алкины 108, 109, 147
Алкил-арил-галогениды 86
Алюминий 16, 20, 24, 41, 55, 86, 91, 106, 115, 132—135, 233, 257, 286, 313, 314, 327, 387
Альдегиды 86, 103
Аминоацетат 369
Аминобензоат 20
Аминок комплексы 276, 277
2-Аминопиридин 402
бис-(2-Аминотриазол)дихлорко-
бальт (II) 16
Аммиак 55, 85, 102, 106, 391, 402
Аммиакаты 18, 19, 22, 23, 26—28, 31, 32, 39, 65, 81, 85, 141, 156, 346, 384, 386, 391, 417
Анализ дифференциальный термический 155, 399—401
— дифференциальный термогравиметрический 399—401
— квантово-механический 50, 61, 67, 128, 146
— нейтронографический 16, 207—209
— рентгеноструктурный 16, 18, 26—28, 90, 201—207
— рентгенофазовый 203, 205
— теоретико-групповой 169—177
— термогравиметрический 399—401
— тонкой структуры 263
Антимонид 21
Антипиридин 402
Аргон 97, 257
Арилгалогениды 86
Арсены 21
Аспарагинат 369
Ассоциаты 38, 39, 97, 382
Атомы асимметричные 162, 168
— мостиковые 132, 135
— терминальные 132, 135
Ацетаты 14, 48, 136, 160, 367
Ацетилацетон 124, 312
Ацетилацетонаты 15, 21, 41, 48, 89, 124, 125, 135, 369
Ацетилен 17, 21, 64
Ацетиленпентакарбонил марганца 375
Ацидокомплексы 8, 81, 278

Барий 41, 156, 286, 327, 340, 368, 387
Бензгидроксамат 369
Бензальдегид 109
Бенз-15-корона-5 25
Бензол 86, 111, 115, 138, 292
Бериллий 18, 41, 85, 136, 210, 257, 286, 314, 327
Бирадикал 13, 73
Биферроценил 414
Биферроценилен 115
Бор 21, 25, 42, 47, 85, 92, 93, 95, 111, 121, 127, 210, 257, 286, 327
Бораны 93, 94
Бромиды 17, 18, 22, 29, 34, 335
Бутадиен 110
трет-Бутилпиридин 157

Валентность 12
Валентное состояние 21, 75
Валентные оболочки 257
Ванадий 17, 48, 95—97, 99, 113, 115, 262, 265, 281, 286, 300
Взаимное влияние лигандов 389—393
Взаимодействие датиное 100, 101, 104, 109, 114, 130
— донорно-акцепторное 114
— квадрупольное 281
— межэлектронное 182
— сверхтонкое 289, 290
— спин-орбитальное 183, 196, 197, 236
— спин-спиновое 295, 296

Висмут 132, 142, 144, 236
Витамины В₁₂ 204, 205
Водород 91, 92, 257, 262, 286, 416
Вольфрам 48, 90, 95, 96, 110, 140, 262,
300, 340
Время релаксации 284
Второй момент 300

Галлий 132, 133, 286, 314, 388
Галогениды 41, 81, 89, 138
Галогеноводороды 92
Гафний 340
Гексаметилбензол 117
Гексаметилдисилоксан (ГМДС) 292
Гексаметилендинаминтетраацетат 129,
370

Гелий 257
Гемоглобин 411
Гемоцианин 411
Гермилены 89
Гетероциклы 111
Гибридизация 21, 28, 63, 65, 67—77,
88, 94, 104, 191, 198

Гидразин 106
Гидразиний 80
Гидратная оболочка 38
Гидриды 20, 41, 42, 48, 85, 91, 95
Гидроксиды 85, 95, 118
Гидроксокомплексы 35, 85, 277, 278
Гидроксоний 92
Гидролиз 104, 133, 375
Гидрохинон 120
Гистидин 312
Гликолят 369
Группы мостиковые, терминальные 23,
100, 133

Дебаеграмма 203, 205
Декалин 147
Декаметил манганоцен 114
Декарбоксилирование 416
Делокализация электронов 55, 69, 112
Дентатность 12, 17, 18, 206, 207
Диаграммы выходов 318, 351—354
— Оргела 234—236, 244
— распределения комплексов 304
— состав — свойство 199
— Таиабе — Сугано 235, 236, 244
— фазовые 153, 397, 398
— энергетические 188
Диазометан 88
Диазот 106
Диамagnetизм 194
Диаминиоциклогексантетраацетат 366,
369, 372
Дибензо-18-корона-6 129
Дибензолхром 12, 115, 116

