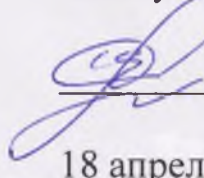



Учреждение образования Гомельский государственный университет
имени Франциска Скорины»
Факультет биологический
Кафедра химии

СОГЛАСОВАНО
Заведующий кафедрой

 Н. И. Дроздова
18 апреля 2022

СОГЛАСОВАНО
Декан факультета
БИАЛОГИЧНЫ
ФАКУЛЬТЕТА
В. С. Аверин

18 апреля 2022

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС ПО УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЕ

ХИМИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

для специальности

I – 31 01 01 02 – «биология»

(научно – педагогическая деятельность)

Составители:

А. В. Хаданович доцент кафедры химии, к. х. н., доцент

Рассмотрено на заседании
кафедры общей
и биоорганической химии
Гомельского государственного
медицинского университета
19 марта 2022 г., протокол № 3.

Рассмотрено и утверждено
на заседании научно-методического совета
17 мая 2022 г., протокол № 4.

Гомель, 2022

Учреждение образования Гомельский государственный университет
имени Франциска Скорины»
Факультет биологический
Кафедра химии

СОГЛАСОВАНО
Заведующий кафедрой

_____ Н. И. Дроздова

_____ 2022

СОГЛАСОВАНО
Декан факультета

_____ В. С. Аверин

_____ 2022

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС ПО УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЕ
ХИМИИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
для специальности
I – 31 01 01 02 – «биология»
(научно – педагогическая деятельность)

Составители:

А. В. Хаданович доцент кафедры химии, к. х. н., доцент

Рассмотрено на заседании
кафедры химии
_____ 20__ г., протокол № ____.

Рассмотрено и утверждено
на заседании научно-методического совета
_____ 20__ г., протокол № ____.

Гомель, 2022

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

Электронный учебно-методический комплекс (ЭУМК) по дисциплине «Химия комплексных соединений» представляет собой комплекс систематизированных учебных, методических и вспомогательных материалов, предназначенных для использования в образовательном процессе специальности I – 31 01 01 02 – «Биология» (научно – педагогическая деятельность).

Основная задача ЭУМК – способствовать изучению студентами основных разделов химии, формирующих фундаментальную и практическую подготовку специалистов, ознакомлению студентов с явлениями изомерии комплексных ионов, усвоению реакций комплексных частиц в природных веществах; овладению навыками по синтезу аналитическому контролю комплексных соединений в биологических объектах; формированию умений и навыков анализа комплексных соединений в растворах.

Целью электронного учебно-методического комплекса является оказание помощи в усвоении представлений о теоретических основах и практическом применении химии комплексных соединений, в усвоении студентами представлений о термодинамических и кинетических закономерностей протекания реакций комплексообразования в биологических системах.

ЭУМК способствует овладению основными понятиями и законами химии комплексных соединений; знанию современного состояния науки, места данной дисциплины в системе других наук; методами количественного анализа веществ; ознакомлению с основными достижениями современной химии и перспективами их использования в решении различных проблем; ролью общей и аналитической химии в изучении биологических объектов; в овладении знаниями о физико-химических закономерностей протекания химических реакций; в применении законов химии комплексных соединений при решении конкретных теоретических и практических задач.

Организация изучения дисциплины «Химия комплексных соединений» на основе ЭУМК предполагает продуктивную образовательную деятельность, позволяющую сформировать социально-личностные и профессиональные компетенции будущих специалистов, обеспечить развитие познавательных способностей студентов.

Материал спецкурса «Химия комплексных соединений» основан на знаниях, полученных студентами при изучении таких дисциплин, как «Аналитическая и неорганическая химия», «Биохимия», «Органическая химия», «Физическая и коллоидная химия».

ЭУМК направлен на оказание помощи студентам в ознакомлении с приемами применения изученных законов и понятий в практической деятельности; установлении количественного состава веществ; проведении численных расчетов равновесий с участием различных типов реакций;

обращении с аналитическим оборудованием, химическими веществами, проведении анализа различных объектов.

Содержание

Пояснительная записка.....	2
Комплексные соединения.....	6
1 Теоретический раздел.....	6
1.1 Перечень теоретического материала	6
Лекция 1: Координационная теория.....	6
Лекция 2: Основы теории химической связи в комплексных соединениях.....	16
Лекция 3: Специфика химических связей в комплексных соединениях переходных и непереходных элементов периодической системы.....	22
Лекция 4: Виды изомерии комплексных соединений	26
Лекция 5: Водородная связь как координационная связь (УСР).....	33
Лекция 6: Кинетика и механизмы реакций комплексообразования.....	40
Лекция 7: Реакция комплексных частиц в растворах.....	51
Лекция 8: Некоторые особые группы комплексных соединений (УСР)	67
Лекция 9: Потенциал реакции. Направление протекания окислительно-восстановительных реакций.....	76
Лекция 10: Кислотно-основные свойства некоторых бионеорганических соединений	84
Лекция 11: Амфотерные гидроксиды и основные соли в приложении к химии комплексных соединений	88
Лекция 12: Окислительно-восстановительные реакции в приложении к химии комплексных соединений.....	94
Лекция 13: Применение комплексных соединений в аналитической химии (УСР).....	117
Лекция 14: Комплексные соединения в природных веществах	124
Лекция 15: Обзор способности элементов к комплексообразованию в связи с их положением в периодической системе Д. И. Менделеева (УСР)	128
2 Практический раздел	133
2.1 Перечень лабораторных работ по комплексным соединениям.....	133
Лабораторная работа №1. Комплексные соединения.....	133
Лабораторная работа №2. Роль d- элементов в биохимических процессах.....	136
Лабораторная работа №3. Элементы – токсиканты в биохимических процессах.....	141
3 Контроль знаний.....	156

3.1 Вопросы к экзамену по спецкурсу «Химия комплексных соединений» для студентов III – V курсов (дневное/заочное).....	156
3.2 Критерии оценок по дисциплине.....	158
3.3 Образец тестовых заданий по дисциплине.....	161
4 Вспомогательный раздел.....	171
4.1 Учебная программа дисциплины «Химия комплексных соединений».....	171
4.2 Перечень рекомендованной литературы.....	177

Комплексные соединения

1 Теоретический раздел

1.1 Перечень теоретических работ

Лекция 1: Координационная теория

1. Электронное строение элементов – комплексообразователей.
2. Возможные валентные состояния, координационное число, соотношение между координационным числом и валентностью.
3. Соответствие эффективного заряда атома и его степень окисления.

1. Электронное строение элементов – комплексообразователей

Любая теория строения комплексных соединений должна была объяснить:

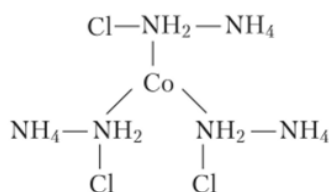
- 1) правила, определяющие состав комплексных соединений;
- 2) способность комплексных соединений образовывать два и более вещества одинакового состава, но обладающих разными свойствами, т. е. явление изомерии;
- 3) различие в химическом поведении молекул и ионов, зависящее от способа связи с комплексообразователем.

В 1841 г. Грем предположил, что присоединение молекул аммиака к металлу аналогично образованию аммонийных солей. Высказанная в общей форме, эта мысль оказалась верной, но она получила ложное истолкование в работах некоторых ученых в силу отсутствия правильного представления о строении аммонийных солей

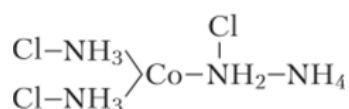
Рассмотрим с точки зрения Грема строение солей Пейроне $(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{Pt}$. Присоединение аммиака к PtCl_2 действительно аналогично образованию NH_4Cl из аммиака и соляной кислоты, следовательно, формулу этой соли по Грему можно записать $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$. Такое написание правильно указывает на наличие непосредственной связи платины с азотом аммиака и на равноценность двух атомов хлора. Однако формула Грема не дает никаких оснований предполагать существование второго изомера, который к этому времени уже был известен.

Развитию этой теории послужили работы Гофмана. Последний предложил рассматривать металламиачные соединения как аммонийные соли, в которых водород аммония замещен металлом или аммонийной группой.

В частности строение $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ согласно его концепции представляется так:



Эта формула верно отражает состав соединения и правильно указывает на равноценность трех ионов хлора. Концепция Гофмана, правда, оставляет без внимания вопрос об изомерии, хотя, например, для соединения состава $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ возможно существование 2 изомеров. В этом соединении содержатся две хлорогруппы и ион хлора, которые не равнозначны и отличны по свойствам, что не следует из формул, предложенных Гофманом для тетра- и гексамминов:



2. Возможные валентные состояния, координационное число, соотношение между координационным числом и валентностью

На основании положений Гофмана нельзя представить строение соединений, содержащих третичные амины, например, пиридинсодержащих комплексов.

Последующие теории, выдвинутые в этот период (1841 – 1893 гг.), можно отнести к одной из трех групп:

- 1) теории, исходившие из предположения о симметричном, центричном строении комплексов;
- 2) теории радикалов (формалистические теории, где утрачивает смысл конкретное понятие о связи одних атомов с другими);
- 3) теории, на основании которых соединениям приписывают цепочечное строение.

Теории Бломстранда и Иергенсена в течении многих лет можно было удовлетворительно объяснить свойства ряда комплексных соединений, предсказать их реакционную способность и наметить методы получения.

Основная идея Иергенсена состоит в том, что образование комплексных соединений происходит внедрением групп между анионом и катионом простой соли. Ионы, связанные с ионом металла, не подвергаются в растворе диссоциации, тогда как ионы, связанные с металлом посредством одной или нескольких молекул, в растворе диссоциируют. При образовании комплексных соединений валентность металла не меняется, т.е. и в простых, и в комплексных соединениях металлы проявляют одинаковую валентность.

Чтобы объяснить строение комплексного соединения, не нарушая старых представлений о валентности, Иергенсен вынужден был предположить возможность образования атомами и молекулами цепей,

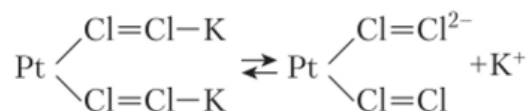
присоединенных к металлу; при этом оказалось, что существует тенденция к проявлению высшей валентности элементом в комплексно присоединенных атомах или молекулах.

Зная строение соединений, можно было, исходя из концепции Иергенсена, понять многие другие свойства координационных соединений:

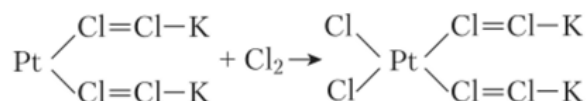
а) характер диссоциации, например, хлороплатинита калия по уравнению:



или (по Иергенсену):



б) способность соединений двухвалентной платины переходить в соединения Pt(IV) при действии хлора, брома и других окислителей и легкость, с которой эти соединения восстанавливаются до производных двухвалентной платины, связаны с возможностью образования у иона Pt(II) новой координаты. Этот процесс по Иергенсену можно записать так:



в) под действием растворителя подвергаются диссоциации не только находящиеся в конце цепи ионы K^+ , Cl^- и т.п., но процесс может продолжаться и дальше. Этим объясняется образование аквапентаминкобальто(III)хлорида при растворении гексамминкобальта(III) хлорида в воде.

Наиболее существенными недостатками теории являются следующие:

1. Иергенсен, также как и его многочисленные предшественники, видел причину образования устойчивых комплексных соединений не в стремлении атома металла образовать вокруг себя устойчивые группы, а в тенденции у атомов азота, хлора и некоторых других проявлять свою высшую валентность.

2. Рассматривая комплексные соединения, как продукты внедрения молекул заместителей между ионом металла и анионом, и принимая, что такое внедрение нейтральных молекул заместителей способствует лабилизации связи металл-анион, Иергенсен исключил возможность образования соединений, не диссоциирующих на ионы. В действительности, позже был осуществлен синтез целого ряда соединений типа неэлектролитов, например $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$, и путем измерения молекулярной электропроводности показано отсутствие у них диссоциации на ионы.

3. Иергенсен не рассматривал ряд вопросов, связанных с явлением изомерии

Например, число геометрических изомеров, предсказанных исходя из представлений Иергенсена, получалось большим, чем это есть в действительности.

4. Наконец, совершенно неправильно связывать процесс комплексообразования с проявлением атомом металла постоянной валентности, так как в зависимости от природы взаимодействующих веществ металл проявляет различную валентность.

Несмотря на указанные сильные стороны теории, ее пришлось оставить, так как часто предсказания, сделанные на ее основании, не оправдывались на практике.

В основе большинства реакций в качественном и количественном анализе лежит образование различных комплексных соединений, химические и физические свойства которых и используют для целей анализа. Сюда относятся: реакции образования нерастворимых или интенсивно окрашенных комплексов; взаимодействия, сопровождающиеся изменением окислительного потенциала или растворимости под действием комплексообразующих реактивов; маскировка мешающих ионов при качественной реакции или количественном определении; титрование с комплексообразующими реактивами (комплексометрия); экстракция различных веществ в форме комплексов и др. Без преувеличения можно сказать, что анализ растворов, к которому обычно сводится большая часть аналитических задач, неразрывно связан с комплексными соединениями и их свойствами. Поэтому, прежде чем детально описывать конкретные случаи использования этих соединений в различных областях анализа, рассмотрим некоторые вопросы их строения, свойства, а также основные характеристики.

Строение и свойства комплексных соединений

Представления о существовании класса соединений с особыми свойствами – эти соединения позже назвали комплексными – начали формироваться в первой четверти XIX в. Именно тогда нашли, что некоторые соединения, атомы которых как будто исчерпали возможность дальнейшего взаимодействия, вопреки этому могут присоединять к себе другие, такие же «насыщенные» соединения или ионы,

Так, при нагревании платины в атмосфере хлора при 300 °С получается $PtCl_4$ – соединение, в котором платина и хлор как будто не могут больше вступать в химические реакции: платина достигла максимальной степени окисления, равной четырем, и согласно классическим представлениям о валентности соединений $PtCl_4$ не может присоединять другие ионы или молекулы. Однако $PtCl_4$ взаимодействует с аммиаком, образуя ряд соединений: $PtCl_4 \cdot 2NH_3$, $PtCl_4 \cdot 3NH_3$, $PtCl_4 \cdot 4NH_3$, $PtCl_4 \cdot 5NH_3$ и $PtCl_4 \cdot 6NH_3$, обладающих некоторыми особенностями, которые нельзя объяснить с классической точки зрения. Так, при взаимодействии $CoCl_3$ с аммиаком получают $CoCl_3 \cdot 4NH_3$, $CoCl_3 \cdot 5NH_3$ и $CoCl_3 \cdot 6NH_3$. Общее число a ионов, на которое диссоциирует одна молекула в водном растворе, различно для всех

трех соединений, как и число b хлор-ионов, определяемое титрованием нитратом серебра:

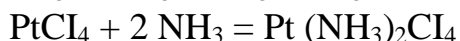
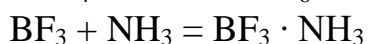
	a	b
$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$	2	1
$\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$	3	2
$\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$	4	3

Кроме того, составу $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ отвечают два соединения с различными свойствами, т. е. два изомера, один из которых зеленый, а другой красный.

3. Соответствие эффективного заряда атома и его степень окисления

Координационная теория Вернера. Причины образования, как и особые свойства этих и многих других соединений подобного типа, в течение десятилетий оставались необъяснимыми, несмотря на многочисленные теории, появившиеся в XX в. Первый успех в этом отношении был достигнут швейцарским химиком Вернером, предложившим координационную теорию.

Согласно классическому представлению Вернера степень окисления – это мера валентности элемента; определяется она числом атомов водорода, которые могут быть замещены этим элементом или с которыми последний может быть соединен. Например, при взаимодействии платины с хлором она окисляется до Pt^{4+} , а хлор восстанавливается до Cl^- ; каждый ион Pt^{4+} присоединяет четыре иона Cl^- , которые компенсируют его заряд. Валентность, определенную таким способом, Вернер назвал главной валентностью. Он считал, однако, что этим не исчерпывается способность элемента к взаимодействию, которая может проявляться в дополнительной способности, обусловленной так называемой остаточной или побочной валентностью. Благодаря последней к данному иону может присоединяться дополнительное количество (сверх главной валентности) ионов или молекул, например:



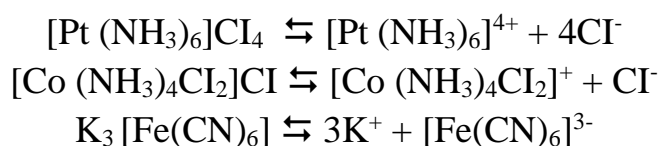
Соединения, образованные таким образом; Вернер назвал координационными. В них можно выделить центральный ион, выполняющий функции координационного центра, около которого группируется определенное число других ионов или молекул, называемых лигандами или аддендами. Лиганды, окружающие центральный ион и связанные с ним непосредственно, образуют внутреннюю координационную сферу. Максимальное число лигандов последней определяет координационное число центрального иона. Наиболее часто встречаются координационные числа 6 и 4, но возможны и значения 2, 3, 5; 7, 8, 9 или 10.

Центральный ион – комплексообразователь – вместе с лигандами внутренней координационной сферы образует комплекс, который может быть нейтральным или заряженным (комплексный ион):

Нейтральные комплексы: $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4$; $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$; $\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3$

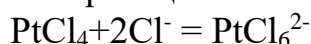
Комплексные ионы: $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2^{2-}$; BF_4^- ; $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2-}$

Комплекс – сравнительно устойчивая форма, сохраняющаяся и в растворе; однако в растворе возможна и частичная диссоциация на составные компоненты. Комплексный ион в растворе может электростатически взаимодействовать с противоположно заряженными ионами, которые, группируясь вокруг него, образуют *внешнюю координационную сферу*. Выделенные из подобных растворов нейтральные комплексные соединения могут существовать только в твердой фазе, например $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. При растворении в полярных растворителях (например, воде) они диссоциируют на составляющие их ионы так же, как простые ионные соединения (например, NaCl или KI). Приведенные выше комплексы диссоциируют следующим образом:



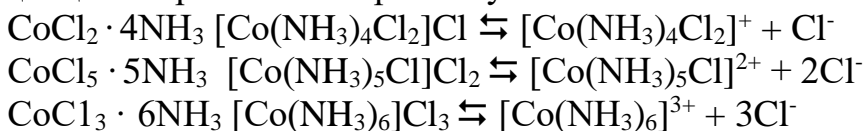
Обычно в формуле соответствующего комплекса лиганды внутренней координационной сферы и комплексообразователь отделяют квадратными скобками, хотя квадратные скобки могут и опускаться, когда это не абсолютно необходимо.

Согласно Вернеру, комплекс образуется под действием главных и побочных валентных сил, которые после его образования уравниваются. Так, в комплексе $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, полученном по реакции:



ионы Cl^- , связанные главной или побочной валентностями, неразличимы: шесть Cl^- одинаково прочно связаны с Pt^{4+} .

Представление о внутренней координационной сфере позволяет разобраться в некоторых особенностях комплексов. Так, различные свойства соединений могут быть объяснены тем, что координационное число Co (III) в этих соединениях равно 6 и внутренняя координационная сфера комплексов содержит разное число молекул аммиака и хлор-ионов. Поэтому-то диссоциация и протекает по-разному:



Согласно координационной теории лиганды внутренней координационной сферы находятся в строго определенных положениях относительно комплексообразователя. Так, при координационном числе 6 лиганды расположены в вершинах октаэдра, центр которого занимает комплексообразователь, а при координационном числе 4 комплекс имеет структуру тетраэдра (рис. 1.1).

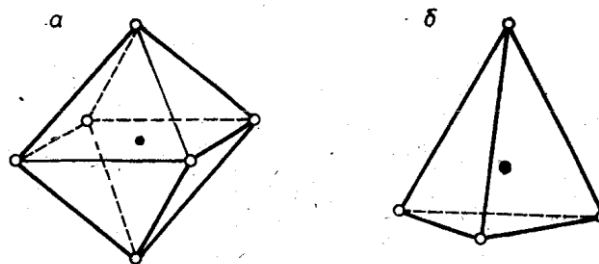


Рис. 1.1 – Октаэдрическая (а) и тетраэдрическая (б) структура комплексных соединений

Эта структура позволяет объяснить, например, существование двух изомеров с общей формулой $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$, которую более правильно представлять в виде $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$. При таком составе внутренней координационной сферы могут получиться два геометрических изомера, различающихся взаимным расположением и расстоянием между двумя хлор-ионами (рис. 1.2).

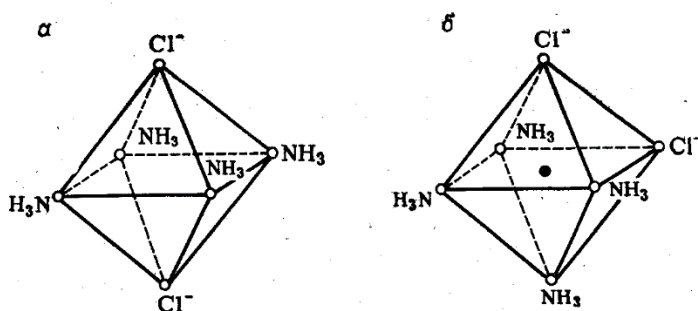
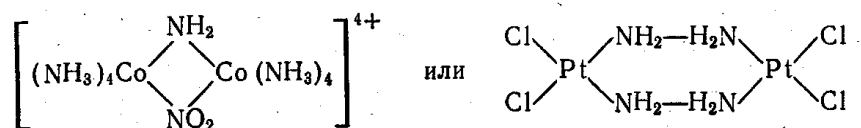


Рис. 1.2 – Геометрическая изомерия для комплекса $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$: а— транс-изомер; б— цис-изомер

Отметим, что во время создания координационная теория была только блестящей гипотезой, так как не существовало способов ее непосредственной экспериментальной проверки. За истекшие 80 лет с развитием точных физических методов исследования правильность этой гипотезы была подтверждена по всем основным пунктам. Одновременно с этим ряд ее положений получил и дополнительное развитие.

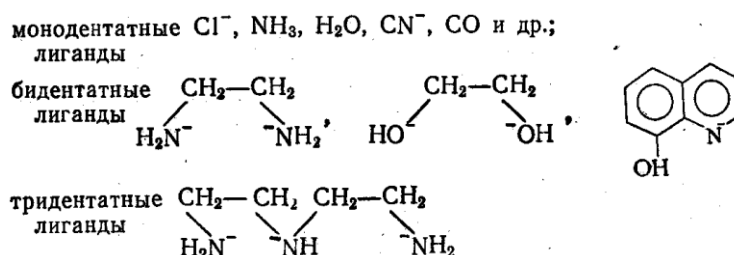
Так, показано, что роль комплексообразователя могут выполнять не только ионы, но и нейтральные атомы, как, например, в комплексах $\text{Ni}(\text{CO})_4$ или $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$. Однако в большинстве комплексов координационным центром является ион металла. Типичные комплексообразователи - ионы переходных металлов: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, W, Pd, Pt Ag и др., у которых внешние электроны располагаются на d -орбиталях, т. е. на орбиталях с азимутальным квантовым числом $l = 2$.

У некоторых комплексов может быть и более одного координационного центра, например:

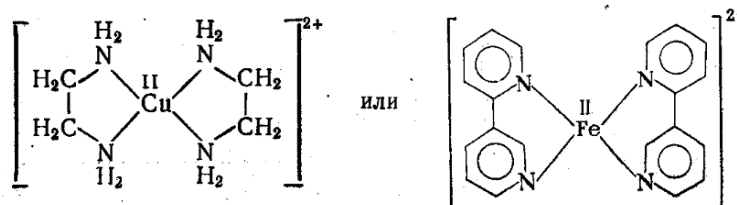


Подобные комплексы названы *полиядерными* (многоядерными); лиганды, одновременно находящиеся в координационных сферах двух комплексообразователей, называются мостиковыми.

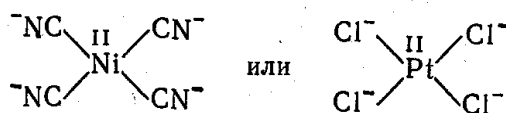
Некоторые лиганды, которые связаны с комплексообразователем более, чем один атом, могут занимать более одного места в его координационной сфере. Такие лиганды называются *полидентатными* в отличие от *монодентатных*, которые связаны с координационным центром только при помощи одного атома (иона) и занимают только одно место в координационной сфере:



Комплексы содержащие полидентатные лиганды и образующие с комплексообразователем циклические структуры, называются *хелатными*:



Способы расположения лигандов вокруг комплексообразователя, т.е. структура комплекса, очень разнообразны, как это считал еще Вернер. Так, при координационном числе 4 возможна не только тетраэдрическая, но и плоская квадратная структура комплекса, когда четыре лиганда занимают вершины квадрата, в центре которого находится координационный центр, например:



При координационном числе 6, кроме структуры октаэдра, возможна структура тетрагональной бипирамиды, которую можно рассматривать как деформированный (сплюснутый или удлинённый по одной оси) октаэдр (рис. 1.3).

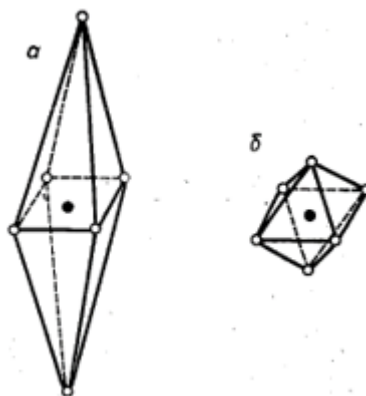
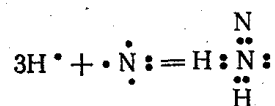


Рис. 1.3 – Деформированные октаэдрические структуры: а – удлинённый октаэдр; б – сплюснённый октаэдр.

Представления Сиджвика. Донорно-акцепторная (координационная) связь. Теория Вернера сыграла выдающуюся роль, поскольку в общих чертах дала правильное описание строения комплексных соединений и смогла объяснить ряд их свойств. Эта теория, однако, обладала одним очень существенным недостатком – она была создана как гипотеза с привлечением некоторых допущений, а не как следствие некоторых более общих закономерностей. Поэтому физический смысл ее основных положений, их сущность и причинная обусловленность оставались неясными. Теория не могла дать ответа на такие первостепенные вопросы: какова причина существования главной и побочной валентности и в чем различие между ними; чем обусловлена структура координационных соединений; почему существует столько различных координационных чисел; почему комплексы так сильно отличаются по своей устойчивости. Кроме того, теория Вернера была не в состоянии объяснить магнитные и оптические свойства комплексов.

Эти недостатки координационной теории были позже в значительной степени преодолены благодаря использованию представлений о строении атома и природе химической связи.

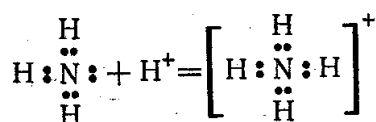
Первые попытки подведения физического обоснования под постулаты координационной теории были предприняты Сиджвиком, который применил теорию химической связи Льюиса к комплексным соединениям. Согласно этой теории химическая связь образуется за счет обобществления пары электронов, причем каждый из двух атомов поставляет в эту пару по одному электрону. Движущая сила образования химической связи – тенденция к созданию электронной конфигурации благородного газа, которая отличается высокой устойчивостью. Так, образование молекулы аммиака объясняется устойчивостью электронной конфигурации, которую образуют водородные атомы (два электрона во внешнем слое – конфигурация He) и атомы азота (восьмиэлектронная конфигурация Ne).



Сиджвик развил представления Льюиса, предположив, что химическая связь может образовываться электронной парой, оба электрона которой принадлежат одному партнеру. Ясно, что при таком способе образования химической связи одна частица использует электронную пару другой, которая до этого момента была свободна. Частицу (ион или молекулу), отдающую электронную пару, называют *донором* («подателем»), а частицу, присоединяющую электронную пару – *акцептором* («приемником»); связь, образованная таким путем, получила название *донорно-акцепторной*.

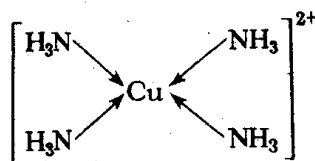
Согласно этим представлениям, химическая связь по Льюису образуется за счет главной валентности по Вернеру, а донорно-акцепторная – за счет побочных валентных сил. Они-то и ответственны за образование координационных соединений; поэтому донорно-акцепторную связь называют еще координационной.

Образование комплексного иона NH_4^+ : можно представить как взаимодействие между молекулой аммиака, выполняющей роль донора, и ионом водорода – акцептором:



В образовании комплекса $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ аммиак участвует как донор, а Co^{3+} – как акцептор. При этом к 24 электронам Co^{3+} добавляются 12 электронов (по два от каждой молекулы аммиака) и возникает электронная конфигурация из 36 электронов, характерная для благородного газа криптона.

Обычно при написании формул комплексов координационную связь изображают в виде стрелки, направленной от донора к акцептору, например:



Развитая Сиджвиком идея о донорно-акцепторном характере связей в комплексах оказалась очень плодотворной. Действительно, типичными лигандами, образующими устойчивые комплексы, являются обычно простые, например Cl^- , Br^- , I^- , или сложные ионы, а также молекулы, содержащие атомы кислорода, азота, серы и др., которые имеют свободные электронные пары. По этим представлениям различия между валентной и координационной связью сводятся, в основном, к происхождению электронной пары, обуславливающей связь. Это объясняет и тезис теории Вернера о

выравнивании основной и побочной валентности после образования комплекса. Очевидно, что валентные и координационные связи в комплексных ионах NH_4^- различаются не по существу, а только генеалогически, т. е. по происхождению электронной пары; это же само по себе не существенно после образования комплекса.

Представления Сиджвика о ,донорно-акцепторном характере связей в комплексах оказались, по существу, правильными, хотя во многих случаях некоторые основные положения и следствия этих представлений не были подтверждены. Показано, например, что образование комплекса не всегда связано с получением электронной конфигурации благородного газа. У таких стабильных соединений, как $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ или AuCl_4^- , количество электронов у иона металла. после присоединения электронных пар лигандов-доноров становится равным: $23 + 12 = 35$ для $\text{Fe}(\text{CN})$ (вместо 36, отвечающих Kr); $46 + 4 = 50$ для $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, (вместо 54, отвечающих Xe) и $76 + 8 = 84$ для AuCl_4^- (вместо 86, отвечающих Rn).

Кроме того, оказалось, что эти представления не могут объяснить некоторых структурных особенностей комплексов и магнитных и оптических свойств их. Сделано это было с привлечением квантово-механических представлений о строении атома применительно к комплексным соединениям. На этой основе созданы три теории, объяснившие химическую связь в комплексах и их электронное строение: теория валентных связей, теория кристаллического поля и теория поля лигандов. Рассмотрим кратко только основные положения двух последних теорий, которые находят сейчас самое широкое применение.

Лекция 2: Основы теории химической связи в комплексных соединениях

- 1.Строение комплексов в комплексных соединениях.
- 2.Метод молекулярных орбиталей в приложении комплексных соединений.
3. Теория кристаллического поля. Магнитные свойства комплексов.

1. Строение комплексов в комплексных соединениях

Вопрос о строении комплексных соединений можно обсуждать с электростатической точки зрения, при помощи теории кристаллического поля, используя модели донорно-акцепторных и дативных связей в методе валентных схем или метод молекулярных орбиталей (МО).

Теория кристаллического поля. Рассмотрим электростатическое взаимодействие катиона металла с ионными или полярными лигандами. Лиганды, ориентированные в результате ион-ионного или ион-дипольного взаимодействия отрицательными концами к иону металла, в первом

приближении будут рассматриваться как бесструктурные отрицательные заряды, образующие так называемое “кристаллическое поле”. При этом *d*- или *f*-орбитали металла оказываются неравноценными относительно поля и их энергия становится неодинаковой: *d*- или *f*-подуровень расщепляется. Характер расщепления зависит от симметрии поля.

Октаэдрическое поле лигандов приводит к расщеплению первоначально вырожденного *d*-подуровня на две группы: группу орбиталей ($d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$), обозначаемую e_g , с более высокой энергией, и группу t_{2g} орбиталей (d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}) с более низкой энергией (рис 2.1).

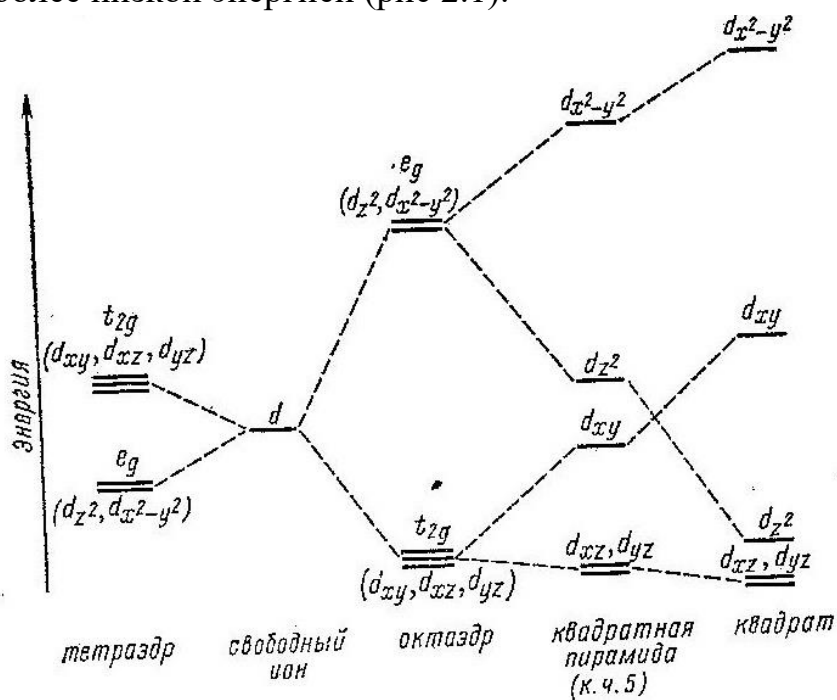


Рис. 2.1 – Энергетическое расщепление *d*-подуровня в комплексах различной симметрии

При тетраэдрическом окружении иона металла лигандами (рис. 2.2) электрон на орбиталях d_{xy}, d_{yz}, d_{xz} , отталкиваясь от лигандов, имеет более высокую энергию, а на орбиталях d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ - более низкую (рис. 2.1).

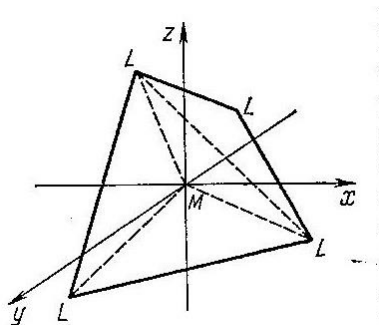


Рис. 2.2 – Тетраэдрическое расположение лигандов вокруг центрального иона

Большие расщепления *d*-подуровня вызываются так называемыми лигандами сильного поля (СО, CN⁻, NO⁻, NH₃). При этом менее выгодные *d*-орбитали заполняются электронами лишь после полного заполнения более выгодных. Теория кристаллического поля предсказывает дополнительную стабилизацию некоторых комплексных частиц полем лигандов, а также искажение высокосимметричных конфигураций комплексов некоторых металлов (Cu²⁺, Cr²⁺ и др.).

2.Метод молекулярных орбиталей в приложении комплексных соединений

Схема молекулярных орбиталей (МО). Орбитали, содержащие валентные электроны, а также ближайшие к ним по энергии вакантные орбитали, можно выделить в валентную группу молекулярных орбиталей (МО). Связывающими называются такие, переход электронов на которые с соответствующих атомных орбиталей (АО) энергетически выгоден, разрыхляющими- такие, для которых этот переход невыгоден. Несвязывающие МО как по энергии, так и по форме электронного облака мало отличаются от соответствующих АО. Электронная плотность у связывающих орбиталей сосредоточена в пространстве между ядрами связываемых атомов, у разрыхляющих- вне этого пространства. При локализации электронной плотности МО между двумя ядрами образуется двуцентровая МО, которая в обычной структурной формуле изображается чертой. Многоцентровые МО с трудом учитываются в структурных формулах.

Схему МО представляют в виде диаграммы, у которой вертикальная ось соответствует энергии орбиталей (чем выше расположена орбиталь, тем менее она выгодна энергетически), а каждая орбиталь изображается горизонтальной чертой. При качественном построении такой диаграммы обычно считают, что МО возникает при взаимодействии нескольких АО. Соответствующий количественный метод известен под названием “молекулярная орбитальная комбинация атомных орбиталей” (МО ЛКАО). При построении МО из АО используются следующие правила:

1. Валентная группа МО образуется из валентных орбиталей атомов. Число МО в валентной группе равно общему числу комбинирующихся АО.

2. 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; связывающая МО тем энергетически выгоднее, чем сильнее перекрываются АО, т.е. чем больше интеграл перекрывания.

Таким образом, химическая связь обуславливается притяжением ядер к электронному облаку связывающей МО. Электронное облако разрыхляющей МО расположено вне пространства между ядрами. Поэтому если на разрыхляющей МО находится электрон, то это вызывает отталкивание между ядрами и дестабилизацию молекулы.

3. МО по характеру электронного облака делятся на σ -, π - и δ -молекулярные орбитали.

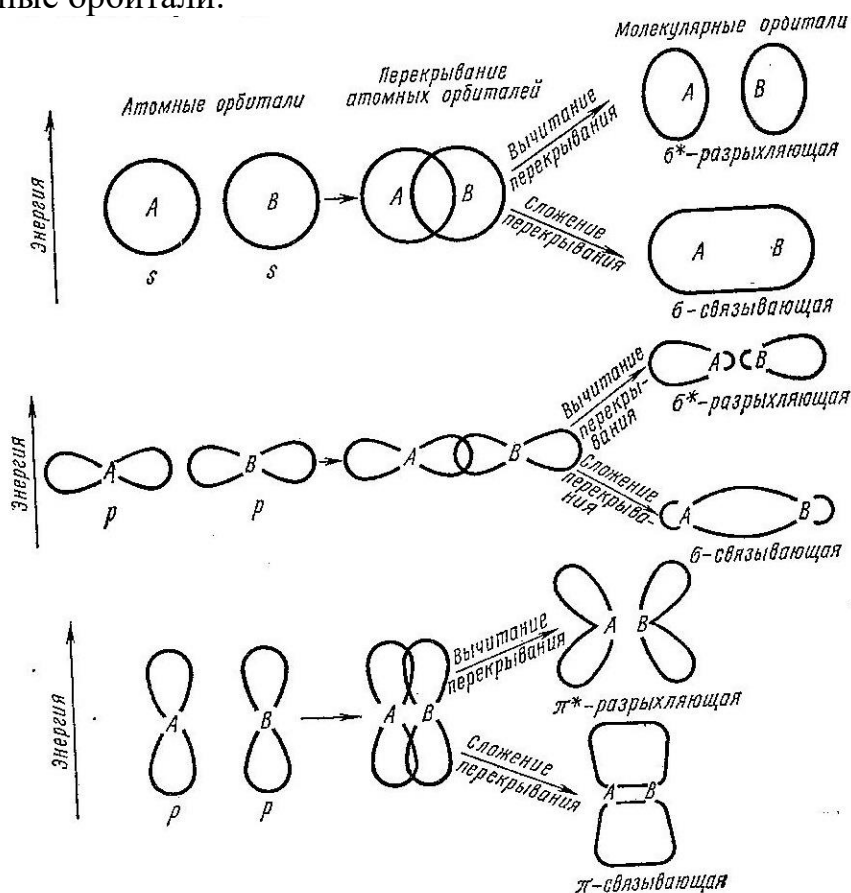


Рис. 2.3 – Электронные облака связывающих и разрыхляющих молекулярных орбиталей

Электронные облака этих видов орбиталей имеют соответственно один, два и четыре участка сгущения электронной плотности. При взаимодействии АО с образованием σ -, π - и δ -связывающих орбиталей обычно получается такое же число соответствующих разрыхляющих орбиталей, которые обозначаются σ^* , π^* и δ^* . Электронные облака связывающих и разрыхляющих σ - и π -молекулярных орбиталей представлены на рис. 2.3.

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

Самые энергетически невыгодные из заполненных электронами орбиталей легко становятся орбиталями-донорами электронов. Наоборот, самые энергетически выгодные незаполненные электронами (вакантные) орбитали становятся акцепторами электронов.

Схемы МО для комплексов металлов более сложны. Рассмотрим МО в октаэдрическом комплексе $[\text{CoF}]^{3-}$, 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 Co^{3+} $4p$, $3d_{z^2}$ 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 лиганда орбитали d_{xy} d_{xz} d_{yz} взаимодействуют, образуя МО π -типа. 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:

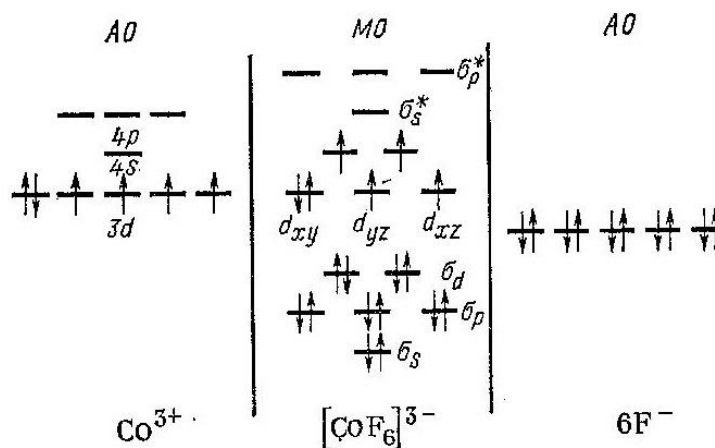


Рис. 2.4 – Схема МО иона $[\text{CoF}_6]^{3-}$

3. Теория кристаллического поля. Магнитные свойства комплексов

Метод валентных связей. Этот метод описывает образование комплексных соединений при помощи ковалентных двухэлектронных связей. Обобществленная электронная пара сосредотачивается в том месте, где перекрываются орбитали связываемых частиц. Для образования связи, кроме того, необходимо отличие интеграла перекрывания от нуля, поэтому, например, если ядра атомов расположены вдоль оси x , то при перекрывании s -орбитали одного атома и p_y -орбитали другого связь не образуется (рис. 2.5).

Важную роль при рассмотрении комплексообразования методом валентных связей играет понятие о донорно-акцепторной и дативной связях.

Донорно-акцепторная связь образуется при перекрывании занятой орбитали, принадлежащей донору, и свободной орбитали, принадлежащей акцептору, и после образования ничем не отличается от обычной ковалентной.

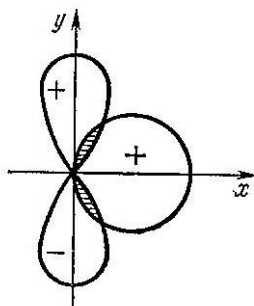
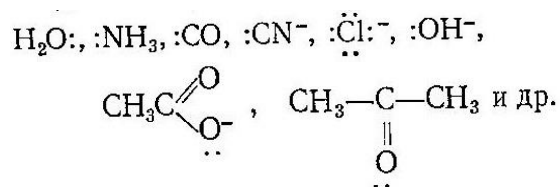


Рис. 2.5 – Перекрывание s - и p -орбиталей. Интеграл перекрывания равен нулю

Образование донорно-акцепторных σ -связей происходит за счет перекрывания вакантной орбитали иона металла с заполненными электронами орбиталями донорной группы лиганда. При этом электронные пары лиганда “поступают в общее пользование” лиганда и центрального иона. Донорами электронов могут служить:



Донорно-акцепторные связи π -типа (дативные) образуются только наряду с σ -связями. При этом донором служит ион металла, представляющий в общее пользование свои спаренные d -электроны. Поэтому дативные связи образуются ионами переходных металлов, имеющими большое число d -электронов. Акцепторами являются лиганды, которые имеют достаточно энергетически выгодные вакантные орбитали.

Дативные связи образуются:

1) за счет перекрывания d -орбитали иона металла, на которой находятся электроны, не вступившие в σ -связь, с вакантными p -орбиталями или π^* -МО лиганда (взаимодействие $d_\pi - p_\pi$, рис. 2.6);

2) за счет перекрывания заполненных d -орбиталей металла и пустых d -орбиталей лигандов (взаимодействие $d_\pi - p_\pi$, рис. 2.7).

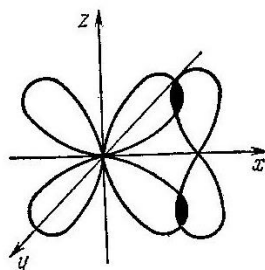


Рис. 2.6 – Образование π -связи при перекрывании атомных орбиталей d_{xz} и p_z

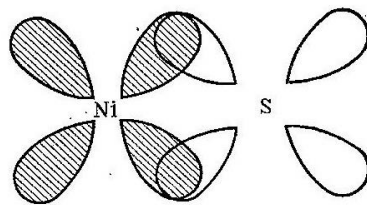
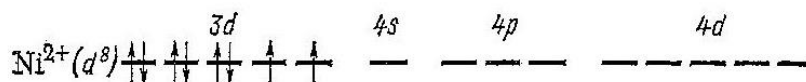


Рис. 2.7 – Схема взаимодействия $d_{\pi} - d_{\pi}$

Взаимодействие $d_{\pi} - p_{\pi}$ происходит, если лиганд координируется через атомы элементов второго периода (С, N, O), а взаимодействие $d_{\pi} - d_{\pi}$ — через атомы третьего и последующих периодов, имеющие вакантные d -орбитали (Р, S и др.).

При образовании дативных π -связей осуществляется перенос электронов 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 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 $Ni^{2+}(d^8)$ в донорно-акцепторных σ -связях служит акцептором за счет вакантных орбиталей $4s, 4p, 4d$ и одной орбитали $3d$, если $3d$ -электроны предварительно спарены.

Но если донорный атом лиганда имеет вакантные d -орбитали, то ион Ni^{2+} может служить и донором. Так, между ионом Ni^{2+} и атомом серы в серосодержащем лиганде (диэтилдитиокарбамате, тиомочевине и др.) наряду с донорно-акцепторной σ -связью возникает и дативная, в которой Ni^{2+} является донором d -электронов, а атом серы — акцептором (рис. 2.7).



Большее сродство никеля к сере, чем к кислороду, может быть объяснено тем, что атом кислорода не может принимать электроны никеля в общее пользование, так как у него нет энергетически выгодных вакантных d -орбиталей (второй период).

При помощи метода валентных связей объяснено строение и многие свойства, особенно магнитные, большого числа комплексных соединений.

Лекция 3: Специфика химических связей в комплексных соединениях переходных и непереходных элементов периодической системы

1. Особенности химической связи s-и p-элементов.

2. Специфика химической связи d-элементов.
3. Гибридизация связей s-, p-, d-элементов.

1. Особенности химической связи s-и p-элементов

Гибридизация орбиталей. Пространственная структура комплексного иона. При использовании метода МО ЛКАО полагают, что МО возникает как линейная комбинация атомных орбиталей, причем в комбинации могут участвовать по несколько орбиталей каждого атома. Для применения метода валентных связей удобно представить, что АО металла перед образованием связи переходят в гибридизованное состояние, причем гибридным орбиталям соответствуют линейные комбинации атомных орбиталей, “смешанных” в тех же соотношениях, в которых они входят в образующиеся затем МО комплекса.

Представление о гибридизации позволяет наглядно описать геометрию образующейся молекулы, исходя из направленности гибридных орбиталей. Некоторые типы гибридизации являются очень характерными и повторяются в многочисленных соединениях. Так, гибридизация sp приводит к возникновению из двух орбиталей s и p (например, p_x) двух “гибридных” орбиталей sp , электронные облака которых имеют вид асимметричных гантелей и вытянуты вдоль оси x , образуя угол 180° друг с другом.

При гибридизации sp^3 и ds^3 валентный угол равен $109,5^\circ$. При гибридизации sp^3d^2 или d^2sp^3 шесть эквивалентных гибридных орбиталей направлены к вершинам октаэдра, валентный угол составляет 90° .

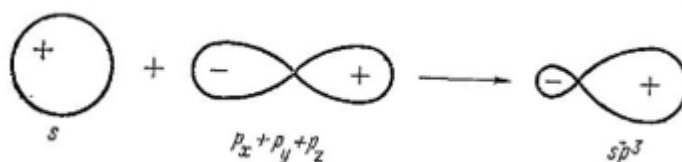


Рис. 3.1 – Образование гибридной sp^3 -орбитали

При тригональной гибридизации sp^2 одна из p -орбиталей (например p_z) остается неизменной, а смешиваются орбитали s, p_x и p_y . Получаются три гибридные АО, которые расположены в плоскости под углом 120° друг относительно друга (рис. 3.2).

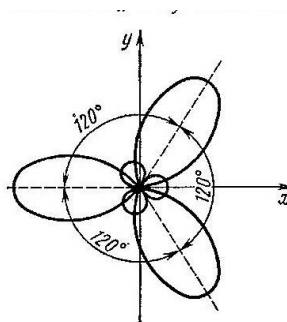


Рис. 3.2 – Образование гибридных sp^2 -орбиталей

При sp -гибридизации остаются неизменными, например, орбитали p_y и p_z , а смешиваются p_x и s -орбитали. В результате получаются две эквивалентные орбитали, направленные под углом 180° по отношению друг к другу (рис. 3.3).

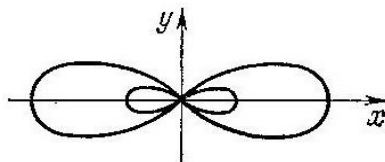


Рис. 3.3 – Две sp -гибридные орбитали

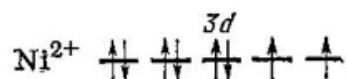
2. Специфика химической связи d-элементов

Если в гибридизации участвуют АО, ориентированные в одной плоскости, гибридные орбитали не могут выйти из этой плоскости. Поэтому при гибридизации dsp^2 , если d - и обе p -орбитали лежат в одной плоскости (например, d_{xy}, p_x, p_y), то четыре гибридные орбитали направлены к вершинам плоского квадрата. Валентный угол равен 90° . В некоторых случаях можно определить набор гибридизующихся орбиталей после исключения орбиталей, используемых на образование π -связи. Например, в молекуле C_2H_4 каждый атом углерода отдает одну p -орбиталь на образование π -связи, остальные валентные орбитали углерода вступают в sp^2 -гибридизацию. В ацетилене два атома углерода соединены σ -связью за счет гибридных sp -орбиталей и двумя π -связями.