Диборан 134
Динизопропиламид хрома 19
Дикарбонилы 111
β-Дикетонаты 322, 323
Дикетопиперазин 118, 122
Дикислород 13
Диметилглиоксим 118, 119, 125, 157
Диметилманганоцен 114
Диметиллоксихинолин 366
Диметилсульфоксид 63, 84, 313, 314
Диметилформамид 135, 314
Диметилфосфалил 115
Диметоксиэтан 91
Диинитродипиридил 366
2,7-Диокси-3,6-нафталинидисульфокис-
лота 121
Дипиридил 118, 312, 401—403, 416
Дироданожеležезо 25
Дисилан 91
Дитиокарбамат 20, 85, 127
Дитионит 116
Дитолуолхром 115
Дифенилацетилен 108—110, 147
Дифенилдитиофосфат сурьмы 48
бис (Дифенилфосфинометил) бензофе-
нантрен 119
Дифракция 200, 208, 209
Дихлордигидроксиламин палладий 374
Дихлорциклобутен 111
Дихлорэтан 20, 104
Дициклопентадиенилолово 89
Дихромат 133
Диэтилентриамин 386
Диэтилентриаминпентаацетат 159, 251,
369
Дополнительное сверхтонкое расщеп-
ление (ДСТС) 301, 304—307

Емкость координационная 12

Железо 12, 13, 15, 21, 23, 25, 26, 28,
30, 31, 33, 37—39, 47, 90, 95, 96, 102,
104—106, 111, 113, 127, 142, 146,
151, 158, 165, 166, 254, 262, 300, 340,
367, 372, 377

Законы Бугера — Ламберта — Бера
240, 354, 362
— Максвелла — Больцмана 212, 283
— квантовые 211
Заряд атома, комплексного иона, ли-
гандов 12, 253, 254
— эффективный 15, 21, 58, 59, 74, 112,
127, 252—254, 259
Заселенность энергетических уровней
24, 212, 213, 283
— орбиталей 64, 69, 70, 74, 75, 178,
179, 184

Золото 13, 95, 101, 133, 138, 143, 147, 300, 327, 340

Изобестическая точка 241
Изомеризация 152—155, 160—165, 167
Изомерия 151, 152, 156, 163—168
Изомеры 33, 77, 78, 98, 151—155
— геометрические, *цис-транс* 120, 151, 157, 159, 167, 309, 322, 390—392, 413, 418
— высокоспиновые — низкоспиновые 114
— конформационные 166
— мостиковые — немостиковые 156
— поворотные 24, 167,
— ребровые — граневые 151, 154
— связевые 157
— структурные 155, 156
— экваториальные — аксиальные 165
— экваториальные — граневые 51, 413
Изонитрил 139
Изохинолиний 401
Изоцианиды 102—106
Изоэлектронные лиганды 101
Имидазол 264, 312
Иминодиуксусная кислота 369, 372
Инденил 111, 158
Индий 117, 133, 314, 327, 388, 402
Интеграл перекрывания 62, 70
Интенсивность линий ЭПР 290
— ЯМР 296
Интермедиаг 97, 120, 380—384, 416
Иод 55, 286, 327, 340
Иодиды 48, 376, 398
Ионизационная метамерия 151
Ионная пара 38, 39
Иридий 146, 157, 260, 340, 373
Иттербий 368, 387
Иттрий 340, 367

Кадмий 12, 34, 81, 265, 286, 335, 372, 388, 403
Калий 13, 19, 47, 81, 92, 102, 114, 118, 130, 134, 156, 163, 165, 335, 340, 387, 412
Кальций 12, 29, 48, 286, 368, 387
Карбанионы 85, 391
Карбены 87, 88, 89
Карбонилы 12, 15, 23, 34, 47, 66, 88, 91, 92, 95, 104, 111, 138, 139, 146, 148, 149, 155, 158, 165, 265, 373
Карбораны 93, 94, 145
Катализаторы 106, 133, 137, 376, 416
Катенаны 67
Кетоны 86
Кислород 72, 111, 158, 257, 261, 286, 315, 327
Кислоты Льюиса жесткие, мягкие 85

Классификация атомных орбиталей 169

— изомеров 164
— катионов 82
— комплексов 80, 133
— реакций 373
— типов спектроскопии 214—217
Кластеры 67, 80, 95, 142—148, 208, 209
Клатраты 130
Кобальт 13, 14, 16, 22, 23, 26—28, 30—34, 37—39, 47, 81, 91, 92, 95—98, 102, 104, 105, 109, 113, 114, 116, 121, 122, 134, 147, 149, 155—158, 161, 167, 197, 198, 260, 281, 314, 340, 372, 374, 380, 384—386, 399, 400, 402—406, 408, 409, 411, 412, 414, 417
Кобальтоцен 116
Ковалентность 12, 18
Комплексные, координационные соединения (комплексы) 11, 42, 43
— вернеровские 81
— внешнеорбитальные, внутриорбитальные 33, 65
— высокоспиновые, низкоспиновые 16, 33, 60, 83, 155, 156, 179, 180, 197, 198, 244
— инертные, лабильные 25, 26, 31—36, 39, 82, 83, 162, 408, 412
— макроциклические 129—131, 415
— многоядерные 13, 17, 29, 80, 103, 131—136
— мостиковые 39, 98, 131, 166
— одноядерные с монодентатными лигандами 80—95
— — с полндентатными лигандами 118—131
— со связями металл — металл 53, 81, 137—149
— с полимерными лигандами 136—137
— сэндвичевые 112—114, 116—118
— сэндвичевые трехпалубные 122
— хелатные 118—131, 155, 167, 389
— цепочечные 133, 134
Константы диссоциации 392
— контактного взаимодействия 298
— обмена 357, 388
— образования комплексных соединений 35, 36
— протонирования 352, 356
— равновесия реакций 153, 346, 350, 366, 397
— распределения 361
— сверхтонкого взаимодействия 288, 312, 345
— скорости 380—385, 387, 388
— спин-орбитального взаимодействия 310

- спин-спинового взаимодействия 296
- устойчивости 303, 350
- экранирования 251
- Конфигурации комплексов 45—50, 68, 145, 146, 156, 182
- высокоспиновые, низкоспиновые 109, 155, 156
- геометрические 21, 24, 44—50, 66, 120, 194
- идеализированные 46, 49, 64
- напряженные, ненапряженные 77
- открытые 28
- усредненные 24
- электронные 178—180, 184—186, 234
- Конформации 20, 77, 166, 167
- Контрполяризация 40
- Концепции Гиллеспи и Ньюолма 53—56
- Льюиса 61, 62, 134
- Толмена 148
- электроотрицательности 57—59
- Координационная сфера асимметричная 162
- внутренняя 11, 45, 119
- закрытая, открытая 160
- Координационное число 12, 16—18, 56, 81, 87, 120, 126, 135, 147, 148, 160, 313—315
- Координация аксиальная, экваториальная 107, 108
- «бокком» 108—110, 128
- внешнесферная 17, 25, 39
- внутрисферная 119
- цис-транс 119
- Кратность связи 27, 67, 90, 101, 104, 108, 139, 158
- Кремний 47, 55, 85, 90, 91, 142, 156, 253, 257, 286, 408
- Кристаллическая решетка 29, 52, 81, 141
- Кристаллоаммиакаты 17
- Кристаллогидраты 17, 277, 278
- Кристаллосольваты 17
- Кристаллы 29
- Криптыды 130, 131, 142
- Криптон 340, 407
- Критерий ароматичности Хюккеля 129
- кинетический, термодинамический 154
- Ксеион 252, 286, 340
- Кулоновское взаимодействие 58, 59
- Лактат** 369
- Лантан 16, 30, 38, 40, 126, 134
- Лантаноиды 114, 115, 194, 223—225, 236, 238, 241, 247—250, 300, 340, 368, 387, 401, 405,
- Лиганды азотсодержащие 105
- амбидентатные 157, 158
- бидентатные 120—128
- внешнесферные, внутрисферные 39
- инертные, лабильные 34
- монодентатные 12, 55
- мостиковые 98, 117, 131—137, 140
- неопределенные 110
- полидентатные 12, 17, 33, 54, 118—131, 159, 167
- полимерные 131, 136—137
- сильного поля 60, 66, 104
- терминальные 98
- фосфорсодержащие 100
- хелатообразующие 132
- экзобидентатные 132
- Литий 24, 25, 28, 41, 86, 91, 92, 115, 130, 257, 286, 327, 405
- Литийорганические соединения 86
- Локализация электрона 70
- Магний** 17, 37, 41, 86, 87, 106, 123, 129, 253, 257, 286, 314, 327, 387, 401
- Магнитная восприимчивость 141, 194—196, 198
- Магнитная индукция 194
- Малат 369
- Малеинат 120
- Манганец 109, 114
- Марганец 14, 15, 47, 75, 81, 90, 91, 95, 97, 98, 102, 104, 107, 111, 119, 125, 138, 155, 156, 265, 286, 300, 367, 372, 374, 375, 408
- Масса приведенная 269
- Матрица преобразования 171
- Медь 17, 19—21, 25, 35, 41, 48, 67, 91, 95, 118, 120, 122, 127, 132, 136, 147, 156, 162, 210, 286, 300, 340, 367, 372, 403, 415
- Металлокарборан 94
- Металлоцены 114, 115
- бис (*N*-Метилсалицилальдиминат) никеля 155
- Методы валентных связей (схем) 45, 61—67, 73, 104
- дифракционные 199, 200
- ИК-спектроскопии 18, 39, 210
- колебательной спектроскопии 18
- криоскопии 26
- масс-спектрометрии 41, 210
- меченых атомов 37
- микроволновой спектроскопии 210
- молекулярной механики 77—79, 147
- молекулярных орбиталей (МО) 45, 67, 70, 187—191, 311
- МО ЛКАО 75, 76, 187, 310