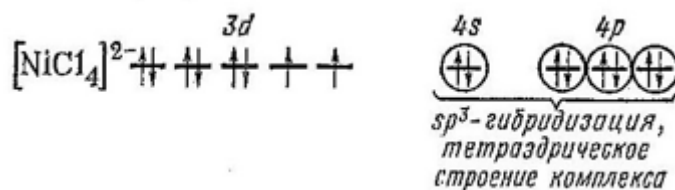
3. Гибридизация связей s-, p-, d-элементов

У ионов металлов в комплексах рассматривают гибридизацию вакантных орбиталей с образованием группы равноценных акцепторных орбиталей.

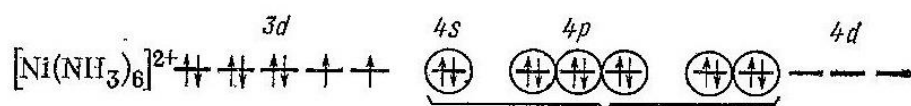
Вид гибридизации и структура комплексного иона зависят как от электронной структуры иона металла, так и от природы лиганда. Например, в основном состоянии свободного иона никеля распределение электронов следующее:



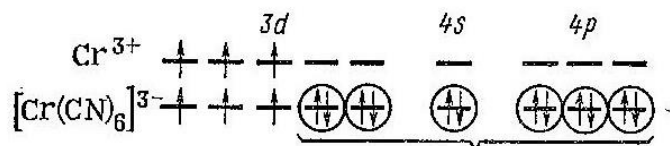
При взаимодействии ионов Ni^{2+} и Cl^- донорные $3p$ -орбитали ионов хлора перекрываются с акцепторными sp^3 -гибридными орбиталями иона Ni^{2+} :



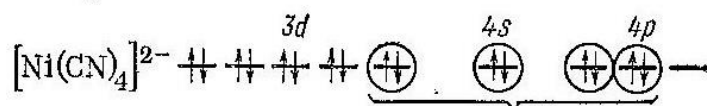
(кружками обозначены гибридные орбитали, участвующие в образовании связей). У переходных металлов четвертого, пятого и шестого периодов внутренними называют орбитали $3d$, $4d$ и $5d$, внешними- $4d$, $5d$ и $6d$ соответственно. В зависимости от используемых орбиталей различают внутреннюю или внешнюю гибридизацию и внутриорбитальные или внешнеорбитальные комплексы. Если на всех внутренних орбиталях имеются электроны, то необходимо ожидать внешней гибридизации. Так, для комплекса $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ осуществляется гибридизация sp^3d^2 . Комплекс имеет октаэдрическое строение и парамагнитен:



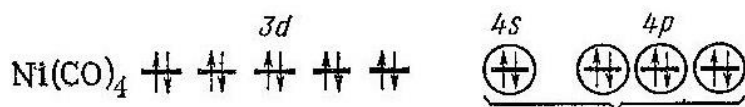
Внутренняя гибридизация может осуществляться, если часть внутренних d -орбиталей центрального иона или свободна, или может освободиться за счет принудительного спаривания электронов. Так, для комплекса $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$:



гибридные вакантные орбитали хрома d^2sp^3 взаимодействуют с неподделенными электронными парами цианид-иона, образуя МО химической связи. Для комплекса $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ за счет принудительного спаривания d -электронов осуществляется внутренняя гибридизация dsp^2 . Комплекс имеет плоское строение и диамагнитен:



Можно считать, что при образовании комплекса $\text{Ni}(\text{CO})_4$ сначала $4s$ -электроны атома никеля переходят на $3d$ -орбитали и спариваются с имеющимися там неспаренными $3d$ -электронами, затем происходит гибридизация sp^3 и образуются донорно-акцепторные связи за счет донорных электронных пар молекулы CO:



Для использования двух или более эквивалентных связей могут быть использованы только определенные комбинации орбиталей центрального

атома, которые зависят от пространственного расположения связей, т.е. от симметрии молекулы, и могут быть определены методами теории групп.

Таблица 3.1 – Виды гибридизации орбиталей центрального иона

К.ч.	Гибридные орбитали центрального иона	Пространственная конфигурация гибридных связей	Примеры
1	sp	Прямая линия	$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
2	sp^2	Равносторонний треугольник	NO_3^-
3	sp^3 , dsp^2 , d^3s	Тетраэдр	NH_4^+ , BF_4^- , CrO_4^{4-}
4	d^2sp^3	Квадрат	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
5	$d^2 sp^3$	Октаэдр	$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$
6	dsp^3	Тригональная бипирамида; квадратная пирамида	$\text{Fe}(\text{CO})_5$, $[\text{CuCl}_5]^{3-}$

Метод валентных связей позволяет предвидеть магнитные свойства комплексов. Так, он указывает на парамагнетизм комплексов $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ и $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ и диамагнетизм комплекса $[\text{Ni}(\text{CN})_6]^{3-}$, что подтверждается экспериментом. Этот метод позволяет предсказать, что реакции замещения лигандов проходят быстро у внешнеорбитальных комплексов. Расчет электронного строения комплексов, а также анализ и предсказание их спектров при помощи метода валентных связей затруднены.

Лекция 4: Виды изомерии комплексных соединений

1. Изомерия комплексных соединений.
2. Структурная изомерия, изомерия связи, геометрическая и оптическая изомерия в комплексной частице.
3. Роль изомерии в комплексных соединениях биологических систем.

1. Изомерия комплексных соединений.

Среди комплексных соединений, так же как и в органической химии, широко распространено явление изомерии. Под изомерией понимают способность веществ образовывать несколько соединений одинакового

состава, отличающихся взаимным расположением атомов в молекуле, а следовательно, различных по свойствам.

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

Изомерия лигандов

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

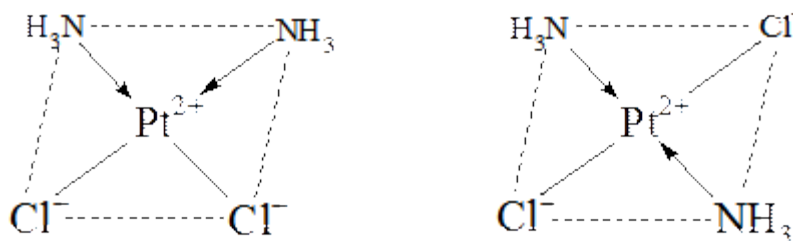
Примерами связевой изомерии может служить существование нитро- и нитрито-комплексов кобальта(III) состава $K_3[Co(NO_2)_6]$ и $K_3[Co(ONO)_6]$, в которых координация лиганда NO_2^- осуществляется, соответственно, через атом азота или атом кислорода. Другой пример – координация тиоцианат-иона NCS^- через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

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

Геометрическая изомерия

Этот вид изомерии обусловлен различным расположением лигандов относительно друг друга и распространен у комплексных соединений, имеющих геометрию плоского квадрата, октаэдра или квадратной пирамиды. Линейные и тетраэдрические комплексы геометрических изомеров не имеют. Смешанные комплексы состава $[MeA_2B_2]$, имеющие конфигурацию плоского квадрата, могут иметь два изомера. Если одинаковые лиганды находятся по одну сторону от комплексообразователя, то образуется цис-изомер (от лат. *cis* - по эту сторону), а если по разные стороны, - образуется транс-изомер (от лат. *trans* - по ту сторону).

Геометрические изомеры могут проявлять различные свойства. Так, цис-изомер $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ оказывает лечебное действие при раковых заболеваниях, тогда как транс-изомер противоопухолевым действием не обладает:

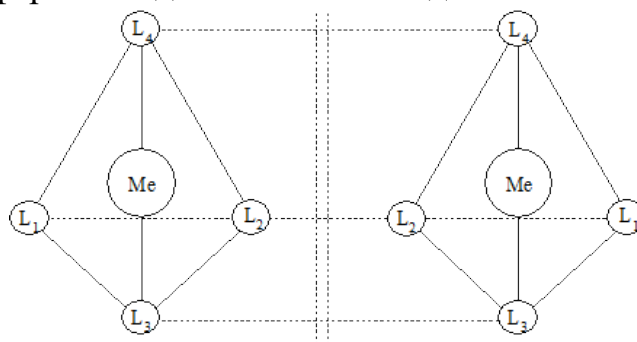


Октаэдрические комплексы состава $[MeA_4B_2]$ и $[MeA_3B_3]$ также имеют по два геометрических изомера. С увеличением числа различных лигандов возрастает и число геометрических изомеров. Так, у октаэдрического комплекса с шестью различными лигандами существует 15 геометрических изомеров.

Оптическая изомерия.

Оптическая изомерия возникает у комплексных соединений, структуры внутренних сфер которых не совмещаются в трехмерном пространстве и являются как бы зеркальным отображением друг друга. Оптическая изомерия комплексных соединений возможна только тогда, когда внутренняя сфера не имеет ни одной плоскости симметрии, т.е. плоскости, которая разделила бы ее на две одинаковые части.

Комплексные соединения с координационным числом 4 могут иметь оптические изомеры только в том случае, если они построены тетраэдрически, и во внутренней сфере нет одинаковых лигандов:



К таким соединениям относятся, например, ионы тетраалкил-аммония $[NR_1R_2R_3R_4]^+$, где R_1, R_2, R_3, R_4 - различные органические радикалы.

Важнейшим физическим свойством оптических изомеров является способность вращать плоскость поляризации света.

В целом, на макроуровне, по своим физическим и химическим свойствам оптические изомеры практически не отличаются друг от друга, но их физиологическое воздействие в ряде случаев может быть различным.

Сольватная изомерия.

Причиной возникновения сольватной изомерии является неодинаковое распределение молекул растворителя между внутренней и внешней сферами.

Например, для хлорида гексааквахрома (III) известны 3 изомера:

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ (кристаллы серо-сиреневого цвета);

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (кристаллы светло-зеленого цвета);

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (кристаллы изумрудно-зеленого цвета).

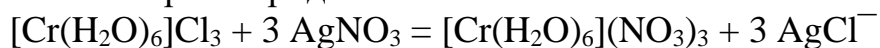
Доказательством существования этих форм является то, что раствор нитрата серебра в первом случае осаждает все ионы хлора, во втором - $\frac{2}{3}$, а в третьем - $\frac{1}{3}$ часть хлора.

При высушивании гидраты теряют только ту воду, которая находится во внешней сфере.

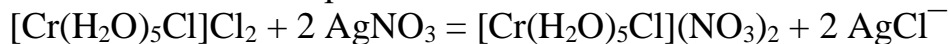
Классическим примером гидратной изомерии является существование трех изомерных гидратов хлорида хрома(III) с общей формулой $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

Первый изомер, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ - хлорид гексааквахрома(III) - представляет собой кристаллы серо-сиреневого цвета, которые при растворении в воде образуют фиолетовый раствор. Таковую окраску раствору

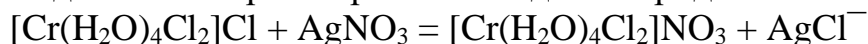
придают катионы $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Из раствора под действием ионов Ag^+ осаждаются все три хлорид-аниона:



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



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



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

Ионизационная изомерия.

Этот вид изомерии связан с различным распределением ионов различного типа между внутренней и внешней сферами комплекса. Ионизационные изомеры могут быть, например, у соединения состава $\text{CoBrSO}_4 \cdot (\text{NH}_3)_5$: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$. Кристаллы ионизационных изомеров имеют различную окраску, а их растворы могут отличаться и по химическим свойствам: в первом случае из раствора не удается осадить ионы брома нитратом серебра, а во втором - осадить сульфат-ионы хлоридом бария.

Координационная изомерия.

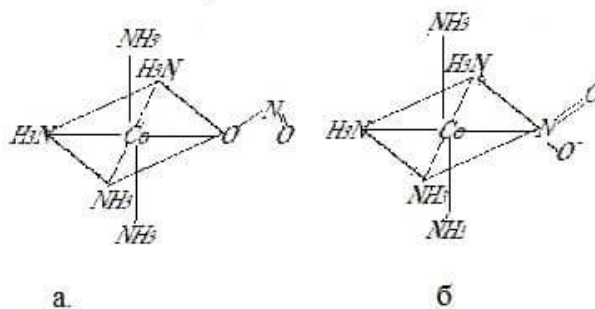
Координационная изомерия может наблюдаться у комплексных соединений, состоящих из двух внутренних сфер и заключается в различном распределении лигандов между сферами. Например: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PdCl}_4]$ и $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$.

2. Структурная изомерия, изомерия связи, геометрическая и оптическая изомерия в комплексной частице.

Структурная изомерия

В структурных изомерах наблюдается различие в пространственном расположении атомов.

Изомерия положения (связевая) возникает в тех случаях, когда возможна различная координация лиганда. Например, ион NO_2^- в комплексных соединениях может координироваться либо через атом кислорода (а), либо через атом азота (б).

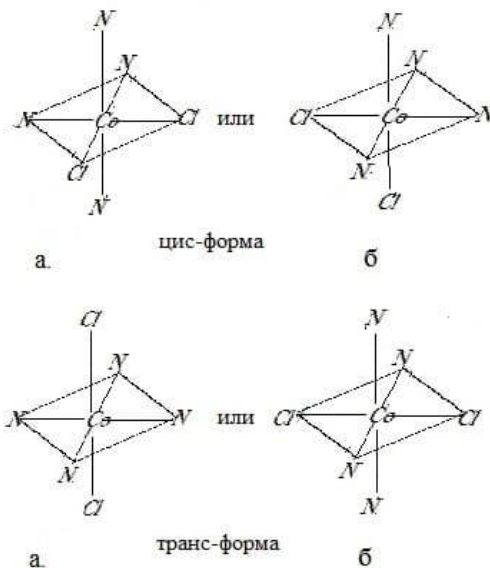


Координационная изомерия возникает, когда лиганд либо образует координационную связь непосредственно с металлом, либо находится вне пределов координационной сферы. Например, для соединения $\text{CrCl}_3(\text{H}_2\text{O})_6$ возможны изомеры типа: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Геометрическая изомерия (или цис-транс-изомерия) возникает вследствие различного пространственного расположения лигандов по отношению к комплексообразователю: цис – по одну сторону и транс – по разные стороны.

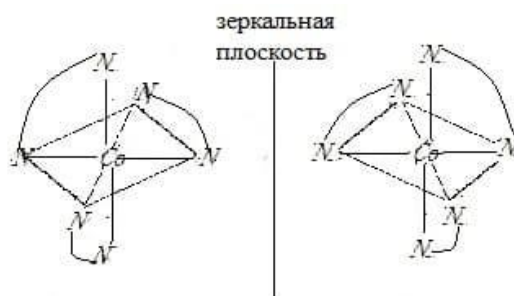
Этот вид изомерии характерен для октаэдрических комплексов и не наблюдается в тетраэдрических комплексах, вследствие того, что все вершины тетраэдра соседствуют друг с другом.

На рисунке ниже представлены геометрические изомеры октаэдрического комплекса $\text{Co}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4^{2+}$: а – цис-форма и б – транс-форма. Здесь группы NH_3 для упрощения рисунка обозначены как N.



Оптическая изомерия

Оптические изомеры (энантиомеры) представляют несовместимые зеркальные изображения один другого. Их нельзя совместить до полного совпадения. На рисунке приведен пример двух оптических изомеров комплекса $\text{Co}(\text{en})_3^{3+}$



Молекулы или ионы, у которых оптические изомеры являются зеркальным отражением друг друга, называются хиральными.

Отличить такие изомеры можно по их взаимодействию с плоскополяризованным светом. При пропускании такого поляризованного света через растворы оптических изомеров, его плоскость поляризации будет поворачиваться либо вправо, либо влево. Раствор оптического изомера, вращающего плоскость поляризации светового луча влево, т.е. против часовой стрелки, называется левовращающим (L-изомер), а раствор оптического изомера, вращающего плоскость поляризации светового луча вправо, т.е. по часовой стрелке, называется правовращающим (D-изомер).

3. Роль изомерии в комплексных соединениях биологических систем.

Комплексные соединения, рассмотренные нами выше, содержали лиганды, в основном, неорганической природы. Однако, в биологических системах огромную роль играют комплексные соединения, в которых в качестве лигандов выступают сложные органические молекулы, обладающие полидентатными свойствами (т. е., способны образовывать с комплексообразователем несколько связей).

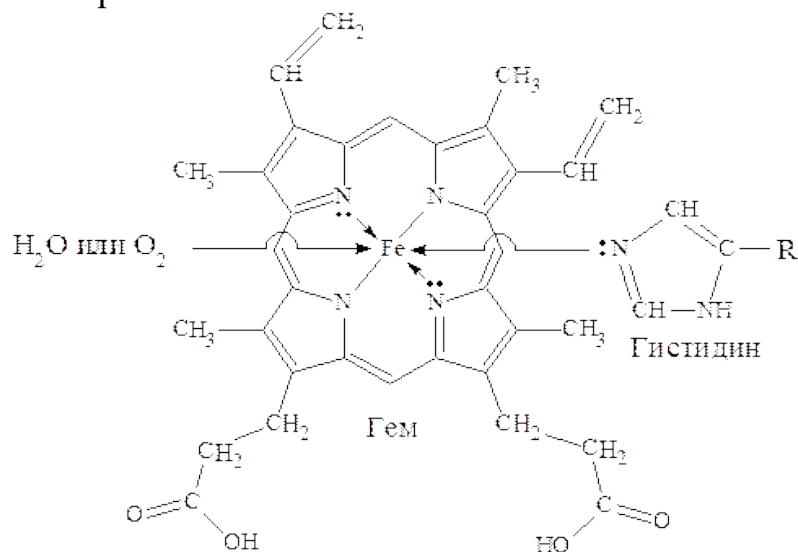
Металлопротеины

К металлопротеинам относят биополимеры, которые, помимо белка, содержат простетическую группу (компонент небелкового характера), включающую ионы металлов.

Отдельную группу металлопротеинов составляют гемопро-теины, содержащие в качестве простетической группы соединения железа. Одним из важнейших гемопро-теинов является гемоглобин. Он состоит из белка (глобина) и комплекса железа с порфирином (гема). В геме ион Fe^{2+} (комплексообразователь), связан с двумя атомами азота, принадлежащими порфириновому кольцу, ковалентной связью, а еще с двумя - координационной. Координационное число Fe^{2+} равно шести: в порфириновом комплексе пятое координационное место занимает гистидиновая группа белка, образуя координационную связь атома азота с Fe^{2+} .

В отсутствие кислорода шестым лигандом является вода. В случае, когда вода замещается на кислород, образуется оксигемоглобин. Кроме воды и кислорода ион Fe^{2+} может связывать и некоторые другие лиганды, например,

CO, CN⁻ и оксиды азота. Так, с молекулами угарного газа гемоглобин образует карбоксигемоглобин, а с оксидами азота - метгемоглобин, содержащий ионы Fe³⁺. Накопление этих видов гемоглобина в крови приводит к снижению снабжения тканей кровью.



где R - остаток белковой молекулы.

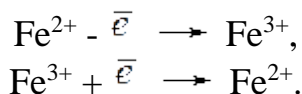
Гем в виде гем-порфирина является простетической группой производных гемоглобина: миоглобина, каталазы, пероксидазы и цитохромов. Отличительной особенностью гемоглобина (миоглобина) является постоянство степени окисления железа Fe²⁺.

Равновесие: O₂ + гемоглобин ⇌ оксигемоглобин в легких смещено вправо, а в клетках – влево.

Таким образом, гемоглобин (миоглобин) является переносчиком молекул (H₂O, O₂).

Транспортные функции выполняют и цитохромы, в которых связь между гемом и полипептидной цепью осуществляется при помощи остатков цистеина белковой цепи.

Однако, в отличие от гемоглобина и миоглобина, механизм их действия основан на изменении степени окисления железа:



Передавая электроны от цитохрома b к цитохромоксидазе, ионы железа участвуют в процессе окислительного фосфорилирования.

С кислородом и CO цитохромы не взаимодействуют.

Витамины

Единственным витамином, содержащим в своей структуре металл, является витамин B₁₂ (кобаламин).

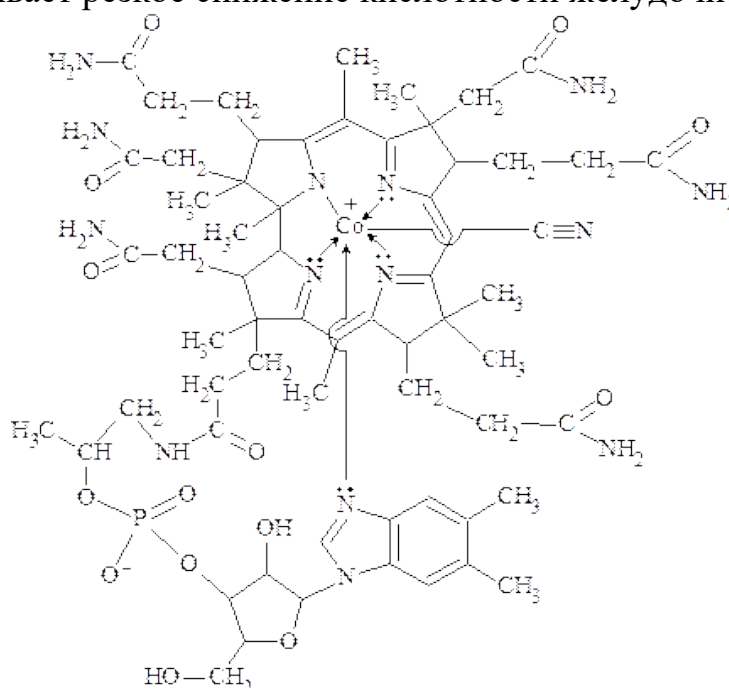
В его состав входит ион Co³⁺, который находится в центре плоской корриновой системы (подобна порфириновой) и связан с атомами азота восстановленных пиррольных колец. Перпендикулярно плоскости корриновой системы расположен нуклеотидный лиганд, состоящий из 5,6-

диметилбензимидазола и рибозы с остатком фосфорной кислоты. Наконец, шестым лигандом является цианид-ион.

Витамин В₁₂ содержится в ферментных системах в виде В₁₂-коферментов или кобамидных коферментов - метилкобаламина, содержащего дополнительную метильную группу, и дезоксиаденозин-кобаламина, содержащего 5ϕ-дезоксиаденозинкобаламин.

Так, метил-кобаламин выполняет функции переносчика метильной группы в реакции синтеза метионина. Кроме того, витамин В₁₂ необходим для образования эритроцитов.

Недостаток витамина₁₂ приводит к нарушениям деятельности нервной системы и вызывает резкое снижение кислотности желудочного сока.



Лекция 5: Водородная связь как координационная связь (УСР)

1. Особенности образования водородной связи, энергия водородной связи
2. Водородная связь как разновидность химической координационной св
3. Водородная связь в биологических системах.

1. Особенности образования водородной связи, энергия водородной связи

Водородная связь (Н-связь) – особый тип взаимодействия между реакционноспособными группами, при этом одна из групп содержит атом водорода, склонный к такому взаимодействию. В отличие от обычных химических связей, Н-связь появляется не в результате целенаправленного синтеза, а возникает в подходящих условиях сама и проявляется в виде межмолекулярных или внутримолекулярных взаимодействий.

Особенностями водородной связи, по которым её выделяют в отдельный вид, является её не очень высокая прочность, её распространенность и важность, особенно в органических соединениях, а также некоторые побочные эффекты, связанные с малыми размерами и отсутствием дополнительных электронов у водорода.

В образовании Н-связи определяющую роль играет электроотрицательность участвующих в связи атомов – способность оттягивать на себя электроны химической связи от атома – партнера, участвующего в этой связи. В результате на атоме А с повышенной электроотрицательностью возникает частичный отрицательный заряд d^- , а на атоме-партнере – положительный d^+ , химическая связь при этом поляризуется: $A^{d^-} - H^{d^+}$.

Возникший частичный положительный заряд на атоме водорода позволяет ему притягивать другую молекулу, также содержащую электроотрицательный элемент, таким образом, основную долю в образовании Н-связи вносят электростатические взаимодействия.

В формировании Н-связи участвуют три атома, два электроотрицательных (А и В) и находящийся между ними атом водорода Н, структура такой связи может быть представлена следующим образом: $B \cdots H^{d^+} - A^{d^-}$ (водородную связь обычно обозначают точечной линией). Атом А, химически связанный с Н, называют донором протона (лат. *donare* – дарить, жертвовать), а В – его акцептором (лат. *acceptor* – приемщик). Чаще всего истинного «донорства» нет, и Н остается химически связанным с А.

Существуют несколько подходов к характеристике водородных связей. Основным критерий – это энергия водородного связывания ($R-X-H \cdots B-Y$), которая зависит как от природы атомов X и В, так и общего строения молекул RXH и BY . Большей частью она составляет 10–30 кДж/моль, но в некоторых случаях может достигать 60–80 кДж/моль и даже выше. По энергетическим характеристикам различают сильные и слабые водородные связи. Энергия образования сильных водородных связей составляет 15–20 кДж/моль и более. К ним относят связи $O-H \cdots O$ в воде, спиртах, карбоновых кислотах, связи $O-H \cdots N$, $N-H \cdots O$ и $N-H \cdots N$ в соединениях, содержащих гидроксильные, амидные и аминные группы, например в белках. Слабые водородные связи имеют энергию образования менее 15 кДж/моль. Нижним пределом энергии водородной связи является 4–6 кДж/моль, например, связи $C-H \cdots O$ в кетонах, эфирах, водных растворах органических соединений.

Наиболее прочные водородные связи образуются в случаях, когда маленький водород (жесткая кислота) одновременно связан с двумя малыми по размеру сильно электроотрицательными атомами (жесткие основания).

Орбитальное соответствие обеспечивает лучшее кислотно-основное взаимодействие и приводит к образованию более прочных водородных связей. То есть образование сильных и слабых водородных связей можно объяснить с

позиций концепции жестких и мягких кислот и оснований (принцип Пирсона, принцип ЖМКО).

Энергия Н-связи возрастает с увеличением положительного заряда на атоме водорода связи Х-Н и с повышением протоноакцепторности атома В (его основности). Хотя образование водородной связи рассматривается с позиций кислотно-основного взаимодействия, однако энергия образования Н-комплексов не строго коррелируется как со шкалой кислотности, так и со шкалой основности.

2. Водородная связь как разновидность химической координационной связи

Разновидностью ковалентной связи является так называемая донорно-акцепторная связь. Химическая связь, обусловленная парой электронов, принадлежащей до образования связи одному из атомов, называется донорно-акцепторной связью. Атом, поставляющий электронную пару, называется донором, а атом, к которому эта пара перемещается, - акцептором. Смещение электронной пары делает связь полярной. Донорно-акцепторную связь иногда называют также координационной связью.

Ионную связь можно рассматривать как предельный случай ковалентной связи, когда пара образующих связь электронов полностью переходит к более электроотрицательному элементу.

Водородный атом обладает той особенностью, отличающей его от всех других элементов, что, отдавая свой электрон, он остается в виде ядра без электронов, т.е. в виде частицы, диаметр которой в тысячи раз меньше диаметров остальных атомов. Кроме того, вследствие отсутствия у него электронов ион H^+ не испытывает отталкивания от электронной оболочки другого атома или иона, а наоборот, притягивается ею. Это позволяет ему ближе подходить к другим атомам и вступать во взаимодействие с их электронами (и даже внедряться в их электронную оболочку). Поэтому в растворах водородный ион большей частью не сохраняется в виде самостоятельной частицы, а связывается с молекулами других веществ. В воде он связывается с молекулами H_2O , образуя ион гидроксония - H_3O^+ . С молекулами аммиака он образует ион аммония NH_4^+ и т.д. В данных примерах реализуется донорно-акцепторная связь, о которой говорилось выше. Обычно энергия химической связи составляет порядка 30-100 ккал/моль.

В полярных молекулах, содержащих ковалентную связь атома водорода с электроотрицательным элементом Н-Э, например, в воде Н-О-Н, атомы водорода несут на себе некоторый положительный заряд $+d$, а электроотрицательный элемент заряд $-d$, что отразим в схеме молекулы в виде $H^+dsЭ-d$. В растворе две такие молекулы могут притягиваться за счет кулоновских сил и приводить к возникновению водородной связи и ассоциации молекул. Водородная связь здесь обозначена многоточием. Энергия водородной связи значительно ниже энергии ковалентной связи и

составляет порядка 5-7 ккал/моль. В настоящее время доказано, что в воде могут существовать ассоциаты даже из 3 и более молекул воды. Этим объясняются многие аномальные свойства воды.

Координационная связь – это химическая связь в комплексных соединениях, в которых один или несколько атомов образуют большее число связей, чем допускает высшая формальная валентность этих атомов.

Различают:

- двухцентровые (донорно-акцепторные),
- многоцентровые координационные связи.

К первым относят связи, образование которых (формирование заполненной двумя электронами связывающей двухцентральной мол. орбитали) можно описать как передачу электронной пары, локализованной на одном из атомных центров лиганда (донора), на свободную орбиталь атома-комплексообразователя (акцептора). Такие координационные связи способны образовывать атомы как непереходных, так и переходных элементов, но более характерны они для последних, т. к. их вакантные d- и f-орбитали имеют низко расположенные энергетические уровни, что облегчает акцептирование электронных пар с валентных орбиталей лиганда. Примеры двухцентровых координационных связей – связи в $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.

Частный случай координационной связи – водородная связь. В случае многоцентральной координационной связи результирующая молекулярная орбиталь делокализована.

Координационная связь – химическая связь в комплексных соединениях, в которых один или несколько атомов образуют большее число связей, чем допускает высшая формальная валентность этих атомов. Различают *двухцентровые (донорно-акцепторные)* и *многоцентровые* координационные связи.

К первым относят связи, образование которых (формирование заполненной двумя электронами связывающей двухцентральной молекулы орбитали) можно описать как передачу электронной пары, локализованной на одном из атомных центров лиганда (донора), на свободную орбиталь атома-комплексообразователя (акцептора). Примеры двухцентровых координационных связей – связи B-N в боразане (ф-ла I), связи Fe-C, Ti-O, Co-N в комплексных ионах $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.

Природа таких связей не отличается от природы обычной полярной ковалентной связи. Различны лишь способы их образования. В случае координационной связи электронная пара связи поставляется одним из взаимодействующих центров (лигандом). Ковалентная связь формируется валентными электронами обоих взаимодействующих центров. Однотипность этих видов химической связи наглядно проявляется, например, в том, что образование новой связи N-H в ионе аммония NH_4^+ при протонировании аммиака можно рассматривать как возникновение координационной связи.

К координационным должны быть причислены и так называемые семиполярные связи типа $\bar{R}_3 \overset{+}{P} - \bar{C} H_2$, $R_3 N - \overset{+}{O}$, образование которых обычно описывают как предварительный перенос одного электрона от донора к акцептору (но донор заряжен положительно «+», а акцептор отрицательно «-») с последовательным спариванием неподеленных электронов и формированием общей связывающей орбитали.

3. Водородная связь в биологических системах

Объединение параллельно уложенных полимерных цепочек в белках. Н-связи предоставляют белковым молекулам способ упаковки – в виде спирали. Витки спирали закреплены водородными связями, возникающими между карбонильной $> C=O$ и аминогруппой $-N-H$.

Пептидные группы главной цепи и полярные боковые группы выступают донором и акцептором водородных связей. Они могут завязывать водородные связи друг с другом или с молекулами воды – и практически все они завязывают такие связи. Если внутримолекулярная связь между донором D и акцептором A водородной связи в белке завязывается в водном окружении, то эта связь замещает две водородные связи белка с молекулами воды и при этом ещё создаётся одна связь между оторвавшимися молекулами воды.

При парном взаимодействии карбонильных $> C=O$ и аминогрупп $-N-H$, а также аминогрупп $-N-H$ и атомов азота N, не содержащих водород, возникают Н-связи, которые удерживают две молекулы ДНК в форме двойной спирали.

В полиамидах (капрон, нейлон) Н-связи возникают между карбонильными и аминогруппами $> C=O : : : H-N$.

Водородные связи позволяют полимерным цепям соединяться в специфические трехмерные структуры, приобретающие при этом функциональную биологическую активность. Такие структуры, с одной стороны достаточно прочные (за счет образования большого числа водородных связей), а с другой - достаточно чутко реагирующие на изменение внешних условий (например, приближение той или иной молекулы) именно из-за того, что эти взаимодействия являются слабыми. Разрыв таких связей лишает белки или нуклеиновые кислоты их биологических функций. Отсюда, видна исключительно важная роль водородных связей, которую они играют в биологических процессах на молекулярном уровне.

Водородная связь имеет большое значение в химии искусственных и природных полимерных соединений. Например, молекулы целлюлозы с другими пар аллельными молекулами целлюлозы связаны множеством водородных связей. Хотя каждая водородная связь в отдельности довольно слаба, однако, в результате возникновения многих связей молекулы целлюлозы прочно связываются между собой и образуются волокна.

Объединение параллельно уложенных полимерных цепочек в белках. *H*-связи предоставляют белковым молекулам способ упаковки – в виде спирали. Витки спирали закреплены водородными связями, возникающими между карбонильной $>C=O$ и аминогруппой $-N-H$ (рис.5.1).

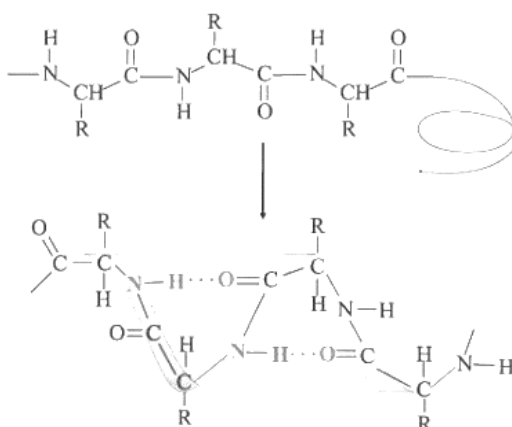


Рис. 5.1 – Витки спирали закреплены водородными связями, возникающими между карбонильной $>C=O$ и аминогруппой $-N-H$

Пептидные группы главной цепи и *полярные боковые* группы выступают донором и акцептором водородных связей. Они могут завязывать водородные связи друг с другом или с молекулами воды – и практически все они завязывают такие связи.

Если внутримолекулярная связь между донором *D* и акцептором *A* водородной связи в белке завязывается в водном окружении, то эта связь замещает две водородные связи белка с молекулами воды (которые были до того); и при этом ещё создаётся одна связь между оторвавшимися молекулами воды (рис.5.2).

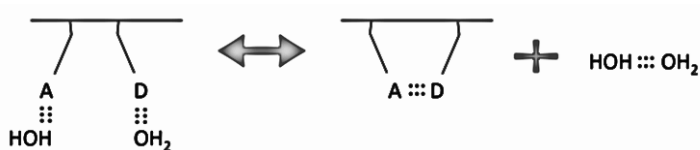


Рис. 5.2 – Внутримолекулярная связь между донором *D* и акцептором *A* водородной связи в белке

Энергетический баланс этой реакции близок к нулю: две *H*-связи было, две стало. Однако энтропия воды возрастает, т.к. вода больше не привязана к белковой цепи и связанные *H*-связью молекулы могут плавать где хочется. При парном взаимодействии карбонильных $>C=O$ и аминогрупп $-N-H$, а также аминогрупп $-N-H$ и атомов азота *N*, не содержащих водород, возникают *H*-связи, которые удерживают две молекулы ДНК в форме двойной спирали (рис.5.3).

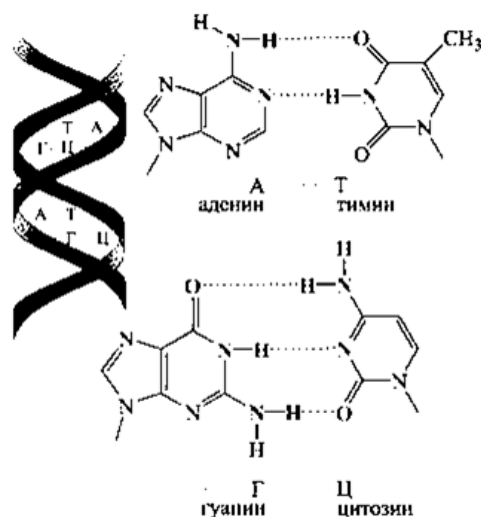


Рис. 5.3 – Взаимодействия карбонильных $>C=O$ и аминогрупп $-N-H$, а также аминогрупп $-N-H$ и атомов азота N

В полиамидах (капрон, нейлон) *H-связи* возникают между карбонильными и аминогруппами $>C=O \cdots H-N$ (рис.5.4).

Водородные связи позволяют полимерным цепям соединяться в специфические трехмерные структуры, приобретающие при этом функциональную биологическую активность. Такие структуры, с одной стороны достаточно прочные (за счет образования большого числа водородных связей), а с другой - достаточно чутко реагирующие на изменение внешних условий (например, приближение той или иной молекулы) именно из-за того, что эти взаимодействия являются слабыми. Разрыв таких связей лишает белки или нуклеиновые кислоты их биологических функций. Отсюда, видна исключительно важная роль водородных связей, которую они играют в биологических процессах на молекулярном уровне.

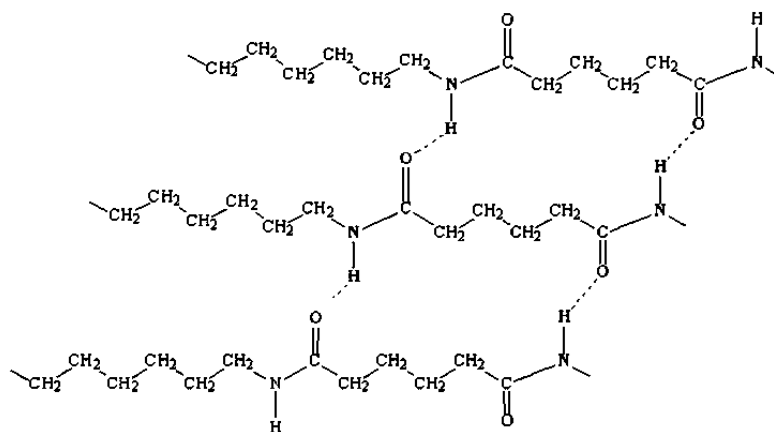


Рис. 5.4 – *H-связи* карбонильными и аминогруппами $>C=O \cdots H-N$

Лекция 6: Кинетика и механизмы реакций комплексообразования

1. Реакции замещения внутрисферных кислотных остатков молекулами воды.

2. Замещение внутрисферных молекул воды кислотными остатками.

3. Замещение одних внутрисферных остатков другими. Замещение внутрисферных кислотных остатков гидроксидом.

1. Реакции замещения внутрисферных кислотных остатков молекулами воды

Кинетические методы исследования комплексных соединений позволяют оценить реакционную способность, взаимное влияние лигандов, зафиксировать необычные координационные состояния центрального иона металла, решить вопрос о природе связи металл - лиганд. Скорость V химического процесса в конденсированной фазе определяется как изменение концентрации одного из реагирующих веществ в единицу времени. В реальных условиях химический процесс обычно реализуется при помощи нескольких параллельно или последовательно протекающих химических реакций, которые называют элементарными актами процесса. Экспериментально определяется скорость химического процесса в целом. Она зависит от скоростей и элементарных актов, вид этой зависимости соответствует рассматриваемой системе элементарных актов. Например, если протекает несколько ($j = 1, \dots, n$) параллельных реакций, в ходе которых расходуется вещество A_i , то

$$V = \sum_{j=1}^n v_j [\text{моль/л} - \text{сек}].$$

Для объяснения механизма взаимодействия частиц обычно используют две теоретические модели: теорию эффективных столкновений и теорию переходного состояния. Чаще всего рассматривают механизм, предусматривающий соударения реагирующих молекул. Константа скорости является мерой частоты и эффективности соударений. На основании теории эффективных соударений для константы скорости химической реакции выведено уравнение:

$$k = k_0 e^{-\frac{E_A}{RT}},$$

где k_0 – предэкспоненциальный множитель; E_A – энергия активации.

Если при соударении молекул образовался активированный комплекс, то реакция может протекать далее без добавления энергии. Количество энергии, необходимое для образования активированного комплекса, называется энергией активации. Чем меньше энергия активации, тем больше константа скорости.

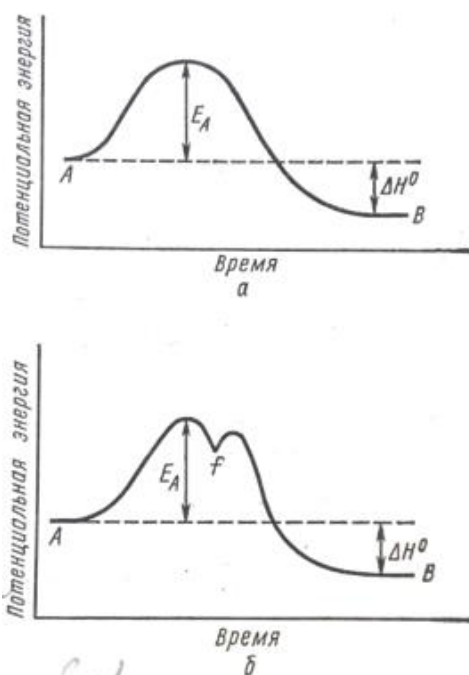


Рис. 6.1 – Изменение потенциальной энергии взаимодействующих частиц в ходе реакции без образования интермедиата (а) и с образованием интермедиата (б)

Согласно теории переходного состояния при взаимодействии двух молекул, обладающих необходимой энергией активации, вначале образуется активированный комплекс (переходное состояние), который затем разлагается с образованием конечных продуктов. Переход от исходного состояния А реагирующих веществ к конечному состоянию В полученных продуктов может осуществляться как непосредственно после получения системой энергии (рис. 6.1, а), так и через интермедиат f , который является стабильной частицей (рис. 6.1, б). Чтобы из состояния f перейти в состояние В, нужно получить дополнительную энергию активации. Скорость реакции определяется скоростью прохождения через потенциальный барьер. Высота этого барьера по отношению к энергии исходного состояния равна энергии активации E_A , а разность между энергиями начального и конечного состояния равна теплоте реакции $-\Delta H^\circ$.

2. 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 $MX_n L$ образуется активированный комплекс с уменьшенной связанностью "уходящего" лиганда L , а затем – интермедиат MX_n с пониженным координационным числом:



$$v_1 = -\kappa_1 [MX_n L]. \quad (1)$$

В отличие от активированного комплекса интермедиат устойчив к малым возмущениям, обладает конечным временем жизни, на кривой энергия – путь реакции (рис. 6.1) ему соответствует не максимум, а минимум, а концентрация его в состоянии равновесия рассчитывается согласно закону действия масс. Образующийся интермедиат расходуется, вступая в реакцию со "входящим" лигандом Y:



$$v_2 = -\kappa_2 [MX_n][Y] \quad (2)$$

и с отщепленным лигандом:



$$v_3 = -\kappa_3 [MX_n][L] \quad (3)$$

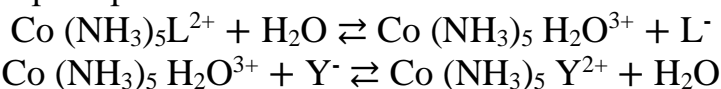
причем реакция (в) является обратной по отношению к реакции (а).

Если реакция (б) достаточно быстрая, то в ходе ее, начиная с некоторого времени, установится стационарная концентрация интермедиата т. е. скорости образования и исчезновения интермедиата станут приблизительно равными.

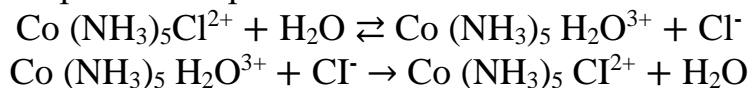
$$v = -\kappa_1 [MX_n][L] \quad (4)$$

Экспериментальное кинетическое уравнение с использованием условной частицы имеет в пределе второй или первый порядок.

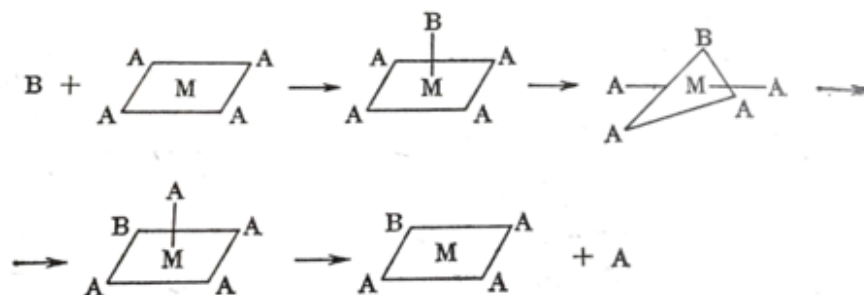
Существуют дополнительные факторы, влияющие на форму кинетического уравнения. Параллельно вхождению лиганда всегда идет вхождение молекул растворителя. Например, при проведении водной среде реакций замещения в октаэдрических комплексах Co^{3+} , Cr^{3+} и Rh^{3+} аквагидратация настолько преобладает, 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 аква-комплекса в роли интермедиата, например:



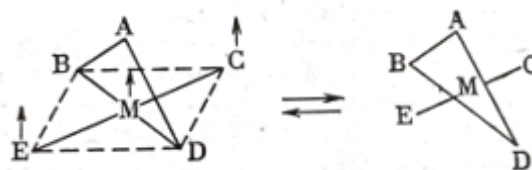
Обмен лигандом со средой (например, реакция $Co(NH_3)_5Cl^{2+} + Cl^-$) также протекает через активированный комплекс:



Ассоциативное замещение в квадратных комплексах происходит через промежуточные конфигурации тетрагональных пирамид и тригональной бипирамиды:



После перемещения в квадратной пирамиде атомов, расположенных на оси CME , в направлении, указанном стрелками, треугольник ABD образует экваториальную плоскость тригональной бипирамиды:



Например, при структурной изомеризации красного соединения $[CoL_2Cl]SnCl_3$, в катионе которого лиганды $L = (C_6H_5)_2PCH_2CH_2P(C_6H_5)_2$ занимают по два места в основании квадратной пирамиды, а Cl расположен в вершине, получается зеленый изомер с тригонально-бипирамидальной катионом, и атом хлора становится экваториальным:



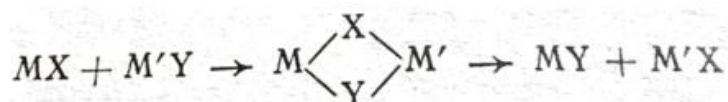
Таким образом, аксиальное направление при такой изомеризации (так называемом псевдповращении) поворачивается на 90° .

Разница в энергиях между конфигурациями тригональной бипирамиды и квадратной пирамиды у комплексных ионов обычно невелика. Поэтому, например, в структуре $[Cr(OH)_3][Ni(CN)_5] \cdot 1,5H_2O$ часть анионов имеет одну из этих конфигураций, а часть — другую. Энергетический барьер псевдповращение также мал. Поэтому в отличие от октаэдра эти конфигурации называют стереохимически нежесткими.

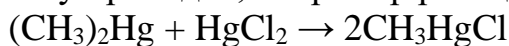
Реакции замещения хелатных лигандов имеют ряд характерных особенностей. Отщепление или присоединение такого лиганда происходит ступенчато. Например, при вытеснении из внутренней сферы донорные атомы лиганда отщепляются поочередно, заменяясь входящим лигандом или молекулой растворителя. Пока лиганд не отщепился полностью, ушедшие донорные атомы находятся вблизи узлов координационной сферы и вероятность обратного внедрения их остается высокой. Протонизация донорного атома (например, связывание $-COO^-$ в $-COOH$ или $-NH_2$ в $-NH_3^+$)

подавляет обратную реакцию, поэтому ион водорода катализирует замещение полидентатного лиганда.

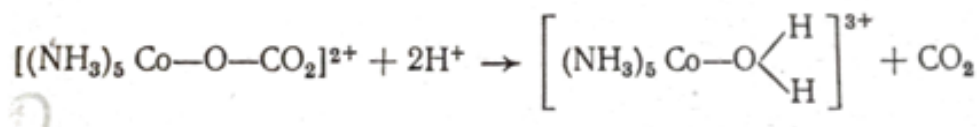
Реакции хелатов из-за многоступенчатости сравнительно медленны даже у катионов, образующих лабильные комплексы. Интермедиаты в реакциях хелатов – это, как правило, протонированные комплексы. Такие интермедиаты могут отличаться местом протонирования от стабильной формы протонированного комплекса, и поэтому при резком подкислении растворов хелатных комплексов могут возникать необычные для данного лиганда оторстки. Для реакций замещения лигандов, которые не могут самостоятельно существовать в растворе, предложен так называемый четырехцентровой механизм, в котором интермедиатом служит двуядерный комплекс:



По такому механизму проходит, например реакция:

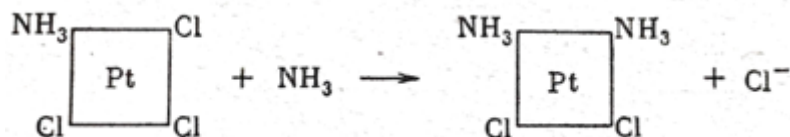


В некоторых случаях реакция замещения идет без разрыва связи металл-донорный атом. Так, при помощи изотопа ^{18}O было доказано, что реакция акваации иона $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CO}]^{2+}$, в кислой среде протекает без разрыва связи Co-O. Ион CO_3^{2-} не уходит из внутренней сферы, а расщепляется по схеме:



3. Транс-Влияние в квадратных и октаэдрических комплексах

Транс-влияние, открытое и изученное И. И. Черняевым, характерно для реакций замещения в плоских квадратных, а иногда и в октаэдрических комплексах. Оно представляет собой одну из форм взаимного влияния лигандов. *транс*-Влияние лиганда состоит в том, что он изменяет лабильность связи иона металла с *транс*-расположенным лигандом. Так, если действовать аммиаком на квадратный комплекс $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]^-$, то в первую очередь замещается хлорид-ион, находящийся в *транс*-положении к другому хлорид-иону:

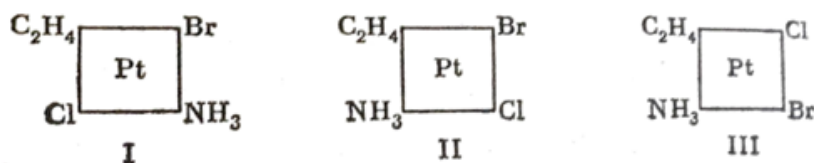


Получается *цис*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$. В этой реакции хлорид-ион проявляет большее *транс*-влияние, чем молекула NH_3 . Такое же соотношение между этими лигандами наблюдается во многих реакциях комплексов Pt^{2+} . Для комплексных соединений Pt^{2+} , Pt^{4+} , Pd^{3+} , Ir^{3+} , Rh^{3+} , Co^{3+} и некоторых других катионов довольно устойчив ряд *транс*-влияния:

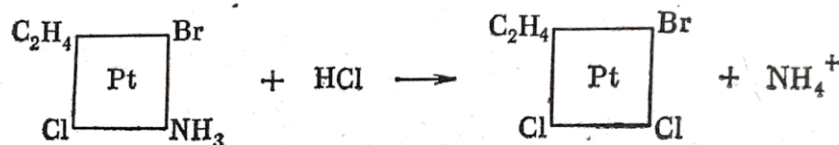
$\text{CO} \approx \text{CN}^- \approx \text{C}_2\text{H}_4 > \text{R}_2\text{S} > \text{NO}_2^- > \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^- > \text{OH}^- > \text{RNH}_2 > \text{NH}_3 > \text{H}_2\text{O}$, в котором каждый из лигандов обладает более высоким *транс*-влиянием, чем последующие. Наиболее активны в этом ряду CO , CN^- , олефины, лиганды, содержащие серу: тиоэфиры (например, $\text{CH}_3\text{-S-CH}_3$), роданид-ион SCN^- тиосульфат-ион $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ тиомочевина $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ и др. Менее *транс*-активны гидроксил-ион, амины, аммиак и вода.