- мультипальных взаимодействий 50—56
- спектральные 199
- температурного скачка 37
- Фарадея 195
- физико-химические, физические 199
- характеристических частот 27
- Хартри 252
- электромиграции 31
- ЭПР 300—311
- ЯМР 18, 31, 151, 315—318
- Методы расчета констант равновесий 355—364
- Механизмы реакций 33, 97, 154, 380—389
- Молекула-радикал 73, 105
- Молибден 90, 95, 105, 110, 115, 139, 140, 286, 300, 303—309, 402
- Момент дипольный 161
- количества движения (МКД) 181, 183, 194—196
- магнитный 196—198, 207, 208, 282, 283, 297
- электрический квадрупольный 327
- Монопиридинкупроацетат 132, 140
- Морфолин 402
- Мышьяк 121, 133, 134, 286

- Натрий 19, 24, 47, 92, 95, 107, 114, 116, 130, 138, 142, 160, 210, 253, 257, 286, 327, 387, 412
- Нейтроннография 207—209
- Неодим 19, 340, 368
- Неон 257
- Никелоцен 103, 116
- Никель 12, 15, 21, 39, 47, 65—67, 81, 95, 96, 102, 109, 113, 118, 119, 121, 122, 146, 155, 157, 167, 198, 262, 265, 286, 314, 324, 334, 340, 341, 373, 386, 399, 403, 408, 415
- Ниобий 48, 54, 83, 90, 300, 327, 340
- Нитраты 14, 41, 126, 210
- Нитрилы 102—106, 416
- Нитрозилы 13, 67, 95, 101, 104, 105
- α -Нитрозо- β -нафтол 109, 119
- Нитропруссид 105
- Номенклатура координационных соединений 22—24, 419—422

- Обмен 14, 37, 291
- Оксалат 12, 312, 369
- 7-Оксихинолин 121
- 8-Оксихинолин 119, 121, 369
- Оксиэтилиминодиацетат 369
- Оксоанионы 34, 35, 126, 133
- Оксоионы 35
- Оксокатионы 11, 34, 35, 160, 314

- Октаммин- μ -амидо-ол-кобальт(III) 23
- Олефины 379
- Олово 47, 49, 55, 89, 142, 262, 286, 314, 324, 334, 340, 341, 373, 386, 399
- Оператор Гамильтона 67, 69, 192, 193
- Хартри — Фока 69
- Операции симметрии 45—50, 169—178, 184
- Орбитали акцепторные 33—65, 113, 198
- атомные 15, 61, 70, 100, 187, 192, 193
- вакантные 62, 63, 108
- валентные 15, 73, 146
- внешние, внутренние 65
- вырожденные 71
- гибридные 64, 69, 74, 99, 100, 108, 146, 191
- донорные 99
- молекулярные 15, 70—74, 94, 108, 140, 145, 146, 149, 187—189, 193
- несвязывающие 94, 99, 140
- разрыхляющие 70—74, 94, 99, 108, 140
- связывающие 70, 71, 74, 94, 108, 145, 146, 149
- Осмиамат калия 90
- Осмий 14, 19, 90, 92, 95, 105, 106, 146, 147, 234, 255, 300, 340
- Основания жесткие и мягкие 85

- Палладий 23, 67, 97, 103, 106, 108, 118, 142, 160, 300, 334, 335, 374, 408
- Парамагнетизм 194, 197
- Параметры $10Dq$ 60, 231—235, 244—247
- спин-орбитального взаимодействия 234
- Рака 236, 246
- бис-Пентадиенил железо 20
- d -Переходные металлы 33, 38, 56, 93, 95, 105, 125, 127, 169, 194, 198, 222, 223, 232—236, 244
- Период колебаний 37
- Перегруппировка внутримолекулярная 154, 157, 162, 415
- Перенос электрона 40, 377, 378
- Пероксид водорода 13, 106
- Перхлорат 253
- 3-Пиколин 147
- Пикрат 114
- Пиперазин 402
- Пиридин 14, 16, 335, 386, 398, 399, 462
- Пирокатехин 121, 369
- Пирофосфат 133
- Пиррол 111, 112
- Платина 17, 20—22, 26, 28, 35, 36, 67, 81, 97, 104, 106—110, 123, 132, 134, 141, 147, 157, 163, 165, 265, 279, 286

- 314, 324, 325, 334, 335, 340, 374, 375, 378, 390—392, 399, 408, 413, 418
- Площадь сигналов 296
- Поверхность потенциальной энергии 41, 44, 68
- Поливинилферроцен 137
- Полигалогениды 81
- Полигаптокоординация 95
- Полимерия координационная 151
- Полноксосоединения 136
- Полная энергия системы 68
- Полярность лигандов 57
- связи 15, 58, 401
- Порфириин 129, 130
- Постоянная Маделунга 59
- силовая 78, 267, 269
- Потенциал жестких сфер 51
- ионизации 51, 57—59
- ионизации орбитали 256, 257, 263
- ионный 387
- отталкивания 51, 59
- редокс (окислительно-восстановительный) 21, 40
- Правила Лапорта 226, 227
- Лауэра 147
- отбора 226, 227, 237—240, 267, 271, 278
- Рассела — Саундерса 181
- Стокса 213
- Уэйда 146, 147
- Хунда 71, 73, 182, 232
- ЭАН 95—99, 109, 113, 139, 144—147
- Превращения полиморфные 156
- Приближение адиабатическое 68
- одноэлектронное 68
- Принцип Ле-Шателье 397, 412
- Паули 182
- Ритца 211
- Псевдогалогениды 81
- Равновесие динамическое 32, 37
- комплексообразования 240
- Радикал 11, 13, 85, 87, 194, 280, 300
- Радий 340, 368, 386
- Радиусы атомные 52
- ионные 52, 53, 93, 401
- ковалентные 52, 91, 93
- Расплавы 29—30
- Распределение электронов 65, 66
- Расщепление термов 184—188, 225, 231—237
- энергетических уровней 59—61, 177—187, 238
- Рацемат 162
- Реагенты нуклеофильные 88
- Реактив Гриньяра 116
- Калмана 98, 142
- Реакции ассоциации 32, 38, 39
- внедрения 375, 376
- восстановительного элиминирования 373, 374
- диспропорционирования 374
- диссоциации 39, 40
- замещения 32, 34, 36, 37, 86, 89, 97, 120, 373, 374, 389, 411
- многоступенчатые 389
- окислительно-восстановительные 30, 32, 40, 373, 410
- осаждения 32, 38
- отщепления 37, 373
- поликоординации 135
- присоединения 34, 91, 379
- протолитические 39
- связанного лиганда 373
- фотохимические 377
- электрохимические 40
- β -элиминирования 87, 90
- Редкоземельные элементы 54, 245—247, 300, 387, 401
- Рений 20, 24, 27, 49, 90, 92, 95, 96, 102, 132, 139, 142, 300, 327, 409, 412
- Роданиды 18, 19, 23, 25, 26, 30, 31, 37, 39, 48, 81, 131, 157, 197, 198, 385
- Родий 67, 95, 107, 142, 143, 146, 148, 151, 157, 300, 340, 376, 377, 384, 391, 409, 416
- Ртуть 17, 19, 28, 29, 32, 34, 48, 81, 86, 91, 117, 158, 197, 198, 265, 286, 325, 327, 340, 388
- Рубидий 114, 286, 340, 387, 402
- Рутений 14, 20, 23, 84, 90, 103, 105, 113, 117, 142, 151, 300, 340, 416
- Ряд активностей лигандов 412
- спектрохимический 178
- *транс*-, *цис*-влияния 390, 393
- Салицилальдимин 312
- Салицилальдоксим 312
- Салицилат 369
- Сверхтонкое магнитное расщепление (СТС) 344
- Свинец 34, 47, 55, 117, 142, 334
- Свойства акцепторные 57, 102, 103, 139
- диамагнитные 66, 194, 195—198
- донорные 57, 101, 103, 139
- кинетические 33
- кислотно-основные 24
- парамагнитные 66, 194
- парциальные 346
- Связи (σ , π , δ) 11, 53
- водородные 11, 401
- дативные 63, 83, 88, 89, 105, 108, 113, 166
- двуцентровые 11, 12, 17, 18, 23, 144
- донорно-акцепторные 11, 62, 63, 99, 108, 134, 166