Внутрисферные лиганды в инертных, как правило, комплексах Pt^{2+} , подвергаясь сильному *транс*-влиянию, вступают в характерные для них качественные реакции.

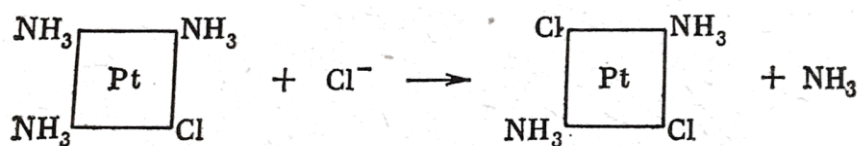
Так, среди изомерных соединений:



с AgNO_3 реагируют комплексы II и III, образуя AgCl и AgBr соответственно. Соединение I практически не взаимодействует с AgNO_3 но реагирует с HCl , причем во внутренней сфере замещается аммиак:



Использование эффекта *транс*-влияния помогает проводить направленные синтезы. Например, *цис*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, получается при действии аммиака на $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]^-$, а *транс*-изомер – при действии хлорида на $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]^+$: действительно, более сильное *транс*-влияние хлорид-иона приведет к замещению *транс*-расположенной молекулы аммиака:



А. А. Гринберг и Б. В. Некрасов рассматривали *транс*-влияние с точки зрения поляризационных представлений. Б. В. Некрасов объясняет *транс*-влияние различной прочностью связей между центральным ионом и лигандом. 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 X, то ион металла становится диполем, положительный конец которого обращен к Y. Поэтому лиганд X, находящийся в *транс*-положении к Y,

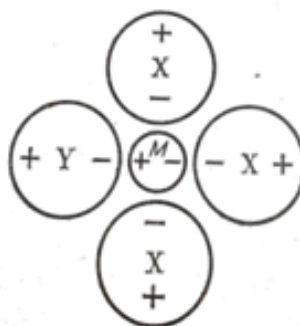


Рисунок 6.2 – Транс-влияние лигандов с позиций поляризационных представлений

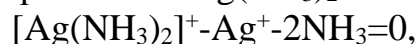
4. Термодинамические характеристики процесса комплексообразования

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:

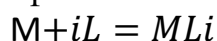
$$\Delta G^0 = \sum v_i G_i^0 = \sum v_i \mu_i^0$$

$\Delta H^0 = \sum v_i H_i^0$; $\Delta S^0 = \sum v_i S_i^0$ называют соответственно *энергией Гиббса*, *энтальпией* и *энтропией комплексообразования*. При этом

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -RT \ln K \quad (1)$$

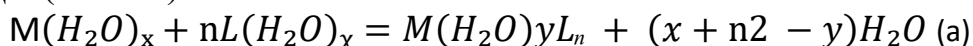
где K - термодинамическая константа равновесия реакции. Изменение единиц измерения концентраций в q раз (например, переход от моль/л к ммоль/л; $q=1000$) вызывает изменение $\ln K$ на $\sum v_i \ln q$, при этом ΔG^0 изменяется на $RT \sum v_i \ln q$; ΔS^0 на $R \sum v_i \ln q$, ΔH^0 остается неизменной. Таким образом, ΔH 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



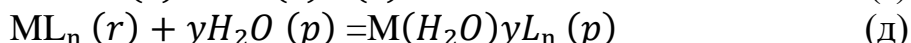
в первом приближении обусловлено просто изменения трансляционной энтропия (энтропия поступательного движения) за счет уменьшения числа частиц на i . Согласно Кобозеву, при этом $\Delta S^0_{\text{транс}} \approx -94$ Дж/(моль·К). При более точном расчете можно учитывать изменения во вращательных, колебательных и других степенях свободы. При ассоциации с полидентатными лигандами появляется отрицательное (связано с ростом упорядоченности) слагаемое $\Delta S_{\text{деф}}$, возникающие из-за перехода лиганда конфигурацию, благоприятную для координирования. Суммарное значение ΔS^0 отрицательно. Таким образом, согласно (1) изменение энтропии препятствуют комплексообразованию в газовой фазе: они увеличивают ΔG^0 и уменьшают константу устойчивости. В этих условиях комплексообразования может протекать заметной степени ($\Delta G^0 < 0$) только при условии $\Delta H^0 < 0$, т.е. если реакция экзотермическа. Например, для реакции InCl_3 с NH_3 , ведущие 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 (a) можно представить в виде суммы процессов дегидратации M и L, ассоциации их в газовой фазе и гидратации образовавшегося комплекса:



По энтропийной характеристике реакции типа (a) 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 высоким 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 M 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 нулевым ΔH_0 служат, по Арланду, критерием внешнесферного взаимодействия «жесткий» катион – «жесткий» лиганд.

Энтальпия комплексообразования. Из упрощенных подходов к оценке H_0 наиболее известны попытки построить аддитивные схемы (для газовой фазы или раствора) или развить электростатические модели комплексообразования.

Средней энергией связи (ЭС или D) называется величина, характеризующая каждый тип связей в молекуле, причем сумма D по всем связям должна быть равна энтальпии атомизации молекулы, находящейся в газовой фазе:

$$\Delta H^0_{at} = \sum n_i D_i \quad (2)$$

При упрощенных расчетах можно вычислить энергию связи из энтальпии атомизации единственного соединения: если в нем все связи одинаковы, то просто разделить ΔH_{0at} на их число (так получено $D_{Ti-Cl} = 431$ кДж/моль из сведений о $TiCl_4$), а если имеются связи другого типа, то для них значения D должны быть известны, и тогда сумму $n_i D_i$ для этих связей можно просто вычесть из правой и левой частей (2). Однако оценки D_i , полученные при этом из сведений о разных соединениях, несколько различаются. Чтобы оценить усредненные значения D_i , используют методы наименьших квадратов (МНК). С этой целью представляют уравнение (2) в более общей форме:

$$y_k = \sum a_i x_{ik} \quad (3)$$

где y_k – результат k -го измерения ($k = 1, \dots, K$), в данном случае ΔH_{0at} для k -го вещества; a_i – искомые значения D_i ($i = 1, \dots, N$), т.е. коэффициенты (параметры) линейного уравнения (2), а x_{ik} – незаменимые переменные, варьируемые из опыта к опыту. В данном случае x_{ik} – это число связей i -го типа k -м соединении (n_{ik}). Число измерений K должно быть больше числа определяемых констант N . Разность $K-N=p$ называют *числом статистических степеней свободы*.

Наилучшим набором a_i считают тот, который приводит к минимальной дисперсии s^2 . Дисперсией называют функцию $s^2 = (\sum \delta_k^2)/p$, где δ_k – отклонение измеренного y_k от значения, рассчитанного по (3). Показано, что критерию минимума дисперсии отвечает решение системы так называемых нормальных уравнений:

$$\sum = x_{1k} y_k = a_1 \sum x_{1k}^2 + a_2 \sum x_{1k} x_{2k} + \dots + a_N \sum x_{1k} x_{Nk} \quad (4)$$

$$\sum = x_{2k} y_k = a_1 \sum x_{1k} x_{2k} + a_2 \sum x_{2k}^2 + \dots + a_N \sum x_{2k} x_{Nk} \quad (5)$$

$$\sum = x_{Nk} y_k = a_1 \sum x_{1k} x_{Nk} + a_2 \sum x_{2k} x_{Nk} + \dots + a_N \sum x_{Nk}^2 \quad (6)$$

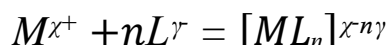
Эту систему можно записать в векторно-матричной форме:

$$d = Ma, \quad (7)$$

где d – вектор свободных членов, общий элемент которого $di = \sum x_{ik}y_k$; M – информационная матрица ($M_{ij} = \sum x_{ik}x_{jk}$); a – вектор определяемых параметров a_i . Из (7) следует:

$$a = M^{-1}d. \quad (8)$$

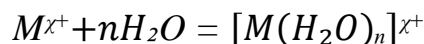
С помощью уравнений, аналогичных (2), вводят понятия средней энергии координационной связи (ЭКС) и средней энергии координационной связи в растворе (ЭКСП), определяемые как удельный вклад связей данного типа в тепловой эффект ($-\Delta H^0$) образования комплексного соединения из иона металла и лигандов в газовой фазе или в растворе соответственно без изменения степени окисления в ходе реакции. В частности, ЭКС в комплексе $[ML_n]^{x-ny}$ (x – заряд катиона, y – заряд лиганда по модулю) определяется как $-\Delta H^0/n$ для реакции:



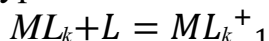
в газовой фазе. Если ЭКС оценена по энергии гетеролитической диссоциации нейтрального соединения, она совпадает с понятием энергии гетеролитического разрыва связи, причем:

$$ЭКС = D - (E_e)L + I^0 \rightarrow x/x$$

где $I_{0,x}$ – потенциал ионизации $M \rightarrow M^{x+}$; $(E_e)_L$ – электронное сродство нейтрального лиганда. Однако вообще понятие ЭКС шире: оно охватывает такие реакции, как



При ступенчатом протекании процессов 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:

Таблица 6.1 – Влияние тепловых эффектов средней энергии координационной связи при различных значениях координационного числа (К)

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) ведёт к необходимости учитывать влияние кратности связи на ее энергию. Чтобы уточнить аддитивную схему вида (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 схему, 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 квадратные члены типа $a_{ij}n_i n_j$, где n_i и n_j - число атомов или связей i -го и j -го типов.

Для вычисления энергии кристаллических решёток солеобразных комплексных соединений эффективно применяют электростатические модели, в частности уравнения Капустинского:

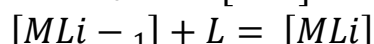
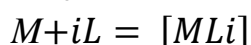
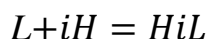
$$U = 121,4 z_M z_A v (r_M + r_A)^{-1} [1 - 0,0345 (r_M - r_A)^{-1}] \text{ кДж/моль,}$$

где r_A и r_M - радиусы катионов и анионов в нанометрах; для одноатомных ионов используют радиусы в системе Гольдшмидта (см. табл.2), 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).

5. 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 тонной силой I можно с удовлетворительной точностью считать коэффициенты активности постоянными и пользоваться концентрационными (т.е. выраженными с помощью равновесных концентрации) константами равновесия. Будем характеризовать реакции:



константой протонирования лиганда

$$B_i = \frac{[HiL]}{[L][H]^i},$$

общей константой устойчивости комплекса

$$\beta_i = \frac{[MLi]}{[M][L]^i}$$

и ступенчатой константой устойчивости комплекса

$$x_i = \frac{[ML_i]}{[ML_{i-1}][L]}$$

При этом $\beta_i = x_1 x_2 \dots x_i$; $\beta_1 = x_1$. Ион металла можно считать нулевым комплексом ML_0 , тогда $\beta_0 = [ML_0]/[M][L]^0 = 1$.

Математическая модель раствора при $l = const$ 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 комплексом ML, ML_2, ML_3, \dots , то

$$c_M = [M] + [ML] + [ML_2] + [ML_3] + \dots$$

Лекция 7: Реакция комплексных частиц в растворах

1. Основные типы реакций комплексных частиц.

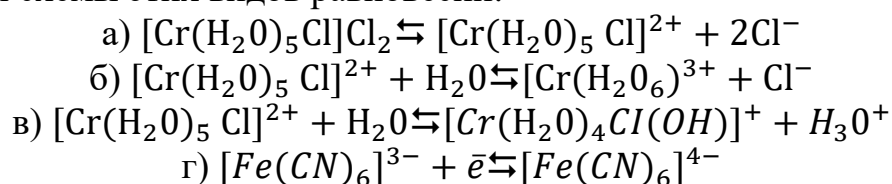
2. Реакция комплексообразования, получение разрушение комплексных ионов.

3. Окислительно – восстановительные типы реакций.

1. Основные типы реакций комплексных частиц

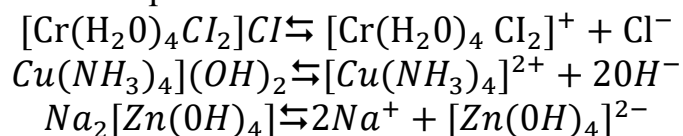
Поведение комплексных соединений в растворах. Для растворов комплексных соединений характерно четыре вида равновесий:

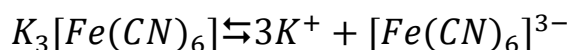
- а) диссоциация на комплексный и внешнесферный ионы,
- б) диссоциация комплексного иона (или замещение лигандов молекулами растворителя),
- в) диссоциация лигандов,
- г) окислительно-восстановительное равновесие (в случае, когда атом комплексообразователь проявляет переменную валентность). Ниже приводятся схемы этих видов равновесий:



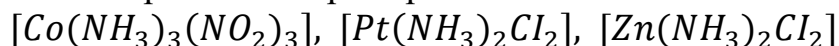
2. Реакция комплексообразования, получение разрушение комплексных ионов

Ионные равновесия. Равновесия диссоциации комплексных соединений на комплексный и внешнесферный ионы называют ионными равновесиями. Ионные равновесия подчиняются закономерностям поведения в растворах сильных электролитов:

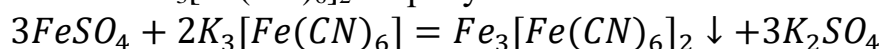




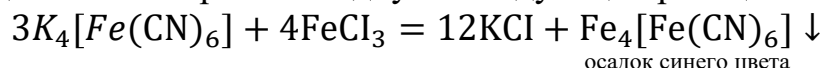
Диссоциации по такой схеме не подвергаются только комплексные соединения – неэлектролиты например:



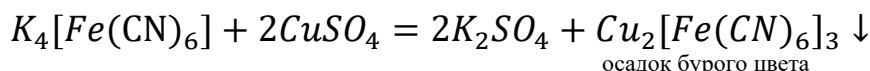
Химическими методами анализа в растворе легко обнаруживают комплексные и внешнесферные ионы. Составные же части комплексного иона обычными химическими методами анализа не обнаруживаются. Добавление в раствор красной кровяной соли $K_3[Fe(CN)_6]$ роданида калия или аммония не вызывает появления кроваво-красного окрашивания, присущего роданиду железа $Fe(CSN)_3$, так как в растворе ионы Fe^{3+} находятся в комплексе и реакция практически не идет. Вместе с тем в растворе красной кровяной соли легко обнаруживается комплексный ион $[Fe(CN)_6]^{3-}$ по образованию турбуллевой сини $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$ в присутствии ионов Fe^{2+} :



Для обнаружения комплексных ионов в растворе желтой кровяной соли $K_4[Fe(CN)_6]$ достаточно провести одну из следующих реакций:

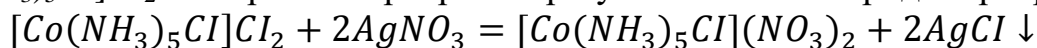


осадок синего цвета



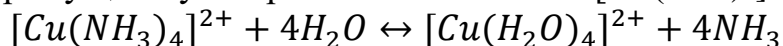
осадок бурого цвета

Благодаря ионным равновесиям можно определить природу внешнесферных ионов и количество их а молекуле комплексного соединения. Например, при взаимодействии в растворе 1 моля лутеосоли кобальта $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ с нитратом серебра образуется 2 моля хлорида серебра:



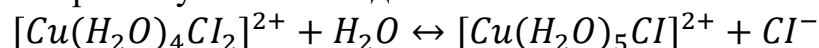
Этим подтверждается нахождение двух ионов Cl^- (из трех) во внешней сфере молекул лутеосоли кобальта. Количество ионов, на которые диссоциирует молекула данного комплексного соединения, можно установить по величине его молекулярной электропроводности.

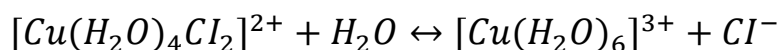
Сольватационные равновесия. Константы нестойкости и Константы устойчивости. Сольватационное равновесие – обменная реакция, при которой определенное число молекул или ионов лигандов исходного комплекса обмениваются с молекулами растворителя. Так, ион $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ в водном растворе существует в равновесии с ионом $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ и аммиаком:



Это равновесие можно также характеризовать как обменную реакцию, при которой определенное число молекул растворителя в сольватированном элементарном ионе обменивается на ионы или молекулы лиганда.

Сольватационное равновесие – частный случай замены одних лигандов другими. Подобные процессы проходят ступенчато, причем в растворе можно обнаружить все промежуточные соединения:





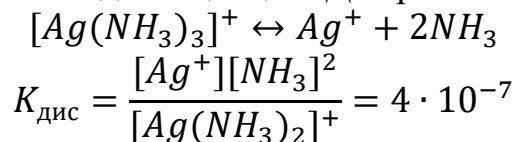
Осуществление подобного равновесия приводит к образованию в растворе иногда неизмеримо малых, а иногда и значительных количеств «вымытых» из комплекса лигандов и гидратированных элементарных ионов металла-комплексобразователя.

Так называемые элементарные ионы в действительности всегда существуют в водных растворах в гидратированной форме (гидраты ионов). Это во многих случаях легко доказать простейшими опытами, наблюдая изменение окраски солей при замене растворителя. Растворы хлорида и бромида меди в ацетоне имеют соответственно травянисто-зеленый и бурый цвета. Добавление в эти растворы воды вызывает появление голубой окраски благодаря образованию в растворе гидратированных ионов меди $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$. Безводный хлорид кобальта и раствор его в спирте имеют синюю окраску (цвет иона Co^{2+}), а водный раствор его имеет розовую окраску (цвет иона $[Co(H_2O)_6]^{2+}$).

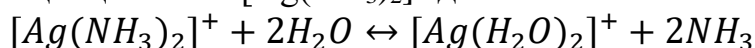
Так как замещение лигандов в комплексном ионе молекулами воды приводит к образованию гидратированного иона-комплексобразователя и лигандов, то сольватационное равновесие фактически можно представить как равновесие электролитической диссоциации комплексного иона.

Обнаружить ионы комплексобразователя в растворе соли обычными качественными реакциями не удастся, но если применить более чувствительные реактивы, то во многих случаях можно доказать присутствие в растворе ионов металла-комплексобразователя и лигандов. Можно предположить, что при диссоциации иона $[Ag(NH_3)_2]^+$ в растворе образуется какое-то количество ионов Ag^+ . Если добавить к раствору этого комплекса щелочь, осадка $AgOH$ не образуется (произведение растворимости $AgOH = 1,5 \cdot 10^{-8}$). При добавлении же йодида калия к раствору, содержащему ионы $[Ag(NH_3)_2]^+$, выпадает осадок AgI (произведение растворимости $AgI = 8,5 \cdot 10^{-17}$). Возможность выпадения осадка связана в данном случае с концентрацией в растворе ионов Ag^+ , образующихся при диссоциации комплексного иона $[Ag(NH_3)_2]^+$.

Диссоциация комплексных ионов протекает обычно в незначительной степени, подчиняется закону действия масс и с количественной стороны характеризуется константой диссоциации. Для равновесия:



Уравнение диссоциации иона $[Ag(NH_3)_2]^+$ должно быть написано так:



и соответственно выражение для константы равновесия:

$$K = \frac{[Ag(H_2O)_2^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+][H_2O]^2}$$

Однако действующая масса воды в разбавленных растворах комплексов настолько велика, что при вычислении относительных значений констант диссоциации гидратацию ионов можно не учитывать.

Для равновесия:

$$K_{\text{дис}} = \frac{[Ag^+][CN^-]^2}{[Ag(CN)_2^-]} = 1 \cdot 10^{-21}$$

Таблица 7.1 – Константы нестойкости комплексных ионов

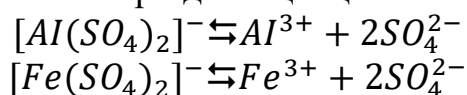
Диссоциация комплексного иона	Константа нестойкости при комнатной температуре
$[Ag(CN)_2]^- \rightleftharpoons Ag^+ + 2CN^-$	$1 \cdot 10^{-21}$
$[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftharpoons Ag^+ + 2NH_3$	$4 \cdot 10^{-7}$
$[AlF_6]^{3-} \rightleftharpoons Al^{3+} + 6F^-$	$2 \cdot 10^{-28}$
$[Co(NH_3)_6]^{2+} \rightleftharpoons Co^{2+} + 6NH_3$	$8 \cdot 10^{-6}$
$[Co(NH_3)_6]^{3+} \rightleftharpoons Co^{3+} + 6NH_3$	$8 \cdot 10^{-36}$
$[Cu(NH_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons Cu^{2+} + 4NH_3$	$4,6 \cdot 10^{-14}$
$[Fe(CN)_6]^{3-} \rightleftharpoons Fe^{3+} + 6CN^-$	$1 \cdot 10^{-44}$
$[Fe(CN)_6]^{2-} \rightleftharpoons Fe^{2+} + 6CN^-$	$1 \cdot 10^{-37}$
$[PtCl_4]^{2-} \rightleftharpoons Pt^{2+} + 4Cl^-$	$1 \cdot 10^{-16}$
$[SiF_6]^{2-} \rightleftharpoons SiF_4 + 2F^-$	$6,3 \cdot 10^{-8}$
$[Zn(NH_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons Zn^{2+} + 4NH_3$	$4 \cdot 10^{-10}$
$[Zn(CN)_4]^{2-} \rightleftharpoons Zn^{2+} + 4CN^-$	$6,3 \cdot 10^{-18}$

В связи с тем, что величина констант диссоциации характеризует устойчивость комплексных ионов в растворе, их называют константами нестойкости комплексов $K_{\text{нест.}}$. Чем менее устойчив комплекс в растворе, тем больше его $K_{\text{нест.}}$

Диссоциация комплексных ионов всегда протекает по стадиям, аналогично диссоциации многоосновных кислот и их солей. Поэтому приведенные в таблице 3 данные оценивают только суммарную устойчивость внутренней сферы комплексов.

В растворе комплексного соединения с высокой константой нестойкости легко обнаруживаются все составные части молекулы. Например, в растворах

квасцов $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ наряду с ионами $[Al(SO_4)_2]^-$ и $[Fe(SO_4)_2]^-$, имеющимися в небольших концентрациях, легко обнаруживаются ионы Al^{3+} , SO_4^{2-} , Fe^{3+} , K^+ и NH_4^+ , Ионы Ba^{2+} осаждают из этих растворов ионы SO_4^{2-} . Роданид калия или аммония вызывает кроваво-красное окрашивание раствора железных квасцов. При добавлении щелочи к раствору алюмокалиевых квасцов выпадает осадок гидрата окиси алюминия, растворяющийся в избытке щелочи, а при добавлении щелочи к раствору железоаммонийных квасцов выпадает бурый осадок гидроокиси железа $Fe(OH)_3$ и выделяется аммиак. При диссоциации комплексных ионов:

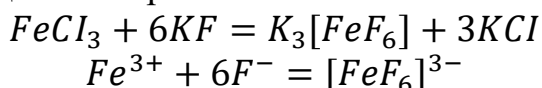


равновесие сильно смещено вправо. Устойчивость ионов типа $[Al(SO_4)_2]^-$ в кристаллах и диссоциация их в растворе дает возможность считать такие вещества, как квасцы, соль Мора и другие двойные соли, комплексными соединениями с высоким значением константы нестойкости. Из данных таблицы 3 следует, что для типичных комплексных соединений константа нестойкости имеет малую величину, т. е. комплексный ион – это малодиссоциированная частица, слабый электролит. (Для сравнения приведем величины констант диссоциации при комнатной температуре слабых кислот и оснований: $K_{1\text{дис}}$ угольной кислоты равна $3 \cdot 10^{-7}$, а $K_{\text{дис}}$ гидрата окиси аммония равна $1,75 \cdot 10^{-5}$).

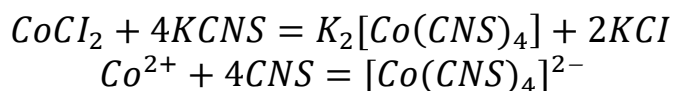
Согласно правилу Бертолле, ионные реакции становятся практически необратимыми, если в результате взаимодействия ионов получается вещество, удаляющееся из сферы химического взаимодействия в виде газа или пара, или если затруднен распад на исходные ионы хотя бы одного из продуктов реакции (в результате выпадения осадка или образования малодиссоциирующего вещества). С этой точки зрения становится понятным сдвиг равновесия ионных реакций в сторону образования комплексных соединений. Образование комплексных соединений в растворе есть образование комплексных ионов – малодиссоциированных частиц. Приведем примеры комплексообразования. Реакция между цианидом калия и цианидом железа практически необратима вследствие образования иона $[Fe(CN)_6]^{4-}$ слабого электролита:



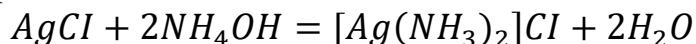
При добавлении фтористого калия желтый раствор хлорного железа обесцвечивается вследствие образования комплексного иона $[FeF_6]^{3-}$:



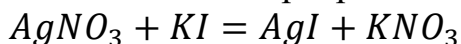
При добавлении концентрированного раствора роданида калия к небольшому количеству раствора хлористого кобальта появляется синяя окраска, так как образуется комплекс $[Co(CNS)_4]^{2-}$:



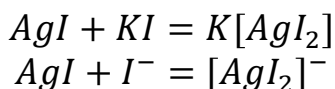
Растворение осадков также объясняется сдвигом равновесия реакции в сторону образования слабых электролитов. При добавлении раствора аммиака к осадку хлорида серебра образуется растворимая комплексная соль аммиаката серебра:



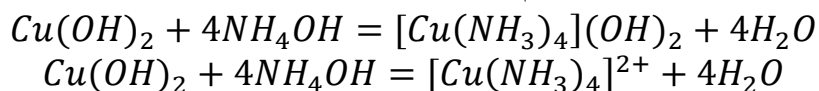
Если к раствору соли серебра добавить небольшое количество йодида калия, выпадает желтый осадок йодида серебра:



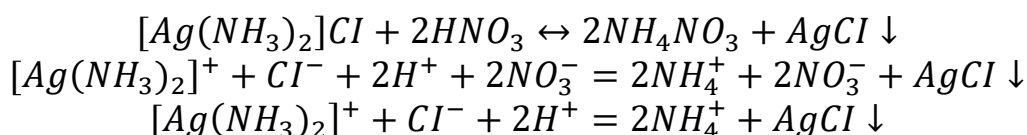
В избытке раствора йодида калия осадок йодида серебра растворяется с образованием комплекса:



Голубой осадок гидроксида меди при действии аммиака переходит в растворимое комплексное основание синего цвета:



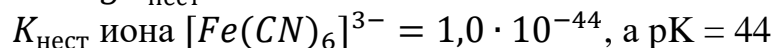
Сдвигом равновесия реакции в сторону образования более слабого электролита объясняются и случаи разрушения одних комплексов с образованием других, имеющих более низкую константу нестойкости. Так, если на комплексный аммиакат серебра подействовать кислотой, то происходит реакция с образованием нового более устойчивого комплекса-иона NH_4^+ :



Реакция направлена в сторону образования иона NH_4 , так как $K_{\text{нест}}$ иона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ равна $4 \cdot 10^{-7}$, а $K_{\text{нест}}$ иона $[\text{NH}_4]^+$ равна $6 \cdot 10^{-10}$.

Константы нестойкости объективно характеризуют прочность комплексных ионов в растворе. При оценке устойчивости комплексов часто для удобства

пользуются не константами нестойкости, а показателями констант нестойкости, равными отрицательному, десятичному логарифму константы нестойкости, $\text{pK} = -\lg K_{\text{нест}}$:



Чем устойчивее комплекс в растворе, тем выше значение его pK .

При оценке устойчивости комплексов в растворах также используют константы устойчивости, являющиеся обратными величинами констант нестойкости. В этом случае в равновесии взаимоперехода аквакомплексов в комплексы с другими лигандами и обратно как прямая рассматривается реакция вытеснения молекул воды из внутренней сферы другими лигандами,

т. е. реакция образования различных комплексов из ионов-комплексообразователей и лигандов.

Так, для равновесия



константа равновесия, описывающая диссоциацию аминокомплекса, т. е.

$$K_{\text{нест}} = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2]^+}$$

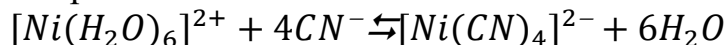
а константа равновесия, описывающая образование комплексного аммиаката, т.е.,

$$K_{\text{уст}} = \frac{[Ag(NH_3)_2]^+}{[Ag^+][NH_3]^2}$$

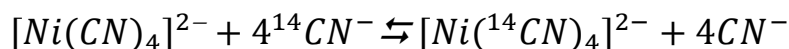
Числовое значение константы устойчивости, как и константы нестойкости, определяется отношением концентраций комплекса, иона-комплексообразователя и лигандов при равновесии. Высокая величина константы устойчивости указывает на то, что концентрация комплекса при равновесии значительно выше концентраций свободных составных его частей, т. е. чем выше константа устойчивости, тем устойчивее в растворе комплексный ион.

При рассмотрении равновесий между комплексными ионами и входящими в их состав катионами и лигандами следует помнить о том, что реакции со значительно смещенным равновесием в сторону продуктов реакции не всегда характеризуются большой скоростью. Скорость же химической реакции зависит от ее механизма.

Комплексы, в которых лиганды быстро замещаются на другие, называются лабильными; те же, у которых это замещение проходит медленно, называются инертными. Лабильными считают комплексы, в которых замещение лигандов с достижением (менее чем за 1 мин при 25°C и концентрации исходных веществ 0,1 М); остальные комплексы называют инертными. Таким образом, величины констант нестойкости и устойчивости характеризуют термодинамическую устойчивость комплексов. Несмотря на то, что устойчивые комплексы часто инертны, а неустойчивые лабильны, такое соответствие наблюдается не всегда. Например, ионы CN^- образуют с ионами Ni^{2+} термодинамически устойчивые комплексы. Устойчивость их следует из того, что равновесие

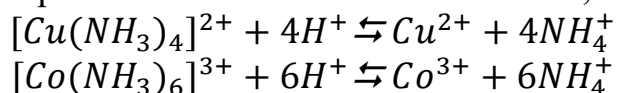


сдвинуто сильно вправо и что ион Ni^{2+} «предпочитает» в качестве лигандов не молекулы воды, а ионы CN^- . Однако если в раствор добавить ионы CN^- , меченые изотопами ^{14}C , то они почти мгновенно перейдут в комплексе по схеме:



Таким образом, устойчивость этого комплекса не обеспечивает его инертности.

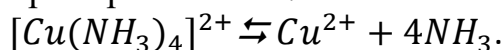
Различие в лабильности можно иллюстрировать сравнением двух комплексов $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$; оба эти комплекса термодинамически неустойчивы в растворе сильной кислоты. Это означает, что реакциям



соответствуют константы равновесия, превышающие единицу. Однако комплекс меди быстро реагирует с сильной кислотой, а комплекс кобальта не обнаруживает видимых изменений в ее растворе длительное время. Дело в том, что первый комплекс лабилен, а второй инертен и скорость его реакции с кислотой чрезвычайно мала. Расчеты равновесий для инертных комплексов показывают лишь, какие концентрации частиц должны соответствовать равновесным условиям, хотя следует отдавать отчет себе о том, что подобные условия недостижимы прямым путем.

Аналогичные расчеты для лабильных комплексов дают концентрации частиц при вполне достижимых равновесных условиях и поэтому имеют гораздо больше смысла.

Вычислим, например, концентрацию ионов Cu^{2+} в растворе лабильного комплекса, полученного при добавлении 1 моль аммиака NH_3 к 0,1 моль нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и разбавлении этой смеси водой до общего объема 1000 мл. Необходимо рассмотреть равновесие:



Константа нестойкости, соответствующая этому уравнению,

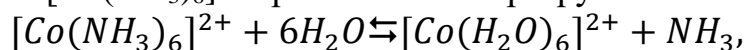
$$K_{\text{нест}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}] [\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]} = 8,5 \cdot 10^{-13}$$

Малая величина константы нестойкости показывает, что почти вся медь в полученном растворе должна находиться в форме комплексного иона.

Полагая, что при равновесии $[\text{Cu}^{2+}] = x$, имеем $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] = 0,1 - x$. При этом в последнем равенстве малой величиной можно пренебречь. Концентрация аммиака NH_3 в равновесном растворе должна быть равна исходной концентрации за вычетом той, которая пошла на образование комплекса, и, следовательно, $[\text{NH}_3] = 1,0 - 4(0,1 - x)$. Пренебрегая величиной x и в этом равенстве, получим после подстановки в выражение для константы нестойкости $\frac{x \cdot (0,6)^4}{0,1} = 8,5 \cdot 10^{-13}$, и, следовательно, равновесная концентрация ионов Cu^{2+} должна быть равна $6,5 \cdot 10^{-13}$ моль/л.

Зависимость устойчивости комплексных соединений в растворах от природы атома-комплексобразователя и лигандов. Устойчивость комплекса в растворе по отношению к действию растворителя зависит в первую очередь от характера и прочности связи между центральным ионом и лигандами. Прочность этой связи зависит от природы центрального атома, степени его окисления, размера и структуры его электронных оболочек, а также от природы лигандов. Чем меньше радиус иона-комплексобразователя

и чем выше его заряд, тем более прочные комплексы он образует. Так, комплексный ион $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ обратимо распадается в воде в то время как комплексный ион $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ практически не разрушается водой.



Влияние заряда центрального иона на устойчивость комплексов наглядно отражается в величинах показателей констант нестойкости комплексных ионов, образованных центральными ионами с близкими величинами радиусов и сходными электронными структурами, но отличающимися величиной заряда. Одну группу таких комплексообразователей составляют, например, ионы Na^+ , Ca^{2+} , I^{3+} , Th^{4+} ($r=1,04 \pm 0,06$ нм), другую группу - ионы Ag^+ , Hg^{2+} , Ti^{3+} ($r=1,09 \pm 0,04$ нм).

В таблице 7.2 приводятся полученные К. Б. Яцимирским и В. П. Васильевым величины показателей констант нестойкости комплексных ионов, образованных названными комплексообразователями.

Таблица 7.2 – Показатели констант нестойкости комплексов

Типы комплексных ионов	рК (показатель константы нестойкости)			
	Ионы-комплексообразователи			
	Na^+	Ca^{2+}	I^{3+}	Th^{4+}
RiO_3^{x-1}	–	0,9	–	2,9
RNO_3^{x-1}	–	0,3	–	0,6
RSO_4^{x-2}	0,7	2,3	3,5	4,1
$\text{RC}_2\text{O}_4^{x-2}$	–	3	7,3	–
	Ag^+	Hg^{2+}	Ti^{3+}	
ROH^{x-1}	2,3	10,3	14,8	–
RNH_3^x	3,2	8,8	–	–
RCI^{x-1}	2,7	5,3	8,1	–
RBr^{x-1}	9	9,1	9,7	–

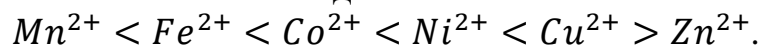
Из таблицы 7.2 видно, что с ростом заряда иона-комплексообразователя устойчивость комплексного иона возрастает. На прочность комплексов в

растворе существенное влияние оказывает соотношение между размером центрального иона и лигандов. Небольшие катионы образуют наиболее прочные комплексы с небольшими анионами, а катионы с большим радиусом образуют наиболее прочные комплексы с крупными анионами.

В случае небольших однозарядных анионов (радиус аниона $< 1,6$ нм) устойчивость комплекса уменьшается с увеличением размера катиона, т. е. сверху вниз в группах периодической системы. В случае крупных анионов (нитрат, иодат, тиосульфат) устойчивость образуемых ими комплексов растет с увеличением размеров катионов. Если центральный ион при образовании комплексного соединения проявляет максимальное координационное число, то образуется более прочный комплекс» чем в случае проявления более низкого координационного числа.

Устойчивость комплексных соединений в растворах находится также в зависимости от величины координационного числа иона-комплексобразователя и его электронной структуры. Наиболее прочные комплексные соединения образуют переходные металлы, способные использовать для связи с лигандами, кроме s - и p -орбиталей внешней оболочки, еще d -орбитали нижележащей электронной оболочки. Такого рода гибридизация орбиталей приводит к образованию прочных связей между центральным атомом и лигандами.

Термодинамическая устойчивость комплексов двухзарядных катионов металлов побочных подгрупп четвертого периода со многими лигандами изменяется в указанной ниже последовательности:



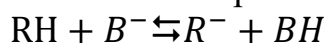
Возрастание устойчивости комплексов в направлении от иона Mn^{2+} к иону Cu^{2+} согласуется с уменьшением ионного радиуса. Комплексы катионов от иона Mn^{2+} до Cu^{2+} обладают повышенной устойчивостью вследствие того, что их $3d$ -орбитали лишь частично заняты электронами. Комплексы Zn^{2+} не обладают такой устойчивостью, поскольку у двухзарядного иона цинка полностью заполнены электронами все пять $3d$ -орбиталей.

На устойчивость комплексных соединений в такой же мере, как природа и свойства центральных атомов, влияют природа и свойства лигандов. Наиболее прочные комплексы образуют лиганды с большим зарядом и малым радиусом. Прочные комплексы образуются также в том случае, когда заместитель обладает большой координационной емкостью, т. е. когда при образовании внутренней сферы происходит циклообразование. При этом наиболее устойчивы пяти- и шестичленные циклы. Так, $K_{нест}$ комплексного аммиаката кадмия $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$ равна $3,3 \cdot 10^{-7}$, а этилендиаминового комплекса кадмия — лишь $6,7 \cdot 10^{-13}$. Объясняется это тем, что при координации этилендиамина $H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$ во внутренней сфере образуется пятичленный цикл. Прочность комплексов переходных металлов также зависит от «силы» кристаллического поля лигандов.

При сравнении устойчивости комплексов надо также иметь в виду взаимное влияние внутрисферных заместителей, различную подвижность их, определяющуюся закономерностью транс-влияния.

Кислотные и основные свойства. В настоящее время нет единого подхода к классификации веществ с точки зрения отнесения их к кислотам и основаниям. Наиболее распространена протолитическая теория, основы которой разработаны в 1923 г. Дж. Бренстедом.

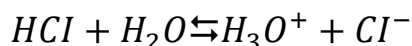
По Бренстеду, кислота – это донор протона, т. е. вещество, отдающее протон, а основание - акцептор протона, т. е. вещество, присоединяющее протон. Общее свойство кислот – отщепление протонов или присоединение гидроксильных групп, а общее свойство оснований - присоединение протонов или отщепление гидроксильных групп. С этой точки зрения основаниями и кислотами могут быть и нейтральные молекулы, и ионы. Реакция передачи протона называется протолитической. В прямой реакции:



RH ведет себя как кислота, B^- – как основание. При обратном процессе также осуществляется передача протона; в этом случае R^- – основание, BH – кислота. Следовательно, кислотность и основность любого химического соединения зависят от природы второго компонента, участвующего в кислотно-основном взаимодействии.

Две стороны кислотно-основного взаимодействия также сопряжены между собой, как окислительный и восстановительный процессы.

Проявление веществами кислотных и основных свойств связано с их диссоциацией и сольватацией образующихся ионов. При диссоциации соляной кислоты:



согласно представлениям протолитической теории, молекулы HCl и ионы H_3O^+ являются кислотами, а молекулы H_2O и ионы Cl^- – основаниями.

При диссоциации щелочи:



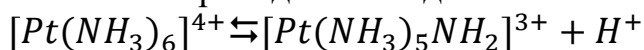
молекулы NaOH и ионы OH^- являются основаниями, а ионы $[Na(H_2O)_n]^+$ и молекулы H_2O - кислотами.

Изложенные положения протолитической теории приложимы к кислотно-основным равновесиям в растворах комплексных соединений.

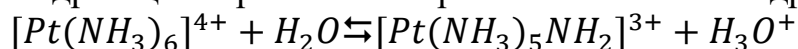
Под влиянием координации могут существенно изменяться свойства центральных атомов и лигандов. Это отчетливо проявляется при координации водородсодержащих веществ, например воды, аммиака, метиламина NH_2-CH_3 , этиламина $NH_2-C_2H_5$. В водном растворе аммиак образует основание - гидроокись аммония:



В случае же координации аммиака ионами металла в небольшой степени происходит диссоциация его молекулы по кислотному типу - с отщеплением протона, при этом аммиакат переходит в амидокомплекс:

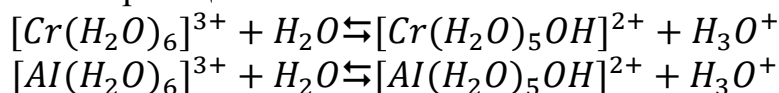


или, учитывая гидратацию протонов с образованием ионов гидроксония:



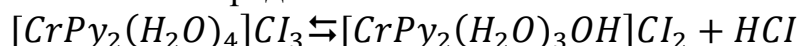
В этой реакции аминокомплекс $[Pt(NH_3)_6]^{4+}$ и ион гидроксония H_3O^+ проявляют свойства кислоты, а вода и амидокомплекс $[Pt(NH_3)_5NH_2]^{3+}$ - основания. Отщепление протона от координированного аммиака с образованием амидокомплекса называют амидореакцией.

Вода - слабый амфотерный электролит. При диссоциации ее образуются одинаковые концентрации гидратированных протонов и ионов гидроксила. При координации молекул воды ионами металла диссоциация воды усиливается. При этом протоны выталкиваются из внутренней сферы аквакомплексов и образуются гидроксокомплексы (лиганды - группы OH^-), а раствор приобретает кислые свойства. Например, в растворах солей хрома и алюминия протекают реакции:

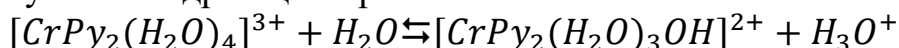


По таким схемам происходит гидролиз солей хрома, алюминия и других металлов, дающих слабые основания. Кислая реакция водных растворов солей может быть, таким образом, объяснена отщеплением протона от гидратированного иона металла.

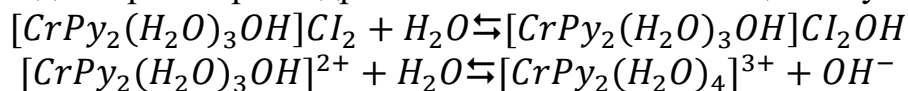
Систематическое изучение кислотных и основных свойств комплексных соединений началось с работы П. Пфейффера (1906 г.), изучавшего равновесия в растворах аквапиридиновых солей хрома, для которых возникновение кислотных свойств можно представить схемой:



Или с учетом гидратации протона:



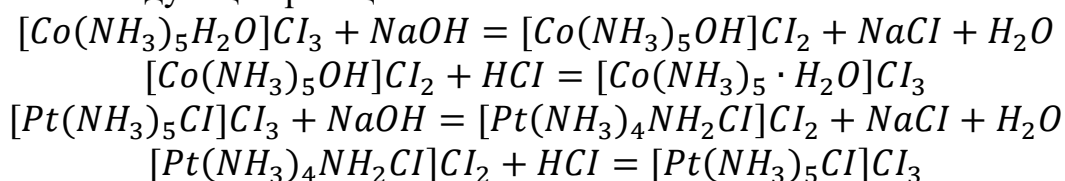
Комплексный аква-ион $[CrPy_2(H_2O)_4]^{3+}$ является кислотой (донором протона), а соответствующий гидроксокомплекс - основанием (ацептором протона). Водные растворы гидроксокомплексов имеют щелочную реакцию:



Гидроксо- и амидореакции изучались Л. А. Чугаевым, А. А. Гринбергом с сотрудниками, показавшими, что соединения, заключающие во внутренней сфере молекулы типа RH , имеют кислотные свойства, а соединения, содержащие группы типа R (где R может быть OH^- , NH_2^- , CH_3NH^- , $C_2H_5NH^-$ и т. д.), - основные свойства.

Сдвиг кислотно-основного равновесия в растворах амино-и аквакомплексов определяется величиной рН среды. При высоких значениях

pH растворов (в присутствии щелочи) равновесие амидо- и гидроксореакций сдвигается в сторону отщепления протонов от координированных молекул воды и аммиака. При низких значениях pH растворов (в присутствии кислоты) равновесие смещается в сторону образования аква- и аминоккомплексов. Возможны следующие реакции:



Интенсивность кислотных и основных свойств комплексных соединений зависит от размера, заряда и поляризационных свойств центрального иона, от величины заряда комплексного иона, степени диссоциации молекул RH в свободном состоянии, от устойчивости комплекса в растворе, от строения комплекса и характера взаимного влияния координированных групп.

Остановимся на влиянии каждого из этих факторов. Чем выше заряд центрального иона, тем сильнее отталкивается протон, т. е. тем ярче выражены кислотные свойства комплекса, а основные слабее. Поэтому ион $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ способен проявлять более сильные кислотные свойства, чем ион $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$. Ион $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, содержащий Co^{3+} , почти нейтрален, а ион $[Pt(NH_3)_5Cl]^{3+}$, содержащий четырехвалентную платину, имеет сильные кислотные свойства. Чем выше заряд комплексного катиона, тем сильнее отталкивается протон. Поэтому ион $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ проявляет более сильные кислотные свойства, чем ион $[Cr(H_2O)_4Cl_2]^+$, а ион $[Co(NH_3)_5 \cdot H_2O]^{3+}$ - более сильные кислотные свойства, чем ион $[Co(NH_3)_4NO_2 \cdot H_2O]^{2+}$.

Основные свойства комплексного катиона при увеличении его заряда, наоборот, ослабевают. $[Pt(NH_3)_5OH]^{3+}$ проявляет более слабые основные свойства, чем комплексный катион $[Co(NH_3)_5OH]^{2+}$.

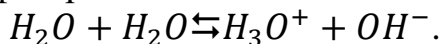
С увеличением поляризационных свойств центрального иона усиливаются кислотные свойства комплекса. Ион $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ проявляет более сильные кислотные свойства ($K_{дис} 25^{\circ}C = 1,26 \cdot 10^{-4}$), чем ион $[Al(H_2O)_6]^{3+}$, ($K_{дис} 25^{\circ}C = 1,3 \cdot 10^{-5}$).

Сравнение кислотных свойств аква- и аминоккомплексов с одинаковыми центральными атомами показывает, что аминокатионы в общем менее сильные кислоты, чем соответствующие аквакатионы. Это объясняется тем, что степень диссоциации некоординированной воды больше, чем степень диссоциации некоординированного аммиака.

Кислотно-основные свойства комплексов зависят также от устойчивости их в растворе. Чем менее устойчив комплекс в растворе, тем слабее выражены его кислотные свойства.

Изучение кислотных и основных свойств аквакомплексов дало возможность подойти к современному объяснению амфотерности

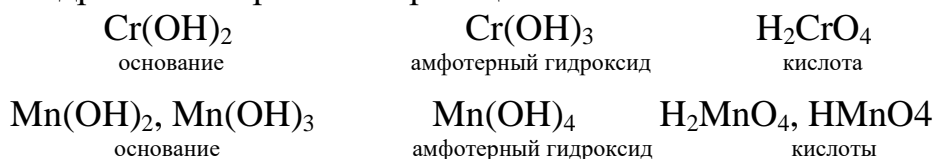
гидроокисей. Согласно протолитической теории, амфотерные соединения способны быть как донорами, так и акцепторами протона или гидроксила. Типичным примером амфотерных соединений может служить вода:



Из гидроокисей наиболее ярко выражены амфотерные свойства у гидроокиси галлия $Ga(OH)_3$, для которой константы диссоциации в водном растворе по кислотному и основному типу почти равны. (Значения вторых и третьих констант диссоциации по кислотному и основному типу для H_3GaO_3 $K_2 = 4,8 \cdot 10^{-11}$; $K_3 = 2 \cdot 10^{-12}$, а для $Ga(OH)_3$ $K_2 = 1,6 \cdot 10^{-11}$; $K_3 = 4 \times 10^{-12}$). Преобладание кислотных или основных свойств у гидроокисей различных элементов связано с положением этих элементов в периодической системе. Ослабление основных и усиление кислотных свойств гидроокисей $R(OH)_m$ наблюдается с увеличением поляризующего действия иона R^{n+} , т. е. с уменьшением его радиуса и возрастанием заряда, а также с увеличением числа внешних электронов. Поэтому к сильным основаниям относятся гидроокиси щелочных и щелочноземельных металлов. Во второй группе периодической системы бериллий и цинк, а в третьей группе алюминий, галлий и индий образуют амфотерные, гидроокиси.

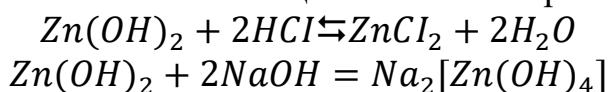
Когда R^+ имеет большой положительный заряд и малый радиус (что типично для неметаллов), преобладает диссоциация гидроокисей по кислотному типу. В III группе периодической системы уже бор образует слабую кислоту H_3BO_3 , элементы IV группы углерод и кремний также образуют слабые кислоты. Гидроокиси многих элементов V, VI, VII групп являются сильными кислотами.

В пределах одной группы с увеличением порядкового номера элементов усиливаются основные и ослабляются кислотные свойства их гидроокисей. Если один элемент образует несколько гидроокисей, то по мере увеличения его степени окисления наблюдается усиление кислотных и ослабление основных свойств соединений. Эта закономерность отчетливо проявляется на примере гидроокисей хрома и марганца.

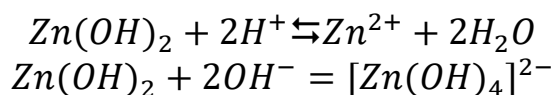


$Fe(OH)_2$ – более сильное основание, чем $Fe(OH)_3$, H_2SO_4 – более сильная кислота, чем H_2SO_3 .

Исследование влияния концентрации ионов H^+ в растворе на свойства различных гидроокисей показало, что амфотерность обусловлена устойчивостью гидроксокомплекса данного металла. Гидроокись цинка $Zn(OH)_2$ растворяется в кислотах и в щелочах. Схема реакции:

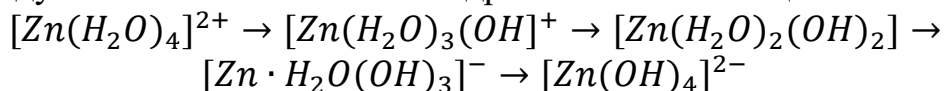


или в ионной форме:



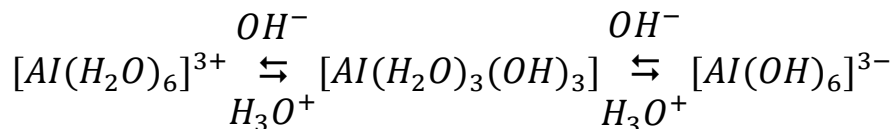
В образующемся комплексном ионе $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, как и в других комплексах $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ цинк проявляет координационное число 4, а лигандами в нем являются ионы OH^- . При взаимодействии гидроксида цинка со щелочью, кроме иона $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, в растворе образуется в не больших количествах ион $[\text{Zn} \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{OH})_3]$. При гидролизе солей цинка в растворе образуются катионы основной соли $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_3\text{OH}]^+$.

В ряду аквакомплексов и аквагидроксикомплексов цинка:



каждый последующий член ряда по составу молекулы отличается от предыдущего на один протон. При переходе каждого предыдущего члена в последующий первый ведет себя как кислота. Обратный переход связан с притяжением протонов, а следовательно, с проявлением соединения основных свойств. Взаимопереход одних комплексов в другие в указанном ряду вправо идет, в щелочной среде, а влево - в кислой.

Переход от аквакомплекса $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ к нейтральному комплексу $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2]$ происходит при действии небольшого количества щелочи на соль цинка. Дальнейшее добавление щелочи вызывает отщепление протонов от оставшихся в комплексе двух молекул воды с образованием гидроксиокомплекса. Во всех случаях при растворении амфотерных гидроокисей в растворах щелочей образуются не ионы AlO_2^- , CrO_2^- , ZnO_2^{2-} и т. п., а гидроксиокомплексы, в которых число гидроксильных групп соответствует координационному числу иона металла. Например, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$, $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ и др. Факт образования гидроксиокомплексов $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$, $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$ при растворении амфотерных гидратов в щелочах доказан выделением многих этих соединений из растворов. Механизм процесса растворения амфотерных гидроокисей в кислотах и щелочах на примере соединений алюминия можно выразить следующей схемой:



В щелочной среде происходит постепенное отщепление протонов от молекул воды гидратированного иона, и равновесие сдвигается в сторону образования гидроксиокомплекса. В кислой среде равновесие сдвигается в сторону образования солей гидратированных ионов металла (или аквакомплексов). Следовательно, кислотные и основные свойства гидроокисей зависят от того, насколько легко гидратированный ион элемента отщепляет протоны.

3. Окислительно – восстановительные типы реакций

Характерная черта окислительно-восстановительных реакций, в которых принимают участие комплексные соединения - сравнительно небольшая скорость реакций. Скорости их соизмеримы со скоростями реакций, в которых участвуют органические вещества.

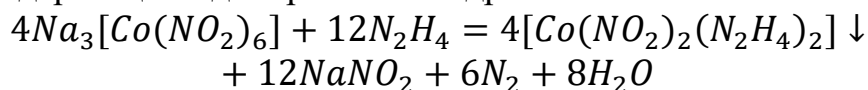
Окислительно-восстановительные потенциалы комплексных веществ определяются электрохимическими методами и выражаются формулой Нернста:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]}$$

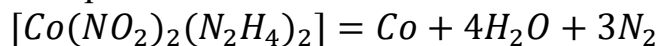
где E - измеренный потенциал, E_0 - нормальный потенциал, R - газовая константа, T - абсолютная температура, F - число Фарадея, n - число электронов, принимаемых одним ионом при его окислении или восстановлении, $[Ox]$ и $[Red]$ - молярные концентрации окисленной и восстановленной форм комплекса.

Ионы металлов, находящиеся в водных растворах, гидратированы, т. е. находятся в виде аквакомплексов. Особенно прочны аквакомплексы типичных комплексообразователей (кобальта, хрома, меди и др.). Окислительно-восстановительные потенциалы простых ионов по существу неизвестны, и имеющиеся данные относятся к аквакомплексам, в которых лигандом является вода. На величину окислительно-восстановительного потенциала образующего иона большое влияние оказывает химическая природа лигандов. Например, потенциал аквакомплексов хлоридов железа (III) и (II) $Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$ равен 750 мВ. В то же время потенциал цианидных комплексов $[Fe(CN)_6]^{3+} + e = [Fe(CN)_6]^{2+}$ равен 420 мВ. Комплексообразование, как правило, стабилизирует малохарактерные валентности. Окислительно-восстановительные потенциалы аквакомплексов Co^{3+} , Mn^{4+} , Cr^{4+} , Cr^{2+} имеют большое абсолютное значение, т. е. эти аквакомплексы являются сильными окислителями или восстановителями. Ион Cr^{2+} постепенно взаимодействует с координированными молекулами воды, меняя свою степень окисления до трех и окисляя водород, который выделяется из раствора. При образовании комплексных соединений наблюдается стабилизация этих нестойких валентностей.

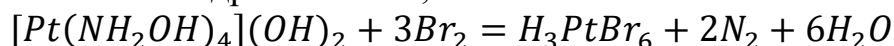
Иногда вследствие координации наблюдается также и повышение устойчивости лигандов. Азотистая кислота и ее соли не могут существовать совместно с таким сильным восстановителем, как гидразин, так как между ними протекает реакция. Однако если к гексанитритокобальту (III) натрия прилить гидразин, то в результате довольно бурной реакции образуется коричневый осадок динитродигидразинкобальта (II), т. е. образуется комплекс, содержащий одновременно гидразин и остаток азотистой кислоты:



В этом веществе окислитель и восстановитель находятся во внутренней сфере, но реакция между ними не протекает. И только при нагревании происходит сильный взрыв:



Необходимо отметить, что одновременное введение во внутреннюю сферу окислителя и восстановителя составляет большие затруднения, так как окислитель взаимодействует не только с восстановителем-лигандом, но также и с атомом-комплексобразователем, если он находится в восстановительной форме. Например, если подействовать бромом на основание Александра, то окисляется не только гидроксилламин, но также и платина:



Все окислительно-восстановительные реакции с комплексными веществами подчиняются правилам, применимым к обычным неорганическим веществам.

Лекция 8: Некоторые особые группы комплексных соединений (УСР)

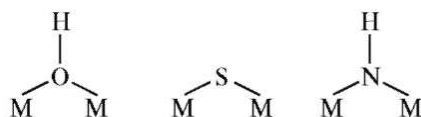
1. Многоядерные комплексные соединений.
2. Внутренний комплексные соли. Изо- и гетерополикислоты.
3. Сверхкомплексные соединения.

1. Многоядерные комплексы

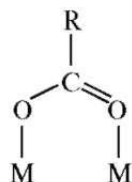
Комплексы, в состав которых входит несколько центральных атомов одного или различных элементов, называют *многоядерными*.

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. Возможность образования многоядерных комплексов определяется способностью некоторых лигандов связываться с двумя или тремя ионами металлов. Такие лиганды называются *мостиковыми*. Соответственно *мостиковыми* называются и комплексы. Принципиально возможны и одноатомные мостики, например:



В них используются неподеленные электронные пары, принадлежащие одному и тому же атому. Роль мостиков могут исполнять *многоатомные лиганды*. В таких мостиках используются неподеленные электронные пары, принадлежащие разным атомам *полиатомного лиганда*.



А.А. Гринберг и Ф.М. Филинов исследовали мостиковые соединения состава $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2] \cdot [\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_4]$, в которых лиганд связывает комплексные соединения одного и того же металла, но в различных степенях окисления. Г. Таубе назвал их *комплексами переноса электрона*. Он исследовал реакции переноса электрона между центральными атомами различных металлов. Систематические исследования кинетики и механизма окислительно-восстановительных реакций привели к заключению, что перенос электрона между двумя комплексами происходит через образующийся лигандный мостик. Обмен электроном между $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ происходит через образование промежуточного мостикового комплекса. Перенос электрона происходит через хлоридный мостиковый лиганд, заканчиваясь образованием комплексов $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{2+}$; $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$.

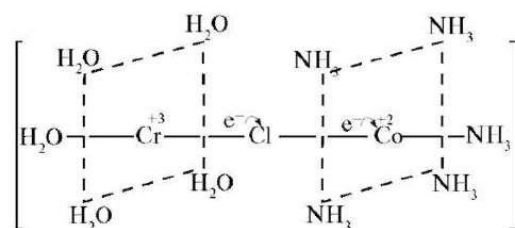
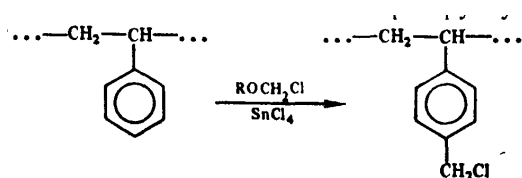


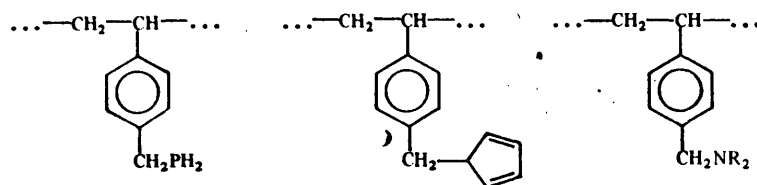
Рис. 8.1 – Перенос электрона в промежуточном многоядерном комплексе

Большое разнообразие полиядерных комплексов получено благодаря использованию органических лигандов, содержащих несколько донорных групп. Условием их образования является такое расположение донорных групп в лиганде, которое не позволяет замыкаться хелатным циклам. Нередки случаи, когда лиганд имеет возможность замыкать хелатный цикл и одновременно выступать в роли мостикового.

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 Ph_2PLi , циклопентадиенидом натрия или вторичными аминами, получают полимерные лиганды типа:



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

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



Связи металл–металл сильно изменяют свою длину и кратность при переходе от соединения к соединению. Характерны примеры из химии Мо и Re.

В качестве критерия связи М–М при наличии мостиковых лигандов использовали уменьшение расстояний М–М 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, 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 М–М. В $[\text{Cr}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ расстояние М–М равно 0,312 нм, связь металл–металл отсутствует.

Прямым критерием наличия связи М–М является оценка электронной плотности в области между атомами металла, получаемая с помощью рентгеноструктурных исследований. Результаты такой оценки иногда противоречат косвенным критериям.

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**.

Известны безлигандные кластеры, например ион V_9^{5+} , имеющий конфигурацию трипирамиды. Он является одним из структурных элементов соединения с эмпирическим составом V_6Cl_7 , которое образуется при взаимодействии V с VCl_3 . 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 с включенным внутрь него атомом C) образует скелет как многих кластеров железа, так и цементита Fe_3C . Аналогичная группировка КЩС легко образуется при взаимодействии $[\text{Rh}(\text{CO})_4]^-$ с CCl_4 в изопропиловом спирте при комнатной температуре: $6\text{Na}[\text{Rh}(\text{CO})_4] + \text{CCl}_4 = \text{Na}_2[\text{Rh}_6\text{C}(\text{CO})_{15}] + 9\text{CO} + 4\text{NaCl}$.

2. Внутренний комплексные соли. Изо- и гетерополикислоты

Понятие о внутренних комплексных солях было введено в химию Леем и Бруни. Согласно Лею, под **внутренними комплексными солями** подразумевают солеобразные соединения, в которых атом металла соединен с каким-либо радикалом с помощью сил как главной, так и побочной валентности.

Классическим примером внутренней комплексной соли является гликоколят меди. В этом соединении главные валентности меди насыщены карбоксильными остатками так же, как, например, в ацетате меди, но наряду с этим ион меди побочной валентностью связан с другой составной частью кислотного остатка гликоколя, а именно – с группой NH_2 . Медь проявляет здесь к. ч. 4, и в соответствии с этим данное соединение практически является неэлектролитом.



Подобного рода соединения известны в очень большом числе. Они могут образоваться во всех случаях, когда ион какого-либо металла-комплексообразователя взаимодействует с каким-либо органическим соединением, содержащим, с одной стороны, группу, водород которой может быть замещен ионом данного металла, а с другой, – какую-нибудь группу, способную сочетаться с данным ионом посредством побочной валентности.

Примером довольно многочисленных групп, которые могут сочетаться с ионом металла-комплексообразователя силами главной валентности (замещение водорода), могут служить карбоксильная группа $-\text{COOH}$, энольный гидроксил OH , сульфоновая группа SO_3H , оксимная группа NOH , а

в некоторых случаях также первичная аминогруппа $\begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \\ -\text{N} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{matrix}$ и вторичная аминогруппа $\begin{matrix} \text{R} \\ \diagup \\ -\text{N} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{matrix}$.

В качестве групп, соединяющихся с ионом металла-комплексообразователя силами побочной валентности (без замещения водорода), могут быть Названы: первичная аминогруппа $-\text{NH}_2$,

вторичная аминогруппа, $\begin{matrix} | \\ -\text{NH} \end{matrix}$, третичная аминогруппа $\begin{matrix} | \\ -\text{N}- \end{matrix}$, третичная аминогруппа, являющаяся составной частью цикла $\begin{matrix} \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \end{matrix}$, оксимная группа $=\text{NOH}$, спиртовый гидроксил $-\text{OH}$, карбонильная группа $=\text{CO}$, тиоэфирная группа $-\text{S}-$ и др.

Мы видим, таким образом, что некоторые группы атомов могут быть связаны силами как главной, так и побочной валентности, напоминая в этом отношении кислотные остатки обычных минеральных кислот. Учитывая большое разнообразие органических соединений смешанной функции, содержащие перечисленные группы или их близкие аналоги, а также факт довольно резко выраженной тенденции к комплексообразованию у большинства ионов, не относящихся к типу инертного газа, легко понять, что внутренних комплексных солей должно быть очень много.

Лей подразделял внутренние комплексные соли на две группы. К первой группе, называемой внутренними комплексными солями первого порядка, он относил внутренние комплексные соли, которые являются неэлектролитами. Ко второй группе (внутренние комплексные соли высшего порядка) он относил соединения, содержащие внутрикомплексный катион или анион, т. е. соли, в катионе или анионе которых центральный атом связан с разными частями одной и той же координированной группы как главной, так и побочной валентностью. В качестве примера таких внутренних комплексных солей высшего порядка можно привести хотя бы триоксалатохромиаты $\text{Me}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$. Отнесение подобных соединений к разряду внутренних комплексных солей обусловлено тем, что каждый оксалат-ион связан с центральным ионом хрома как главной, так и побочной валентностью.

В английской и американской литературе широко привился термин «кleshневидные» соединения для краткого обозначения соединений, содержащих циклические группировки. Понятие «кleshневидное» соединение шире, чем понятие «внутренняя комплексная соль». В него включаются различные кольчатые соединения, как $[\text{CoEn}_3]\text{X}_3$, $[\text{PtEn}(\text{NH}_3)_2]\text{X}_2$ и все соединения, причислявшиеся к группе внутренних комплексных солей первого и высших порядков.

Леевские внутренние комплексные соли высшего порядка по своим свойствам сильно отличаются от внутренних комплексных солей первого порядка отсутствием именно тех признаков, которые делают внутренние комплексные соли первого порядка столь ценными в аналитическом отношении. Речь идет, в частности, о том, что внутренние комплексные соли, относящиеся к категории неэлектролитов, вообще характеризуются милой растворимостью в воде (вместо чего в большом числе случаев наблюдается несвойственная солям растворимость в неполярных органических растворителях), малой степенью вторичной диссоциации с отщеплением свободных ионов металла, иногда очень сильно отличающихся от окраски обычных солей соответствующих металлов. В некоторых случаях к сказанному добавляется еще и способность ряда внутренних комплексных солей пережидать в парообразное состояние без разложения. Все указанные свойства как раз характерны для внутренних комплексных солей первого порядка и не характерны для так называемых внутренних комплексных солей высшего порядка. К тому же надо отметить, что в ряде соединений, относимых к последней группе (в триоксалатах или в диоксалатах различных металлов), отсутствует какое бы то ни было различие в свойствах групп связанных главной или побочной валентностью.

Поликислоты – это минеральные кислоты, характеризующиеся присутствием более одной молекулы ангидрида в анионе кислоты.

Различают *изополикислоты*, содержащие ангидриды одного типа ($H_2Cr_2O_7$) и *гетерополикислоты*, в состав аниона которых входят разные ангидриды (например, кремневый и молибденовый, фосфорный и вольфрамовый, борный и вольфрамовый, фосфорный и молибденовый $H_2[P(Mo_2O_7)_6]$). Изополикислоты можно рассматривать как продукты присоединения соответствующих ангидридов к молекулам кислородных кислот. При растворении серного ангидрида в концентрированной серной кислоте образуются бесцветные кристаллы пиросерной кислоты $H_2S_2O_7$. Хром образует ряд изополикислот и их солей, простейшие представители которых – двухромовая кислота $H_2Cr_2O_7$ и бихроматы. Кроме того, получены трихроматы и тетрахроматы кислот состава $H_2CrO_4 \cdot 2CrO_3$ и $H_2CrO_4 \cdot 3CrO_3$.

Образование изополикислот особенно характерно для молибдена ($H_2Mo_4O_{13}$), вольфрама (H_2WO_{13}), кремния ($H_2Si_2O_5$), ванадия, тантала, ниобия и других элементов. Изополикислоты обычно сильнее исходных кислот: хромовая кислота ($K_1 = 2 \cdot 10^{-1}$ и $K_2 = 3 \cdot 10^{-7}$) значительно слабее двухромовой ($K_2 = 2 \cdot 10^{-2}$).

Первые сведения о гетерополикислотах относят к 1826 г., когда И. Берцелиус описал фосфорномолибдат аммония $(NH_4)_3H_4[P(Mo_2O_7)_6]$.

Центральные атомы исходных кислот – атомы-комплексобразователи. Ими могут быть атомы водорода, бериллия, бора, алюминия, титана, циркония, тория, ванадия, ниобия, тантала, хрома, молибдена, вольфрама,

урана, марганца, железа, кобальта, никеля, родня, осмия, иридия, платины, углерода, кремния,

германия, олова, азота, фосфора, мышьяка, сурьмы и других элементов.

Допускается, что исходные кислоты могут быть многоосновными. Общая формула их $H_{12-x}(Э_xO_6)$, где x – валентность центрального атома. Из исходных кислот в свободном состоянии известны только H_5J_6 и H_6TeO_6 .

Гетерополикислоты рассматриваются как продукты замещения шести атомов кислорода, координированных вокруг атома-комплексообразователя кислотными остатками типа WO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , $Mo_2O_7^{2-}$, $W_2O_7^{2-}$, $V_2O_6^{2-}$. Так образуются кремневольфрамовые, бороиольфрамовые, фосфорномолибденовые, фосфорновольфрамовые и подобные им гетерополикислоты и их соли.

Если атомы кислорода замещены полностью группами $W_2O_7^{2-}$ – или $Mo_2O_7^{2-}$, то образуются 12-поликислоты (12 атомов вольфрама или молибдена в молекуле). Если заместителями будут шесть групп WO_4^{2-} или MoO_4^{2-} , то образуются 6-поликислоты.

Возможен случай неполного замещения атомов кислорода с образованием так называемых ненасыщенных поликислот.

Таблица 8.1 – Формулы кислот и насыщенных гетерополисоединений

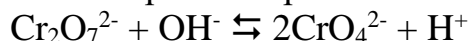
Примеры центральных атомов	Их валентность	Формулы исходных кислот	Формулы гетерополикислот
Mn, Ni	2	$H_{10}[ЭO_6]$	$(NH_4)_3H_2[Mn(MoO_4)_6] \cdot 3H_2O$
Al, Cr, Co, B	3	$H_9[ЭO_6]$	$K_9[Co(MoO_4)_6] \cdot nH_2O$
Si, Sn	4	$H_8[ЭO_6]$	$K_4H_4[Si(W_2O_7)_6] \cdot 7 H_2O$
P, As, Sb	5	$H_7[ЭO_6]$	$(NH_4)_3H_4[P(Mo_2O_7)_6]$
I	7	$H_5[ЭO_6]$	$Na_3[I(WO_4)_6] \cdot 8H_2O$

Основность гетерополикислот обычно ниже теоретической. Максимальная основность гетерополикислот проявляется лишь при образовании труднорастворимых солей таких металлов, как ртуть, свинец и др.

Формулы солей 12-поликислот, приведенные в таблице 1, пишутся так для удобства и простоты. В действительности же в растворе нельзя доказать существование групп $W_2O_7^{2-}$ и $Mo_2O_7^{2-}$. На основании координационной теории П. Пфейффер допустил, что радикалы типа $Me_2O_7^{2-}$ состоят из двух молекул состава MeO_3 соединенных с центральным атомом через кислород. Таким образом, строение молекул 12-поликислот представляется двуслойным. В первом слое 6 атомов кислорода располагаются вокруг центрального атома, и группа $ЭO_6$ становится координационным центром для двенадцати молекул

окислов MeO_3 . Строение 12-фосфорномолибденовой кислоты отражает формула $\text{H}_7[\text{PO}_6(\text{MoO}_3)_{12}]$, а не $\text{H}_7[\text{PO}_6(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$.

Анионы поликислот легко разрушаются щелочами; например, взаимопереход бихроматов в бихромат отражает схема:



Увеличение концентрации ионов H^+ смещает равновесие влево, а ионов OH^- – вправо.

Все гетерополисоединения характеризуются большим молекулярным весом. склонностью к образованию кристаллогидратов (табл. 5). Прочные гетерополикислоты хорошо растворимы в воде.

Наиболее распространенный способ получения поликислот и их солей – прямой синтез кислот (солей) и ангидридов: $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3 = \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$.

Поликислоты находят большое применение. Свойство поликислот осаждать растворенный белок используется в биохимических и клинических лабораториях. Некоторые поликислоты применяют в промышленности для получения чистых элементов. Гетерополивольфрамные кислоты – хорошие катализаторы окисления нафталина, гидрирования фенола и некоторых других реакций. Защитные пленки из солей кремнемолибденовой кислоты предохраняют сталь от коррозии.

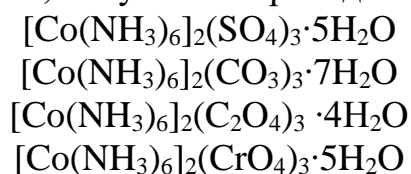
3. Сверхкомплексные соединения

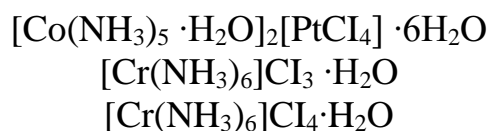
Особую группу составляют сверхкомплексные соединения. В сверхкомплексных соединениях число лигандов превышает координационную валентность комплексообразователя.

Если считать к. ч. 6 предельным и исходить из представления, что координирующим центром может быть только атом Металла, то реальное существование множества кристаллогидратов, содержащих на один атом металла 7, 8, 9 и больше молекул воды, должно казаться аномальным явлением.

К подобным аномальным соединениям следует отнести кристаллогидраты типа $\text{MeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, обычно называемые купоросами. Сюда же относятся хорошо известные кристаллогидраты типа глауберовой соли или десятиводного карбоната натрия. Точно так же здесь можно указать на кристаллогидраты хлорида хрома, содержащие различное число избыточных молекул воды.

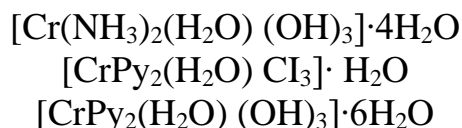
Но «аномальные» соединения встречаются не только среди чистых кристаллогидратов. Известны многочисленные комплексы, относящиеся к классам аммиакатов, аминатов и двойных солей, которые также содержат лишние молекулы воды. Так, могут быть приведены соединения:





Все эти соединения относятся к гексаминовому типу.

Значительное количество подобных примеров можно привести применительно к соединениям других координационных типов, т. е. к комплексам ацидопентаминового, диацетотетраминового и других типов. Менее склонными к присоединению избыточных молекул воды являются комплексы-неэлектролиты:



Большой интерес представляют те случаи, когда избыточные молекулы воды содержатся в солях, составленных из координационно насыщенных комплексных катиона и аниона.

Сюда же могут быть причислены соединения, содержащие избыточные молекулы NH_3 , например, $\text{Cu}[\text{PtCl}_6] \cdot 18\text{NH}_3$ или $\text{Cu}[\text{Pt}(\text{SCN})_6] \cdot 18\text{NH}_3$, а также интересные аммиачно-ацетонитрильные соединения Pt, полученные и изученные В.В. Лебединским.

Соединения эти имеют состав $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$. Они ошибочно рассматривались некоторыми авторами как производные Pt, в которых эта последняя проявляет вообще не свойственное ей к. ч. 6. Далее, должны быть упомянуты соль Вильма $(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$, ряд аналогичных этой соли соединений.

Комплексные ионы в целом обладают действующим во вне электрическим полем, за счет которого может происходить присоединение избыточных молекул воды и других дипольных молекул. Эффект этого кулоновского поля может быть вполне ощутимым в случае, если речь идет о высокозаряженных комплексных ионах относительно малого радиуса.

Так, для иона $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ($r = 1,9 \text{ \AA}$) сила кулоновского поля, измеряемая выражением ne/r^2 , составляет 0,83, приближаясь к соответствующим величинам для ионов Na^+ и Ba^{2+} ($ne/r^2 = 1,0$) и превышая эти же величины для анионов хлора (0,3), брома (0,3) и иода (0,2). У низкозаряженных комплексных ионов сила поля значительно меньше. У комплексов-неэлектролитов этот фактор проявления дополнительного сродства вообще отпадает.

Если учесть, что комплексные соли представляют собой комбинации ионов, в отдельности безусловно способных к гидратации, то случаи присутствия в составе комплекса одной или нескольких избыточных непрочно связанных молекул воды уже могут стать доступными пониманию, причем становится очевидным, что подобные явления никак нельзя рассматривать как стоящие в противоречии с координационной теорией. Однако здесь рассматривался только один фактор, объясняющий присоединение лишних

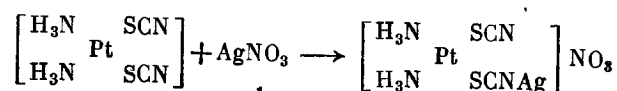
молекул. Между тем существует и ряд других факторов. Так, Эфраим во указал, что если кристаллическая решетка соли построена из катионов и анионов, заметно различающихся по величине, то в решетке возникают пустоты, которые могут заполняться молекулами воды, удерживаемыми хотя бы только вандерваальсовскими силами. Этот род связи воды, по-видимому, объясняет свойства цеолитов, способных терять и присоединять воду без нарушения кристаллической структуры.

Далее, гидратироваться могут не только катионы и анионы, входящие в состав комплекса, но также и отдельные координированные заместители, играющие в этих случаях роль вторичных центров присоединения.

Вернер считал возможным допускать в ряде случаев координацию гидратированных кислотных остатков или двойных молекул воды. На основе современных воззрений такое представление вполне вероятно как с точки зрения поляризационных представлений, так и (в особенности) с точки зрения водородной связи.

То обстоятельство, что координированные кислотные остатки сохраняют в известной мере свою химическую индивидуальность и способность к взаимодействию с частицами окружающей среды, с очевидностью вытекает из описанных выше реакций взаимодействия родано- и хлоропроизводных трехвалентного кобальта, а также рода – нопроизводных Pt с солями серебра. Напомним реакцию, идущую при действии AgNO_3 на $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SCN}](\text{NO}_3)_2$. При этом получается соль, которую можно формально рассматривать как продукт присоединения к координационно насыщенному комплексу $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SCN}](\text{NO}_3)_2$ лишней молекулы AgNO_3 , т. е. как $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SCN}](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{AgNO}_3$. Однако изучение свойств этого соединения показало, что серебро входит в состав комплексного иона. Строение этой соли выражается формулой $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SCN}]\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$

В данном случае координированный ион SCN^- за счет присоединения иона Ag^+ перешел в молекулу AgSCN которая осталась в координативной связи с кобальтом. Аналогично реакция действия AgNO_3 на $[(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(\text{SCN})_2]$ протекает согласно уравнению:



Изучение сверхкомплексных соединений находится еще в начальной стадии. Все же из приведенных данных видно, что все упоминавшиеся отклонения отнюдь не колеблют координационной теории.

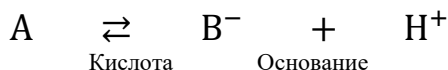
Лекция 9: Теория кислот и оснований в приложении к химии комплексных соединений

1. Протолитическая теория кислот и оснований Бренстеда – Лоури.
2. Комплексные соединения – основания, их получение и свойства.

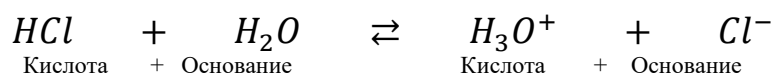
3. Комплексные соединения – кислоты, их получение и свойства.

1. Протолитическая теория

Унитарная теория кислот и оснований была успешно преобразована в теорию, известную под названием протолитической теории, согласно которой кислота – вещество, отдающее ион водорода, а основание – вещество, принимающее водородный ион:



Однако это чисто гипотетическое уравнение, так как процесс диссоциации кислоты сопровождается связыванием протона присутствующим основанием, так что переход протона от кислоты к основанию приводит к образованию кислоты, сопряжённой с первоначальным основанием, и основания, сопряжённого с первоначальной кислотой. Ионизация хлористого водорода записывается так:



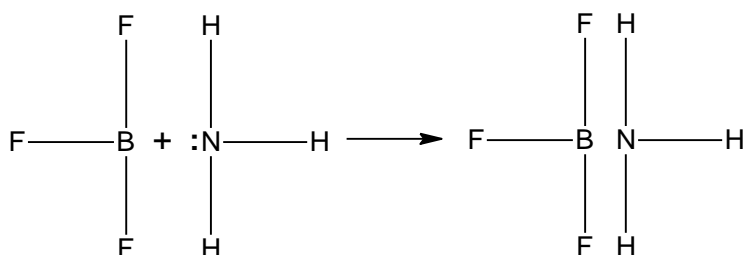
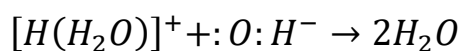
Реакция протекает слева направо вследствие тенденции водорода образовывать координированный ион $[H(H_2O)]^+$.

Пространно обсуждался вопрос о том, что эта теория является как общей, так и полезной. Крупнейшим недостатком этой теории является то, что она не применима к непротонным системам и не охватывает соединения – кислоты, не содержащие водорода.

Электронная теория. Льюис предположил, что поведение кислот и оснований может быть целиком и полностью описано с электронных позиций. Вот его собственные слова: «Мне кажется, что вполне обобщённо мы можем утверждать, что основания – это соединения, обладающие неподелённой парой электронов, которая может быть использована для образования устойчивой электронной группировки другого атома, и что кислоты – это соединения, которые могут использовать неподелённую пару электронов атома другой молекулы с тем, чтобы завершить образование устойчивой электронной группировки одного из своих собственных атомов. Другими словами, соединения–основания предоставляют пару электронов для химической связи, соединения–кислоты присоединяют такую пару».

Обзор электронной теории кислот и оснований был дан Людером. Так как эта теория определяет кислоты как вещества, способные к присоединению пары электронов, а основания – как вещества, отдающие электронную пару, необходимо, чтобы первая ступень реакции нейтрализации состояла в образовании координированной ковалентной связи; по-видимому, это необычайно общее положение:

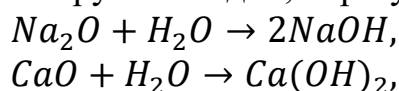




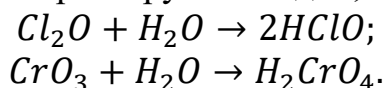
Теория не содержит никакого намёка на значение растворителя (даже нет необходимости в растворителе) и также ничего не говорится о протоне.

Кислотно-основные свойства некоторых координационных соединений

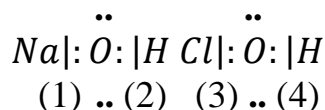
Влияние координации на кислотно-основные свойства качественно может быть рассмотрено с учётом размера и заряда иона. Максимальная деформация ионов производится малыми катионами с высоким зарядом, действующими на большие поляризуемые анионы. Этот поляризационный эффект объясняет, почему окислы больших ионов металлов с малым положительным зарядом реагируют с водой, образуя основания, например,



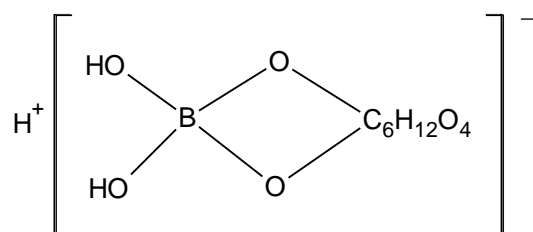
Тогда как окислы неметаллов или металлов с небольшим радиусом в высшем состоянии окисления реагируют с водой, образуя кислоты, например:



Во всех этих соединениях атом кислорода распределяется между атомом водорода и оставшейся частью молекулы; кажется, что основной или кислотный характер в значительной степени зависит от относительных сил притяжения между оксо-ионом и ионом водорода, с одной стороны, и остатком молекулы – с другой, причём силы притяжения оказываются изменёнными под влиянием энергии гидратации образующихся ионов. Например, гидроокиси натрия и хлора отличаются разными свойствами вследствие различия в размере соответствующих ионов. Так как атом натрия большого размера, связь между ним и кислородом слаба и расщепление происходит по (1), тогда как атом хлора мал и образует относительно прочную связь с кислородом, так что расщепление протекает по (4):



Лоури предложил четырёхковалентную структуру для комплексной маннитоборной кислоты:



2. Комплексные соединения – основания, их получение и свойства.

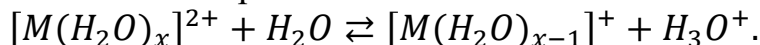
Вернер обратил внимание на изменение основности в ряду гидросокомплексов (табл. 9.1). Его качественные исследования показали, что соединение (1) осаждает окись серебра из нитрата серебра; соединения от (1) до (3) включительно выделяют аммиак из NH_4^+ на холоду; соединения от (1) до (5) поглощают двуокись углерода; соединения от (1) до (8) дают щелочную реакцию на лакмус, тогда как (9) и (10) – нейтральную; соединения от (1) до (8) более растворимы в уксусной кислоте, чем в воде; из уксуснокислых растворов соединения от (1) до (3) осаждаются в виде аквосолей, тогда как от (4) до (8) образуют гидроксоли; оказывается, что все эти соли образуют аквосоли с сильными минеральными кислотами, но даже из растворов этого типа соединения (9) и (10) изолируются в виде комплексных гидроксо соединений.

Таблица 9.1 – Вернеровские ряды основных катионов

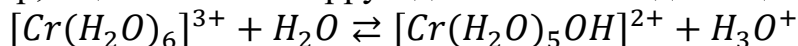
№	Катионы	№	Катионы
1	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)(\text{OH})]^+$	6	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{OH}]^{2+}$
2	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]^{2+}$	7	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2]^+$
3	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{OH}]^{2+}$	8	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_2\text{py}_2(\text{H}_2\text{O})\text{OH}]^{2+}$
4	$[\text{Co en}_2(\text{H}_2\text{O})\text{OH}]^{2+}$ (1, 2)	9	$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{NO})\text{OH}]^{2+}$
5	$[\text{Co en}_2(\text{H}_2\text{O})\text{OH}]^{2+}$ (1, 6)	10	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]^{2+}$

3. Комплексные соединения – кислоты, их получение и свойства

Кислая реакция водного раствора соли может быть объяснена потерей гидротированным катионом протона:



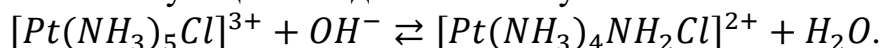
Например, ещё в 1906 г. Бьеррум для константы диссоциации реакции:



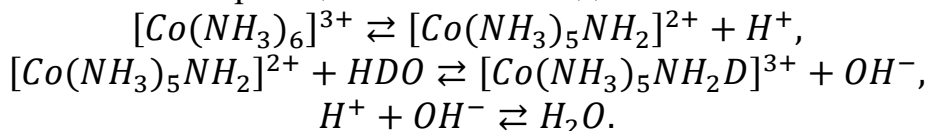
при 25°C предложил значение $0,89 \cdot 10^{-4}$ и несколькими годами позднее Денгэм установил для неё в два раза большее значение. Лэмб и Фонда пришли к среднему значению, равному $1,58 \cdot 10^{-4}$ при 25°C, которое сравнимо с более современными определениями Бренстеда и Фолькварца.

Кислотность акваамминов проявляется вследствие потери протона координированной молекулой воды, хотя при рассмотрении амминов тяжёлых металлов кислотность координированного аммиака достигает заметной

величины. Чугаев и Гринберг показали это путём превращения аммина платины в соответствующий амид или основную соль:



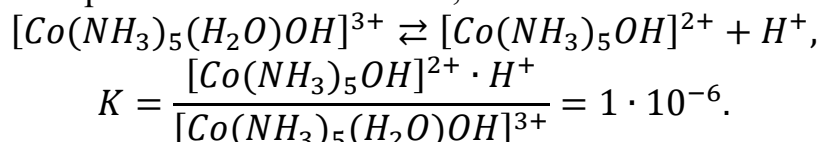
Соответствующие кобальт-аммину амидосоединения не известны, но доказательство возможности протекания реакции этого типа было получено при изучении обменной реакции с тяжёлой водой



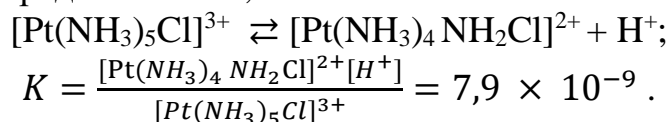
Бейлар и Блок продемонстрировали наличие ионизации одной из координированных аминогрупп с образованием иона водорода у иона бис-(этилендиамин) золота.

На это явление также указывал Дуайер и Хогарт, которые изучали этилендиаминные комплексные осмия. Изучение металл-аммиачных комплексов даёт возможность сделать некоторые предположения относительно свойств аква-иона.

Константы диссоциации некоторых из этих ионов известны совершенно точно. Константы равновесия вычислены, как показано ниже:



В случае если протон выделяется из координированной аминогруппы, выражение для K представляется, как показано ниже:



В дополнение к константам диссоциации была определена относительная устойчивость ряда ионов амминов трехвалентного кобальта; найдено что устойчивость уменьшается в порядке.

Относительная устойчивость кобальт-аммин-ионов

1. *транс*- $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]^+$
2. $[Co(NH_3)_6]^{3+}$
3. $[Co(NH_3)_5NO_2]^{2+}$
4. *цис*- $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]^+$
5. $[Co(NH_3)_4(H_2O)_2]^{3+}$
 $[Co(NH_3)_5H_2O]^{3+}$

Концентрационные константы диссоциации очень малы ($K_s = 2,2 \cdot 10^{-34}$) для $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, и как следовало ожидать принимая во внимание хорошо известную химическую устойчивость этих. Можно было предположить, что чем больше константа диссоциации (больше тенденция к удалению аммиака) у этих ионов, тем слабее их сила как кислоты. Это положение обычно оказывается правильным, что можно видеть при сравнении относительной

устойчивости комплексов с их относительной кислотной силой. Кроме того большинство высоко диссоциированных аминов металлов, перечисленных в табл. 9.2, обладает очень слабыми кислыми свойствами.

Таблица 9.2 – Константы диссоциации аминов некоторых металлов

Амины	K_c
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$6,8 \cdot 10^{-8}$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$	$1,5 \cdot 10^{-9}$
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$2,6 \cdot 10^{-10}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$1,75 \cdot 10^{-5}$

Бренстед предположил, что в гомологическом ряду акваамминокобальтионов сила кислоты есть статистический фактор, зависящий от числа координированных аквагрупп. Это предположение требует, чтобы гексако-ион как кислота был в 6 раз сильнее чем моноаква-ион. Бренстед и Фолькварц нашли, что, хотя вычисленное влияние статистического фактора качественно находится в согласии со значениями, найденными для константы диссоциации акваамминокобальт (III)-ионов (табл. 9.3), его оказывается недостаточно, чтобы количественно объяснить найденные различия.

Таблица 9.3 – Константы кислотной диссоциации некоторых трехзарядных катионов

№	Катион	$K_a = 10^6$	№	Катион	$K_a = 10^6$
1	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$	2,04	5	$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$	1,38
2	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$	6,03	6	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	11,2
3	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{3+}$	18,8	7	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	126
4	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$	400	8	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	6300

Бренстед обратил внимание на связь между силой кислоты и зарядом аква-катиона. Вернер нашёл, что $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]^{2+}$ обладает менее основными свойствами, чем $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{NO}_2\text{OH}]^+$; это значит, что $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$ обладает более кислыми свойствами чем $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{NO}_2\text{H}_2\text{O}]^{2+}$. Основываясь на подобных примерах, Бренстед пришёл к выводу, что чем выше положительный заряд комплекса, тем сильнее он проявляет кислые свойства. Это – логическое следствие всё увеличивающегося отталкивания протонов от более положительного катиона. Лэмб и Ингв нашли, что замещение дополнительных нитрогрупп еще более уменьшают силу кислоты. Чугаев приготовил ряд соединений, содержащих гидроксамвинплатина (IV) – ионы, и отметил, что $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]^{3+}$ является более слабым основанием, чем соответствующий комплексный катион трёхвалентного кобальта

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]^{2+}$, который обладает меньшим положительным зарядом. Существует также значительное различие в силе кислот гексаминплатины (IV)- и гексаамминкобальта(III)-ионов. Последний обладает небольшой тенденцией к проявлению кислых свойств, тогда как первый легко растворим в растворе щёлочи, откуда можно выделить амидосоединение:



Однако следует упомянуть, что различия в кислых свойствах между $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{4+}$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ больше, чем это можно было бы ожидать на основании различия в заряде катиона.

Путём сравнения свойств $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{3+}$ было показано влияние состояния окисления центрального атома на силу комплексного иона как кислоты. Заряд катионов одинаков, но ион, содержащий трехвалентный кобальт, почти нейтрален, тогда как ион, содержащий четырехвалентную платину, – сильная кислота.

При тщательном рассмотрении относительной силы кислот оказывается, что если исходить только из состава катиона, нельзя сделать никакого определенного предсказания. Однако ясно, что заряд и размер комплекса, заряд центрального атома и статистический фактор должны оказывать значительное влияние. Так, амино-катионы в общем обладают гораздо менее кислыми свойствами, чем соответствующие аква-катионы.

Относительная сила кислот и оснований

Выше была сделана попытка объяснить уменьшение или увеличение силы кислот и оснований сделанные обобщения касаются силы кислот по отношению к основанию - эталону OH^- - или силы основания по отношению к кислоте H_3O^+ в воде как растворителе. Невозможность поставить кислоты или основания в единый монотонный ряд по силе была ясно показана Льюисом. Он отмечает, что относительная сила кислот и оснований зависит от выбранного растворителя, так же как от особенностей кислоты или основания, примененных в качестве эталона для сравнения.

Однако на основании положений электронной теории кислот и оснований предполагали, что относительная сила кислот соответствует тенденции принимать электронные пары, тогда как сила оснований зависит от их тенденции отдавать электронные пары. Если бы надо было принимать во внимание только это, то, несомненно, представлялось бы возможным построить единый ряд кислот и оснований. Возможно, более правильная интерпретация силы кислот и оснований – это интерпретация, предложенная Лингафельтером: а) сила кислоты соответствует прочности связи, которую кислота может образовать с основанием, или б) сила кислоты соответствует уменьшению свободной энергии при образовании связи с основанием. Несомненно, межатомные силы в координационных соединениях (продуктах реакции нейтрализации) включают не только силы ковалентной связи, но также электростатические силы, которые зависят от величины зарядов и

расстояния между ними, присутствия или отсутствия дипольных моментов в кислоте или основании и от стерического фактора.

Полинг указывает на изменение силы орбитальных связи различных типов. Так как факторы, способствующие увеличению силы связи, могут изменяться более или менее независимо, относительная сила ряда оснований может зависеть от особенностей кислоты, применяемой для сравнения. Что это так, было показано при рассмотрении нескольких констант равновесия

$K = \frac{[\text{координация}]}{[\text{кислота}][\text{основание}]}$ и путем измерения силы кислоты или основания.

Константы равновесия при 25° градусов для реакций приводятся в табл. 9.4.

$\text{H}^+ + \text{B} \rightleftharpoons \text{HB}^+$, $\text{Ag}^+ + 2\text{B} \rightleftharpoons [\text{AgB}_2]^+$, $\text{Cu}^+ + 2\text{B} \rightleftharpoons [\text{CuB}_2]^+$ и $\text{Hg}^{2+} + 4\text{B} \rightleftharpoons [\text{HgB}_4]^{2+}$

Таблица 9.4 – Константы равновесия процессов взаимодействия некоторых кислот с различными основаниями, взятыми для сравнения

Основания	Кислота			
	H ⁺	Ag ⁺	Cu ⁺	Hg ²⁺
CN ⁻	2,5·10 ⁹	2,6·10 ¹⁸	1·10 ¹⁶	2,5·10 ⁴¹
NH ₃	1,8·10 ⁹	1,7·10 ⁷		
SO ₃ ²⁻	1·10 ⁷	3,5·10 ⁸		
Cl ⁻	Слабое		3,4·10	9·10 ¹⁵
Br ⁻	Слабое		8,3·10 ⁵	4,3·10 ²¹
I ⁻	Самое слабое		7,1·10 ⁸	1,9·10 ³⁰

В каждом ряду порядок изменения относительной силы некоторых оснований меняется на обратный по мере перехода от одной кислоты, взятой для сравнения, к другой; это показывает, что возможно не единственный применимый во всех случаях способ расположения оснований в ряд, выражающий изменения силы оснований. Эти особенности в изменении относительной силы кислот, по-видимому, связаны с тем фактом, что различные металлы обладают различной координационной цепкостью в отношении различных аддендов.

Различия в силе кислот и оснований, зависящие от принятого за эталон основания или кислоты, иногда могут быть объяснены на основе молекулярного строения; эта возможность была более тщательно исследована в области органических соединений, чем в области неорганической химии. Хороший пример этого – изменение относительной силы триэтиламина и аммиака; аммиак – более слабое основание в отношении протона, но более сильное – в отношении *m*-динитробензола. Льюис и Сиборг объясняют такое поведение как результат двойного цикла образования, которое возможно через водородные связи в случае аммиака, но невозможно с триэтиламином.

Лекция 10: Кислотно – основные свойства некоторых бионеорганических соединений

1. Теория Вернера в применении к комплексным соединениям. Основные положения теории Вернера.

2. Электронная теория кислот и оснований в комплексных соединениях, доноры и акцепторы электронов.

3. Теория жестких и мягких кислот и оснований.

1. Теория Вернера в применении к комплексным соединениям. Основные положения теории Вернера

Основателем координационной теории комплексных соединений является швейцарский химик Альфред Вернер (1866—1919). Координационная теория Вернера 1893 года была первой попыткой объяснить структуру комплексных соединений. Эта теория была предложена до открытия электрона Томсоном в 1896 году, и до разработки электронной теории валентности. Вернер не имел в своём распоряжении никаких инструментальных методов исследований, а все его исследования были сделаны интерпретацией простых химических реакций.

Представления о возможности существования «дополнительных валентностей», зародившиеся при изучении четвертичных аминов, Вернер применяет и к «комплексным соединениям». В статье «К теории сродства и валентности», опубликованной в 1891 г., Вернер определяет сродство как «силу, исходящую из центра атома и равномерно распространяющуюся во всех направлениях, геометрическое выражение которой, таким образом, представляет собой не определённое число основных направлений, а сферическую поверхность».

Два года спустя в статье «О строении неорганических соединений» Вернер выдвинул координационную теорию, согласно которой в неорганических молекулярных соединениях центральное ядро составляют комплексообразующие атомы. Вокруг этих центральных атомов расположено в форме простого геометрического полиэдра определённое число других атомов или молекул. Число атомов, сгруппированных вокруг центрального ядра, Вернер назвал координационным числом. Он считал, что при координационной связи существует общая пара электронов, которую одна молекула или атом отдаёт другой.

Суть теории можно свести к следующим положениям:

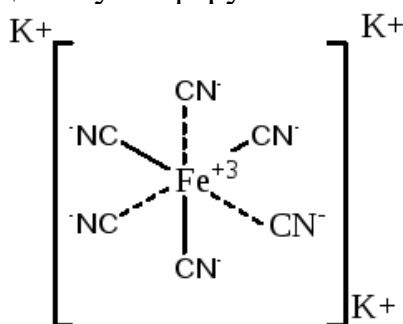
- 1) центральное место в комплексном соединении занимает комплексообразователь;
- 2) вокруг комплексообразователя расположены лиганды;
- 3) координационное число — число, показывающее, сколько лигандов удерживает комплексообразователь за счет донорноакцепторной связи;

4) комплексообразователь и лиганды образуют внутреннюю сферу комплекса (при записи внутренняя сфера отделяется от внешней квадратными скобками);

5) ионы, не вошедшие во внутреннюю сферу, составляют внешнюю сферу.

Например, в соединении $K_3[Fe(CN)_6]$ комплексообразователем является Fe^{+2} , лигандами $-CN^-$. Два лиганда присоединены за счет главной валентности, а 4 – за счет побочной валентности, следовательно координационное число равно 6.