- ковалентные 11, 12, 18, 61, 75, 264
- кратные 12, 18
- кумулированные 13
- металл — металл 53, 81, 139
- многоцентровые 11, 12, 18, 23, 63, 94, 110, 113, 134
- мостиковые 131
- полярные 57
- Рассела — Саундерса 184, 227, 231
- j — j -связь 183, 184, 231
- скелетные 145
- химические 16, 44, 169
- Сдвиг изомерный 339—341
- контактный, псевдоконтактный 297, 298, 325—327
- парамагнитный 325
- равновесия реакций 36, 405
- Селен 16, 18, 286, 334, 387
- Селеноцианаты 81, 279, 280, 386
- Сера 23, 55, 111, 121, 158, 187, 253, 257, 261, 262, 286
- Серия нефелоауксетическая, спектрохимическая 245—247
- Серебро 19, 21, 28, 47, 63, 67, 95, 101, 106, 112, 121, 300, 340, 346, 388, 395, 403, 405
- Силнлены 89
- Симметрия комплексной частицы 239, 244, 250
- Синтез генеалогический 395, 396, 411
- Гриньяра 86
- матричный 407, 408
- плазмохимический 406, 407
- псевдоравновесный, равновесный 395—397
- Реппе 375
- соконденсации из газовой фазы 407
- темплатный 415
- Скорость изомеризации 151, 166
- обмена 14, 39
- релаксации 298
- Соли лутео-, розео-, празео- 23
- Магнца 141
- оксониевые 88
- Рейнке 22—23
- Сольваты 313
- λ -Сопряжение 21
- Состояние возбужденное, невозбужденное 24
- вырожденное, невырожденное 60
- высокоспиновое, низкоспиновое 127
- неравновесное, равновесное 212, 213
- основное 24, 234
- стационарное 211
- Спектры вращательные 215, 218, 219, 274, 275
- испускания 211—213
- ИК 18, 26, 27, 158, 165, 215, 267
- колебательные 18, 218, 219, 267, 274
- линейчатые 211
- Мессбауэра 215, 336—338
- микроволновые 267
- Оже 257, 265—267
- оптические 215, 218, 240—250
- поглощения 211—213
- полосатые 212
- рентгеноэлектронные 227—230, 257—262, 266
- сплошные 212
- фотоэлектронные 256, 257, 263—265
- электронные 18, 26, 53, 105, 215, 218, 219—226
- ЭПР 26, 215, 280—285
- ЯМР 18, 26, 215, 281—285
- ядерный 281, 282, 288, 327
- Спин-гамильтоннан 287, 288, 344
- Спин-орбиталь 68
- Спинэлектронный 16, 55, 68, 181—187, 217, 289
- Спиновая плотность 326
- Станнилены 89
- Степень окисления 12—14, 22, 52, 97, 115, 127, 141, 197, 253, 259, 300, 409
- Структуры связывания 135
- газообразных молекул 209, 210, 212
- молекулярные 169
- мостиковые 101
- фонарик 132
- цепочечные 143
- этилендиаминтетраацетатов 205—208
- Сукцинат 369
- Сульфаты 14, 15, 17, 25, 253
- Сульфиды 20, 85
- Сульфидная кислота 23
- Супероксид 13
- Сурьма 23, 55, 109, 132, 142, 286, 327, 335, 340, 407
- Схемы энергетических уровней 70—74, 99, 219, 220, 283
- Таблица умножения групп симметрии 169, 170
- Таллий 24, 86, 114, 133, 286, 340, 388, 398
- Тантал 19, 83, 86, 90, 327, 340
- Тартрат 369
- Таутомерия лиганда 20
- Теллур 47, 55, 334, 340
- Теорема Геллмана — Фейнмана 50
- Крамерса 281
- Теория групп 169—177

- кислот и оснований Льюиса 85
- кристаллического поля 33, 34, 39, 60, 177—190, 309, 310
- представлений 170—177
- Гербий 340, 369, 387
- Гермонизомеризация 154—155, 400
- Термы 76, 177, 180—187, 197, 226, 286
- Тетрагидрофуран 86, 106, 107, 114, 115, 138
- (Тетракарбонилжелезо) фумаровая кислота 158
- Тетралин 111
- Тетраметилсилаи (ТМС) 292
- Тетрафенилборат 114
- Технеций 138, 334, 340
- Тиосульфат 158
- Тиофен 112
- Типы излучений 214
- колебаний 269
- спектров 215, 218—224
- Титан 178, 265, 300, 398, 402
- Тонкая структура спектров 251, 252, 255, 262, 263
- Торий 15, 18, 48, 126, 133, 340, 368, 402
- Трансметаллирование 138
- Трибензиламмоний 16
- Триоднд 1',1'''-дипропилбиферроцен-нила 14
- Трикарбонил (циклобутадиеи) железо 111
- Трилон Б 30
- Трис (изопропилциклопентадиенил) лаитаноиды 114
- Трис (тетрагидрофурандифенилбутадиенил) марганца 106
- Трифенилфосфин 63, 92, 128

- Углерод 85, 142, 149, 257, 261, 286, 315
- Уравнения Брэгга 202
- кинетические 381—385
- Лауэ 201
- Рутаана 192
- Хеннея — Смита 57
- Шреднигера 67, 68
- Уран 34, 48, 160, 314, 340, 368
- Ураноцен 115
- Уровни энергии атомные, молекулярные 73
- дискретные 211
- Условия осаждения комплексных ионов 402
- Устойчивость комплексных соединений 56, 81—88, 101, 130, 403
- Уширение доплеровское 337
- полосы 263
- сигнала ЯМР 298