Ион Fe^{+2} с лигандами CN^- составляют внутреннюю сферу или комплекс, а ионы K^+ внешнюю координационную сферу:

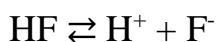


Как правило координационное число равно удвоенному заряду катиона металла, например: однозарядные катионы имеют координационное число равное 2, 2-х зарядные – 4, а 3-х зарядные – 6. если элемент проявляет переменную степень окисления, то с увеличением её координационное число растет. Для некоторых комплексообразователей координационное число является постоянным, например: Co^{+3} , Pt^{+4} , Cr^{+3} имеют координационное число равное 6, у ионов V^{+3} , Fe^{+2} , Cu^{+2} , Au^{+3} координационное число равно 4. для большинства ионов координационное число является переменным и зависит от природы ионов внешней сферы и от условий образования комплексов.

2. Электронная теория кислот и оснований в комплексных соединениях, доноры и акцепторы электронов

Образование комплексов достаточно хорошо описывается электронной теорией кислот и оснований Льюиса. Согласно этой теории основаниями называются соединения, выступающие донорами электронных пар, а кислотами — вещества, проявляющие акцепторный характер в отношении свободных пар электронов. Тогда при образовании координационной связи акцептор электронов (кислота Льюиса) взаимодействует с донором электронов (основание Льюиса). По Г. Льюису, в результате «реакции нейтрализации» заполняется свободная электронная оболочка акцептора. Таким образом, центральный ион — комплексообразователь с точки зрения теории Льюиса — является кислотой, а лиганд — основанием. Считается, что особенно устойчивые комплексы образуются, если центральный атом достраивает свои электронные оболочки до конфигурации инертного газа.

Например, фтороводородная кислота диссоциирует в соответствии с уравнением:



Молекула аммиака является основанием, поскольку способна присоединять протон с образованием иона аммония:



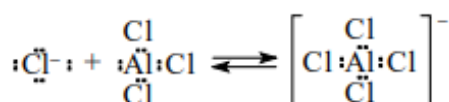
Согласно данной теории, основание – это химическое соединение, обладающее неподеленной электронной парой, например молекула аммиака $:\text{NH}_3$. Кислота по Льюису – это химическое соединение, имеющее атом с пустой электронной орбиталью, например атом бора в трифториде,



реакция нейтрализации льюисового основания льюисовой кислотой происходит в результате донорно-акцепторного взаимодействия и образования координационной связи.



Поскольку ионы металлов всегда имеют в валентном электронном слое пустые орбитали, то все они являются льюисовыми кислотами. Все молекулы, имеющие неподеленные электронные пары, являются льюисовыми основаниями. Процесс комплексообразования (образование донорно-акцепторной связи между ионом металла и лигандом) с точки зрения электронной теории Льюиса – это кислотно-основное взаимодействие. Например, взаимодействие хлорида алюминия с хлоридным ионом можно рассматривать как комплексообразование и как кислотно-основное взаимодействие.



Напомним, что теория химической связи, образованной за счет пары электронов, была выдвинута Льюисом в 1916 году и развита Ленгмюром в 1919 году. В 1921 году Перкинс постулировал существование химической связи, в которой оба электрона связывающей пары принадлежат только одному атому из двух соединяющихся.

3. Теория жестких и мягких кислот и оснований

Теорию Льюиса в 1963 г. существенно дополнил и развил Р. Г. Пирсон. Важнейшее положение теории Льюиса заключалось в том, что при образовании кислотно-основного комплекса появляется ковалентная связь. Р. Г. Пирсон рассматривает и другие типы взаимодействий между

электрофильными и нуклеофильными частицами, вплоть до образования электростатических ионных связей. По его представлениям к кислотно-основным относятся реакции образования электростатически заряженных комплексов (катионных и анионных) и формирования кристаллической решетки солей.

По теории Пирсона все кислоты и основания делят на две группы: жесткие и мягкие. При этом жесткими называют соединения, молекулы которых обладают реакционноспособными центрами с малодеформируемой электронной структурой. Иными словами, жесткие кислоты — это слабополяризующиеся частицы с высокими электростатическими характеристиками. Жесткими могут быть соединения, образованные атомами с высокой электроотрицательностью, такими как атомы азота, кислорода и фтора (жесткие основания: F^- , OH^- , O^{2-} , NH_3 , N_2H_4 , CH_3COO^- , PO_4^{3-} и др.) или катионы с большим зарядом (жесткие кислоты: Al^{3+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} и др.). Мягкие соединения, наоборот, имеют легкодеформируемую электронную структуру и высокую поляризуемость, обычно это частицы с низким зарядом и большими размерами (мягкие кислоты: Si^+ , Ag^+ , Cr^0 , Fe^0 , Pt^{2+} и др.; мягкие основания: Br^- , S^{2-} , CO , R_2S , ароматические соединения и др.).

Кислоты, у которых вакантные орбитали акцепторных атомов имеют низкую энергию (расположены близко к ядру), плохо поляризуемые, называют жесткими. У мягких кислот, наоборот, вакантные орбитали акцепторных атомов имеют высокую энергию (расположены далеко от ядра), хорошо поляризуемые (табл. 10.1).

Таблица 10.1 – Жесткие и мягкие кислоты и основания

Тип	Кислоты	Основания
Жесткие	H^+ , Li^+ , K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , BF_3 , $R-C=O$, R^+	H_2O , OH^- , CH_3COO^- , ROH , RO^- ,
Пограничные	Zn^{2+} , Sn^{2+} , $B(CH_3)_3$, R_3C , SO_2	$C_6H_5NH_2$, пиридин, N_3^- , Br^- , NO_2^- , SO_3^{2-}
Мягкие	Cu^+ , Ag^+ , Hg^{2+} , Pd^{2+} , CH_3Hg^+ , OH , I_2 , BR_3 , ICN , карбены, хиноны, тринитробензол	R_2S , RSH , RS^- , SCN^- , I^- , R_3P , CN^- , CO , C_2H_4 , C_6H_6 , H^- , R_3S^- , этилен, мезитилен

Жесткие основания имеют донорные атомы с высокой электроотрицательностью и низкой поляризуемостью; у мягких оснований, наоборот, донорные атомы с низкой электроотрицательностью и хорошей поляризуемостью.

Жесткие основания легко образуют водородные связи.

Образование прочных соединений между жесткими кислотами и основаниями, а также мягкими кислотами и основаниями показано экспериментальными данными.

Сила кислот и оснований не связана с понятием «жесткая» и «мягкая» (табл. 10.2).

Таблица 10.2 – Сила «жестких» и «мягких» кислот и оснований

Основание	Основание		Кислота	Кислота	
	«жесткое»	«мягкое»		«жесткая»	«мягкая»
Сильное	$\text{RNH}^+, \text{RO}^-, \text{OH}^-$	H^-, R^-	Сильная	$\text{H}^+, \text{AlCl}_3, \text{R}^+$	HO^+
Слабое	$\text{CH}_3\text{COO}^-, \text{F}^-, \text{Cl}^-$	I^-, RS^-	Слабая	$\text{Li}^+, \text{Ca}^{2+}$	$\text{CH}_3\text{COOHg}^+, \text{Cu}^{2+}, \text{I}_2$

Жесткость и мягкость реагентов являются характеристиками, определяющими термодинамическую стабильность образующихся соединений. Жесткие кислоты в образовании соединений предпочитают отдавать жестким основаниям. Аналогично комбинируются мягкие кислоты и мягкие основания. Теория Пирсона оказалась полезной для априорной оценки на качественном уровне относительной стабильности продуктов химических реакций, в частности, реакций комплексообразования.

Лекция 11: Амфотерные гидроксиды и основные соли в приложении к химии комплексных соединений

1. Теория механизма амфотерности в растворах комплексных соединений.
2. Теория гидроксокомплексов, роль гидролиза в образовании гидроксокомплексов.
3. Структура основных солей, основывающиеся на координационной теории.

1. Теория механизма амфотерности в растворах комплексных соединений

Амфотерное вещество-вещество, способное вести себя и как кислота и как основание. Краузе считает, что амфотерными оказываются все элементы 4-й, 5-й, 6-й и 7-й групп с недостатком электронов по сравнению с конфигурацией электронов инертных газов; Картледж установил, что амфотерны все вещества, для которых квадратные корни из ионных потенциалов лежат между 2,2 и 3,2. Такому обобщению противоречит факт, что при определенных условиях амфотерны даже литий и барий. С другой стороны, найдено, что важную роль играет растворитель; гидроксид трехвалентного железа в жидком циановодороде определенно амфотерен.

Механизм амфотерности еще не ясен, и существует несколько теорий, касающихся процессов растворения гидроокисей металлов в избытке щелочей. Ниже дается краткое изложение трех из этих теорий и некоторых экспериментальных доказательств в пользу каждой из них. Предлагается более общая трактовка явлений амфотерности и устанавливается связь между механизмом этих реакций и поведением наиболее устойчивых комплексных соединений Вернера.

Теории, касающиеся механизма амфотерности. Теория пептизации.

В большинстве случаев для растворения амфотерной гидроокиси должен быть употреблен большой избыток гидроокиси сверх того, что требуется для образования такого соединения, как Na_3ZnO_3 ; это дает возможность допустить, что при растворении не образуется истинного соединения, но что нерастворенная гидроокись только пептизируется.

Многочисленные эксперименты не дали возможности определенно установить образование истинных соединений. Исследования Браттона наводят на мысль, что только в случае алюминия образуются истинные соединения, тогда как Майн полагает, что даже алюминий большей частью образует коллоидные суспензии. Вейзер считает вероятным, что первая ступень растворения некоторых или всех гидроокисей – это пептизация, сопровождаемая в большинстве случаев образованием соединений. Было установлено, что концентрации гидроксил-иона в щелочных растворах амфотерных гидроокисей (определены посредством измерения электропроводности и скорости этерификации) больше, чем это можно было бы ожидать, если бы протекала нейтрализация гидроокиси металла. Согласно этому взгляду, гидроксил-ионы преимущественно адсорбируются частицами нерастворимой гидроокиси металла, образуя отрицательно заряженные коллоиды. Доказательством этой теории служит факт, что в большинстве случаев (например, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и $\text{Cr}(\text{OH})_3$ осадки гидроокисей металлов появляются при стоянии или осаждении может быть вызвано прибавлением электролита.

Хотя коллоидные суспензии заметно отличны от растворов кристаллических веществ, хорошо известно, что истинные растворы и коллоидные дисперсии одного и того же материала отличаются только степенью дисперсности. Последовательное изменение свойств при переходе от истинного раствора к коллоидной дисперсии было показано для гидрофильных коллоидов; так, свойства истинных растворов аминокислот низкого молекулярного веса аналогичны свойствам коллоидных дисперсий аминокислот высокого молекулярного веса и протеинов. Подобные наблюдения были сделаны при изучении изменения свойств при переходе от истинных растворов хлористого алюминия через более основные соли к гидрозоллю оксихлорида алюминия. Действительно, отдельные химики-коллоидники, больше занимающиеся рассмотрением структуры мицелл, а не устойчивостью суспензии, представляют образование некоторых коллоидов

как постепенное возрастание молекулярного веса многоядерных комплексов до тех пор, пока не будут достигнуты размеры коллоидных частиц.

Оксикислотная теория. Механизм предложенный в 1899г. Бредигом, на который часто ссылаются как на оксикислотную теорию можно иллюстрировать уравнениями:



Кислый цинкат-ион $HZnO_2^-$ существует в присутствии избытка едкого натра. Меллор упоминает об образовании мета- и ортохромитов натрия $NaCrO_3$ и Na_3CrO_3 , а Грубе и Фейхт утверждают, что растворение гидроокиси кобальта в едком калии происходит вследствие образования соединения K_2CoO_2 . Гидроокись двухвалентной меди заметно растворяется в концентрированных щелочных растворах, давая темно-синее окрашивание, и основная масса доказательств свидетельствует о том, что окрашивание—следствие появления купрат-иона CuO_2^{2-} , а не коллоидной окиси двухвалентной меди.

Наиболее полно изучена гидроокись алюминия. Некоторые из экспериментов, проведенных с этой амфотерной гидроокисью, подтверждают оксикислотную теорию. Прескотт установил, что так как для растворения одного моля гидроокиси алюминия требуется один моль едкого натра, то раствор должен содержать метаалюминат-ион AlO_2 , тогда как Герц указывает, что если до взаимодействия с избытком щелочей гидроокись алюминия высушена, то образуется ортоалюминат AlO_3^{2-} . Исследования Блюма и Бриттона с водородным электродом показали, что образуется метаалюминат.

Характер данных, которые были собраны этими и многими другими учеными, может быть иллюстрирован кратким образом некоторых исследований, проведенных с помощью водородного электрода Бриттаном с сотрудниками. Кривая представляет собой титрование раствора сульфата алюминия раствором едкого натра. Если едкий натр прибавить в количестве несколько меньшем, чем это требуется для образования гидроокиси алюминия, та реакция раствора становится нейтральной вследствие захватывания осадком некоторых кислотных радикалов, присутствующих в исходной соли. Этот осадок полностью растворяется, когда прибавляют приблизительно еще один эквивалент гидроокиси натрия, причем процессу растворения соответствует характерный для образования алюмината перегиб на кривой титрования, лежащий в области рН 8-10,5. Осадок полностью растворяется, когда прибавлено 4,13 эквивалента едкого натра. Отсюда следует, что формула $NaAlO_3$, возможно, представляет собой условие, при выполнении которого гидроокись алюминия существует в растворах щелочи. Однако эти данные не исключают возможности формул $Na[Al(OH)_4]$ или $Na[Al(H_2O)_2(OH)_4]$.

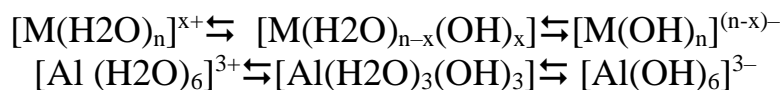
Другие, так называемые амфотерные ионы, такие, как бериллий, цинк, трехвалентный хром, двухвалентное олово и цирконий, ведут себя аналогично, но, согласно Бриттону, ни один из них не показывает на кривой

таких выраженных перегибов, какие дает алюминий. Бриттон также установил, что только в случае гидроокиси алюминия количество щелочи, необходимое для растворения гидроокиси, приблизительно равно количеству, вычисленному по формуле, и не зависит от концентрации примененного едкого натра. Бриттон предположил, что, хотя другие гидроокиси могут быть кислыми в отношении щелочей, они оказываются настолько слабыми кислотами, что вряд ли оказывают влияние на концентрацию ионов водорода в щелочном растворе.

Рассмотрение огромного количества собранных данных приводит к выводу об отсутствии убедительных доказательств в пользу существования в растворе таких ионов, как AlO_2^- , PbO_4^{4-} , ZnO_2^{2-} , как это предполагалось в согласии с оксикислотной теорией. Несомненно, что наиболее убедительный довод в пользу существования этих ионов в растворе следует из известного факта существования в твердом состоянии смешанных окислов типа NaAlO_2 , K_2ZnO_2 , Ca_2PbO_4 . Большинство этих соединений может быть получено только сплавлением смеси соответствующих окисей, и данные рентгеновского анализа показывают, что они, по существу, представляют собой ионные кристаллы, часто со структурами, тесно связанными со структурами простых окисей. Однако хорошо известно, что не всегда правильно приписывать веществам в растворе ту же формулу, как и в твердом состоянии.

2. Теория гидроксокомплексов, роль гидролиза в образовании гидроксокомплексов

Теория гидроксокомплексов. Несколько отличная теория растворения гидроокисей металлов (занимающая промежуточное место между оксикислотной теорией и теорией пептизации) была предложена впервые Пфейффером в 1908г. Согласно этой теории, амфотерность выражается уравнениями:



Максимальное число гидроксогрупп, которые могут присоединяться к иону металла, определяется координационными числами ионов металлов, но число действительно координированных групп изменяется с изменением концентрации гидроксил-ионов. Об этом представлении, на которое обычно ссылаются как на теорию гидроксокомплексов, упоминается только в нескольких учебниках; в действительности Уэлс пишет: «Нет никаких доказательств в пользу существования комплексных ионов в этих растворах». Однако можно перечислить отдельные положения в пользу этой теории.

Оксикислоты могут быть грубо разделены на три класса:

1. *Простые оксикислоты*, образованные легкими, сильно электроотрицательными элементами. Состав этих оксикислот в основном определяется валентностью центрального атома; существует

небольшая тенденция к образованию истинных ортокислот (H_2SO_4 , а не $\text{S}(\text{OH})_6$ и H_3PO_4 , а не $\text{P}(\text{OH})_5$).

2. *Комплексные оксикислоты*, образуются более тяжелыми слабо электроотрицательными, или амфотерными элементами. Состав их определяется исходя из необходимости заполнения координационной сферы центрального атома $\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ и $\text{H}_5[\text{IO}_6]$.

3. *Полукислоты*, образованные элементами побочных V и VI подгрупп.

Во вторую группу, так называемую группу комплексных оксикислот, включаются и гидроокиси металлов, которые могут вести себя как кислоты, т.е. амфотерные гидроокиси. Реакции между этими кислотами и различными количествами щелочи приведет к образованию растворов; известно, что они в некоторых случаях дают кристаллические соединения определенного состава, не зависящего от состава исходного раствора. Так, щелочные станнаты и плюмбаты – все содержат три молекулы воды ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SnO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), которые теряются только при температуре значительно выше 100° , когда имеет место полное разложение соли. Более гидратированные соли ($\text{BaO} \cdot \text{SnO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) легко теряют часть молекулы воды при температуре более низкой, чем последние три молекулы H_2O . Эти соли могут быть производными аниона $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$, в котором удовлетворяется координационное число центрального атома; удаление конституционной воды полностью разрушает комплексный анион.

Совершенно неудивительно, что Пфейффер, который работал с Вернером рассматривал щелочные растворы амфотерных гидроокисей как координационные соединения с гидроксогруппами, связанными с центральным атомом металла. Известно значительное число хорошо изученных комплексных соединений, в которых гидроксил-ион координируется у центрального атома, например $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]^{2+}$. Во многих случаях металл– акцептор также образует амфотерные гидроокиси и, следовательно, вполне разумно предположение, что металл может быть полностью окружен гидроксогруппами, вместо того чтобы быть связанными только с одной или двумя такими группами. Аналогия между комплексами Вернера и гидроксо-анионами особенно подчеркивается наличием почти полного ряда для соединений Миолати для соединений $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ и $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$. Многочисленные исследователи показали, что амфотерное поведение, наблюдаемое в водных растворах, обнаружено и в других растворителях и что реакции в различных растворителях подчиняются гидроксокомплексной теории амфотерности.

Франклином и независимо от него Синджеральдом было установлено, что некоторые амиды, нерастворимые в жидком аммиаке, растворимы или в кислотах NH_3^+ или в основаниях NH_2^- . Франклин дал блестящий обзор некоторых других примеров солей амфотерных амидов и имидов.

Рассмотрение имеющихся в распоряжении фактов показывает, что требуется гораздо более обобщающее определение амфотерных соединений.

На основе расширенных кислотно-основных представлений Льюиса можно сказать, что амфотерное вещество— это вещество, которое может или отдавать или принимать свою долю в паре электронов. Применение этого принципа к неорганическим амфотерным соединениям возможно в предположении, что они представляют собой комплексные соединения, которые способны вступать в следующие два типа реакций так, что знак заряда комплекса изменяется: 1) отрицательные или нейтральные адденды могут замещать нейтральные или положительные адденды в комплексном соединении и 2) положительные или нейтральные адденды могут замещать нейтральные или отрицательные адденды комплексного соединения. С точки зрения этой общей интерпретации амфотерности сразу становится очевидной аналогия между поведением некоторых гидроокисей металлов и вернеровскими комплексными соединениями.

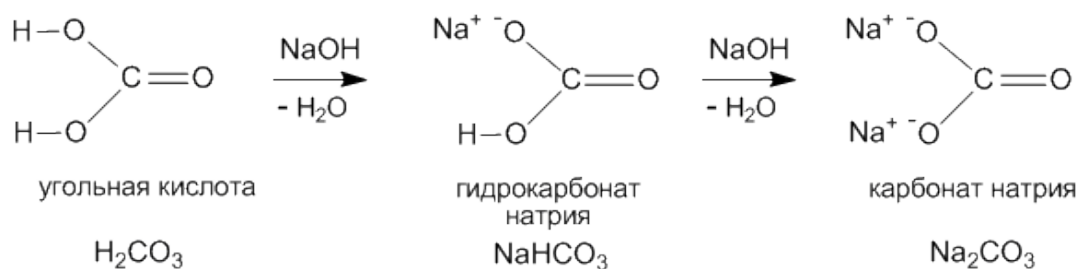
Главное различие между химическими свойствами комплексных соединений цинка и кобальта состоит в том, что равновесие в случае соединений цинка легко обратимо, тогда как реакции комплексов кобальта в обоих направлениях, но с некоторым трудом.

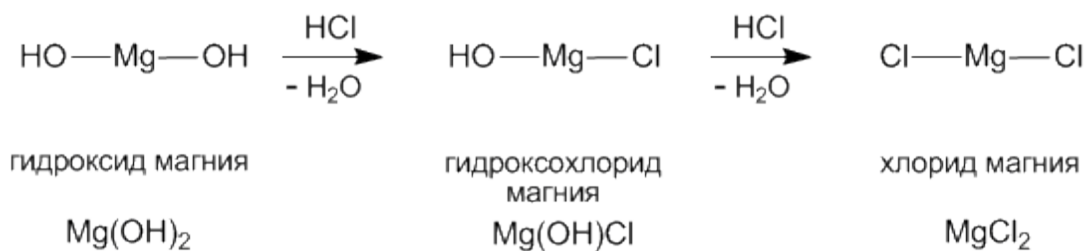
Существование легко обратимых реакций в случае комплексов цинка делает затруднительным выделение определенных промежуточных соединений, но химия более устойчивых вернеровских комплексов четко определена, и во многих случаях возможно выделение всех всех промежуточных продуктов в цепи реакций, аналогичных реакциям представленных на рисунке. С этой точки зрения допустимо более глубокое понимание явления амфотерности в любой системе, чем, согласно старым концепциям, которые часто ограничивались рассмотрением гидроокисей металлов в водной среде.

3. Структура основных солей, основывающиеся на координационной теории

Основные соли (гидроксоли) – это продукты неполного замещения гидроксидных групп в молекулах многокислотных оснований кислотными остатками.

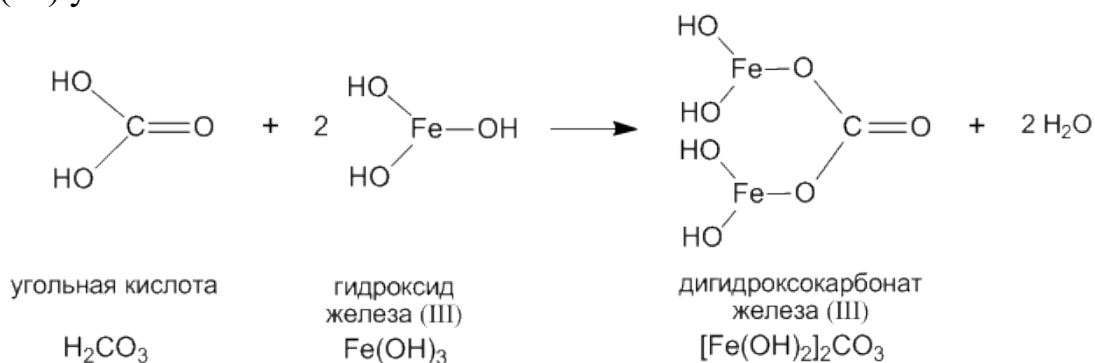
Строение солей аналогично строению соответствующих кислот и оснований. Ниже приведены структурные формулы типичных средних, кислых и основных солей.





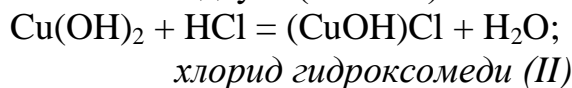
В заключение приведем строение и название основной соли, формула которой, на первый взгляд, выглядит очень сложной: $[\text{Fe}(\text{OH})_2]_2\text{CO}_3$ – дигидрокарбонат железа (III).

На самом деле, при рассмотрении структурной формулы такой соли становится ясно, что эта соль – продукт частичной нейтрализации гидроксида железа (III) угольной кислотой:

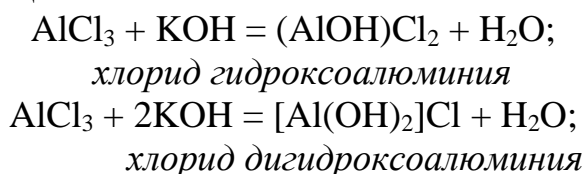


Основные соли можно получить при взаимодействии:

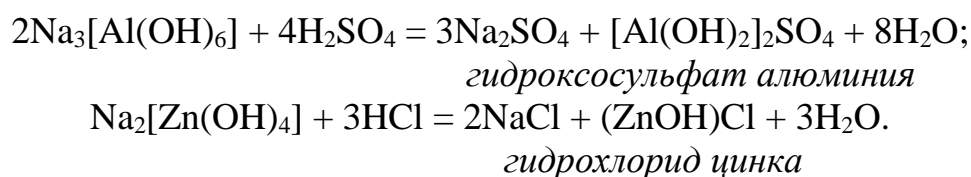
1) сильной кислоты и избытка двух- (и более) кислотного основания:



2) средней соли и щелочи:



3) комплексной соли и кислоты:



Лекция 12: Окислительно – восстановительные реакции в приложении к химии комплексных соединений в природных веществах

1. Реакции с кислородом, пероксидом водорода, оксидом углерода II.

2. Ферментативное окисление – восстановление (оксидазы, дегидрогеназы, цитохромная система, цистеин – цистиновая система).

3. Накопление ионов металлов в биологических системах

1. Реакции с кислородом, пероксидом водорода, оксидом углерода II Окислительно-восстановительные процессы.

В основе большинства реакций, используемых в качественном анализе, лежат редокс-процессы, обуславливающие появление и изменение цвета, образование осадков или проявление других характерных свойств. Редокс-процессы нашли широкое применение и в количественном анализе. Так, редоксметрия, электроанализ, полярография и другие методы целиком основываются на окислительно-восстановительных взаимодействиях. Рассмотрим поэтому некоторые основные вопросы, связанные с этим типом процессов.

Основные понятия. Сущность окислительно-восстановительного взаимодействия.

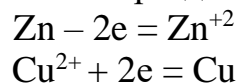
Осаждение и растворение ионных осадков, протолитические взаимодействия, как и почти все реакции комплексообразования – это процессы перераспределения и обмена ионов между реагентами. В отличие от них окислительно-восстановительные взаимодействия связаны с *переносом электронов* между реагирующими частицами – атомами, молекулами или комплексами. Частицу, отдающую электроны, называют *восстановителем*, а принимающую их – *окислителем*. Так как в ходе процесса восстановитель, отдавая электроны, повышает положительную валентность, то окислитель, который принимает электроны, ее понижает.

Например, при взаимодействии политического цинка с раствором соли меди

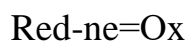


цинк отдает электроны Cu^{+2} и, следовательно, является восстановителем, а Cu^{+2} , принимая электроны от цинка, проявляет окислительное действие.

Хотя в основе редокс-процесса лежит перенос электронов от одного реагента к другому, т.е. перенос касается обоих участников реакции, для удобства его можно рассматривать как состоящий из двух *полуреакций*, отражающих изменения, происходящие с каждым компонентом отдельно. Например, реакцию (1) формально можно разделить на две полуреакции:



Ясно, что сумма полуреакций (2) и (3) есть полное уравнение реакции, т.е. (1). Полуреакция, следовательно, – это только формально выделенная часть общего взаимодействия, т.е. часть редокс-процесса. С её помощью описывают перенос электронов, совершающийся за счет перехода между двумя валентными формами одного и того же элемента. Любую полуреакцию можно представить в общем виде.



где Red и ox–восстановленная и окисленная формы, участвующие в рассматриваемой полуреакции.

Перенос электронов от восстановителя к окислителю может происходить и не в такой форме, как в реакции (1) и не сопровождается изменением формальной валентности всех участников процесса. Так превращение этанола в ацетальдегид: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO}$ не связано с изменением валентное состояние углерода, кислорода или водорода, образующих этанол и ацетальдегид. Это превращение происходит, однако, за счёт отрыва двух атомов водорода от этанола, что условно можно представить как одновременное отщепление 2 протонов и двух электронов:



Отрыв электронов от этанола показывает, что в этом случае он действует как восстановитель и, следовательно, полуреакция (4) отражает только окислительные превращения этанола.

Взаимодействие $\text{NO}_2^- + \text{ClO}^- = \text{NO}_3^- + \text{Cl}^-$ между нитритом и гипохлоритом реализуется путем переноса атома кислорода от гипохлорит-иона к нитрит-иону, что условно можно представить как перенос иона O^{2-} от ClO^- к NO_2^- при одновременном переносе двух электронов в обратном направлении. Следовательно, в этом процессе NO_2^- который отдает электроны, действует как восстановитель, а ClO^- , который принимает электроны – как окислитель.

Рассмотренные примеры показывают, что перенос атомов может быть сведен к переносу ионов при одновременном переносе электронов и, следовательно, – это также характерный признак наличия окислительно-восстановительного взаимодействия.

Гальванические элементы. Рассмотрим процессе (1) который можно представить как комбинацию двух полуреакции (2) и (3). Эти полуреакции показывает, что сущности реакция (1) – это взаимодействие двух систем первое из которых отдает электроны а вторая принимает перенос электронов между этими парами может происходит и без непосредственного контакта между ними через проводник если одновременно существует возможность переноса ионов между двумя системами например посредством электролитического мостика комбинация 2 редокс пар которая может служить источником электрического тока называют *гальваническим элементом*.

Так как любое редокс-взаимодействие в конечном счете может быть сведено к переносу электронов, то в принципе любая система двух редокс-пар может служить основой для создания гальванического элемента. Компоненты любых двух редокс-пар образуют соответствующий электрод гальванического элемента. Так, цинковый электрод гальванического элемента представляет цинковую пластину, помещенную в раствор соли цинка, а медный электрод медную пластину в растворе медного купороса. Когда оба компонента редокс-пары являются ионами, например $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, соответствующий электрод гальванического элемента может быть образован

проводящим инертным материалом (платиновым «проводником или графитовым стержнем), помещенным в раствор, содержащий оба иона.

Гальванический элемент на основе системы редокс-пар Zn^{2+}/Zn и Cu^{2+}/Cu известен как *элемент Даниэля* (рис 12.1). Он состоит из двух сосудов с растворами солей меди (II) и цинка (II), в которые помещены медная и цинковая пластины. Оба сосуда соединены электролитическим мостиком, создающим условия для миграции ионов из одного сосуда в другой без смешивания растворов.

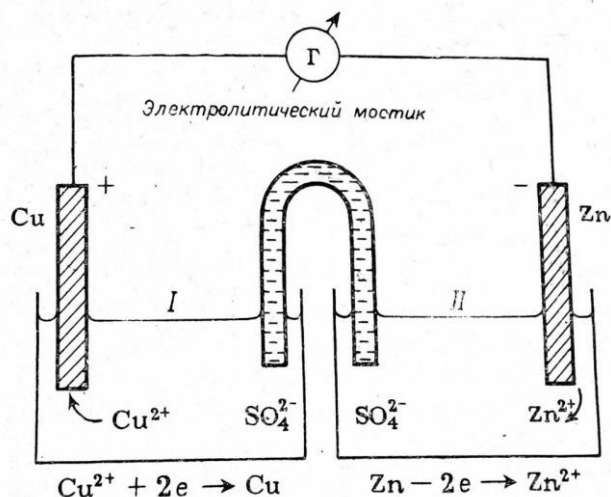


Рис. 12.1 – Гальванический элемент Даниэля

При соединении двух металлических пластин внешним проводником начинает течь электрический ток - электроны от цинкового электрода переносятся к медному. В системе совершаются следующие процессы:

- в сосуде II ионы Zn^{2+} переходят с пластины в раствор, а эквивалентное число электронов, которое освобождает цинковая пластина, переходит по внешнему проводнику к медной пластине;
- в сосуде I ионы Cu^{2+} принимая электроны, приходящие по внешней цепи, отлагаются на медной пластине в виде элементарной меди;
- по электролитическому мостику происходит миграция анионов из сосуда I в сосуд II, эквивалентная перенесенным по внешнему проводнику электронам.

Цинковая пластина, выделяя электроны, заряжается отрицательно, поэтому пара Zn^{2+}/Zn выполняет роль отрицательного электрода в элементе Даниэля, а пара Cu^{2+}/Cu , принимающая электроны из внешней цепи, представляет положительный электрод элемента. Протекание электрического тока обусловлено разницей потенциалов между электродами элемента, т. е. между парами Zn^{2+}/Zn и Cu^{2+}/Cu .

Электродвижущая сила гальванического элемента. Уравнение Нернста

Процессы, происходящие в гальваническом элементе при замыкании внешней цепи, протекают самопроизвольно. В гл. II было показано, что эти

процессы сопровождаются уменьшением свободной энергии в системе до установления равновесия в ней. Уменьшение свободной энергии есть мера максимальной работы, которую может совершить какая-либо система. Для гальванического элемента, следовательно, это уменьшение характеризует максимальную электрическую работу, совершаемую элементом, т. е.

$$-\Delta G = W_{эл} \quad (5)$$

Известно, что электрическая работа равна произведению числа перенесенных зарядов на разность потенциалов. Рассмотрим некоторый гальванический элемент, образованный редокс-парами A/C и D/B, которые взаимодействуют по схеме



и переносят n эквивалентов электронов. Так как один эквивалент электронов равен числу Фарадея F , то максимальная электрическая работа, которую может выполнить элемент, равна

$$W_{эл} = nFE \quad (7)$$

где E — разность потенциалов, существующая между двумя редокс-парами A/C и D/B, т.е. электродвижущая сила (э.д.с.) рассмотренного гальванического элемента. Из (5) и (7) получаем:

$$-\Delta G = nFE \quad (7)$$

С другой стороны, как показано в химической термодинамике, изменение свободной энергии в химической реакции (6) определяется уравнением

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}$$

где a^C , a^D , a^A и a^B - активности продуктов реакции и исходных реагентов; ΔG - изменение свободной энергии при стандартной активности всех участников реакции, т. е. когда $a_A = a_B = a_C = a_D = 1M$.

Сочетание (8) и (9) приводит к уравнению:

$$E = \frac{-\Delta G^\circ}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}$$

или

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad (10)$$

где E° - разность потенциалов между двумя редокс-парами (э. д. с. гальванического элемента) при стандартных условиях, т. е. когда активности всех участников реакции равны единице.

Уравнение (10), выражающее разность потенциалов между двумя редокс-парами как функцию активности их компонентов, известно еще как *уравнение Нернста*. Если в это уравнение ввести значения констант R , F и заменить натуральные логарифмы на десятичные, то для $25^\circ C$ оно принимает форму:

$$E = E^{\circ} - \frac{0.058}{n} \lg \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad (11)$$

Если какой-то из участников реакции (6), например D, является газом, то в уравнение (11) входит парциальное давление p газа в системе:

$$E = E^{\circ} - \frac{0.058}{n} \lg \frac{a_C^c p_D^d}{a_A^a a_B^b}$$

Величина E° в (11) связана и с другой основной характеристикой системы - константой равновесия реакции (6), Когда в системе устанавливается равновесие то электрический ток больше не протекает по внешней цепи и свободная энергия больше не изменяется, так как достигает минимального значения, т. е. $\Delta G = 0$ и $E = 0$. При этих условиях (10) превращается в

$$0 = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}$$

или

$$E^{\circ} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad (12)$$

Так как система находится в равновесии, то активности в уравнении (12) отвечают равновесию и, следовательно, под знаком логарифма стоит термодинамическая константа равновесия реакции, т.е. $E^{\circ} = \frac{RT}{nF} \ln K_{Тили}$ при 25⁰ С при введении значений R и F:

$$E^{\circ} = \frac{0.058}{n} \lg K_{Т}$$

Уравнение (13) позволяет вычислить э. д. с. гальванического элемента в стандартных условиях, если известна константа равновесия реакции, лежащая в основе работы гальванического элемента, и обратно — зная E° , можно определить $K_{Т}$.

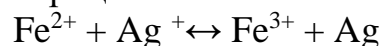
Примеры:

а. Вычислить константу равновесия процесса (12. 2), если известно, что при 25⁰С для элемента Даниеля $E^{\circ}=1,1$ В.

$$1,1 = \frac{0,058}{2} \lg K_{Т}; \quad \lg K_{Т} = \frac{2,2}{0,058} = 38; \quad K_{Т} = \frac{a_{Cu} a_{Zn^{2+}}}{a_{Zn^{2+}} a_{Cu^{2+}}} = 10^{38}$$

Так как $a_{Cu} = a_{Zn} = 1$, то равновесие наступает при условии $\frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}} = 10^{38}$, т.е когда активность Cu^{+2} станет в 10^{38} раз меньше активности Zn^{2+} .

б. Константа равновесия процесса



при средней температуре составляет $K_{Т} = 2,98$. Вычислить э. д. с. Гальванического элемента основанного на этом процессе, при стандартных условиях.

$$E^{\circ} = 0,058 \lg 2,98 = 0,058 * 0,475 = 0,028В$$

Обратимость электродных процессов. Если к элементу Даниеля приложить внешнюю противоположно направленную э. д. с. так, как это

показано на рис. 12.2, то при достаточно высоком значении внешней э. д. с. направление процессов на электродах может измениться. В отсутствие внешней э. д. с. происходят следующие реакции:

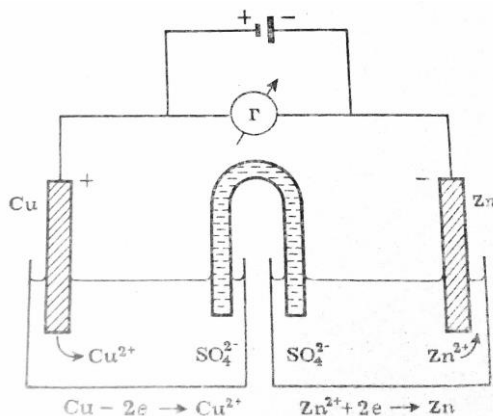
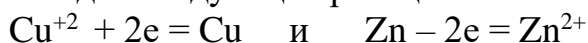


Рис. 12.2 – Изменение направления процессов в элементе Даниэля при приложении достаточно высокой и противоположно направленной ЭДС

Если внешняя противоположно направленная э. д. с. точно равна э. д. с. гальванического элемента, то никаких реакции на электродах не происходит. Однако, если внешняя э. д. с. больше э. д. с. элемента, то процессы начнут течь в обратном направлении – внешняя э. д. с. вызовет перенос электронов от медного электрода и переход Cu^{2+} в раствор, а также появление избытка электронов на цинковом электроде и осаждение на нем металлического цинка:



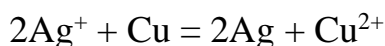
Эти процессы происходят не самопроизвольно, а принудительно – под действием внешней э. д. с. и поэтому в данных условиях система, показанная на рис. 11.3, действует уже не как гальванический элемент, а как электролизная установка. Ясно, что в зависимости от условий реакции на медном и цинковом электродах могут протекать в обоих направлениях, в силу чего подобные электроды называют *обратимыми*. Для того, чтобы процессы на электродах могли протекать в обратном направлении, необходимо приложить внешнюю, противоположно направленную э. д. с., по абсолютному значению большую, чем э. д. с. гальванического элемента.

Процесс, самопроизвольно происходящий на одном электрод может, однако, самопроизвольно протекать и в обратном направлении, если этот электрод будет связан с другой подходящей редокс-парой в новом гальваническом элементе.

Так, при сочетании медного и серебряного электродов (т.е. с парой Ag^+/Ag) получается гальванический элемент, в котором медная пластина выполняет уже роль отрицательного электрода (рис. 11.3). В этом случае на электродах самопроизвольно протекают реакции



а общей реакцией является:



Стандартный (нормальный) электродный потенциал. Величина E в уравнении (10) есть разность потенциалов между двумя электродами гальванического элемента, т. е. разность потенциалов между двумя образующими его редокс-парами.

Естественен, однако, вопрос: каков потенциал каждого электрода в отдельности? Отметим, что подобный вопрос бессмысленен, поскольку разность потенциалов возникает только при наличии двух редокс-пар. Приписывание определенного потенциала каждой отдельной редокс-паре означало бы, что этот потенциал характеризует соответствующую полуреакцию, например :



Однако, выше мы уже показали, что полуреакция – процесс, который не происходит отдельно сам по себе. Электроны, необходимые для протекания полуреакции (14), поступают от определенного восстановителя, т. е. возможность самого процесса и степень его протекания зависят от «поставщика» электронов и силы, с которой он удерживает их. Если один из компонентов второй редокс-пары слабо удерживает электроны и может легко отдавать их Cu^{2+} , то процесс (14) происходит самопроизвольно, как в элементе Даниэля - в этом случае. на медном электроде идет восстановление. Если, однако, один из компонентов второй редокс. пары проявляет большее сродство к электрону, чем медь, то он может отнимать от меди электроны и на медном электроде происходит окисление: $\text{Cu} - 2e \rightarrow \text{Cu}^{2+}$.

В обоих гальванических элементах, таким образом, присутствует пара Cu^{2+}/Cu , которая в первом случае принимает электроны и действует как окислитель, а во втором - отдает их и действует как восстановитель. Вопрос о собственном потенциале изолированной пары Cu^{2+}/Cu , т. е. вопрос о том, является она окислителем или восстановителем, явно не имеет смысла, так как окисление Cu или восстановление Cu^{2+} возможны только при наличии другого партнера. Следовательно, о потенциале пары Cu^{2+}/Cu можно говорить только, сопоставляя его с потенциалом второй редокс-пары т. е. когда имеется некоторая разность потенциалов.

Это обсуждение показывает, что можно измерять только разность потенциалов между двумя редокс-парами, а не абсолютный потенциал каждой отдельной редокс-пары. И вопрос: будет ли данное вещество окислителем или восстановителем, ставить вообще нельзя; правомерно лишь выяснение его относительно определенном партнера, так как в одной реакции вещество может окисляться, а в другой - восстанавливаться.

Рассмотренное сопоставимо с кислотно-основными свойствами веществ. О кислоте вообще, о кислоте самой по себе, нельзя говорить, так как одно и то же вещество, например, CH_3COOH , относительно одного партнера

(H₂O) ведет себя как слабая кислота, относительно другого (NH₃) - как сильная кислота, а по отношению к третьему (H₂SO₄, конц.) - как основание. Однако, если определенное вещество (например, H₂O) принять за эталон и соотносить с ним все вещества, то их можно сравнивать между собой и говорить о различной силе кислот и оснований по отношению к этому эталонному веществу.

Подобный подход используется и при обсуждении редокс-процессов. С этой целью одну редокс-пару при стандартных условиях принимают за эталон, с которым сопоставляют, при тех же стандартных условиях, все другие редокс-пары путем сочетания их с эталоном в гальваническом элементе. Пусть гальванический элемент образован редокс-парами I и II при стандартных условиях, т. е. когда активности всех его участников равны единице. Полную реакцию в гальваническом элементе, т. е. самопроизвольное взаимодействие двух редокс-пар, можно выразить через две полуреакции, которые характеризуют процессы, происходящие на каждом электроде отдельно. Следовательно, общая, реально протекающая реакция совершенно формально представляется в виде суммы двух полуреакций, которые в действительности не происходят независимо, изолированно друг от друга. Этот формальный подход может быть продолжен и дальше: э. д. с. элемента также можно формально представить в виде двух частей – потенциалов E_I и E_{II} соответствующих редокс-пар, которые участвуют в обеих полуреакциях:

$$\text{э.д.с.} = E = E_I + E_{II}$$

Если принят редокс-пару II за эталон, то условно ей можно приписать нулевой потенциал, т.е. принять, что E_{II} = 0; при этом условии уравнение (15) принимает вид: E = E_I. Иными словами разность потенциалов между эталоном и редокс-парой I, т. е.

э. д. с. гальванического элемента, образованного этими парами можно использовать для характеристики рассматриваемой редокс-пары I и формально считать ее потенциалом.

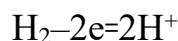
В качестве эталонной редокс-пары (эталонного электрода) выбран водородный электрод: в его основе лежит обратимая полуреакция



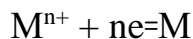
при стандартных условиях. Водородный электрод выполнен в виде платинированного платинового проводника, помещенного в раствор с активностью протонов, равной единице, через который пропускается газообразный водород при давлении 1 атм.

Разность потенциалов между редокс-парой A/B в стандартных условиях и стандартным водородным электродом, который, как условно принято, обладает нулевым потенциалом, называют стандартным или нормальным водородным потенциалом редокс-пары A/B. Его обозначают и он служит основной характеристикой окислительно-восстановительных свойств соответствующей пары.

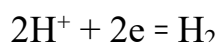
Если в гальваническом элементе, образованном какой-то редокс-парой в стандартных условиях, например M^{n+}/M , и нормальным водородным электродом, на последнем происходит окисление



то потенциал этой пары считается положительным. При этих условиях она участвует в процессе восстановления



Если в таком гальваническом элементе на водородном электроде происходит восстановление:



а пара M^{n+}/M участвует в окислительной полуреакции:



то потенциал пары M^{n+}/M принимается за отрицательный.

Соотнося таким путем все редокс-пары при стандартных условиях с нормальным водородным электродом, можно получить единую шкалу стандартных потенциалов редокс-пар (стандартных электродных потенциалов), приводимую ниже:

Таблица 12.1 – Стандартные электродные потенциалы ϕ^0 в водных растворах при 25 C^0

Элементы	Электродный процесс	ϕ^0, V
Li^+/Li	$Li^+ + e = Li$	-3,04
K^+/K	$K^+ + e = K$	-2,92
Ba^{2+}/Ba	$Ba^{2+} + 2e = Ba$	-2,90
Sr^{2+}/Sr	$Sr^{2+} + 2e = Sr$	-2,88
Ca^{2+}/Ca	$Ca^{2+} + 2e = Ca$	-2,87
Na^+/Na	$Na^+ + e = Na$	-2,71
Mg^{2+}/Mg	$Mg^{2+} + 2e = Mg$	-2,35
Al^{3+}/Al	$Al^{3+} + 3e = Al$	-1,66
Zn^{2+}/Zn	$Zn^{2+} + 2e = Zn$	-0,76
Fe^{2+}/Fe	$Fe^{2+} + 2e = Fe$	-0,44
$Cr^{8+}/Cr^{2+};$	$Cr^{3+} + e = Cr^{2+}$	1,81
Cd^{2+}/Cd	$Cd^{2+} + 2e = Cd$	-0,40
Ni^{2+}/Ni	$Ni^{2+} + 2e = Ni$	-0,25
Pb^{2+}/Pb	$Pb^{2+} + 2e = Pb$	-0,13
Fe^{3+}/Fe	$Fe^{3+} + 3e = Fe$	-0,04
$H^+/H_2 ; Pt$	$2H^+ + 2e = H_2$	0,000

Этим способом стандартные электродные потенциалы разделяют на положительные и отрицательные в зависимости от того, действует ли

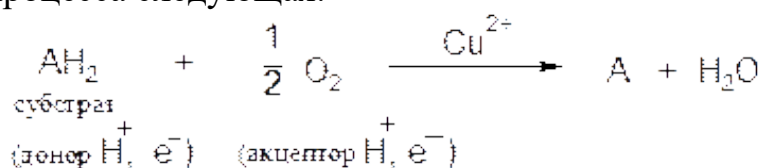
соответствующая редокс-пара как окислитель или восстановитель по отношению к нормальному водородному электроду. Абсолютная величина E° , как уже было показано, есть э. д. с. гальванического элемента, образованного парами Mn^+/M и H^+/H_2 при стандартных условиях.

2. Ферментативное окисление – восстановление (оксидазы, дегидрогеназы, цитохромная система).

Оксидазы

Оксидазы. Катализируют удаление водорода из субстрата, используя при этом в качестве акцептора водорода только кислород. Оксидазы содержат медь, продуктом реакции является вода (исключение составляют реакции, катализируемые уриказой и моноаминоксидазой, в результате которых образуется H_2O_2).

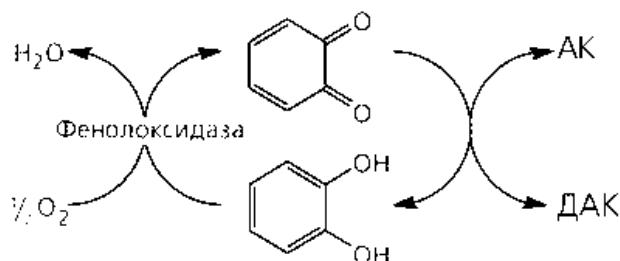
Общая схема процесса следующая:



В качестве субстратов оксидаз могут выступать фенолы, полифенолы, амины. Примерами ферментов класса оксидаз являются фенолаза

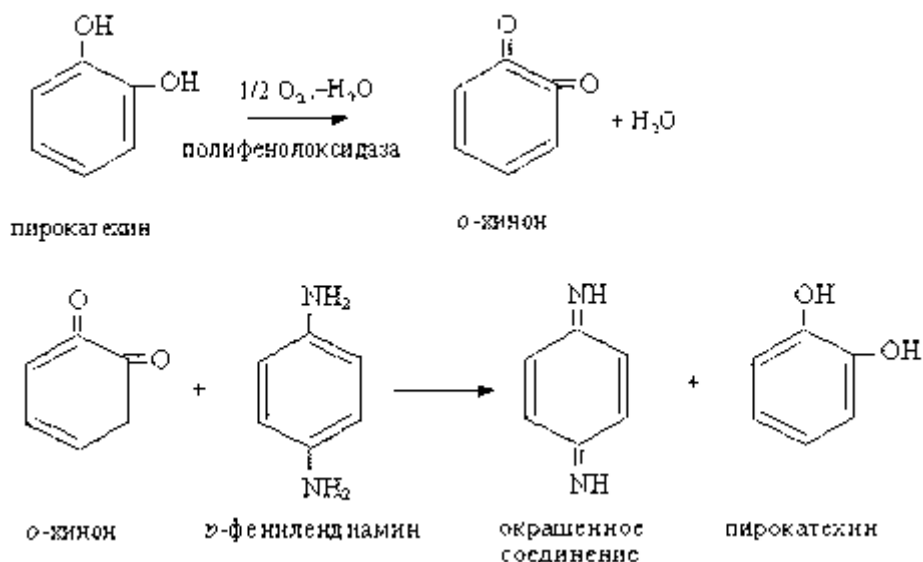
Фенолоксидаза

Фенолоксидаза-среди энзимов, окисляющихся молекулярным кислородом, есть такие, которые не содержат порфириновой простетической группы, но металл в них, по-видимому, непосредственно связан с протеином.

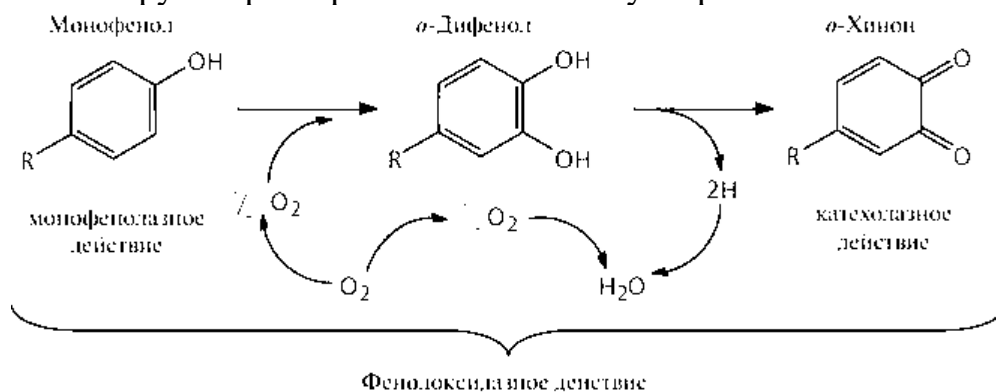


Реакционная цепь: O_2 – фенолоксидаза – полифенол – аскорбиновая кислота

Они способны превращать фенолы или амины в хиноны, которые, согласно Варбургу, могут быть в свою очередь окислителями других соединений. Металлическим компонентом этих энзимов является медь, и их окислительная способность зависит от восстановления двухвалентной меди в одновалентную. Фенольные оксидазы делятся на две группы: монофенол и полифенолоксидазы. Последние способны к быстрому окислению о-дифеноловых соединений и медленно окисляют монофеноловые соединения в хиноны. Окисление монофенолов представляет собой, вероятно, двухступенчатый процесс, в котором сначала гидроксильная группа вступает в орто-положение по отношению к уже существующему в феноле гидроксилу, а затем полифенольная оксидаза проявляет свою активность.



Монофеноловые оксидазы, существование которых спорно, неспособны к реакциям с дифеноловыми соединениями. Поведение монофенолоксидазы и дифенолоксидазы можно объяснить, исходя из предположения, что монофенолоксидаза содержит одну легко замещаемую координированную группу, прочно связанную с протеином в трех местах, в то время как дифенолоксидаза содержит две подвижные донорные группы, которые прочно связаны с протеином в одной-единственной точке. Отсутствие способности к координации у монофенолоксидазы с дифенолами может быть приписано стерическим препятствиям, а способность дифенолоксидазы действовать на монофенолы или дифенолы можно объяснить замещением или одной или обеих лабильных групп при образовании энзим-субстратного комплекса.



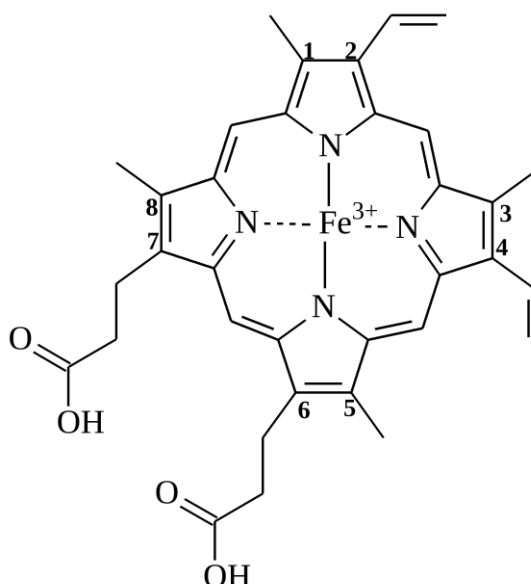
Такая схема может быть удовлетворительной, даже если различие между монофенолоксидазой и полифенолоксидазой является искусственным. Кроме того, это может объяснить поведение в отношении фенольных субстратов оксидаз с различными модификациями их протеиновой части. Если только координация осуществлена, окисление, вероятно, происходит вследствие перемещения электрона из фенольной группы к меди. На основании собранных фактов можно предположить, что различие между монофенолоксидазой и дифенолоксидазой является искусственным и что

дифенолазы могут терять свою монофенолазовую активность вследствие структурных изменений в процессе очистки вещества.

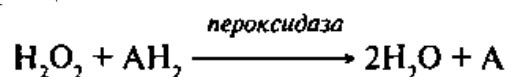
Согласно Даусону и Терпли, существуют только три полностью охарактеризованных фенол-оксидазы: тирозиназа, фермент, обуславливающий окончательное превращение тирозина в вещество, подобное меланину которое является причиной растительной и животной пигментации; лакказы, дифенолаза без монофено-локсидазовой активности, и аскорбиназа, специфичная фенольная оксидаза для превращения ее субстрата в дегидроаскорбиновую кислоту.

Пероксидазы и каталазы

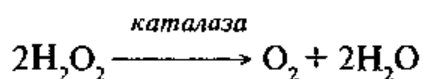
В противоположность фенолоксидазам, две группы самоокисляемых окислительно-восстановительных ферментов, пероксидазы и каталазы, содержат порфириновые простетические группы, и поэтому гораздо лучше известно, каким образом железо, их металлическая составляющая, связано с субстратом и с органической частью молекулы.



Оба типа ферментов связаны с разложением перекиси водорода, которая образуется в качестве побочного продукта окислительных реакций, катализируемых другими ферментами, и которая должна из-за своей высокой токсичности быстро превращаться.

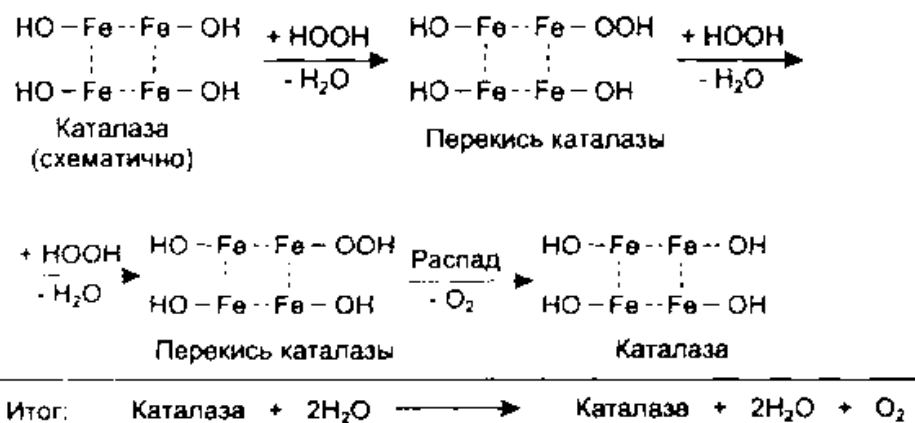


Каталазы способны вызывать разложение перекиси водорода на воду и кислород и окисление первичного и вторичного спиртов за счет разложения перекиси водорода. Означает ли первый из этих двух процессов удаление перекиси водорода в случае крайней необходимости после ее слишком быстрого накопления—является спорным вопросом.



Пероксидазы вызывают окисление перекисью водорода большого количества веществ, например, аминифенолов, диаминов, дифенолов и некоторых лейкокрасителей.

Каталазы и пероксидазы представляют собой порфириновые комплексы железа (III), которые различаются природой протеинового компонента, важная функция которого, по-видимому, заключается в регулировании подвижности перекиси водорода в комплексах перекиси водорода (второе действие протеина в случае каталазы заключается в высокой стабилизации железа (III); в отличие от железа в пероксидазе, в каталазе оно не восстанавливается при действии дитионита).



Гемин сам проявляет активность каталазы, но реакция оказывается очень слабой вследствие относительной инертности связи железо—перекись водорода. В пероксидазе эта связь значительно ослаблена, что допускает большую скорость реакций, но в каталазе связь наиболее подвижна и, по утверждению некоторых, каталаза должна действовать, когда накопится очень много перекиси водорода.

Другое видимое различие между двумя типами энзимов заключается в существовании в молекуле пероксидазы только одной железопорфириновой протетической группы, а в молекуле каталазы — четырех таких групп. Из изучения данных титрования можно заключить, что атом железа в пероксидазе, содержащейся в хрене, соединяется с карбоксильной группой протеина; в то же время одна из пропионовых кислот боковых цепей порфирина может быть связана с протеином в другой точке, возможно с гидроксильной группой тирозина с образованием связи эфирного типа. Точно не установлено, занято ли шестое положение пероксидазы, к которому присоединяется в процессе катализа перекись водорода, водой или гидроксильной группой.

Пероксидаза, еще не вступившая в реакцию, содержит пять неспаренных электронов, что указывает на ионный характер связи. Замещение лабильной группы фторидом не изменяет магнитный момент, но присоединение цианида или сероводорода имеет следствием переход к ковалентному типу, что доказывается понижением магнитного момента до величины,

соответствующей одному неспаренному электрону. Комплекс с окисью азота является диамагнитным вследствие спаривания неспаренных электронов металла и молекул донора и восстановления окисью азота трехвалентного железа до двухвалентного. Окись углерода дает диамагнитный комплекс с ковалентными связями с восстановленной формой пероксидазы, но это не тормозит активность энзима, поскольку она зависит от наличия окисленной формы молекулы.

Вследствие подвижности комплексов каталаз и пероксидаз с перекисью водорода их исследование оказалось более трудным, чем изучение комплексов с ингибиторами. Ченс сумел преодолеть эти трудности, с успехом применяя достижения техники к изучению очень быстрых реакций; он предположил существование четырех типов комплексов между энзимом и перекисями. Наибольшее значение из них имеют «первичные энзимосубстратные соединения» и «вторичные энзимосубстратные соединения», которые образовались сначала изменением в структуре первичного комплекса.

Спектры первичных соединений наводят на мысль, что молекула перекиси водорода, помимо связи с железом, еще каким-то образом присоединена к метеновому мостику порфиринового кольца.

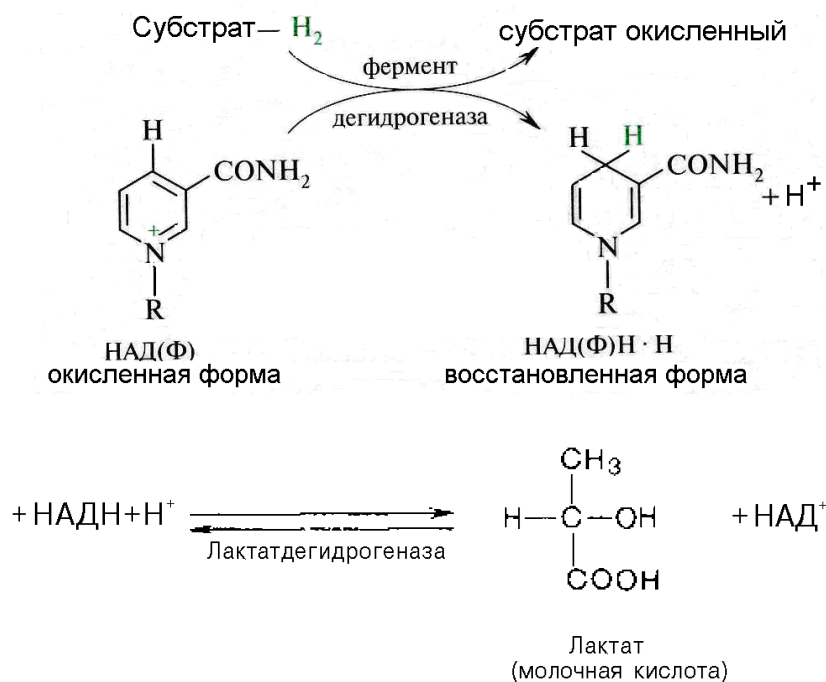
Спектры вторичных соединений похожи на спектры комплексных соединений с цианидами и сероводородом; следовательно, вторичные соединения, вероятно, представляют собой простые координационные соединения.

В пероксидазах образование первичных и вторичных соединений является существенной частью процесса, если имеет место реакция с восстановителем, но в каталазах первичное соединение оказывается только каталитически активной компонентой, а вторичное соединение действительно тормозит активность каталазы.

Специфичность каталаз для их субстрата значительно больше, чем у пероксидаз, возможно потому, что протеин каталазы допускает взаимодействие только с молекулами ограниченного размера и формы (активность в отношении алкильных пероксидаз уменьшается с длиной цепи), и протетическая группа пероксидазы, по-видимому, расположена более доступно, сводя, таким образом, до минимума стерические препятствия в координации с субстратами.

Дегидрогеназы

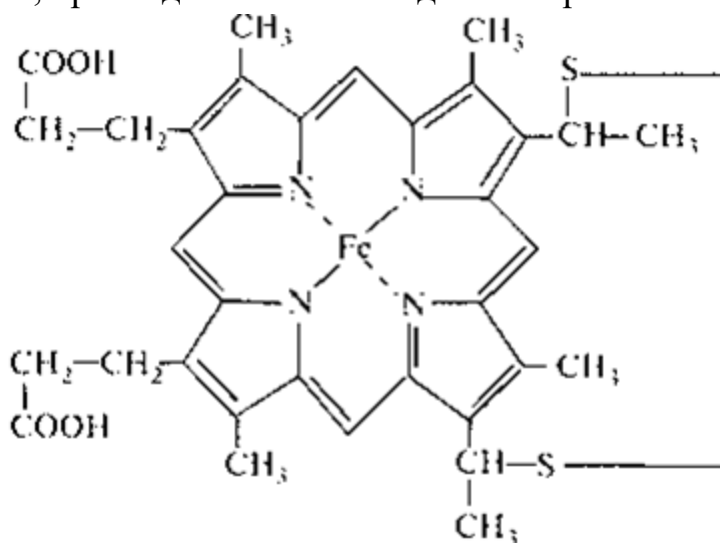
Многие окислительно-восстановительные энзимы не могут реагировать непосредственно с молекулярным кислородом и поэтому окисляются посредством цитохромной системы. Некоторые из этих энзимов, как, например, дегидрогеназа дрожжевой молочной кислоты, которая катализирует взаимные превращения пировиноградной и молочной кислот, могут быть металлопротеинами. Энзимы гидрогеназы могут катализировать реакцию молекулярных водорода с кислородом с образованием воды, двуокисью углерода – с образованием муравьиной кислоты и т. д..



Доказательство присутствия в этом энзиме гематиновой простетической группы состоит в торможении цианидином в окисленной, но не в восстановленной форме, торможении окисью углерода, но только в темноте, и в том, что недостаток железа в организмах вызывает понижение активности гидрогеназы. Следует указать на то, что среди изученных дегидрогеназ очень мало таких, которые являются комплексами металлов.

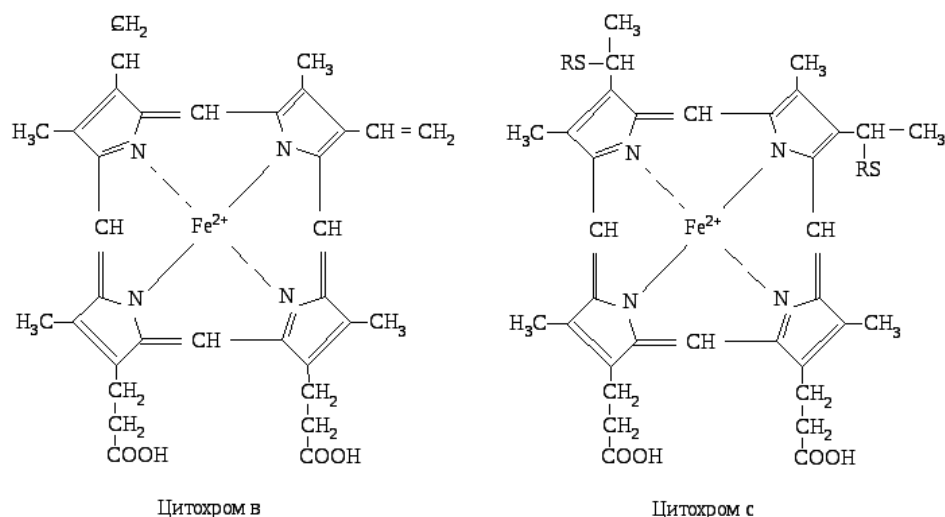
Цитохромная система

Энзимы, действующие в качестве посредников в передаче окисляющего действия молекулярного кислорода к конечному субстрату, относятся к цитохромной системе; к ним принадлежит группа железо-порфирино-протеиновых комплексов, которые отличаются один от другого природой протеина, и, вероятно, присоединением последнего к простетической группе.



Цитохром

Потребность в цитохромной системе, по-видимому, возникает потому, что самоокисление большинства субстратов вызывает такие высокие окислительные потенциалы, которые разрушают клетки или приносят им частичное повреждение. Для такой реакции, потенциал которой слишком высок, существует система замены рядом окислительно-восстановительных реакций с низким потенциалом. Порядок, в котором различные цитохромы занимают место в этой схеме, вообще пока неизвестен. Но, по-видимому, несомненно, что цитохромная оксидаза окисляется непосредственно кислородом оксигемоглобина.



Цитохромная оксидаза в свою очередь может действовать на цитохрома, который окисляет цитохром-с, последний в свою очередь действует на цитохром-в.

3. Накопление ионов металлов в биологических системах

В биологических процессах участвует большое число химических соединений, образованных различными элементами периодической системы. Организмы животных и растений состоят из сложных веществ, включающих в свой состав как элементы-неметаллы, так и элементы с металлическими свойствами. Из неметаллов особенно важную роль играют углерод, водород, кислород, азот, фосфор, сера, галогены. Из металлов в состав животных и растительных организмов входят натрий, калий, кальций, магний, железо, цинк, кобальт, медь, марганец, молибден и некоторые другие.

Интересно, что вхождение химических элементов в состав живых организмов не зависит каким-либо простым образом от их распространенности. Действительно, хотя наиболее распространенный на земле элемент - кислород - является важнейшей составной частью соединений, слагающих растительные и животные организмы, такие распространенные элементы, как кремний и алюминий, в их состав не входят, а относительно мало распространенные кобальт, медь и молибден выполняют важную биологическую роль.

Следует отметить также, что среди биоэлементов, т. е. элементов, играющих важную роль в построении живого организма и в процессах поддержания его жизни (обмен веществ, метаболизм), находятся очень сильно различающиеся по своим химическим свойствам, размерам частиц и электронному строению металлы и неметаллы.

Например, среди биометаллов (их часто называют «металлами жизни») есть элементы, образующие ионы с благородногазовой электронной «подкладкой», несклонные к проявлению переменной валентности (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}). Наряду с этим есть среди биометаллов и элементы с 18-электронной (Zn^{2+}) или недостроенной 18-электронной «подкладкой» (Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mo(V) , Mo(VI)). Последние склонны изменять степень окисления в ходе обмена веществ.

Среди перечисленных биометаллов есть элементы, образующие преимущественно ионные (Na , K) и ковалентные связи (Mo , Zn); сильные комплексообразователи, такие, как Fe^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} . Однако и менее прочные комплексы, образованные, например, ионами Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , играют важную биологическую роль, и даже ионы щелочных металлов (Na^+ , K^+) в метаболических процессах вовлекаются в образование комплексов (с участием макроциклических лигандов). Установлено, что большое значение имеют размеры ионов металлов, участвующих в процессах метаболизма.

Так, например, не очень большая разница в величинах ионных радиусов Na^+ (0,98 Å) и K^+ (1,33 Å) обуславливает очень большую разницу в радиусах гидратированных ионов. Это приводит к неодинаковой роли ионов Na^+ и K^+ в процессе метаболизма: Na^+ - внеклеточный, а K^+ -внутриклеточный ионы.

Именно размеры ионов, а также характерный для данного иона тип химической связи определяют, на какие ионы может замещаться тот или иной ион в процессе метаболизма. Установлено, что ионы K^+ могут замещаться в живых тканях на крупные однозарядные катионы щелочных металлов (Rb^+ , Cs^+), а также на сходные по размерам ионы NH_4^+ и Tl^+ . Напротив, относительно маленький ион Na^+ может замещаться только на Li^+ . Интересно, что обмен на ионы Cu^+ не происходит, видимо, из-за склонности Cu^+ к образованию ковалентных связей, хотя размеры Cu^+ и Na^+ сходны.

Очень важно, что ионы Mg^{2+} и Ca^{2+} в биосистемах не замещают друг друга. Это связано, как полагают, с большей ковалентностью связи Mg^{2+} с лигандами по сравнению с Ca^{2+} . Еще более ковалентные связи с лигандами образует Zn^{2+} , он не замещается на Mg^{2+} , хотя близок к нему по величине ионного радиуса.

Согласно К. Б. Яцимирскому, оценку ионности и ковалентности связей ионов биометаллов с лигандами целесообразно проводить следующим образом. Ионность связи пропорциональна отношению квадрата заряда иона к величине ионного радиуса. Это отношение для большинства ионов находится в пределах от 1 до 5. Только для бериллия это отношение аномально

велико и составляет 11,7. Именно с этим связывают высокую токсичность иона Be^{2+} .

Биолиганды - это молекулы или ионы, взаимодействующие в организме с биометаллами. Многие из них называются «молекулами жизни». К числу биолигандов относятся главным образом органические соединения. Однако и неорганические лиганды, хотя их существенно меньше, играют в процессах метаболизма важную и незаменимую роль.

Это неорганические анионы, такие, как галогенид-ионы (F^- , Cl^- , I^-), сульфат - и нитрат-ионы, а также гидроксил-фосфат - и карбонат-ионы, образование и гидролиз которых вносят немалый вклад в энергетическую «копилку» живого организма. Это, наконец, нейтральные молекулы H_2O , O_2 , CO_2 , NH_3 . Без этих лигандов метаболизм, питание и сама жизнь организма невозможны.

Биополимеры, на основе которых строится комплексообразование в биологических системах

Наиболее важными биополимерами, обеспечивающими процессы обмена веществ в животных и растительных организмах, в том числе процессы, протекающие с участием комплексных соединений металлов, являются полисахариды, белки и нуклеиновые кислоты.

Среди полисахаридов наибольшее значение имеют крахмал, гликоген и целлюлоза. Основным звеном в построении полимерных цепей полисахаридов являются остатки D-глюкозы. Нециклическая D-глюкоза легко циклизуется, образуя две равновесные формы:

При полимеризации α - и β -формы D-глюкопиранозы соединяются в полимерную цепь через кислородные мостики:

Если полимеризуется α -форма, то цепь полимера оказывается разветвленной - получается крахмал и гликоген. При полимеризации β -формы образуется цепочечный неразветвленный полимер - целлюлоза, которая, как известно, обладает волокнистым строением.

Полисахариды, как видно из приведенных формул, имеют в своем составе кислородные атомы, способные проявлять донорные функции. Таким образом, полисахариды, в виде которых организм запасает углеводы (крахмал, гликоген) и которые используются для построения оболочек растительных клеток (целлюлоза), являются полимерными лигандами.

Другой тип биополимерных лигандов - белки (протеины). Белки представляют собой полимерные образования, в которых в том или ином порядке чередуются 23 α -аминокислоты. Строение всех аминокислот может быть описано формулой

Различаются они только природой радикала R. α -Аминокислоты, вступая в реакцию полимеризации, образуют пептидную цепь:

Транспорт ионов металлов и других неорганических компонентов в растительных и животных организмах

Для нормального функционирования живых организмов необходимо строго определенное распределение химических веществ по различным частям организма. В тканях млекопитающих действует система транспорта ионов натрия или калия, получившая название «натриевый (или калиевый) насос». Важнейшую роль играет также транспорт железа и других биометаллов.

Натриевый насос обеспечивает необходимое соотношение концентраций ионов Na^+ и K^+ во внеклеточном и внутриклеточном пространстве. Установлено, что в большинстве клеток животного организма $[\text{K}^+]$ составляет 0,12-0,16 моль/л, тогда как $[\text{Na}^+]$ в тех же клетках не превышает 0,01 моль/л. Во внеклеточной жидкости соотношение обратное: $[\text{Na}^+] \approx 0,15$ моль/л, а $[\text{K}^+]$ меньше, чем 0,004 моль/л.

Таким образом, существует значительный градиент концентраций ионов K^+ и Na^+ между внеклеточным и внутриклеточным пространством. Такое распределение не может быть самопроизвольным, очевидно, требуется затрата энергии, чтобы ионы K^+ накапливались внутри клеток, а ионы Na^+ оттуда выводились. Установлено, что «насос», накачивающий ионы K^+ в клетки и выкачивающий оттуда ионы Na^+ , т. е. действующий против концентрационного градиента, работает с помощью фосфатопротейна, который образует с ионами K^+ более прочные соединения (в силу соответствия размеров иона K^+ и полости ионофора), чем с ионами Na^+ . В составе комплекса с фосфатопротеем ион K^+ проходит через клеточную мембрану.

Во внутриклеточном пространстве фосфато-протеин взаимодействует с аденозинтрифосфатом. Новый лиганд образует более прочное соединение с ионами Na^+ , нежели с ионами K^+ и выводит ионы Na^+ из клетки во внеклеточное пространство.

Железо в виде ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} и биоккомплексов необходимо организму животных и человека для выполнения важнейших жизненных функций, таких, например, как перенос кислорода и катализ окислительно-восстановительных процессов, служащих одним из главных источников энергии. В организме животных и человека железо накапливается и сохраняется в печени, селезенке и костном мозге в виде белковых образований - ферритина и гемосидерина.

Белковая часть ферритина представляет собой сферическое образование (внешний диаметр около 120 Å) с внутренней полостью диаметром около 75 Å. Полости ферритина находится мицелла, состоящая из гидратированного и гидролизованного фосфата $\text{Fe}(\text{III})$. Масса сухого остатка, содержащего железо, составляет 23% от массы ферритина (в гемосидерине железа еще больше).

Транспорт железа от ферритина к красным кровяным тельцам происходит с помощью белка трансферрина, очень прочно связывающего $\text{Fe}(\text{III})$ в хелат. Установлено, что хелаты $\text{Fe}(\text{III})$, образованные белками типа трансферрина, переносят железо через биомембраны, тогда как сам по себе фосфат железа, содержащийся в ферритине и гемосидерине, преодолеть этих преград не может.

Транспорт O_2 в организме животных и человека осуществляется железосодержащими комплексами - гемоглобином и миоглобином. Оба этих белка содержат «гем-группы», представляющие собой порфириновый комплекс железа:

Гемовая группа присоединяется к белковой части молекулы гемоглобина и миоглобина путем координации гистидинового атома азота белка ионом железа гемовой группы. Таким образом, в координационную сферу иона железа входит пять атомов азота (четыре атома азота порфирина, один атом азота белкового гистидина). Шестое координационное место занимает H_2O или O_2 .

Гемоглобин имеет молекулярную массу 64 500 и включает четыре гем-группы. Миоглобин сходен с гемоглобином по строению, но содержит только одну гем-группу. Гемоглобин почти так же хорошо, как миоглобин, связывает кислород при высоком давлении кислорода, но, когда давление кислорода падает, преимущество в связывании O_2 имеет миоглобин. Падение давления O_2 наблюдается в тканях мышц, потребляющих кислород. Результатом использования кислорода является накопление в мышцах CO_2 и, как следствие, понижение рН. Это еще более способствует высвобождению O_2 из гемоглобина и передаче кислорода миоглобину. Таким образом, и гемоглобин, и миоглобин участвуют в переносе кислорода.

Теряя кислород, железо в гемоглобине (форма дезоксигемоглобина, КЧ железа = 5) переходит в высокоспиновое состояние. Ослабление связи с атомами азота порфирина приводит к выходу атома железа из плоскости кольца порфирина (на $0,7-0,8\text{\AA}$). Напротив, вследствие присоединения кислорода к гемоглобину образуется низкоспиновый октаэдрический комплекс, железо в котором находится в плоскости порфиринового кольца (КЧ железа = 6). Хотя связывание молекулярного кислорода гемоглобином и миоглобином сопровождается ослаблением связи $O=O$ в молекулярном кислороде из-за размещения π -дативных электронов железа на разрыхляющих орбиталях O_2 , этот процесс сам по себе не сопряжен с необратимым переносом электрона, поэтому его обычно не причисляют к ферментативным окислительно-восстановительным реакциям. Отметим, однако, что разрыхление связи $O=O$ в не может не активировать окислительные реакции.

Другие биологические функции неорганических соединений.

Роль ионов Ca^{2+} в организмах животных и растений сложна. Больше всего кальция содержится в костной ткани. Кристаллы кости имеют приблизительный состав $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ и, таким образом, относятся к числу гидроксилапатитов. Минеральная часть кости включает, кроме того, карбонаты, фториды, цитраты и гидроокиси металлов, среди которых, кроме Ca^{2+} , есть Mg^{2+} , Na^+ и K^+ . Неорганическая часть кости составляет только 0.25 ее массы - остальное органические компоненты.

Среди наиболее важных функций Ca^{2+} - его роль в ферментативных системах, в том числе как регулятора сокращения мышц, передатчика нервного импульса, а также в системе свертывания крови.

В организм кальций вводится в виде среднего фосфата, содержащегося в пище. В пищеварительном тракте под влиянием кислой среды средний фосфат преобразуется в хорошо растворимые кислые фосфаты CaHPO_4 и $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. Именно кислые фосфаты всасываются в кишечнике и переходят в плазму крови.

Концентрация ионов Ca^{2+} в крови человека составляет обычно 0,0022-0,0028 моль/л. Примерно половина кальция находится в виде акваионов, способных проходить через мембраны. Другая часть связана с белком (альбумин) и через мембраны не проходит. Интересно, что концентрацию кальция можно определить, используя биологический тест - по частоте сокращения сердца лягушки (или черепахи). Этот способ определения концентрации незакомплексованного Ca^{2+} был использован для определения хелатных комплексов кальция в неорганических исследованиях.

Ионы Ca^{2+} наряду с ионами K^+ и Mg^{2+} влияют не только на частоту сокращения мышц, в том числе сердечной мышцы, но и на действие сердечных гликозидов (типа наперстянки шерстистой - *Digitalis*). Известно, что при передозировке гликозидов сердце останавливается. Введение при этом ионов K^+ и Mg^{2+} в мышцу сердца ослабляет действие гликозидов, а введение Ca^{2+} - усиливает. Однако ионы Ca^{2+} можно связать в прочный комплекс, например с ЭДТА. Так, если вовремя ввести ЭДТА в мышцу остановившегося сердца, оно вновь начинает биться.

Переизбыток Ca^{2+} оказывает нежелательные воздействия на организм - происходит «образование камней», «отложение солей» и т. д. Так как ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} входят в состав ткани стенок бактериальных клеток, изменение содержания ионов Ca^{2+} в системе может привести к гибели микроорганизма.

Такой эффект наблюдается, в частности, если в систему ввести ЭДТА или другой комплексон высокой дентатности. ЭДТА, связывая Mg^{2+} и Ca^{2+} в прочный комплекс, разрушает стенки бактериальных клеток, что и приводит к гибели микроорганизмов. Вымывание из организма ионов Ca^{2+} и других полезных ионов происходит при использовании комплексонов и хелатообразователей для удаления из организма ионов токсичных металлов, таких, как Hg^{2+} , Pb^{2+} и др. Чтобы уменьшить вымывание ионов Ca^{2+} при лечении тех или иных заболеваний, в организм вводят ЭДТА в виде кальциевого комплекса CaЭДТА^{2-} .

Ионы щелочных металлов, как уже упоминалось, выполняют в живых и растительных организмах многообразные функции. Это относится не только к ионам Na^+ и K^+ . Установлено, что прием препаратов, содержащих ионы Li^+ и Rb^+ , облегчает состояние больных, у которых обнаружен маниакально-депрессивный синдром.

Передозировка в организме ионов металлов, принадлежащих к числу «металлов жизни», а также случайное введение ионов других металлов (например, Hg^{2+} , Be^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}) вызывают тяжелые нарушения жизнедеятельности организма. В этих случаях лечение проводят, используя медикаменты (детоксиканты), проявляющие свойства лигандов специфического действия.

Предложено использовать для выведения из организма ионов металлов, проявляющих токсический эффект, следующие лиганды.

Этилендиаминтетраацетат (ЭДТА) - в виде соли кальция - выводит из организма Pb^{2+} , V(IV) , V(V) . Если ЭДТА применяют для регулировки свертывания крови, то вводят натриевую соль, чтобы понизить $[\text{Ca}^{2+}]$.

Ауринтрикарбоксилат или салицилат (натрия) вводят в организм для закомплексовывания бериллия. Комплексы Be^{2+} с этими лигандами проходят через биомембраны, и таким образом Be^{2+} может быть удален из организма.

D-пеницилламин ($\text{HSC}(\text{CH}_3)_2\text{-CHNH}_2\text{-COOH}$) используют для специфического связывания Cu^{2+} и выведения меди из организма, в частности, если в результате передозировки или неправильного функционирования организма в печени, мозге и почках накапливается медь (болезнь Вильсона, лейкемия и др.).

Димеркаптал $\text{CH}_2\text{OH-CHSH-CH}_2\text{SH}$ закомплексовывает и выводит из организма Hg , As , Te , Tl , Au .

Ферриоксимин-В-полигидроксамоновая кислота используется для специфического связывания и выведения из организма избытка железа при заболевании «сидерозис».

Многие лекарства, применяемые в медицинской практике, представляют собой лиганды, ингибирующие действие активных центров металлов-ферментов путем координационного насыщения ионов металлов. Например, введение в организм диакарба приводит к подавлению ферментативной активности карбоангидразы, катализирующей реакцию связывания воды и CO_2 в бикарбонат-ион.

Интересные данные получены в последнее время о катионных комплексах типа $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{O}_2^{2+}$ и комплексах железа, рутения и других переходных металлов с нейтральными лигандами типа фенантролина и дипиридила.

Оказалось, что эти (вероятно, и другие) катионные комплексы переходных металлов сходны по геометрии и плотности положительного заряда с «головкой» ацетилхолина $[(\text{CH}_3)_3\text{N}^+](\text{CH}_2)_2\text{COOCH}_3$. Ацетилхолин является действующим началом яда кураре, вызывающего паралич нервных окончаний.

Указанные катионные комплексы вызывают подобное действие, об этом следует помнить, когда в практикумах по неорганической, аналитической и координационной химии проводится синтез такого рода комплексных соединений.

Лекция 13: Применение комплексных соединений в аналитической химии (УСР)

1. Применение комплексных соединений в методах осаждения.
2. Теория образования и растворения комплексных соединений.
3. Применение комплексных соединений в объёмном анализе.

1. Применение комплексных соединений в методах осаждения.

Энергия гидратации крупных ионов невелика, поэтому такие катионы или катионные комплексы осаждаются в присутствии крупных анионов или анионных комплексов. Растворимость комплексных солей определяется совокупностью следующих факторов: отношение радиусов ионов, составляющих данную соль, должно приближаться к определенному значению (0,7-1,2); увеличение заряда комплексного иона способствует уменьшению растворимости. Наличие групп, способных к образованию водородной связи с молекулами воды, приводит к увеличению растворимости, наличие полярности приводит к уменьшению растворимости комплексного соединения

В качестве крупных катионов применяют катионы таких оснований, как аминопроизводные трифенилметанового ряда, алкалоиды, гетероциклические N-производные, в качестве крупных анионов – галоидные комплексы металлов кадмия (II), ртути(II), висмута(III) и др., перренат, вольфрамат.

Осаждение иодидного комплекса висмута цинхоном:

Ион висмута(III) в слабокислых растворах в присутствии иодид-ионов образует ряд комплексных ионов. В избытке иодид-иона существуют комплексные анионы $[\text{BiI}_4]^-$ и $[\text{BiI}_6]^-$

Ион $[\text{BiI}_4]^-$ осаждается крупными молекулами алкалоидов (цинхонин, стрихнин) в виде оранжево-красного осадка типа ионного ассоциата

Реактивы:

Нитрат висмута(III), 1%-ный раствор в 1 н. растворе азотной кислоты.

Иодид калия, 10%-ный раствор. Цинхонин.

Выполнение опыта. В цилиндр поместить 10 мл раствора нитрата висмута и 250 мл воды. На лекции добавить раствор иодида калия до полного растворения осадка иодида висмута. Обратить внимание аудитории на образование комплексного аниона висмута (III). К темно-желтому раствору иодидного комплекса висмута добавить 20–30 мг цинхонина (на кончике шпателя) и перемешать. Наблюдается образование объемистого оранжевого осадка.

Комплексные катионы как осадители. Если гексамминкобальт (III)-ион добавлять к нейтральному, щелочному или кислому растворам метавана-д-иона, то образуются нерастворимые соединения $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{VO}_3)_3$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_4(\text{V}_2\text{O}_7)_3$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_4(\text{V}_6\text{O}_{17})_3$ соответственно. Выделив желтый осадок, образующийся в кислой среде, можно количественно отделить

ванадий от фосфата, арсената, трехвалентного железа, двухвалентной меди и ионов кальция. Гексамминокобальт (III)-ион можно применять в качестве осадителя для количественного определения ферроцианид-иона в отсутствие хромат-, бихромат- и ванадат-ионов.

Нитратопентамминкобальт (III)-ион $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3]^{2+}$ используется при определении полумикроколичеств фосфатов. Нерастворимое комплексное соединение высокого молекулярного веса $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3] [\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{41}]$ обладает тем преимуществом, что у него больше фактор пересчета; в этом случае отсутствуют явления соосаждения и окклюзии, которые доставляют столько хлопот с молибдатом аммония. Интересно отметить, что с помощью комплексных катионов $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$, согласно этой методике, не удастся выделить удовлетворительные осадки. При изучении возможности применения комплексных аминов при определении германатов и арсенатов получены противоречивые результаты.

Часто катионы металлов можно перевести в анионы и осадить при добавлении комплексных катионов. Так после добавления избытка иодида можно осадить висмут в виде оранжево-желтого комплексного соединения *транс*- $[\text{BiI}_4]$. Висмут также можно определить путем осаждения $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6] [\text{BiCl}_6]$ в последнем затем определяют содержание азота путем отгонки аммиака. Аналогичным образом можно осадить и взвесить сурьму в виде устойчивого и очень малорастворимого соединения хрома $[\text{SbS}_4]$. Для определения полумикроколичеств сурьмы это более удобный и быстрый метод, чем обычное определение трехвалентной сурьмы в виде сульфида. Файгль и Миранда применили три (α , α' -дипиридил) железо (III)-ион для открытия комплексных анионов больших размеров, таких, как $[\text{CdJ}_4]^{2-}$, $[\text{HgJ}_4]^{2-}$, $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ и $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$. Для осаждения этих анионов можно применять аналогичный три (ортофенантролин) железо (II)-ион.

Комплексные анионы как осадители. Комплексные анионы можно, конечно, также применять как осадители. В качестве примера можно рассмотреть общеизвестное определение ионов аммония и калия при осаждении их хлоро-платинатов. Калий также определяется путем осаждения $\text{K}_2\text{Na} [\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ или еще менее растворимой соли $\text{K}_2\text{Ag}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$.

Кадмий можно отделить от цинка и количественно определить в виде нерастворимого комплексного соединения с тиомочевинной $[\text{Cd}(\text{NH}_2\text{NH}_2\text{CS})_2] [\text{Cr}(\text{SCN})_4]_2$. Большое разнообразие координируемых групп, которые можно применить для изменения свойств подлежащих определению ионов, и огромное количество комплексных ионов, которые можно употребить в качестве осадителей, делают почти неограниченным число возможных комбинаций.

2. Теория образования и растворения комплексных соединений

Растворимость комплексных соединений зависит от типа аниона во внешней сфере. Растворимость комплексного соединения отвечает

положению равновесия между фазами, которое далеко не всегда устанавливается быстро. Вместе с тем для описания кинетики осаждения необходимо знание пересыщения в данный момент времени. Следовательно, при установлении зависимости скорости кристаллизации от пересыщения должны учитываться значения констант нестойкости комплексных ионов. Эти константы представляют интерес и с другой точки зрения. Они помогают учесть влияние концентрации одноименных ионов на растворимость и, следовательно, на степень пересыщения.

Растворимость комплексных соединений зависит и от состава внутренней сферы. Если произведение растворимости комплексного соединения превышает произведение растворимости малорастворимого вещества, то эта соль может выпасть в осадок. Такой случай наблюдается для иодида ртути HgJ_2 - конец титрования наступает раньше достижения точки эквивалентности.

Сольватационные процессы здесь определяют растворимость комплексных соединений в смешанных растворителях.

Не исключена также возможность понижения растворимости комплексных соединений палладия при изменении концентрационных соотношений и pH в прикатодном слое, а также изменения сольватационных равновесий в двойном слое.

При очень высокой концентрации сульфат- и хлорид-ионов уменьшается растворимость комплексного соединения в воде; в таких случаях наблюдается выделение красного осадка.

Модификации лигандного окружения, приводящие к изменению электронных эффектов или к повышению растворимости комплексного соединения в том или ином растворителе, в целом существенно не меняют селективность и выход карбонильных соединений при окислении спиртов. К сожалению, в промышленности гомогенное каталитическое окисление спиртов пока не находит широкого применения, хотя в тонком органическом синтезе оно применяется.

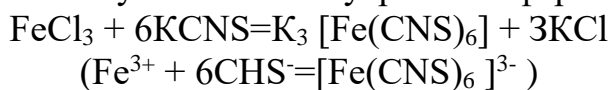
Анализ данных по свойствам комплексных соединений гидразина показывает, что, как правило, с увеличением числа координационно связанных молекул гидразина растворимость комплексных соединений уменьшается. Например, при увеличении отношения $N_2H_4: Ni$ свыше двух в водном растворе выпадает осадок красного цвета.

Иногда к растворителям добавляют органические комплексообразующие реагенты, например дитизон, 8-оксихинолин, диметилглиоксим, ацетилацетон и др.), которые, связывая неорганические ионы в комплексные соединения, улучшают их растворимость в органическом растворителе. Различие в растворимости комплексных соединений металлов в органических растворителях используют как для разделения, так и для концентрирования элементов.

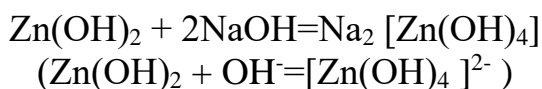
При определении понятия двухкомпонентной системы приходится сталкиваться с затруднениями, поскольку комплексные соединения, в зависимости от их стойкости, можно рассматривать как двухкомпонентные или трехкомпонентные системы. Поэтому данные по растворимости комплексных соединений и двойных солей в справочник не включены. Исключение составляют кислые соли, некоторые основные соли, ферро- и феррицианиды. Растворимость уменьшается в ряду от иттербия к церию, а устойчивость растворимых комплексных соединений увеличивается в обратном порядке. Характер образующихся комплексных соединений металлов определяется также молекулярным составом фульвокислот; в частности, растворимость комплексных соединений РЗЭ уменьшается с увеличением среднего молекулярного веса фульвокислот.

В винной кислоте сочетается два характерных свойства, определяющих природу комплексных соединений; первое - связано с содержанием двух карбоксильных групп, способствующих образованию химической связи с металлокатионами по месту протона, и второе - с содержанием двух спиртовых групп, способствующих образованию химической связи с молекулами воды как растворителя.

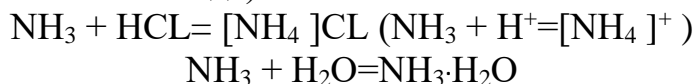
Как известно, реакции в растворах всегда протекают в направлении наиболее полного связывания ионов, в том числе за счет образования комплексных соединений, в которых в результате донорно-акцепторного взаимодействия возникает устойчивая внутренняя сфера.



Вследствие образования устойчивых комплексов возможно даже растворение тех осадков, которые посылают в раствор за счет диссоциации растворившейся части вещества крайне небольшое количество ионов, способных с добавленным реагентом образовывать устойчивую внутреннюю сферу комплекса:



Благодаря образованию комплекса происходит связывание молекулы аммиака (газообразного лиганда):



В кислой среде происходит прочное связывание NH_3 вследствие образования комплексного иона $[\text{NH}_4]^+$, а в нейтральной и щелочной среде имеет место конкуренция за прочное связывание Катиона водорода между анионом OH^- ($K_a = K_{\text{H}_2\text{O}} = 1,8 \cdot 10^{-16}$) и молекулой аммиака ($K_a = K_{\text{нест}}(\text{NH}_4^+) = 5,4 \cdot 10^{-10}$). Из сравнения констант соответствующих равновесий видно, что молекула воды удерживает катион H^+ значительно сильнее, чем комплексный ион $[\text{NH}_4]^+$. Поэтому использовать формулу гидроксида аммония NH_4OH некорректно, а следует изображать результат взаимодействия между

молекулами воды и аммиака в виде $\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – комплекса-ассоциата (гидрата аммиака). Водный раствор аммиака, называемый в быту «нашатырным спиртом», используется в медицинской практике как источник аммиака и средство скорой помощи для возбуждения дыхания и выведения из обморочного состояния. Таким образом, комплексное соединение возникает в тех случаях, когда донорно-акцепторное взаимодействие комплексообразователя с лигандами приводит к их прочному связыванию с формированием устойчивой внутренней сферы.

3. Применение комплексных соединений в объёмном анализе

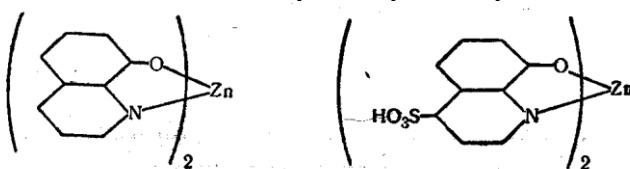
В результате комплексообразования ионы металлов приобретают новые свойства, которые могут совершенно отличаться от свойств первоначального иона. Может произойти изменение цвета, устойчивости в отношении окисления или восстановления, величины заряда иона (часто знак заряда меняется на обратный), растворимости и кристаллической формы солей. Появление новых свойств в результате комплексообразования можно использовать в аналитической химии для идентификации или определения как ионов металла, так и координированных групп. Так, в количественном анализе используется растворимость хлорида серебра в растворе аммиака и появление красного окрашивания при добавлении роданида к ионам трехвалентного железа. В количественном анализе координационные соединения широко применяются в весовом, объёмном и колориметрическом определениях, а также в поляриметрии и микроскопии. В широком смысле можно считать, что любые анализы, проводящиеся в растворе» связаны с явлением координации, так как «химия растворов – это химия координационных соединений».

Внутрикомплексные соединения часто обладают удобными для выполнения анализов свойствами, заметно отличающимися от свойств ионов, из которых они образованы. Эти комплексные соединения раньше назывались «внутрикомплексные соли», но этот термин неправилен, так как это не соли и возможность их применения в аналитической химии в значительной степени зависит от их несолеобразного характера. Внутрикомплексные соединения обладают циклическим неионным строением; они обычно получают при соединении иона металла с двухкоординационной группой с зарядом минус единица. Очевидно, чтобы образовалось внутрикомплексное соединение с такой группой, координационное число иона металла должно быть в два раза больше заряда его иона. Так бывает часто, но не всегда. Общеизвестны внутрикомплексные соединения, содержащие бериллий, алюминий, трехвалентные кобальт, железо и хром. Внутрикомплексные соединения, содержащие двухвалентные кобальт и железо, редки, так как обычно координационное число этих ионов равно шести. Они могут образовывать внутрикомплексные соединения путем сочетания с трехкоординационными аддендами с одним отрицательным зарядом.

Значение внутрикомплексных соединений в аналитической химии велико, ввиду того что они обладают следующими свойствами:

1. Многие из них нерастворимы в воде, но могут быть экстрагированы органическими растворителями, несмешивающимися с водой и, таким образом, создается возможность выделения некоторых ионов из большого объема водного раствора в малый объем органического растворителя. Процесс экстрагирования часто зависит от pH водного раствора, поэтому возможна избирательное экстрагирование с последующим возвращением к новой водной фазе.

Растворимость внутрикомплексных соединений может принимать самые различные значения, если органический адденд содержит функциональную группу такой природы или в таком положении, что она не может принимать участия в координации. Например, производное цинка с оксихинолином количественно нерастворимо в воде, тогда как соединение цинка с 5-сульфо-8-окси-хинолином хорошо растворимо.



Такие соединения не являются истинными внутрикомплексными соединениями в строгом смысле этого слова, так как они в водном растворе диссоциируют на ионы. Однако их часто рассматривают как внутрикомплексные соединения, так как координативные связи у иона металла такие же, как и у производных аддендов, не содержащих групп, способствующих растворению.

2. Образование внутрикомплексных соединений иногда сопровождается определенными изменениями цвета, которые позволяют проводить колориметрические измерения. Изменение цвета происходит достаточно резко, но ни в коем случае это свойство нельзя считать общим, как это полагают многие химики.

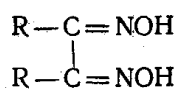
3. Подлежащий определению ион металла часто составляет часть комплексного соединения высокого молекулярного веса. Это дает удобный фактор пересчета.

Соотношение между строением органических координируемых соединений и строением ионов металлов, с которыми оно реагирует, в значительной степени эмпирическое. Соотношение, безусловно, очень сложно, и при этом необходимо учитывать не только изменение природы связи между металлом и аддендом, но также стерические факторы и растворимость.

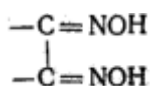
Диоксимы. Чугаев первый применил эти комплексные соединения в аналитической химии. Им было установлено, что диметилглиоксим взаимодействует с ионом никеля с образованием нерастворимого красного

соединения. Эта реакция была тщательно исследована, так как она дает очень чувствительный и специфический метод определения никеля весовым методом.