- g*-Фактор 196, 287, 288, 301—311
- Фенантролин 118, 121, 312, 401, 403
- орто-Фенилбис (диметиларсин) 21
- орто-Фенилбис (диметилфосфии) 21
- Фенилгидразид 110
- Фенилиминодиуксусная кислота 369, 372
- Ферромагнетизм 194
- Ферроцен 41, 96, 113—116, 265, 375, 415
- Флуоресценция 213, 265, 336
- Формиат 369
- Формальная кинетика 378—380
- Формулы координационных соединений 24, 25, 51, 61
- Фосфаферроцен 115
- Фосфаты 253
- Фосфины 20, 21, 92, 104, 148
- Фосфор 25, 27, 121, 122, 128, 149, 152, 253, 257, 261, 286, 315
- Фосфоресценция 213
- Фотолиз 97, 139
- Фотолюминесценция 213
- Фталат 369
- Фталоциании 129, 130, 142, 415
- Фтор 72, 187, 257, 286, 315
- Фториды 15, 19, 33, 47, 54, 55, 73, 83, 85, 121, 398
- Фумарат 120, 158
- Функция антисимметричная 67
- Бьеррума 352, 354
- волновая 67, 170, 184
- вспомогательная 351—354
- закомплексованности 352, 353
- Фуран 112

- Характер химической связи 334
- Хелатный цикл 122—128
- Химический сдвиг 259, 291—295
- Химическое строение комплексов 308—312, 321—327
- Хинальдиний 401
- Хинолин 401—402
- Хиральность, хиральный центр 162, 422
- Хлор 210, 257, 261, 286, 315
- Хлориды 13, 14, 16, 17, 19, 20, 22, 23, 27—30, 47, 48, 55, 56, 115, 140, 142, 165, 198, 265, 335, 338
- Хлоропентаамминокобальт(III) хлорид 22
- Хлорофилл 33, 124, 417
- Хром 12, 15, 17, 19, 28, 31, 33, 66, 81, 87, 90, 95, 96, 102, 111, 113, 116, 140, 151, 156, 262, 286, 300, 314, 335, 375, 384, 386, 401, 402, 408, 409, 414, 417
- Хроматография 417, 418

- Хромотроповая кислота 121, 369
Хромоцен 141
- Цезий 13, 17, 19, 37, 55, 114, 340, 387, 398, 402
Церий 340, 368, 387
Цианат 81, 279, 280, 403
Цианиды 20, 24, 33, 38, 39, 47, 48, 66, 85, 95, 101, 104, 377, 380
Циклобутadiен 111
Циклопарафины 77
Циклопентадиенид 23, 103, 104, 111, 117, 158, 211, 212
Циклопентадиенилы 20, 112, 117
Цинк 15, 80, 81, 136, 265, 286, 314, 335, 388, 405
Циркоий 102, 115, 126, 158, 340, 369, 387
Цитрат 312, 369
- Ширина линий 290, 291, 296, 297
Шкала электромагнитного излучения 214, 215
— электроотрицательности 57
- Электрид криптоата натрия 131
Электрическая проводимость 26, 27, 31
— металлическая 141
Электровалентность 12—14
— формальная 13, 18
Электролюминесценция 213
Электронная плотность 21, 27, 62, 70, 103, 109, 127
Электронное строение 76
Электроотрицательность 57—59
— орбитальная 57
Электрофорез 417, 468
Элементарная ячейка 29
Элементы симметрии 44—50
- Энантимеры 162—164, 168
Энергетические уровни ионов в комплексах соединений 230—237
Энергетический барьер 24, 42, 166
Энергия адсорбции 28
— активации 33, 37, 166, 388
— атомных уровней 258
— Гиббса 152—154, 346, 397, 412
— диссоциации 269
— излучения 214
— ионизации 212, 228, 257, 264—266
— кинетическая 192, 228, 256
— ковалентного связывания 57, 58
— конденсации 28
— кристаллической решетки 141
— межэлектронного отталкивания 231
— связи электронов 257, 259—262
— спин-орбитального взаимодействия 231
— переноса заряда 58
— потенциальная 268
— электростатическая 51
Энтальпия 346, 348—350
Энтропия 59, 346—348
Этилен 64, 107—109
Этилендиамин 122, 123, 156, 167
Этилендиаминтетраацетат 12, 40, 205—207, 312, 366, 369, 370, 372, 401
Этилендиамин-*транс*-дихлорплатина(II) 107
Эффект Доплера 336—338
— Зеемана 217
— Оже 265
— *транс*-влияния 389—391, 413
— Штарка 217
— Яна—Теллера 56, 77, 155, 165
- Явление координации 43

Учебное издание

Костромина Нина Анатольевна, Кумок Виктор Нафтулович,
Скорик Нина Алексеевна

Химия координационных соединений

Зав. редакцией С. Ф. Коидрашкова. Редактор А. В. Бородине. Мл. ред. С. М. Ерохина, Л. С. Макаркина. Художник В. В. Гарбузов. Художественный редактор Е. Д. Косырева. Технический редактор Т. Д. Гарина. Корректор Г. А. Чечеткина

ИБ 7404

Изд. № Хим-849. Сдано в набор 25.09.89. Подписано в печать 11.03.90. Формат 60×88^{1/16}. Бум. офс. № 2. Гарнитура литературная. Печать офсетная. Объем 26,46 усл. печ. л. + 0,25 усл. печ. л. форз. 26,84 усл. ир.-отт. 27,94 уч.-изд. л. + 0,44 уч.-изд. л. форз. Тираж 4600 экз. Зак. 356. Цена 1 р. 30 к.