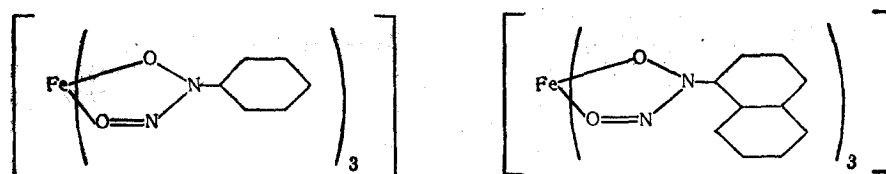
В общем все соединения общей формулы:



(где R-обозначает алифатическую, ароматическую или гетероциклическую группы) осаждают сравнимые красные соединения, так что присутствие функциональной группы:



Нитрозогидроксиламины. Применение нитрозогидроксиламинной группы в аналитических методиках лучше всего можно рассмотреть на примере широко используемого купферрона и неокупферрона (фенил нитрозогидроксиламина и нафтилнитрозогидроксиламина). Оба реактива взаимодействуют с ионами большинства тяжелых металлов с образованием внутрикомплексных соединений, нерастворимых в кислых растворах.



Соединение, полученное из производного нафтола, менее растворимо, чем производные купферрона; это находится в согласии с общим правилом, согласно которому повышение молекулярного веса понижает растворимость внутрикомплексных соединений в воде.

Нитрозофенолы. Некоторые нитрозофенолы применяются в аналитической химии. Интересно, что 2-нитрозо-1-нафтол при осаждении кобальта оказывается в восемь раз более чувствительным реактивом, чем изомерный 1-нитрозо-2-нафтол. Так как осадки нитрозофенола часто сосаждаются с избытком реактива и недостаточно устойчивы в отношении нагревания, их нужно прокалить и взвешивать в виде окиси. Особенно часто нитросонафтолы применяются для определения кобальта, но их можно также употреблять при определении железа, палладия и меди. Косвенно, путем осаждения гексанитрокобальт-тата (III) калия с последующим определением кобальта в виде осадка с 1-нитрозо-2-нафтолом, можно определять калий.

Аминокислоты. Аминокислоты - удобные реактивы, особенно для определения двухвалентных элементов переходных рядов. Растворимость комплексных соединений зависит от pH раствора и удобно проводить разделение этих элементов при определенном pH среды. Ароматические адденды обычно характеризуются меньшей координационной цепкостью, чем их алифатические аналоги. Однако вследствие орто-положения

координируемых групп в антрахинон-вой кислоте, последняя вполне обоснованно считается хорошим комплексообразующим реактивом; она образует комплексные соединения, пригодные для аналитического определения кадмия, кобальта, меди и цинка.

Существует большое количество сернистых производных, образующих внутрикомплексные соединения, пригодные для аналитических целей, но не перечисленных в соответствующих разделах, где говорится о тех или иных функциональных группах. Среди них 2-бензотиазолтиол, 2,5-димеркапто-1,3,4-тиодиазол, рубеоновая кислота и тиокарбанилид.

Многие комплексные ионы достаточно устойчивы и могут применяться в качестве осадителей ионов, подлежащих качественному или количественному определению. Часто осадки можно прямо высушить и взвесить; в других случаях их прокалывают до окиси или растворяют, а затем проводят колориметрическое определение или титрование. Аммины кобальта и хрома были тщательно исследованы как осадители, но даже в этом случае исследования в этой области только начаты.

Лекция 14: Комплексные соединения в природных веществах

1. Комплексные соединения в естественных продуктах.
2. Функции комплексных соединений в биологических системах.
3. Бионеорганические соединения в природных веществах.

1. Комплексные соединения в естественных продуктах

Среди координационных соединений, содержащихся в природных веществах, имеются такие, существование которых можно доказать вполне определенно, и такие, о существовании которых можно предполагать по косвенным уликам; они разделены на четыре категории в порядке уменьшения степени изученности:

1) выделение и определение структуры координационного соединения с ионом металла и донорной молекулой в целом;

2) активация специфических биохимических процессов ионом металла. Обычно такой металл является частью энзима, и можно установить происхождение некоторых донорно-акцепторных связей из изучения структуры коэнзима, реагирующих веществ и продуктов;

3) наблюдения за потребностью организмов в минеральной пище. Если организмы содержат хотя бы следы металлов в высокой координирующей способности, можно предполагать о существовании комплексного соединения и доказать это с помощью метода радиоактивных индикаторов или, меняя состав пищи, обнаружить влияние координационных агентов на организм;

4) обнаружение промежуточных органических соединений, участвующих в обмене веществ и являющихся хорошими

комплексообразующими агентами (например, соединения, содержащие две донорные группы, разделенные двумя или тремя углеродными атомами). Связь между такими молекулами может дать основание предположить участие иона в образовании комплекса.

2. Функции комплексных соединений в биологических системах

Практически все ионы d-элементов в условиях организма находятся в связанном состоянии, т.к. образуют комплексные соединения с различными биолигандами, в состав которых входят донорные атомы кислорода, азота, серы.

Биокомплексообразователи:

- Fe (II) в составе миоглобина, гемоглобина, ферментов;
- Fe (III) в составе цитохромов;
- Co (III) в витамине B₁₂;
- Cu (I), Cu (II), Zn (II), Cr (III), Mo (VI), Mn (II) в составе ферментов;
- Mg (II) в хлорофилле;
- K (I), Na (I), Ca (II), Mg (II) в составе ионофоров.

Биолиганды:

- Кислород;
- Оксид углерода (II);
- Азот;
- Аминокислоты;
- Пептиды;
- Нуклеотиды;
- Углеводы;
- Лекарства;
- Метаболиты.

Биокомплексные соединения значительно различаются по своей устойчивости. Одни из них настолько прочны, что постоянно находятся в организме и выполняют определенную функцию. Роль металла в таких комплексах высокоспецифична; замена его даже на близкий по физико-химическим параметрам элемент приводит к значительной или полной утрате физиологической активности. Примерами таких соединений являются гемоглобин (только кобальтовый аналог этого соединения обладает незначительной способностью связывать и переносить кислород), цитохромы, витамин B₁₂, хлорофилл. С другой стороны, в организме есть весьма непрочные комплексные соединения, которые часто образуются только на то время, которое нужно для выполнения определенных функций (например, образование между ионом металла-активатором и ферментом комплексного соединения на период осуществления катализа).

Специфичность металла в таких комплексах часто не ярко выражена, он может быть замещен на другой без потери физиологической активности.

Например, в состав фермента карбоксипептидазы входит цинк, однако он может быть заменен на ионы кобальта (II), марганца (II), никеля (II). При этом получаются также активные карбоксипептидазы.

К биокомплексным соединениям с невысокими значениями констант устойчивости можно отнести и такие, которые стабилизируют сложные структуры. Образование, например, металлполинуклеотидных комплексов стабилизирует двойную спираль ДНК. Комплексы с ДНК образуют двухзарядные ионы марганца, кобальта, железа, никеля. Они могут заменять друг друга. Одним из типичных комплексных соединений, отличающихся высокой устойчивостью и большой специфичностью роли металла, является гемоглобин. Гемоглобин, являясь слабой кислотой, входит в состав наиболее емкой буферной системы крови (см. рис. 14.1). В живых организмах в настоящее время известно много ферментов, в состав которых входят ионы металлов. Функции их в основном следующие: во-первых, являясь электрофильной группой активного центра фермента, ион металла облегчает взаимодействие с отрицательно заряженными (нуклеофильными) участками молекул субстрата (каталитическая функция как кислоты Льюиса). Во-вторых, ион металла формирует каталитически активную конформацию структуры фермента. В ряде случаев ионы металлов, которые могут находиться в переменных степенях окисления, участвуют в транспорте электронов.

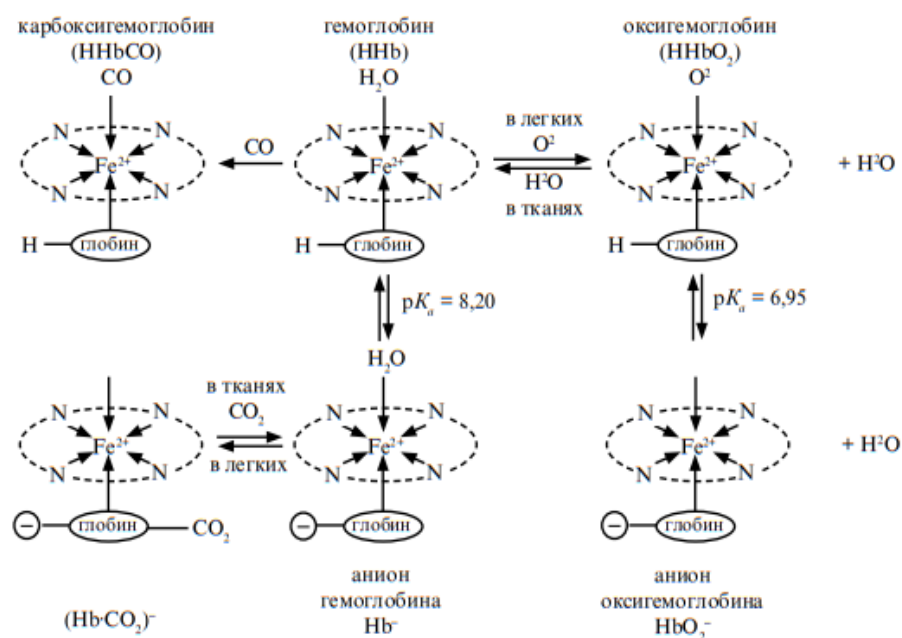


Рисунок 14.1 – Схема химических превращений гемоглобина при транспорте газов

3. Бионеорганические соединения в природных веществах

Для организма характерно поддержание на постоянном уровне не только концентрации ионов H^+ (рН), других ионов, но и концентрации веществ, участвующих в лигандообменных равновесиях. В организме постоянно происходит образование и разрушение жизненно необходимых биокомплексов $[M_6 L_6]$, которые состоят из «металлов жизни» (биометаллов M_6) и биолигандов (L_6). Нарушение металло-лигандного баланса возможно в ряде случаев:

а) в организм поступают ионы-токсиканты из окружающей среды; наиболее опасны — ионы ртути, кадмия, таллия. Все они способны образовывать прочные комплексные соединения с биолигандами, серьезно нарушая параметры стационарного состояния;

б) в организм поступают микроэлементы, необходимые для жизни, но в значительно больших количествах. Это может быть обусловлено особенностью биогеохимических провинций (например, для ряда территорий Узбекистана, Дагестана характерен избыток молибдена; для Урала — избыток никеля). Но чаще всего такая ситуация возникает в результате неразумной деятельности человека (например, в земле виноградников отмечается повышенная концентрация солей меди, которые используются для борьбы с болезнями винограда);

в) нарушение металло-лигандного баланса возможно и в результате непоступления (или поступления в значительно меньших количествах) важнейших микроэлементов. Так, при лейкемии в организме в несколько раз падает концентрация цезия, при анемии нарушается равновесное состояние ионов железа и меди. В большинстве случаев это связано с особенностями биогеохимических провинций (например, в местах добычи нефти в Тюменской области — недостаток меди);

г) нарушение концентраций ионов металлов возникает в результате связывания их в комплексы с попадающими извне токсичными лигандами. Например, многие средства химической защиты растений содержат в составе молекул донорные атомы (азот, сера, кислород, фосфор), которые способны координироваться ионами биометаллов;

д) в ряде случаев в организме образуются лиганды, не свойственные ему в норме, так называемые «фальшивые» лиганды. Такое явление часто называют лигандной патологией. Например, при красной волчанке происходит «незапланированный» гидролиз пептидов, в результате которых образуются соединения, успешно конкурирующие с другими лигандами, в основном ферментами, за ионы меди. Связанные «фальшивыми» лигандами ионы меди не могут образовывать жизненно необходимые биокомплексы (конкуренция между «фальшивым» и настоящим биолигандом за ион).

Химизм токсического действия ионов тяжелых металлов можно объяснить с точки зрения теории ЖМКО (жёстких и мягких кислот и оснований). Кислотами по Льюису являются частицы, содержащие атомы-

акцепторы электронов, основаниями — атомы-доноры. В соответствии с этим ионы металлов (Al^{3+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} и др.) являются кислотами. Оксид O^{2-} и сульфид S^{2-} рассматриваются как основания. Разберем некоторые положения теории «жестких» и «мягких» кислот и оснований (ЖМКО). Для «мягких» частиц характерно наличие достаточно большого радиуса и низкого заряда.

Сочетание этих факторов обуславливает большую поляризуемость частицы. Для «жестких» частиц, наоборот, характерно наличие достаточно высокого заряда при небольшом размере. «Жесткие» частицы трудно поляризуются. Таким образом, по мере продвижения вниз по группе периодической системы для ионов одинаковых зарядов будет наблюдаться переход от «жестких» частиц к «мягким» (оксид-ион будет «жестким» основанием, а сульфид-ион — «мягким»; ион цинка — «жесткой» кислотой, ион ртути — «мягкой» кислотой и т.д.). «Мягкие» кислоты предпочтительней координируют «мягкие» основания, а «жесткие» кислоты — «жесткие» основания.

В состав активных центров ферментов наряду с донорными атомами азота и кислорода («жесткие» основания) входят атомы серы («мягкое» основание). При попадании в организм ионов тяжелых металлов возникают совмещенные равновесия и, как следствие, конкуренция процессов. Ионы ртути, свинца, таллия являются «мягкими» кислотами, они образуют с атомами серы более прочные соединения, чем ионы биометаллов, представляющие собой более «жесткие» кислоты. Таким образом, возникает конкуренция за лиганд ($-SH$) между ионами микроэлементов и ионами металлов-токсикантов. Последние, выигрывая конкуренцию, блокируют активные центры ферментов и выключают их из управления метаболизмом.

Тяжелые металлы часто называют тиоловыми ядами. При тех или иных отклонениях в металло-лигандном балансе организм включает защитные механизмы и со временем возвращает основные показатели к норме. Однако, в ряде случаев возникает необходимость в проведении фармакотерапии.

Лекция 15: Обзор способности элементов к комплексообразованию в связи с их положением в периодической системе Д. И. Менделеева (УСР)

1. Нулевая группа. Первая и вторая группа.
2. Третья группа. Четвертая и пятая группа элементов.
3. Шестая группа, седьмая группа группа элементов.

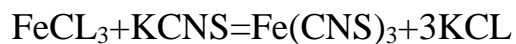
1. Нулевая группа. Первая и вторая группа

Способность элементов к комплексообразованию зависит от прочности связи, возникающей между атомом-комплексообразователем и лигандами, что связано со строением взаимодействующих атомов, а в конечном итоге с их положением в периодической системе.

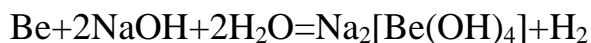
I группа. Щелочные металлы благодаря строению их атомов дают ионные связи, и образование ковалентных связей с азотом, серой и так далее, для них нехарактерно.

Только при действии сухого аммиака на измельченные галогениды получают непрочные аммиакаты, которые в водных растворах разлагаются. Наиболее прочен из них аммиакат лития, который может существовать в концентрированных растворах аммиака. Даже кристаллогидраты щелочных металлов нестойки, и в водном растворе количество молекул воды, ассоциированных с катионами щелочных металлов, может меняться в зависимости от разведения раствора, от температуры и от состава аниона.

Металлы подгруппы меди — типичные комплексообразователи, и в этом отношении они примыкают к платиновым металлам. Сравнения устойчивости комплексных соединений в ряду С-Аg несколько затруднительные в связи с разной устойчивостью простых соединений при одинаковой степени окисления.

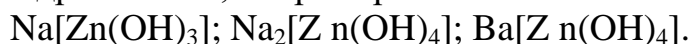


II группа. По сравнению с щелочными металлами бериллий, магний и щелочноземельные металлы обладают более сильно выраженными свойствами к комплексообразованию. Особенно выделяется в этом отношении бериллий, что связано с наличием сильного электрического поля его иона. Магний по своей комплексообразующей способности приближается к бериллию.



Элементы подгруппы кальция обладают сравнительно небольшими комплексообразующими свойствами, и прочные соединения они дают только с комплексонами, например, с этилендиаминтетрауксусной кислотой, что вообще характерно и для других двухвалентных ионов. Аммиакаты щелочноземельных металлов общей формулой $[\text{Me}(\text{NH}_3)_8]\text{X}^2$ получают действием аммиака на безводные галогениды. В водном растворе они подвергаются гидролизу.

Побочная подгруппа - цинк, кадмий, ртуть, так же как и подгруппа меди, - редко отличается по своей комплексообразующей способности от главной подгруппы. В принципе комплексообразующая способность у этих элементов возрастает от цинка к ртути, но вследствие значительного различия в их химических свойствах цинк образует более прочные комплексные соединения. Гидроксид цинка обладает амфотерными свойствами, и поэтому он дает устойчивые гидроксоли, например

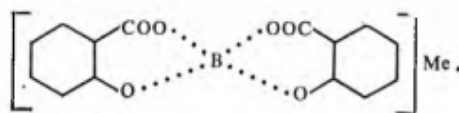


Способность к комплексообразованию во IIА-группе резко уменьшается по ряду $\text{Be} > \text{Mg} > \text{Ca} > \text{Sr} > \text{Ba} > \text{Ra}$ и уже кальций, как и щелочные элементы, практически не имеет устойчивых комплексных соединений.

2. Третья группа. Четвертая и пятая группа элементов

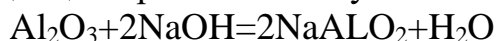
III группа. В этой группе бор по химическим свойствам сильно отличается от других элементов. Это объясняется малым радиусом атомов бора, и ион B^{3+} имеет сильное электрическое поле и обладает большой поляризующей способностью. В бинарных соединениях бор проявляет большое сродство к кислороду и меньшее к галогенам. Эти свойства бора в значительной степени проявляются и в его комплексных соединениях. Аквосоли и аммиакаты он практически не образует, так как молекулы воды и аммиака в сильном электрическом поле атомов бора подвергаются диссоциации с отщеплением протона.

Для бора характерно образование комплексных соединений с гидроксилсодержащими органическими соединениями; например с салициловой кислотой образуется борсалициловая кислота, дающая различные соли:



В данном соединении, как и в других комплексных соединениях, бор, как правило, имеет координационное число, равное 4.

Элементы подгруппы скандия и лантаноиды по своей комплексообразующей способности близки к алюминию. Следует отметить, что с увеличением размеров атомов комплексообразующая способность несколько падает. Эта тенденция проявляется и у лантаноидов.



IV группа. В периодической системе по мере перехода от I к IV группе различие в способности к комплексообразованию между главными и побочными подгруппами уменьшается. Если в I группе элементы главной подгруппы почти не обладают способностью к комплексообразованию в отличие от подгруппы меди, то в IV группе, несмотря на значительное различие в химических свойствах между главной и побочной подгруппами, различие в комплексных соединениях этих элементов сравнительно невелико и в большинстве случаев они дают однотипные соединения. К ним в первую очередь следует отнести многочисленные комплексные галогениды типа $Me_2[ЭлP_6]$. Наиболее прочны фториды. С увеличением атомной массы, т. е. в ряду $Me_2[TiF_6] - Me_2[ThF_6]$, устойчивость фторидных комплексов падает.

Кремний среди элементов IV группы по своим химическим свойствам относится к неметаллам, и комплексообразующие свойства у него понижены, но и для него показано существование таких соединений, как $(NH_4)_2[SiF_6]$ и $(NH_4)_3[SiF_7]$.

Для элементов этой группы характерно образование аквакомплексов, особенно для циркония, гафния и тория. Для этих комплексов характерна тенденция переходить в гидроксоли:



Этот гидролиз может привести к полному переходу смешанных аквагидрохсокомплексов в гидроксосоединения.

Аминаты и аммиакаты для элементов IV группы нехарактерны, и они образуются в качестве продуктов присоединения к галогенидам этих элементов в неводных растворителях.

V группа. Образование комплексных соединений особенно характерно для элементов подгруппы ванадия, и наиболее типичны фторидные комплексы состава $\text{Me}[\text{ЭлР}_6]$, например, $\text{K}[\text{VF}_6]$, $\text{K}[\text{TaF}_6]$.

Тенденция к образованию комплексных соединений у элементов главной подгруппы сильно снижена. Мышьяк дает прочные комплексы только с фтором, например, $\text{Me}[\text{AsF}_6]$.

3. Шестая группа, седьмая группа группа элементов

VI группа. В VI группе типичными комплексообразователями являются элементы подгруппы хрома, и они в этом отношении сильно отличаются от элементов главной подгруппы. Особенно многочисленны производные ионов Cr^{3+} . Здесь следует отметить аммиакаты, например, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{X}^3$, и аминаты, в которых хром проявляет координационное число 6.

Для молибдена и вольфрама характерна степень окисления, равная шести, и они, как и хром, дают различные молибдаты. Образование полисоединений для них еще более характерно, чем для хрома. К числу таких соединений относятся $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, $\text{K}_3\text{Mo}_3\text{O}_{10}$, $\text{Na}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ и т. д.

Для кислорода и подгруппы серы способность к комплексообразованию, так же как и для подгруппы фосфора, сильно ослаблена. Это типичные неметаллы, и только у теллура проявляются в какой-то степени металлические свойства, и он в растворах сильных кислот может давать катионы Te^{4+} , например TeI_4 .

VII группа. В этой группе элементов различие между главной и побочной подгруппами возрастает. Для подгруппы галогенов образование комплексных соединений нехарактерно.

Для элементов подгруппы марганца характерен большой набор степеней окисления - практически от единицы до семи. Ион Mn^{2+} дает соединения типа $\text{K}_4[\text{Mn}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, двойные соли $\text{K}_2[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{MnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Аммиакаты и аминаты - нестойкие продукты и в водном растворе подвергаются гидролизу.

Рений в химическом отношении напоминает марганец, и его комплексные соединения похожи на аналогичные соединения марганца.

VIII группа. Элементы подгруппы триад - типичные комплексообразователи. Железо, особенно в степени окисления три, среди этих элементов стоит несколько особняком, так как для него в отличие от других элементов образование аммиакатов и аминатов нехарактерно.

Многочисленны аммиакаты и аминаты кобальта и никеля, дающие ионы $[\text{Эл}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ и $[\text{Эл}(\text{Am})_6]^{2+}$.

Комплексные соединения платиновых металлов еще более многочисленны и разнообразны по составу и характеризуются большой устойчивостью. Сходство между элементами триад проявляется по вертикали. Наиболее полно изучены комплексные соединения платины.

Исходными веществами для получения различных соединений родия и иридия являются хорошо растворимые натриевые и калиевые соли состава $\text{Me}_3[\text{ЭлCl}_6]$.

Рутений и осмий - аналоги железа, но по химическим свойствам они от железа довольно сильно отличаются. У этих элементов в соединениях большой «набор» степеней окисления, включая степень окисления +8, например, RuO_4 и OsO_4 . Оба тетраоксида представляют легколетучие кристаллические вещества, растворимые в воде и в органических растворителях и обладающие окислительными свойствами. Известны нестойкие продукты присоединения аммиака, пиридина к этим соединениям, например, $\text{OsO}_4 \cdot \text{NH}_3$.

Сходство с железом у рутения и осмия проявляется в комплексных цианидах, которые соответствуют формулам $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; получены соединения типа $\text{K}_4[\text{Ru}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; $\text{K}_4[\text{Os}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Для рутения и осмия получены комплексы, отвечающие, как и у марганца, семивалентному состоянию.

2 Практический раздел

2.1 Перечень лабораторных работ по комплексным соединениям

Лабораторная работа №1 Тема: «Комплексные соединения».

Опыт 1. Комплексы анионного типа

1.1 Получение гидроксокомплексов хрома (III) и цинка.

В двух пробирках получить гидроксиды хрома (III) и цинка, добавив к 3-4 каплям 0,5 н. растворов хлорида хрома (III) и сульфата цинка 1-2 капли 2 н. раствора гидроксида натрия. Сравнить цвет полученных осадков. Затем в обе пробирки прилить 2 н. раствор гидроксида натрия до полного растворения осадков. Отметить цвет растворов. Написать уравнение реакций получения гидроксидов и гидроксокомплексов в молекулярном и ионном виде. Координационное число Zn^{2+} равно 4, Cr^{3+} - 6.

1.2 Получение галогенидных комплексов.

В двух пробирках получить осадки иодида висмута и хлорида свинца, добавив к 4-5 каплям 0,5 н. растворов солей висмута (III) и свинца (II) соответственно несколько капель 0,5 н. раствора иодида калия и хлорида натрия. Отметить цвет осадков. Затем в каждую пробирку прилить немного растворов тех же галогенидов щелочных металлов до полного растворения осадков. Сравнить цвет полученных растворов комплексных солей. Написать уравнения реакций получения комплексных соединений в молекулярном и ионном виде. Координационные числа Pb^{2+} и Bi^{3+} равны 4.

1.3 Получение тиосульфатного комплекса серебра.

В пробирку внести 5-6 капель 0,1 н. раствора нитрата серебра и добавлять по каплям 0,5 н. раствор тиосульфата натрия до выпадения осадка тиосульфата серебра. Отметить цвет осадка. Затем быстро, чтобы избежать разложения тиосульфата серебра с образованием сульфида серебра черного цвета, добавить избыток 0,5 н. раствора тиосульфата натрия до полного растворения осадка. Отметить цвет раствора. Написать уравнения реакций получения тиосульфата серебра и тиосульфатного комплекса в молекулярном и ионном виде. (Координационное число Ag^+ равно 2.)

Опыт 2. Комплексы катионного типа

2.1. Получение и разрушение сульфата и гидроксида тетраамминмеди (II).

В пробирку внести 8-10 капель 0,5 н. раствора сульфата меди (II) и добавить 2-3 капли 25%-ного раствора аммиака. Наблюдать, выпадение в

осадок основной соли меди. Каков цвет осадка? Затем добавить 25%-ный раствор аммиака до полного растворения осадка, отметить окраску раствора.

К полученному раствору комплексного аммиаката меди (II) добавить 2-3 капли сероводородной воды (или раствора сульфида натрия). Отметить цвет осадка. Написать в молекулярном и ионном виде уравнения реакций получения сульфата гидроксомеди (II), получения и разрушения аммиачного комплекса меди (II). Координационное число Cu^{2+} равно 4.

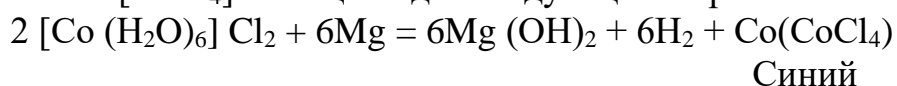
2.2. Получение и разрушение хлорида диамминсеребра (I).

В пробирку к 2-4 каплям 0,1 н. раствора нитрата серебра добавить несколько капель 0,5 н. раствора хлорида калия (натрия) до выпадения белого осадка хлорида серебра. Содержимое пробирки отфильтровать и к осадку добавить 25%-ный раствор аммиака до полного растворения осадка. Отметить цвет раствора.

Полученный раствор аммиачного комплекса серебра (I) разделить на две части. К первой части добавить 2 н. раствор азотной кислоты до выпадения осадка. Ко второй части раствора добавить сероводородную воду до выпадения осадка. Написать в молекулярном и ионном виде уравнения реакций получения хлорида серебра, получения и разрушения аммиачного комплекса серебра (I). Координационное число Ag^+ равно 2.

2.3. Разрушение аквакомплекса кобальта металлическим магнием.

В пробирку внести 1-2 микрошпателя кристаллогидрата $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$, добавить 1 микрошпатель металлического магния (порошок) и энергично встряхнуть. Наблюдать изменение цвета кристаллов за счет образования аутокомплекса $\text{Co}[\text{CoCl}_4]$. Реакция идет следующим образом:



Указать окислитель и восстановитель.

Опыт 3. Дикомплексы (соединения с комплексными анионом и катионом)

3.1. Получение гексафтороферрата (III) аммония.

В пробирку внести 3-4 капли 0,5 н. раствора хлорида железа (III) и 1-2 капли 2 н. раствора тиоцианата аммония. К полученному кроваво-красному раствору тиоцианата железа (III) добавить 2 н. раствор фторида натрия до обесцвечивания раствора. Написать уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.

3.2. Получение гексацианоферрата (II) гексаамминникеля (II).

В пробирку с 4-5 каплями 0,5 н. раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ добавить 6-7 капель 0,5 н. раствора сульфата никеля. Наблюдать выпадение осадка гексацианоферрата (II) никеля (II) и отметить его цвет. Полученный осадок растворить в концентрированном растворе аммиака и через 1-2 минуты наблюдать выпадение в осадок бледно-лилового гексацианоферрата (II) гексаамминникеля (II). Написать уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.

Опыт 4. Циклические комплексы

4.1. Получение оксалатного комплекса железа (III).

В пробирке получить гидроксид железа (III), добавив к 3-4 каплям 0,5 н. раствора хлорида железа (III) 2 н. раствор гидроксида натрия до выпадения осадка. К полученному осадку добавить насыщенный раствор щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Наблюдать растворение осадка и обесцвечивание раствора. Написать уравнения реакций в молекулярном и ионном виде. Назвать полученную комплексную кислоту и объяснить по методу валентных связей образование химических связей в комплексном ионе. Каков тип гибридизации атомных орбиталей комплексообразователя и какова геометрическая форма образовавшегося комплексного иона $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$?

4.2. Получение диметилглиоксимата никеля (II) (реакция Чугаева).

В пробирку с 1-2 каплями 0,5 н. раствора соли никеля (II) добавить 5-6 капель 2 н. раствора аммиака и 2-3 капли спиртового раствора диметилглиоксима. Наблюдать выпадение розово-красного осадка диметилглиоксимата никеля (II). Реакция образования комплекса протекает согласно уравнению.

Опыт 5. Двойные соли. Квасцы

5.1. Ионизация алюмокалиевых квасцов в растворе.

В пробирке приготовить раствор алюмокалиевых квасцов, растворив несколько кристаллов соли в 5-6 каплях воды. Разделить, полученный раствор на три части. Затем в первую из пробирок добавить 2 н. раствор щелочи (без избытка), во вторую-0,5 н. раствор хлорида (нитрата) бария, в третью-раствор гексанитрокобальтата (III) натрия. Наблюдать за изменениями, происходящими в пробирках. Написать уравнение ионизации алюмокалиевых квасцов и уравнения реакций взаимодействия квасцов с указанными веществами в молекулярном и ионном виде.

5.2. Ионизация соли Мора $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в растворе.

Приготовить раствор соли Мора, растворив в пробирке несколько кристаллов соли в 10 каплях воды. Полученный раствор разделить на пять частей. В каждую из пяти пробирок с раствором соли Мора добавить соответственно несколько капель: в первую-2 н. раствор щелочи, во вторую-2 н. раствор сульфида натрия, в третью-0,5 н. раствор гексацианоферрата (III) калия, в четвертую-0,5 н. раствор хлорида бария, в пятую-2 н. раствор тиоцианата аммония. Что наблюдается в каждой пробирке? Написать уравнение ионизации соли Мора в растворе и уравнения реакций взаимодействия соли Мора с указанными веществами. К каким электролитам (сильным или слабым) относятся двойные соли?

Опыт 6. Комплексные соединения в окислительно-восстановительных реакциях

6.1. Взаимодействие $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ с перманганатом калия.

В пробирку, содержащую 3-4 капли 0,5 н. раствора перманганата калия, добавить 2-3 капли 2 н. раствора серной кислоты и 2-3 капли 0,5 н. раствора

гексацианоферрата (II) калия до обесцвечивания раствора. Применяя ионно-электронный метод написать уравнение реакции.

6.2. Взаимодействие аммиака серебра с раствором формальдегида.

В пробирку внести 4-5 капель 0,1 н. раствора нитрата серебра и добавить 2 н. раствор аммиака до появления темно-коричневого осадка Ag_2O . Затем добавить 25%-ный раствор аммиака до растворения осадка за счет образования комплексного соединения серебра. В полученный раствор внести 3-4 капли 10%-ного раствора формальдегида и нагреть на водяной бане. Наблюдать образование зеркального налета серебра на стенках пробирки. Написать в молекулярном и ионном виде уравнения реакций получения оксида серебра, образования аммиаката серебра и его восстановления.

Лабораторная работа №2

Тема: «Роль d – элементов в биохимических процессах».

Опыт 1. Соединения хрома (III)

1.1 Получение оксида хрома (III) (демонстрационный).

На кафельную плитку насыпать немного кристаллов дихромата аммония. Нагреть в пламени горелки стеклянную палочку и внести ее в дихромат аммония. Наблюдать энергичное разложение соли. Отметить цвет образующегося оксида хрома (III). Какой газ выделяется? Написать уравнение реакции термического разложения $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Указать окислитель и восстановитель.

1.2 Получение и свойства гидроксида хрома (III).

В две пробирки внести по 3-4 капли 0,5 н. раствора соли хрома (III) и 1-2 капли 2 н. раствора гидроксида натрия (калия). Наблюдать выпадение осадков. Испытать отношение гидроксида хрома к кислоте и к избытку щелочи, для чего в одну пробирку прибавлять по каплям 2 н. раствор соляной или серной кислоты, а в другую-2 н. раствор щелочи до растворения осадка. Написать уравнения реакций получения гидроксида хрома (III) и взаимодействия его с кислотой, со щелочью. Раствор $\text{Na}_3[(\text{Cr}(\text{OH})_6)]$ сохранить для опыта 1.4.

1.3 Гидролиз солей хрома (III).

Гидролиз сульфата хрома (III).

В пробирку внести 4-5 капель раствора нейтрального лакмуса, добавить несколько кристаллов сульфата хрома (III) и наблюдать изменение окраски лакмуса. Написать уравнение реакции гидролиза в молекулярном и ионном виде. Как можно усилить или ослабить гидролиз сульфата хрома?

Гидролиз солей хрома (III) в присутствии карбонат-ионов.

В пробирку внести 3-4 капли раствора хлорида хрома (III) или другой соли хрома (III), добавить 2-3 капли 0,5 н. раствора карбоната натрия.

Наблюдать выпадение осадка (какого?) и выделение газа (какого?); Написать уравнение реакции в молекулярном и ионном виде.

Гидролиз солей хрома (III) в присутствии сульфида натрия.

В пробирку внести 3-4 капли 0,5 н. раствора хлорида хрома (III) и добавить 2-3 капли 0,5 н. раствора сульфида натрия. Наблюдать выпадение осадка (какого?) и выделение газа (какого?). Написать уравнение реакции в молекулярном и ионном виде.

1.4 Восстановительные свойства солей хрома (III).

Взаимодействие $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$ с пероксидом водорода.

К раствору $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$, полученному в опыте 1.2, добавить несколько капель 3%-ного раствора пероксида водорода и нагреть. Наблюдать изменение окраски раствора. Каков цвет раствора и чем он обусловлен? Написать уравнение реакции.

Взаимодействие сульфата хрома (III) с пероксодисульфатом аммония.

В пробирку внести 3-4 капли 0,5 н. раствора сульфата хрома (III), 5-6 капель 2 н. раствора серной кислоты, 1-2 капли 0,1 н. раствора нитрата серебра (в качестве катализатора). Пробирку с раствором нагреть. В горячий раствор внести 2-3 кристалла пероксодисульфата калия (аммония) и снова нагреть пробирку до изменения окраски раствора. Написать уравнение реакции.

1.5 Комплексные соединения хрома (III).

В две пробирки внести по 5-6 капель раствора $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ синевато-фиолетового цвета. Одну пробирку оставить для контроля, вторую сначала слабо нагреть и наблюдать переход окраски раствора в светло-зеленый, а после сильного нагревания в темно-зеленый цвет. Каков состав полученных изомеров аквакомплексов хрома (III)?

Опыт 2. Хроматы и дихроматы

2.1. Переход хромата калия в дихромат.

В пробирку внести 3-4 капли 0,5 н. раствора хромата калия и 4-5 капель 2 н. раствора серной кислоты. Наблюдать изменение окраски раствора. Написать уравнение реакции. В какой среде устойчивы дихроматы?

2.2. Переход дихромата калия в хромат.

В пробирку внести 3-4 капли 0,5 н. раствора дихромата калия и 5-6 капель 2 н. раствора гидроксида натрия (калия) до изменения окраски. Написать уравнение реакции. В какой среде устойчивы хроматы?

2.3. Получение малорастворимых хроматов бария, свинца, серебра.

В три пробирки внести по 3-4 капли 0,5 н. раствора хромата калия и добавить по несколько капель: в первую пробирку-0,5 н. раствора хлорида бария, во вторую-0,5 н. раствора нитрата свинца и в третью-0,1 н. раствора нитрата серебра до выпадения осадков. Отметить цвет осадков. Написать уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.

2.4. Окислительные свойства соединений хрома (VI).

Окисление иодида калия.

В пробирку с 0,5 н. раствором дихромата калия (4-5 капель), подкисленным 2 н. раствором серной кислоты, добавить 2-4 капли 0,5 н. раствора иодида калия. Наблюдать изменение окраски. С помощью раствора крахмала доказать, что в результате реакции образуется свободный иод. Написать уравнение реакции.

Окисление сульфита натрия.

В пробирку внести микрошпатель сульфита натрия, добавить 3-4 капли 2 н. раствора серной кислоты и 4-5 капель 0,5 н. раствора дихромата калия. Наблюдать изменение цвета раствора. Написать уравнение реакции.

Окисление пероксида водорода.

В пробирку внести 3-4 капли 0,5 н. раствора дихромата калия, добавить 3-4 капли 2 н. раствора серной кислоты и 2-3 капли 3%-ного раствора пероксида водорода. Наблюдать, изменение цвета раствора и выделение газа (какого?). Написать уравнение реакции.

Опыт 3. Свойства соединений марганца (II)

3.1. Получение гидроксида марганца (II) и взаимодействие его с кислотой.

В три пробирки внести по 2-3 капли 0,5 н. раствора соли Mn (II) и по 1-2 капли раствора гидроксида калия (натрия). Отметить цвет образовавшегося осадка. Одну пробирку поставить в штатив и наблюдать изменение цвета осадка во времени. Во вторую добавить 1-2 капли концентрированного раствора соляной кислоты, а в третью-столько же 2 н. раствора гидроксида калия (натрия). На основании наблюдений сделать выводы о кислотно-основных свойствах гидроксида Mn (II). Чем объяснить изменение его цвета при хранении на воздухе? Написать уравнения реакций.

3.2. Взаимодействие гидроксида марганца (II) с бромом в щелочной среде.

В пробирку внести 1-2 капли 0,5 н. раствора соли Mn (II), 1 каплю 2 н. раствора NaOH. К полученному осадку прилить 2-3 капли бромной воды. Что наблюдается? Написать уравнение реакции.

3.3. Восстановительные свойства солей марганца (II).

В пробирку внести 1 каплю 0,5 н. раствора $Mn(NO_3)_2$ и 3-4 капли концентрированного раствора азотной кислоты. Добавить микрошпателем немного кристаллов Na_2VO_4 . Наблюдать появление малиновой окраски раствора. Написать уравнение реакции, подобрать коэффициенты ионно-электронным методом.

Провести эту реакцию, взяв 5 капель раствора $Mn(NO_3)_2$. Наблюдать образование осадка. Чем объяснить, что в этом случае реакция протекает иначе?

Опыт 4. Свойства оксида марганца (IV)

4.1. Окислительные свойства.

В пробирку внести 1 микрошпатель MnO_2 и добавить 1-2 капли концентрированного раствора соляной кислоты. С помощью иод-крахмальной

бумаги убедиться в выделении из пробирки хлора. Написать уравнение реакции.

4.2. Восстановительные свойства.

В тигле сплавить 3-4 кусочка гидроксида калия и несколько кристаллов нитрата калия. В расплав добавить немного MnO_2 (избегать избытка MnO_2). Отметить цвет расплава. Затем охладить его, растворить в воде и оставить для опыта 3. Написать уравнение реакции.

Опыт 5. Свойства манганата калия

5.1. Диспропорционирование в растворе манганата калия.

В пробирку внести 2-3 капли раствора манганата калия из опыта 2.2 и добавить 1 каплю 2 н. раствора серной кислоты, наблюдать появление розовой окраски раствора и выпадение осадка. Написать уравнение реакции диспропорционирования манганата калия. Как смещается равновесие в растворе K_2MnO_4 при добавлении кислоты?

5.2. Восстановительные свойства манганата калия.

В пробирку внести 2-3 капли раствора K_2MnO_4 из опыта 2.2 и 1-2 капли хлорной воды. Наблюдать появление розовой окраски раствора. Написать уравнение реакции, указать окислитель и восстановитель.

5.3. Окислительные свойства манганата калия.

В одну пробирку внести 1-2 капли 2 н. раствора серной кислоты и 2-3 кристалла сульфата железа (II), в другую 1-2 капли воды и несколько кристаллов сульфита натрия. Затем добавить в обе пробирки по 1-2 капли раствора манганата калия. Наблюдать изменение окраски растворов. Написать уравнения реакций, подобрать коэффициенты ионно-электронным методом.

Опыт 6. Свойства перманганата калия

В три пробирки внести по 1-2 капли раствора перманганата калия и по 1-2 капли тетрахлорида углерода. В одну пробирку добавить 1-2 капли 2 н. раствора серной кислоты, в другую-столько же воды и в третью-1-2 капли 2 н. раствора гидроксида калия. Во все три пробирки добавить 1-2 капли 0,5 н. раствора иодида калия. Пробирки встряхнуть и наблюдать изменение окраски растворов и слоя CCl_4 . Написать уравнения реакций, подобрать коэффициенты ионно-электронным методом. Чем объяснить различие в окраске слоя CCl_4 в пробирках?

Опыт 7. Гидроксиды железа (II) и железа (III)

7.1. Получение гидроксида железа (II) и исследование его свойств.

В пробирку внести 1 микрошпатель сульфата железа (II), 5-6 капель воды и перемешать. К полученному раствору добавить 2-3 капли 2 н. раствора гидроксида калия (натрия). Отметить цвет образующегося осадка и его изменение во времени. Написать уравнения реакций получения гидроксида железа (II) и его окисления кислородом воздуха.

7.2. Получение гидроксида железа (III) и исследование его свойств.

В три пробирки внести по 2 капли 0,5 н. раствора соли Fe (III). Добавить в каждую пробирку 1-2 капли 2 н. раствора гидроксида калия. Отметить цвет

образующегося осадка. В одну пробирку внести несколько капель 2 н. раствора соляной кислоты, во вторую - несколько капель 2 н. раствора гидроксида калия. В какой пробирке происходит растворение осадка? Содержимое третьей пробирки перенести в тигель, упарить досуха и сплавить с карбонатом натрия или гидроксидом натрия. Сохранить тигель с полученным ферритом натрия для опыта 8.2. Написать уравнения реакций. Какими свойствами обладает $\text{Fe}(\text{OH})_3$?

Опыт 8. Гидролиз солей железа

8.1. Гидролиз сульфата железа (II).

В пробирку внести 1 микрошпатель $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и 2-3 капли воды. С помощью универсального индикатора определить реакцию среды в полученном растворе. Написать уравнение реакции гидролиза FeSO_4 в молекулярном и ионном виде. Как можно усилить гидролиз соли?

8.2. Гидролиз солей железа (III).

В две пробирки внести по 1 микрошпателью хлорида железа (III) и по 2 - 3 капли воды. С помощью универсального индикатора определить реакцию среды в полученных растворах. Одну из пробирок нагреть. Изменился ли pH раствора? Написать уравнения реакций гидролиза FeCl_3 в молекулярном и ионном виде при комнатной температуре и при нагревании. Как влияет нагревание раствора на степень гидролиза соли? Феррит натрия, полученный в опыте 7.2, растворить в нескольких каплях воды. Наблюдать образование гидроксида железа (III). Написать уравнение реакции гидролиза феррита натрия. Какие соли железа (III) (катионные или анионные) более устойчивы в растворе? На основании проделанного опыта сделать вывод о кислотно-основных свойствах гидроксида железа (III) и сравнить их с результатами опыта 7.2.

Опыт 9. Качественные реакции на ионы Fe^{2+} и Fe^{3+}

9.1. Действие на соли железа (II) гексацианоферрата (III) калия.

В пробирку внести 1-2 кристалла соли железа (II) и 1-2 капли воды, добавить 1 каплю 0,5 н. раствора гексацианоферрата (III) калия. Отметить цвет образовавшегося осадка (турнбуллева синь). Написать уравнение реакции.

9.2. Действие на соли железа (III) гексацианоферрата (II) калия.

В пробирку внести 2-3 капли 0,5 н. раствора хлорида железа (III) и добавить 1 каплю раствора гексацианоферрата (II) калия. Отметить цвет образовавшегося осадка (берлинская лазурь). Написать уравнение реакции.

9.3. Действие на соли железа (III) тиоцианата аммония (или калия).

В пробирку внести 1-2 капли 0,5 н. раствора хлорида железа (III) и добавить 1 каплю 0,01 н. раствора тиоцианата аммония. Чем вызвано появление красной окраски в растворе? Написать уравнение реакции.

Опыт 10. Окислительно-восстановительные свойства соединений железа (III)

10.1. Окислительные свойства соединений железа (III).

В пробирку внести 3-4 капли 0,5 н. раствора хлорида железа (III) и добавить несколько кристаллов сульфата натрия. Вначале образуется малоустойчивый сульфит железа (III), вследствие чего раствор окрашивается в буро-красный цвет, но при нагревании окраска исчезает. С помощью качественных реакций доказать наличие в растворе иона Fe^{2+} . Написать уравнения реакций.

Лабораторная работа №3

Тема: «Элементы – токсиканты в биохимических процессах».

Опыт 1. Соединения меди(II)

1.1 Получение гидроксида меди (II) и его термическая устойчивость.

В пробирку, содержащую 2-3 капли 0,5н раствора соли меди (II), прибавить 2-3 капли 2 н. раствора гидроксида калия (натрия). Нагреть пробирку с полученным осадком. Отметить изменение цвета осадка вследствие разложения гидроксида меди (II). Написать уравнения реакций.

1.2 Отношение гидроксида меди (II) к кислотам и щелочам.

В трех пробирках получить гидроксид меди (II) (см. опыт 1.1) и добавить: в первую-избыток концентрированного раствора гидроксида калия (натрия), во вторую -2 н. раствор гидроксида калия (натрия), в третью -2 н. раствор серной кислоты. В каких пробирках происходит растворение осадка? Написать уравнение реакций.

1.3. Получение сульфида меди (II).

В пробирку внести 3-4 капли 0,5 н. раствора сульфата или хлорида меди (II) и прибавить столько же капель сероводородной воды. Отметить цвет образующегося осадка сульфида меди (II). Проверить растворимость CuS в концентрированном растворе азотной кислоты. Написать уравнения реакций.

1.4. Гидролиз солей меди (II).

В две пробирки внести по 2-3 капли 0,5 н. раствора сульфата (или хлорида) меди (II) и с помощью лакмусовой бумаги определить реакцию среды. В одну пробирку прибавить 2-3 капли горячего 2 н. раствора карбоната натрия. Наблюдать образование зеленого осадка карбоната гидроксомеди (II) и выделение газа. Написать уравнения реакций гидролиза соли меди (II) в молекулярном и ионном виде. Почему добавление карбонат-иона усиливает гидролиз соли меди (II)?

Опыт 2. Соединения меди (I)

2.1. Получение иодида меди (I).

В пробирку внести, по 3-4 капли 0,5 н. растворов сульфата меди (II) и иодида калия. Наблюдать образование осадка и окрашивание содержимого пробирки в желтый цвет. Чем обусловлена окраска? Добавить в пробирку несколько капель раствора сульфата натрия до исчезновения желтой окраски. Осадок сохранить для опыта 3.1. Какой из иодидов меди выпадает в осадок,

если $\Delta G^{\circ}_{298}(\text{CuI}_2) = -8,2$ кДж/моль и $\Delta G^{\circ}_{298}(\text{CuI}) = -71$ кДж/моль? Отметить цвет осадка. Написать уравнения реакций.

2.2. Получение гидроксида меди (I) и его разложение.

В пробирку с 0,5 н. раствором хлорида меди (II) (1-2 капли) добавить 5-6 капель 10%-ного раствора формальдегида и полученную смесь нагреть до кипения. Затем прилить 4-5 капель 2 н. раствора гидроксида натрия. При дальнейшем нагревании смеси наблюдать образование красного осадка оксида меди (I). Написать уравнения реакций получения гидроксида меди (I) и его разложения при нагревании.

Опыт 3. Комплексные соединения меди

3.1. Получение тиосульфатного комплекса меди (I).

В пробирку с осадком иодида меди (I), полученным в опыте 2.1, прибавить несколько капель 0,5 н. раствора тиосульфата натрия до полного растворения осадка. Написать уравнение реакции образования комплексного тиосульфата меди (I), учитывая, что $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионы являются монодентатными лигандами, а координационное число Cu^{2+} равно 2.

3.2. Получение аммиачного комплекса меди (II).

В пробирку с 0,5 н. раствором сульфата меди (II) (3-4 капли) приливать по каплям 25%-ный раствор аммиака до полного растворения образующегося вначале осадка основной соли $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$. Отметить окраску аммиачного комплекса меди (II). Написать уравнения реакций получения основной соли и ее взаимодействия с раствором аммиака.

Опыт 4. Малорастворимые соединения меди (II) с комплексными анионами

4.1. Образование $\text{Cu}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$.

В пробирку с 2-3 каплями 2 н. раствора нитрата ртути (II) прибавить 5-6 капель насыщенного раствора тиоцианата калия до растворения выпадающего вначале осадка. Затем к полученному раствору добавить 2-3 капли раствора соли меди (II). Отметить цвет образовавшегося осадка. Написать уравнения реакций. Назвать полученные комплексные соединения.

4.2. Образование $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

В пробирку, содержащую 4-5 капель раствора сульфата меди (II), добавить столько же капель раствора комплексной соли $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Отметить цвет образовавшегося осадка. Написать уравнение реакции в молекулярном и ионном виде.

Опыт 5. Получение оксида серебра (I)

В пробирку внести 3-4 капли 0,1 н. раствора нитрата серебра и несколько капель 2 н. раствора гидроксида натрия до выпадения осадка оксида серебра. Осадок Ag_2O сохранить для опыта 7.2. Почему в результате реакции образуется оксид, а не гидроксид серебра? Написать уравнение реакции.

Опыт 6. Получение малорастворимых солей серебра

В семь пробирок внести по 2-3 капли 0,1 н. раствора нитрата серебра. В шесть пробирок добавить по 2-3 капли 0,5 н. растворов: в первую-хлорида

калия, во вторую-бромиды калия, в третью-йодиды калия, в четвертую-карбонаты натрия, в пятую-хроматы калия, в шестую-гидрофосфаты натрия. К раствору в седьмой пробирке прилить сероводородную воду. Отметить цвет выпавших осадков. Пробирки с галогенидами серебра сохранить для опыта 7. Написать уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.

Опыт 7. Комплексные соединения серебра

7.1. Получение аммиачного комплекса серебра (I) из галогенидов серебра.