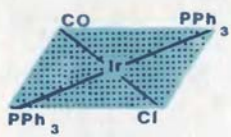
Издательство «Высшая школа», 101430, Москва, ГСП-4, Неглинная ул., д. 29/14.

Набрано в Московской типографии № 11 при Госкомпечати СССР. 113105, Москва, М-105, Нагатинская ул., 1. Отпечатано в Московской типографии № 4 при Госкомпечати СССР. 129041, Москва, Б. Переяславская ул., 46.

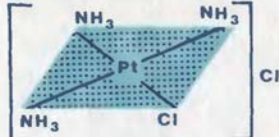
Фотографировал Семенюченко Владимир

chem_vova@mail.univ.kiev.ua; vova2002@mail.ru

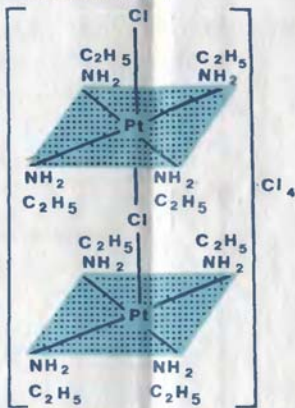
Комплекс Васна



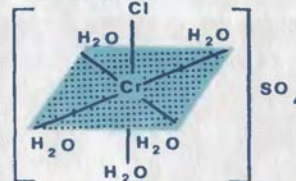
Соль Клеве



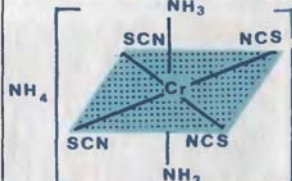
Соль Вольфрама



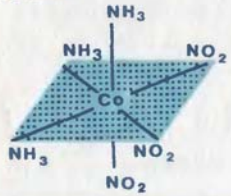
Комплекс Рейруа



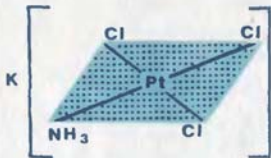
Соль Рейнене



Соль Гиббса



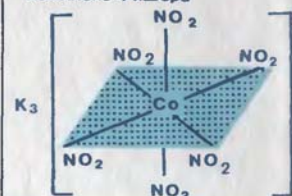
Соль Носса



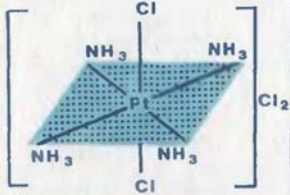
Соль Вонелена



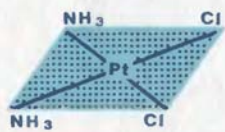
Комплекс Фишера



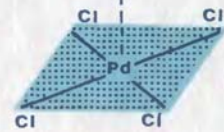
Хлорид Гро



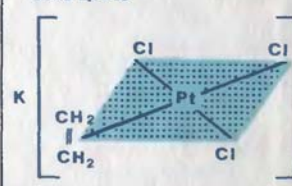
Хлорид Пейроне



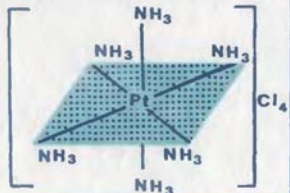
А. Вернер
Л.А. Чугаев И.И. Черняев
А.А. Гринберг Дж. Чатт
Дж. Бейлар



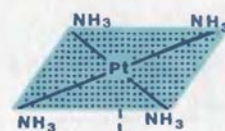
Соль Цейзе



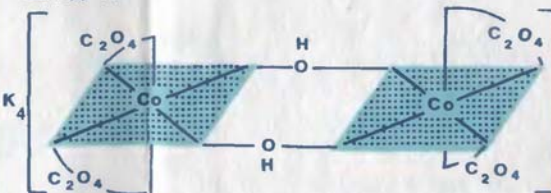
Соль Дренделя



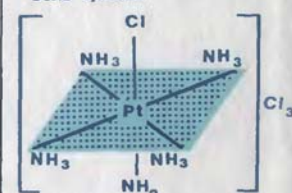
Зеленая соль Магнуса



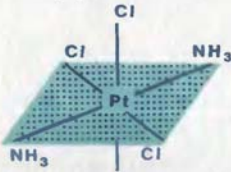
Соль Дюррана



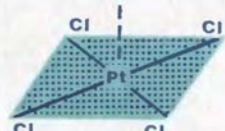
Соль Чугаева



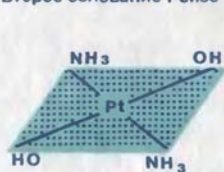
Соль Жерара



Первое основание Рейзе



Второе основание Рейзе



Соль Эрдмана