В пробирки с галогенидами серебра, полученными в опыте 6, внести по 3-4 капли 25%-ного раствора аммиака. Какие из галогенидов серебра растворяются в аммиаке? Объяснить исходя из значений произведений растворимости галогенидов. Написать уравнения реакций, учитывая, что координационное число Ag^+ равно 2.

7.2. Получение аммиаката серебра (I) из оксида серебра.

К осадку оксида серебра, полученному в опыте 5, прибавлять по каплям 25%-ный раствор аммиака до растворения осадка. Что при этом образуется? Написать уравнение реакции в молекулярном и ионном виде.

Опыт 8. Окислительные свойства соединений серебра.

Взаимодействие нитрата серебра (I) с хлоридом олова (II) в щелочной среде.

В пробирку внести 2-3 капли 0,5 н раствора хлорида олова (II) и добавить по каплям 2н раствор гидроксида калия(натрия) до растворения выпадающего осадка гидроксида олова (II). К полученному раствору $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4]$ прибавить 1-2 капли 0,1н раствора нитрата серебра. Наблюдать выпадение черного осадка металлического серебра. Наблюдать уравнения реакций.

Опыт 9. Получение и свойства гидроксидов цинка и кадмия

9.1. Получение гидроксидов цинка и кадмия.

В две пробирки отдельно внести по 8-10 капель 0,5 н. растворов солей цинка и кадмия и по каплям добавлять 0,5 н. раствор гидроксида натрия до выпадения белых аморфных осадков (гидроксиды оставить для опытов 9.2, 9.3, 9.4 и 9.5). Написать уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.

9.2. Взаимодействие гидроксидов цинка и кадмия с кислотами.

В две пробирки внести отдельно по 2 капли суспензии гидроксидов цинка и кадмия, полученных в опыте 9.1. Добавить к ним по 3-4 капли 0,5 н. раствора соляной кислоты. Написать уравнения реакций растворения осадков в соляной кислоте в молекулярном и ионном виде.

9.3. Взаимодействие гидроксидов цинка и кадмия со щелочами.

В две пробирки внести отдельно по 2 капли суспензии гидроксидов цинка и кадмия, полученных в опыте 9.1. Добавить к ним по 5 капель 2 н. раствора щелочи. Наблюдать растворение осадка в первой пробирке. Во вторую пробирку добавить 1-2 гранулы твердой щелочи и содержимое нагреть. Написать уравнения реакций растворения гидроксидов цинка и кадмия в молекулярном и ионном виде, учитывая, что при избытке щелочи

образуются гидроксокомплексы с координационными числами 4 для цинка и 6 для кадмия. На основании результатов опытов 9.2 и 9.3 сделать вывод о кислотно-основных свойствах гидроксидов и о характере изменения этих свойств в ряду $Zn(OH)_2$ - $Cd(OH)_2$.

9.4. Взаимодействие гидроксидов цинка и кадмия с раствором аммиака.

В две пробирки внести отдельно по 2 капли суспензии гидроксидов цинка и кадмия, полученных в опыте 9.1, и добавить к ним избыток концентрированного раствора аммиака. Написать уравнения реакций растворения гидроксидов в растворе аммиака в молекулярном и ионном виде.

9.5. Взаимодействие гидроксидов цинка и кадмия с раствором хлорида аммония.

В две пробирки внести отдельно по 2 капли суспензии гидроксидов цинка и кадмия, полученных в опыте 9.1. Добавлять к ним по каплям насыщенный раствор хлорида аммония до растворения осадков. Объяснить причину растворения гидроксидов цинка и кадмия в растворе хлорида аммония и написать уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.

Опыт 10. Гидролиз солей цинка и кадмия

На полоски универсальной индикаторной бумаги нанести по 1 капле 0,5 н. растворов солей цинка и кадмия. Сравнить рН растворов. Какая из солей гидролизована в большей степени? Почему? Какими способами можно усилить гидролиз? Написать уравнения реакций гидролиза в молекулярном и ионном виде.

Опыт 11. Получение и свойства карбонатов гидроксоцинка и гидроксокадмия

11.1. Получение основных солей.

Две пробирки, содержащие отдельно по 0,5-1,0 мл 0,5- н. растворов солей цинка и кадмия, нагреть и добавить по 0,5 мл 0,5 н. раствора карбоната натрия. Наблюдать выпадение белых осадков карбонатов гидроксоцинка и гидроксокадмия (осадки сохранить для опытов 11.2 и 11.3). Написать уравнения реакций в молекулярном и ионном виде. Для чего необходимо нагревать растворы исходных солей?

11.2. Термическое разложение карбонатов гидроксоцинка и гидроксокадмия.

В два тигля внести отдельно по 3 капли суспензий карбонатов гидроксоцинка и гидроксокадмия, полученных в опыте 11.1. Выпарить воду и осадки прокалить. Отметить цвет образующихся оксидов и изменение его при охлаждении, а также термическую неустойчивость основных солей цинка и кадмия. Написать уравнения реакций.

11.3. Растворение карбонатов гидроксоцинка и гидроксокадмия в кислотах.

В две пробирки внести по 2 капли суспензий карбонатов гидроксоцинка и гидроксокадмия. Добавить к ним по 4 капли 0,5 н. раствора соляной кислоты.

Отметить растворение осадков и написать уравнения реакций в молекулярном и ионном виде. Объяснить процесс растворения осадков, пользуясь правилом, определяющим направление протекания обменных реакций.

Опыт 12. Получение и свойства комплексных соединений цинка и кадмия.

12.1. Получение аммиакатов цинка и кадмия.

В две пробирки, содержащие отдельно по 2 капли 0,5 н. растворов солей цинка и кадмия, прибавлять по каплям 2 н. раствор аммиака до выпадения осадков. Добавить избыток раствора аммиака до полного растворения осадков. Написать, в молекулярном и ионном виде уравнения реакций образования гидроксидов и аммиакатов, учитывая, что координационные числа цинка и кадмия равны 4. Полученные комплексные соединения оставить для опыта 12.2. Какой из полученных аммиакатов прочнее? Ответить, учитывая, что аммиак является σ -донорным лигандом. Какой из металлов даст более прочные соединения с π -акцепторными лигандами (например, с CN^-)?

12.2. Разрушение аммиакатов цинка и кадмия.

К полученным в опыте 12.1 аммиакатам добавить по 2 капли 0,5 н. раствора сульфида натрия. Объяснить причину разрушения комплексных соединений, пользуясь правилом, определяющим направление протекания обменных реакций в растворах электролитов. Написать уравнения ионизации аммиаката цинка и выражение ступенчатых констант нестойкости. Какими еще способами можно разрушить аммиакаты цинка и кадмия?

Контрольно-аналитическая работа по качественному определению ионов d-элементов.

Для анализа может быть предложено несколько пробирок с растворами, содержащими по одному из следующих ионов: Cu^{2+} , Ag^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , $[\text{Hg}_2]^{2+}$, Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} .

Перед студентами стоит задача определить наличие в каждом растворе одного из указанных ионов и доказать это качественными реакциями для данного иона.

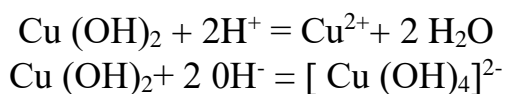
Реакции на ион Cu^{2+}

Образование малорастворимого гидроксида меди (II).

К нескольким каплям раствора сульфата (хлорида) меди (II) добавлять по каплям раствор щелочи до выпадения осадка голубого цвета $\text{Cu}(\text{OH})_2$:



Гидроксид меди (II) растворим в растворах разбавленных кислот и концентрированного гидроксида натрия (калия):

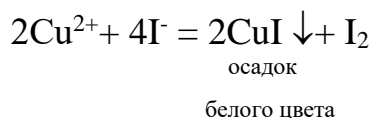


Комплексный ион $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$ малоустойчив и при разбавлении щелочного раствора водой разрушается с образованием осадка $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

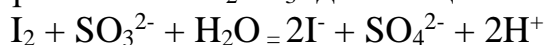
Образование малорастворимых солей меди.

Образование иодида меди (I).

К нескольким каплям раствора соли меди (II) добавить несколько капель раствора иодида калия и наблюдать изменение окраски раствора и выпадение осадка:

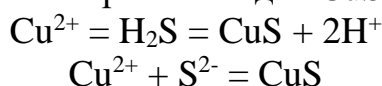


образующийся иод маскирует цвет осадка CuI . Для удаления иода надо добавить в пробирку кристаллы Na_2SO_3 до обесцвечивания раствора :

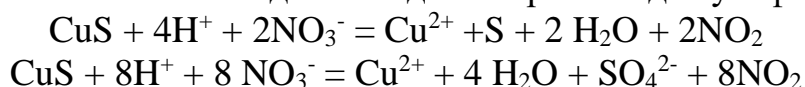


Образование сульфида меди(II).

К нескольким каплям раствора соли меди (II) добавить столько же капель свежеприготовленной сероводородной воды или раствора сульфида натрия. Наблюдать выпадение черного осадка CuS :



Сульфид меди(II) растворяется только в концентрированной азотной кислоте за счет его окисления до свободной серы или до сульфат – иона:



Образование тетраамминмеди (II) ионов.

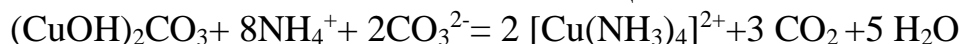
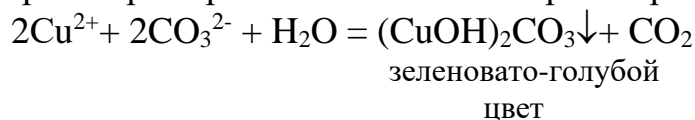
К нескольким каплям раствора сульфата меди (II) добавлять по каплям раствор аммиака до выпадения голубого осадка $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$:



Наблюдать при дальнейшем прибавлении раствора аммиака растворение осадка и окрашивание раствора в интенсивно – синий цвет:



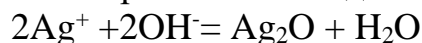
Образование комплексных ионов $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ можно наблюдать и при действии избытка раствора карбоната аммония на растворы солей меди (II):



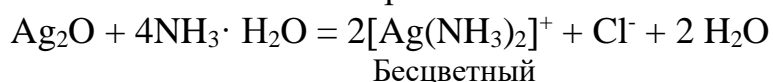
Реакции на ион Ag^+

Образование оксида серебра (I).

К 1-2 каплям раствора нитрата серебра добавить по каплям раствор щелочи до выпадения темно – коричневого осадка Ag_2O :



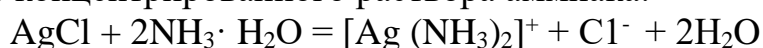
Ag₂O нерастворим в избытке щелочи, но легко растворяется в избытке раствора аммиака за счет комплексообразования:



Образование малорастворимых солей серебра.

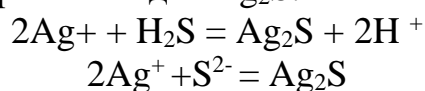
Образование галогенидов серебра.

К 1-2 каплям раствора нитрата серебра добавить столько же раствора хлорида натрия. Наблюдать выпадение белого творожистого осадка AgCl. Аналогично получить слегка желтоватый осадок AgBr и бледно-желтый осадок AgI. Испытать растворимость галогенидов серебра в 2 н. и в 25%-ном растворах аммиака. Отметить растворение AgCl в разбавленном растворе аммиака. AgBr-только в концентрированном растворе его. AgI не растворяется даже в избытке концентрированного раствора аммиака:

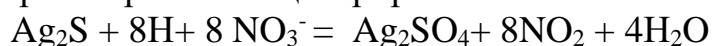


Образование малорастворимого сульфида серебра.

К 1-2 каплям раствора нитрата серебра добавить столько же свежеприготовленной сероводородной воды (или раствора сульфида натрия). Наблюдать выпадение черного осадка Ag₂S:

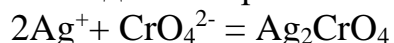


Сульфид серебра растворим в концентрированной азотной кислоте:



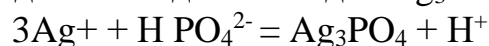
Образование хромата серебра.

К 1-2 каплям раствора нитрата серебра добавить столько же раствора хромата калия и наблюдать выпадение коричнево-красного осадка Ag₂CrO₄:

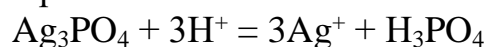


Образование ортофосфата серебра.

К 1-2 каплям раствора нитрата серебра добавить столько же раствора гидрофосфата натрия и наблюдать выпадение осадка Ag₃PO₄ желтого цвета:



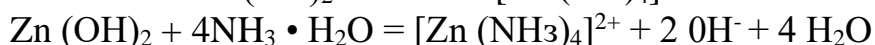
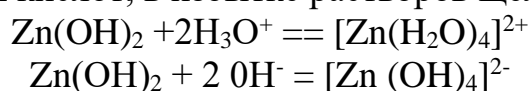
Фосфат серебра растворяется в азотной кислоте:



Реакции на ион Zn²⁺

Образование малорастворимого гидроксида цинка.

К нескольким каплям раствора соли цинка добавлять по каплям раствор щелочи до выпадения белого аморфного осадка Zn(OH)₂. Гидроксид цинка растворим в растворах кислот, в избытке растворов щелочей и аммиака:



По способности растворяться в растворе аммиака гидроксид цинка отличается от Cr(OH)₃, Fe(OH)₂, Fe(OH)₃ и Mn(OH)₂, которые осаждаются раствором аммиака из солей, но нерастворимы в его избытке.

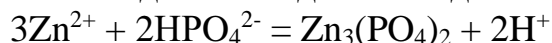
Образование малорастворимых солей цинка.

Образование сульфида цинка.

К 2-3 каплям раствора соли цинка добавить столько же раствора сульфида натрия и наблюдать образование белого осадка ZnS. Сульфид цинка растворим в разбавленных кислотах.

Образование ортофосфата цинка.

К 2-3 каплям раствора соли цинка добавить столько же капель раствора гидрофосфата натрия и наблюдать выпадение осадка Zn₃(PO₄)₂ белого цвета:

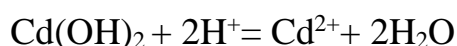


Фосфат цинка растворим в щелочах, растворе аммиака и в уксусной кислоте.

Реакции на ион Cd²⁺

Образование малорастворимого гидроксида кадмия.

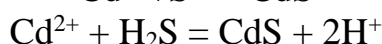
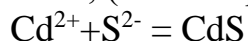
К 3-4 каплям раствора соли кадмия добавить 2-3 капли раствора щелочи. Наблюдать выпадение белого осадка Cd(OH)₂. Гидроксид кадмия растворим в кислотах, практически нерастворим в избытке щелочи, но легко растворяется в избытке раствора аммиака с образованием бесцветных комплексных ионов [Cd(NH₃)₄]²⁺:



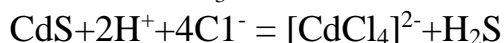
Образование малорастворимых солей кадмия.

Образование сульфида кадмия.

К нескольким каплям раствора соли кадмия добавить столько же капель раствора сульфида натрия или свежеприготовленной сероводородной воды. Наблюдать выпадение ярко-желтого, (желто-оранжевого) осадка CdS:



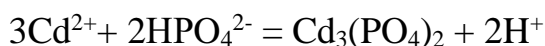
Сульфид кадмия растворим в разбавленной азотной кислоте и в концентрированной соляной кислоте при нагревании:



Растворение CdS в концентрированной соляной кислоте происходит вследствие связывания ионов Cd²⁺ в комплексные ионы и ионов S²⁻ в молекулы H₂S.

Образование ортофосфата кадмия.

К нескольким каплям раствора соли кадмия добавить столько же раствора гидрофосфата натрия. Наблюдать образование белого осадка Cd₃(PO₄)₂:

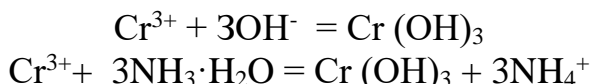


Фосфат кадмия растворим в разбавленных растворах соляной, серной, азотной и уксусной кислот.

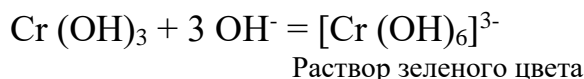
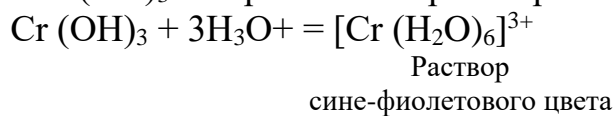
Реакции на ион Cr³⁺

Образование малорастворимого гидроксида хрома (III).

К нескольким каплям раствора хлорида (сульфата) хрома (III) добавлять по каплям раствор щелочи или аммиака до выпадения серо-зеленого осадка $\text{Cr}(\text{OH})_3$:

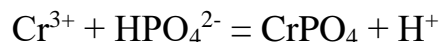


Испытать растворимость гидроксида хрома (III) в кислотах и щелочах. Наблюдать растворение $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и окрашивание растворов:



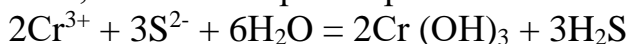
Образование малорастворимого ортофосфата хрома (III).

К нескольким каплям раствора соли хрома (III) добавить несколько капель раствора гидрофосфата натрия. Наблюдать выпадение осадка CrPO_4 зеленого цвета:

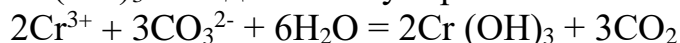


Гидролиз солей хрома (III).

К 2-3 каплям раствора соли хрома (III) добавлять по каплям раствор сульфида натрия. Наблюдать выпадение серо-зеленого осадка $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и выделение газообразного H_2S , что можно определить по почернению фильтровальной бумаги, смоченной раствором соли свинца (II):



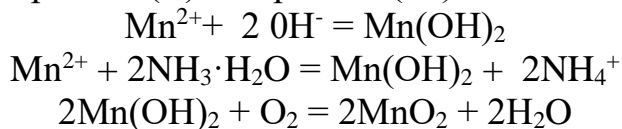
Аналогично провести опыт с раствором карбоната натрия. Наблюдать выпадение осадка $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и выделение пузырьков газа:



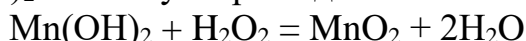
Реакции на ион Mn^{2+}

Образование малорастворимого гидроксида марганца (II).

К 3-4 каплям раствора сульфата (хлорида) марганца (II) добавить столько же капель раствора щелочи или аммиака. Наблюдать выпадение осадка $\text{Mn}(\text{OH})_2$ белого цвета и его постепенное побурение вследствие окисления кислородом воздуха марганца (II) в марганец (IV):



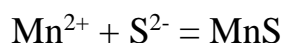
Окисление $\text{Mn}(\text{OH})_2$ можно ускорить добавлением пероксида водорода:



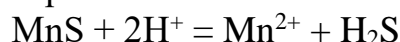
Образование малорастворимых солей марганца (II).

Образование сульфида марганца (II).

К 3-4 каплям раствора сульфата (хлорида) марганца (II) добавлять раствор сульфида натрия по каплям до выпадения осадка MnS телесно-розового цвета:

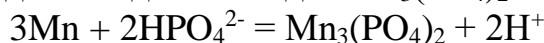


Сульфид Mn(II) растворим в кислотах:

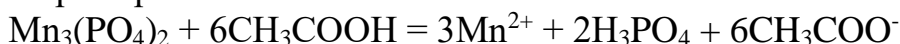


Образование ортофосфата марганца (II).

К нескольким каплям раствора соли марганца (II) добавлять раствор гидрофосфата натрия до выпадения осадка $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ белого цвета:



Ортофосфат марганца растворим в соляной, серной, азотной и уксусной кислотах. Например:



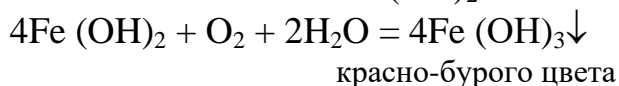
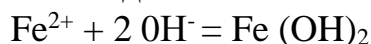
Реакции на ион Fe^{2+}

Для проведения качественных реакций на ион Fe^{2+} необходимо приготовить раствор соли железа (II). К 1-2 мл H_2O добавить 1 микрошпатель сульфата железа (II) (или соли Мора) и перемешать стеклянной палочкой до полного растворения.

Обнаружить ионы Fe^{2+} можно обменными и окислительно-восстановительными реакциями.

Образование малорастворимого гидроксида железа (II).

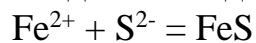
К 2-3 каплям раствора соли Fe(II) добавить столько же капель раствора щелочи. Наблюдать выпадение осадка $\text{Fe}(\text{OH})_2$ белого или зеленого цвета. Если исходный раствор не содержит ионов Fe^{3+} , то выпадает осадок белого цвета, на воздухе быстро переходящий в зеленый, если же исходный раствор содержит ионы Fe^{3+} , то сразу выпадает осадок зеленого цвета. Зеленый осадок постепенно на воздухе буреет вследствие окисления Fe(II) в Fe(III):



Образование малорастворимых солей железа (II).

Образование сульфида железа (II).

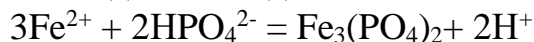
К 2—3 каплям раствора соли железа (II) добавить столько же капель раствора сульфида натрия и наблюдать выпадение черного осадка FeS:



Осадок FeS растворим в разбавленных растворах кислот.

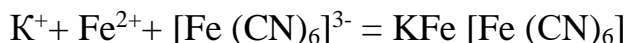
Образование ортофосфата железа (II).

К 2-3 каплям раствора соли Fe(II) добавить столько же раствора гидрофосфата натрия и наблюдать выпадение белого осадка $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$:



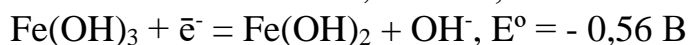
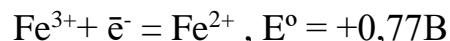
Образование малорастворимого комплексного соединения $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

К 3-4 каплям раствора соли железа (II) добавить 2-3 капли раствора гексацианоферрата (III) калия и наблюдать выпадение осадка синего цвета $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$:



Восстановительные свойства железа (II).

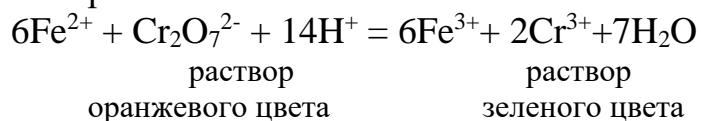
Учитывая значения стандартных электродных потенциалов окислительно-восстановительных систем:



для окисления железа (II) в железо (III) можно использовать $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2O_2 , KMnO_4 .

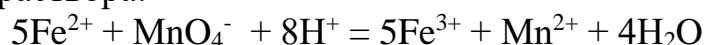
Окисление Fe(II) дихроматом калия.

К 3-4 каплям раствора соли Fe(II) добавить 3-4 капли разбавленного раствора серной кислоты и 1-2 капли раствора дихромата калия. Наблюдать изменение цвета раствора:



Окисление Fe(II) перманганатом калия.

К 3-4 каплям раствора соли Fe(II) добавить 3-4 капли 2 н. раствора серной кислоты и 1 каплю раствора перманганата калия. Наблюдать обесцвечивание раствора:

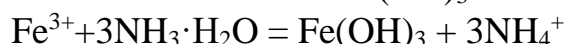
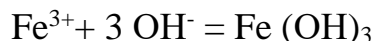


Реакции на ион Fe^{3+}

Для обнаружения ионов Fe^{3+} можно использовать реакции обмена и окислительно-восстановительные.

Образование малорастворимого гидроксида железа (III).

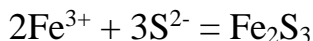
К нескольким каплям раствора хлорида (сульфата) железа (III) добавить столько же капель раствора щелочи или аммиака до выпадения осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$ красно-бурого цвета:



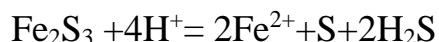
Образование малорастворимых солей железа (III).

Образование сульфида железа (III).

К 2-3 каплям раствора соли железа (III) добавить столько же капель раствора сульфида натрия и наблюдать образование черного осадка Fe_2S_3 , неустойчивого на воздухе:

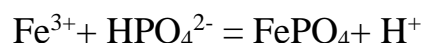


К осадку добавить несколько капель разбавленного раствора серной кислоты. Наблюдать растворение черного осадка и выделение свободной серы:



Образование ортофосфата железа (III).

К нескольким каплям раствора соли железа (III) добавить столько же капель раствора гидрофосфата натрия. Наблюдать выпадение белого осадка:

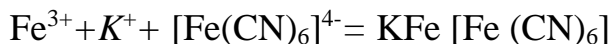


Образование тиоцианата железа (III).

К 3-4 каплям раствора соли Fe(III) добавить 1 каплю раствора тиоцианата калия (аммония) и наблюдать окрашивание раствора в кроваво-красный цвет.

Образование малорастворимого комплексного соединения $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

К 3-4 каплям раствора соли железа (III) добавить 2-3 капли раствора гексацианоферрата(II) калия и наблюдать выпадение синего осадка $\text{KFe}(\text{Fe}(\text{CN})_6]$:



Окислительные свойства ионов Fe^{3+} .

Ион Fe^{3+} проявляет слабовыраженные окислительные свойства. Учитывая стандартные окислительно-восстановительные потенциалы, для восстановления Fe(III) можно использовать иодид- и сульфит-ионы.

Восстановление железа (III) иодидом калия.

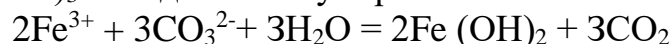
К 3-4 каплям раствора соли железа (III) добавить 2-3 капли раствора иодида калия. Наблюдать окрашивание раствора в желто-коричневый цвет за счет выделившегося свободного иода. Наличие иода можно доказать характерными для него реакциями.

Восстановление железа (III) сульфитом натрия.

К 3-4 каплям раствора соли Fe(III) добавить несколько кристаллов Na_2SO_3 . Наблюдать в первый момент окрашивание раствора в красный цвет за счет образования малоустойчивого сульфита железа (III), которое вскоре исчезает вследствие восстановления Fe(III) в Fe(II).

Гидролиз солей железа (III) в присутствии карбоната натрия.

К 3-4 каплям раствора Fe(III) добавить 2-3 капли раствора карбоната натрия и содержимое пробирки слегка нагреть. Наблюдать выпадение красно-бурого осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и выделение пузырьков газа:

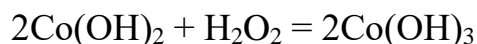


Реакции на ион Co^{2+}

Обнаружение ионов Co^{2+} можно проводить реакциями обмена и окислительно-восстановительными.

Образование малорастворимого гидроксида $\text{Co}(\text{II})$.

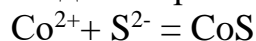
К 3-4 каплям раствора соли Co^{2+} добавлять по каплям раствор гидроксида натрия до появления осадка $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$ розового цвета, постепенно переходящего в осадок $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ синего цвета. К осадку гидроксида $\text{Co}(\text{II})$ добавить несколько капель 3%-ного раствора пероксида водорода и наблюдать переход осадка $\text{Co}(\text{OH})_2$ синего цвета в осадок $\text{Co}(\text{OH})_3$ темно-коричневого цвета:



Образование малорастворимых солей $\text{Co}(\text{II})$.

Образование сульфида Co (II).

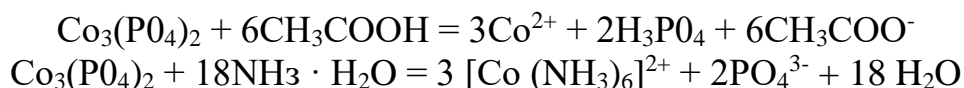
К нескольким каплям раствора соли Co(II) добавить столько же капель раствора сульфида натрия и наблюдать образование осадка CoS черного цвета:



Образование ортофосфата Co(II).

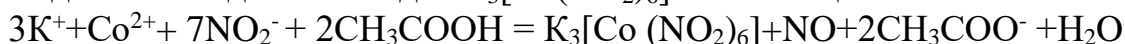
К 3-4 каплям раствора соли Co(II) добавить 2-3 капли раствора гидрофосфата натрия и наблюдать выпадение осадка $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ фиолетового цвета.

Ортофосфат кобальта (II) растворим в уксусной кислоте и в растворе аммиака:



Образование малорастворимого комплексного гексанитрокобальтата(III) калия.

К 1-2 каплям раствора соли кобальта (II) добавить 4-5 капель раствора уксусной кислоты и 5-6 капель насыщенного раствора нитрита калия. Наблюдать выпадение осадка $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ желтого цвета:



Реакции на ион Ni^{2+}

Образование малорастворимого гидроксида никеля (II).

К 1-2 каплям раствора сульфата никеля добавить 2-3 капли раствора гидроксида натрия и наблюдать выпадение осадка $\text{Ni}(\text{OH})_2$ светло – зеленого цвета:



К осадку добавить несколько капель бромной (хлорной) воды и нагреть. Наблюдать переход осадка $\text{Ni}(\text{OH})_2$ зеленого цвета в осадок $\text{Ni}(\text{OH})_3$ черного цвета:



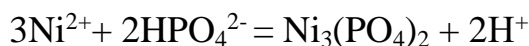
Образование малорастворимых солей никеля.

Образование сульфида Ni(II).

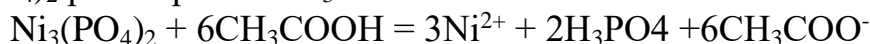
К 3-4 каплям раствора соли Ni(II) добавлять по каплям раствор сульфида натрия до появления черного осадка NiS.

Образование ортофосфата Ni(II).

К 3-4 каплям раствора соли Ni(II) добавить столько же раствора гидрофосфата натрия и наблюдать образование осадка $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ зеленого цвета:

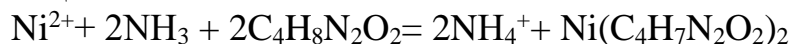


$\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ растворим в CH_3COOH :



Образование диметилглиоксимата Ni(II) (реакция Чугаева).

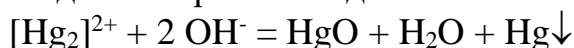
К 3-4 каплям раствора соли Ni(II) добавлять по каплям аммиачный раствор диметилглиоксима до выпадения осадка диметилглиоксимата Ni (II) розово-красного цвета:



Реакции на ион $[\text{Hg}_2]^{2+}$

Образование оксида ртути(I).

К нескольким каплям раствора нитрата ртути (I) добавлять по каплям раствор щелочи до выпадения черного осадка:



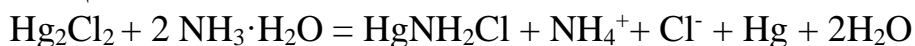
Образование малорастворимых солей ртути (I).

Образование хлорида ртути (I) (каломели).

К нескольким каплям раствора нитрата ртути (I) добавить столько же капель раствора хлорида натрия и наблюдать выпадение осадка Hg_2Cl_2 белого цвета:



В отличие от хлорида серебра каломель в растворе аммиака диспропорционирует на амидохлорид ртути (II) белого цвета и металлическую ртуть черного цвета:



Мелкодисперсная ртуть маскирует белый цвет амидохлорида ртути (II).

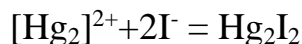
При выполнении работы рекомендуется отделить осадок Hg_2Cl_2 , а затем добавлять раствор аммиака. При добавлении раствора аммиака к раствору нитрата ртути (I) также образуется мелкодисперсная ртуть:



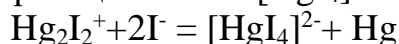
Образование иодида ртути(I).

Иодид – ионы являются наиболее чувствительным реактивом для обнаружения ионов $[\text{Hg}_2]^{2+}$, чем хлорид – ионы.

К нескольким каплям раствора нитрата ртути (I) добавить столько же капель раствора иодида калия и наблюдать выпадение осадка Hg_2I_2 желто – зеленого цвета:

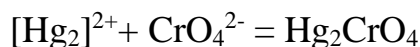


Иодид ртути(I) растворим в избытке иодида калия с образованием бесцветного раствора, содержащего ионы $[\text{HgI}_4]^{2-}$ и металлическую ртуть:



Образование хромата ртути (I).

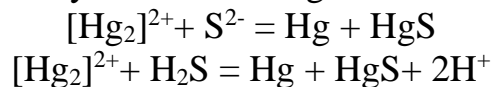
К нескольким каплям раствора нитрата ртути (I) добавить столько же капель раствора хромата калия и наблюдать выпадение осадка Hg_2CrO_4 красного цвета:



Hg_2CrO_4 растворим в разбавленной азотной кислоте.

Образование сульфида ртути (II) и металлической ртути.

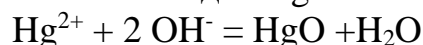
К 2-3 каплям раствора нитрата ртути (I) добавить столько же капель свежеприготовленной сероводородной воды или раствора сульфида натрия. Наблюдать выпадение черного осадка HgS, который образуется в результате диспропорционирования неустойчивого Hg₂S:



Реакции на ион Hg²⁺

Образование оксида ртути (II).

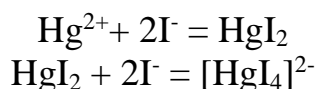
К 2-3 каплям нитрата ртути (II) добавить столько же капель раствора щелочи и наблюдать образование осадка HgO желтого цвета:



Образование малорастворимых солей ртути (II).

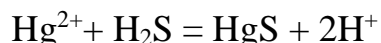
Образование иодида ртути.

К нескольким каплям раствора нитрата ртути (II) добавлять по каплям раствор иодида калия. Наблюдать выпадение ярко – красного осадка HgI₂, который при дальнейшем добавлении KI растворяется с образованием бесцветного раствора комплексного соединения, содержащего тетраиодогидраргират(II) – ионы:



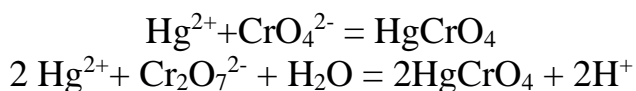
Образование сульфида ртути (II).

К нескольким каплям раствора нитрата ртути (II) добавить 2-3 капли свежеприготовленной сероводородной воды и наблюдать выпадение черного осадка HgS:



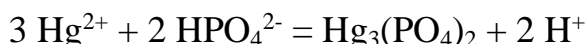
Образование хромата ртути (II).

К 2-3 каплям раствора нитрата ртути (II) добавлять по каплям раствор хромата (дихромата) калия до выпадения осадка хромата ртути (II) красного цвета:



Образование ортофосфата ртути (II).

К нескольким каплям раствора нитрата ртути (II) добавить столько же капель раствора гидрофосфата натрия и наблюдать выпадение осадка Hg₃(PO₄)₂ белого цвета:



3 Контроль знаний

3.1 Вопросы к экзамену по спецкурсу «Химия комплексных соединений» для студентов III – V курсов (дневное/заочное)

1. Электронное строение атома. Характеристики атомов в периодической системе.
2. Периодическая система элементов Д.И.Менделеева и электронные структуры атомов.
3. Особенности d- и f- элементов в качестве комплексообразователей.
4. Химическая связь в бионеорганических соединениях. Метод валентных связей, его характеристика.
5. Химическая связь в бионеорганических соединениях. Теория кристаллического поля. Цветность комплексов.
6. Теория поля лигандов. Магнитные свойства комплексных ионов.
7. Изомерия комплексных соединений. Её значение в синтезе комплексных соединений.
8. Механизмы и кинетика реакций комплексных частиц.
9. Комплексные кислоты и основания с позиций теории электролитической диссоциации.
10. Особенности протекания реакций образования комплексных соединений.
11. Теория образования осадков комплексных соединений.
12. Применение закономерностей теории сильных электролитов к комплексным соединениям.
13. Применение закономерностей теории слабых электролитов к комплексным соединениям.
14. Химическое сродство реакций комплексообразования.
15. Применение протолитической теории кислот и оснований к комплексным соединениям.
16. Константа устойчивости комплексных соединений, разрушение комплексных ионов.
17. Особенности растворения бионеорганических соединений.
18. Амфотерные основания с позиций теории комплексных ионов.
19. Двойные соли. Механизм образования, особенности поведения в растворах.
20. Вода как электролит. водородный показатель (расчёты рН сильных и слабых кислот).
21. Водородный показатель (расчёты рН сильного и слабого основания), влияние рН на образование комплексных соединений.

- 22.Буферные растворы. Влияние буферных растворов на реакции комплексообразования.
- 23.Энергетические и энтропийные изменения в реакциях комплексообразования.
- 24.Образование комплексов катионного типа с позиций теории Вернера.
- 25.Особенности образования комплексов анионного типа с позиций теории Вернера.
- 26.Особенности окислительно-восстановительных реакций в комплексообразовании. Уравнение Нернста.
- 27.Направление окислительно-восстановительных реакций в водных растворах в присутствии комплексных ионов.
- 28.Основы синтеза комплексных соединений различного типа.
- 29.Комплексные соединения с неорганическими лигандами.
- 30.Комплексные соединения с органическими лигандами.
- 31.Аквакомплексы. Гидратная изомерия гексааквахром (III) хлорида, особенности строения изомеров.
- 32.Биогенные ионы s-элементов – комплексообразователи в биологических системах.
- 33.Биогенные ионы d-элементов – комплексообразователи в биологических системах.
- 34.Лиганды в биологических системах.
- 35.Теория жёстких мягких кислот и оснований.
- 36.Применение ТЖМКО к биологическим системам.
- 37.Вода – универсальный лиганд в живых организмах.
- 38.Взаимное влияние металлов и лигандов в биологических системах.
- 39.Химические особенности d-элементов I группы. Их биологическая роль.
- 40.Химические особенности d-элементов II группы. Их биологическая роль.
- 41.Химические особенности d-элементов III и IV группы. Их биологическая роль.
- 42.Химические особенности элементов жизни (d-элементов Fe, Co, Ni). Их биологическая роль.
- 43.Химические особенности d-элементов VIII группы. Их биологическая роль.
- 44.d-элементы V и VI групп. Их биологическая роль.
- 45.d-элементы VII группы. Их биологическая роль.
- 46.Лантан, лантаноиды. Химические особенности.

3.2 Критерии оценок по дисциплине

10 баллов - десять:

- систематизированные, глубокие и полные знания по всем разделам учебной программы, а также по основным вопросам, выходящим за ее пределы;
- точное использование научной терминологии (в том числе на иностранном языке), стилистически грамотное, логически правильное изложение ответа на вопросы;
- безупречное владение инструментарием учебной дисциплины, умение его эффективно использовать в постановке и решении научных и профессиональных задач;
- выраженная способность самостоятельно и творчески решать сложные проблемы в нестандартной ситуации;
- полное и глубокое усвоение основной и дополнительной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины;
- умение ориентироваться в теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплине и давать им критическую оценку, использовать научные достижения других дисциплин;
- творческая самостоятельная работа на практических, лабораторных занятиях, активное участие в групповых обсуждениях, высокий уровень культуры исполнения заданий.

9 баллов - девять:

- систематизированные, глубокие и полные знания по всем разделам учебной программы;
- точное использование научной терминологии (в том числе на иностранном языке), стилистически грамотное, логически правильное изложение ответа на вопросы;
- владение инструментарием учебной дисциплины, умение его эффективно использовать в постановке и решении научных и профессиональных задач;
- способность самостоятельно и творчески решать сложные проблемы в нестандартной ситуации в рамках учебной программы;
- полное усвоение основной и дополнительной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины;
- умение ориентироваться в основных теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплине и давать им критическую оценку;
- самостоятельная работа на практических, лабораторных занятиях, творческое участие в групповых обсуждениях, высокий уровень культуры исполнения заданий.

8 баллов - восемь:

- систематизированные, глубокие и полные знания по всем поставленным вопросам в объеме учебной программы;

- использование научной терминологии, стилистически грамотное, логически правильное изложение ответа на вопросы, умение делать обоснованные выводы;
- владение инструментарием учебной дисциплины (методами комплексного анализа, техникой информационных технологий), умение его использовать в постановке и решении научных и профессиональных задач;
- способность самостоятельно решать сложные проблемы в рамках учебной программы;
- усвоение основной и дополнительной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины;
- умение ориентироваться в основных теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплине и давать им критическую оценку с позиций государственной идеологии (по дисциплинам социально-гуманитарного цикла);
- активная самостоятельная работа на практических, лабораторных занятиях, систематическое участие в групповых обсуждениях, высокий уровень культуры исполнения заданий.

7 баллов - семь:

- систематизированные, глубокие и полные знания по всем разделам учебной программы;
- использование научной терминологии (в том числе на иностранном языке), лингвистически и логически правильное изложение ответа на вопросы, умение делать обоснованные выводы;
- владение инструментарием учебной дисциплины, умение его использовать в постановке и решении научных и профессиональных задач;
- усвоение основной и дополнительной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины;
- умение ориентироваться в основных теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплине и давать им критическую оценку;
- самостоятельная работа на практических, лабораторных занятиях, участие в групповых обсуждениях, высокий уровень культуры исполнения заданий.

6 баллов - шесть:

- достаточно полные и систематизированные знания в объеме учебной программы;
- использование необходимой научной терминологии, стилистически грамотное, логически правильное изложение ответа на вопросы, умение делать обоснованные выводы;
- владение инструментарием учебной дисциплины, умение его использовать в решении учебных и профессиональных задач;
- способность самостоятельно применять типовые решения в рамках учебной программы;
- усвоение основной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины;

- умение ориентироваться в базовых теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплине и давать им сравнительную оценку;
- активная самостоятельная работа на практических, лабораторных занятиях, периодическое участие в групповых обсуждениях, высокий уровень культуры исполнения заданий.

5 баллов - пять:

- достаточные знания в объеме учебной программы;
- использование научной терминологии, стилистически грамотное, логически правильное изложение ответа на вопросы, умение делать выводы;
- владение инструментарием учебной дисциплины, умение его использовать в решении учебных и профессиональных задач;
- способность самостоятельно применять типовые решения в рамках учебной программы;
- усвоение основной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины;
- умение ориентироваться в базовых теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплине и давать им сравнительную оценку;
- самостоятельная работа на практических, лабораторных занятиях, участие в групповых обсуждениях, высокий уровень культуры исполнения заданий.

4 балла - четыре, ЗАЧТЕНО:

- достаточный объем знаний в рамках образовательного стандарта;
- усвоение основной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины;
- использование научной терминологии, стилистическое и логическое изложение ответа на вопросы, умение делать выводы без существенных ошибок;
- владение инструментарием учебной дисциплины, умение его использовать в решении стандартных (типовых) задач;
- умение под руководством преподавателя решать стандартные задачи в рамках учебной программы;
- умение ориентироваться в основных теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплине и давать им оценку;
- работа под руководством преподавателя на практических, лабораторных занятиях, допустимый уровень культуры исполнения заданий.

3 балла - три, НЕЗАЧТЕНО:

- недостаточно полный объем знаний в рамках образовательного стандарта;
- знание части основной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины;
- использование научной терминологии, изложение ответа на вопросы с существенными лингвистическими и логическими ошибками;
- слабое владение инструментарием учебной дисциплины, некомпетентность в решении стандартных (типовых) задач;

- неумение ориентироваться в основных теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплины;
- пассивность на практических и лабораторных занятиях, низкий уровень культуры исполнения заданий.

2 балла - два, НЕЗАЧТЕНО:

- фрагментарные знания в рамках образовательного стандарта;
- знание отдельных литературных источников, рекомендованных учебной программой дисциплины;
- неумение использовать научную терминологию, наличие в ответе грубых стилистических и логических ошибок;
- слабое владение инструментарием учебной дисциплины, некомпетентность в решении стандартных (типовых) задач;
- пассивность на практических и лабораторных занятиях, низкий уровень культуры исполнения заданий.

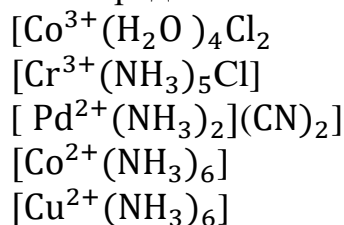
1 балл - один, НЕЗАЧТЕНО:

- отсутствие знаний и компетенций в рамках образовательного стандарта или отказ от ответа.

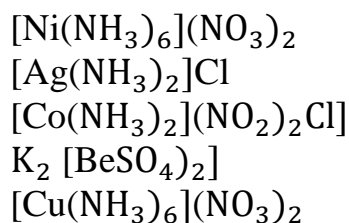
3.3 Образец тестовых заданий по дисциплине

**Категория Основные положения координационной теории.
Характер химической связи в комплексных соединениях**

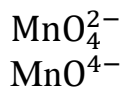
::001:: Заряд каких комплексных ионов равен +1:

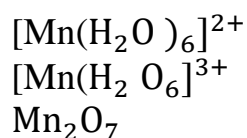


::002:: Какие из перечисленных соединений представляют собой анионные комплексы:

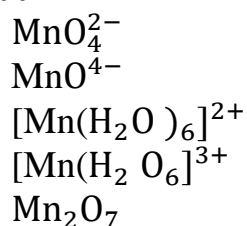


::003:: какой ион обуславливает красно-фиолетовую окраску раствора:

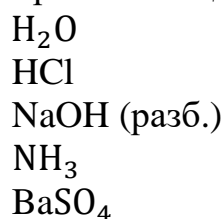




::004:: Какой ион обуславливает зелёную окраску раствора:



::005:: Укажите, какое вещество следует добавить к раствору сульфата тетраамминмеди (II), чтобы разрушить комплексный ион:



::006:: Определить степень окисления атома-комплексобразователя
 $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH})_2\text{Cl}]\text{Cl}$

+1
+5
+3
+2
0

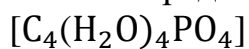
::007:: Определить степень окисления атома-комплексобразователя
 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NH}_3)_2$

+3
+1
0
+2
+4

::008:: Определить степень окисления атома-комплексобразователя
 $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{OH})_5\text{Cl}]$

+1
+2
+3
+4
+5

::009:: Определить степень окисления атома-комплексобразователя



+2

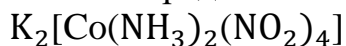
+3

+6

0

+4

::010:: Определить степень окисления атома-комплексобразователя



+1

+3

+2

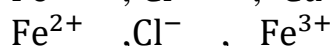
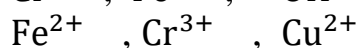
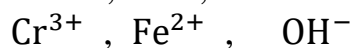
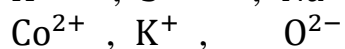
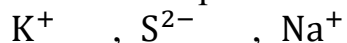
+6

0

Категория Номенклатура комплексных соединений

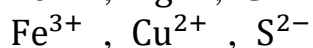
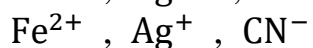
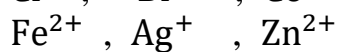
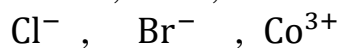
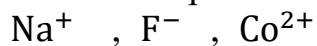
::001:: Какие все из перечисленных частиц являются

комплексобразователями



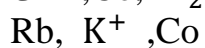
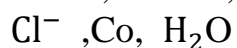
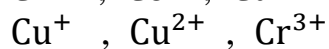
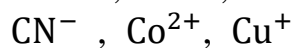
::002:: Какие все из перечисленных частиц являются

комплексобразователями



::003:: Какие все из перечисленных частиц являются

комплексобразователями



::004:: Какие все из перечисленных частиц являются комплексообразователями

Na^+ , K^+ , Co^{2+}
 Co , K^+ , Na^+
 Fe^{2+} , Na^+ , H_2O
 Al^{3+} , Co^{2+} , Cr^{3+}
 Zn^{2+} , K^+ , NH_4^+

::005:: Какие все из перечисленных частиц являются комплексообразователями

Cl^- , Co^{2+} , Cr^{3+}
 Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+}
 Na^+ , Zn^{2+} , NH_3
 K^+ , Na^+ , Co
 Fe^{2+} , Cl^- , Fe^{3+}

::006:: Выберите правильный ответ, указывающий название лигандов в комплексном ионе

H_2O вода
 NH_3 аммиак
 Cl^- хлорид
 Br^- бромид
 SO_4^{2-} сульфат-

::007:: Выберите правильный ответ, указывающий название лигандов в комплексном ионе

NO_3^- нитрат
 NO_2^- нитрит
 H_2O вода
 Br^- бромид
 Cl^- хлорид-

::008:: Выберите правильный ответ, указывающий название лигандов в комплексном ионе

CN^- цианид
 CNS^- роданид
 S^{2-} сульфид
 NO_3^- нитрат
 H_2O вода

::009:: Выберите правильный ответ, указывающий название лигандов в комплексном ионе

- NH₃ аммиак
- CO₂ углекислый газ
- CO₃²⁻ карбонат
- SO₄²⁻ сульфато-
- SO₃²⁻ сульфит

::010:: Выберите правильный ответ, указывающий название лигандов в комплексном ионе

- CO монооксид углерода
- NH₃ аммиак
- H₂O вода
- NH₃ амимин
- CO₃²⁻ карбонат

Категория: Условия разрушения комплексных ионов

::001:: Какой из приведенных реагентов разрушаем [Cu(NH₃)₄]²⁺:

- NaOH разб.
- NaCl
- K₂SO₄
- H₂SO₄
- NaNO₃

::002:: Какой из приведенных реагентов разрушаем [Cu(NH₃)₄]²⁺ :

- KOH разб.
- KOH конц.
- NaNO₃
- NaCl
- KCl

::003:: Какой из приведенных реагентов разрушаем [Ni(NH₃)₆]²⁺ :

- KOH разб.
- Na₂S
- KNO₃
- K₂SO₄
- NaCl

::004:: Какой из приведенных реагентов разрушаем [Co(NH₃)₆]²⁺:

- NaOH разб.
- NaCl

K_2SO_4
 H_2SO_4
 $NaNO_3$

::005:: Какой из приведенных реагентов разрушаем $[Cd(NH_3)_6]^{2+}$:

КОН разб.
КОН конц.
 $NaNO_3$
 $NaCl$
 KCl

::006:: Какой из приведенных реагентов разрушаем $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$:

$NaNO_3$
 KCl
 $NaCl$
 HCl
 Na_2SO_4

::007:: Какой из приведенных реагентов разрушаем $[Co(NH_3)_6]^{2+}$:

$NaNO_3$
 KCl
 $NaCl$
 HCl
 Na_2SO_4

::008:: Какой из приведенных реагентов разрушаем $[Cd(NH_3)_6]^{2+}$:

$NaNO_3$
 KCl
 $NaCl$
 HCl
 Na_2SO_4

::009:: Какой из приведенных реагентов разрушаем $[Zn(OH)_4]^{2-}$:

$NaNO_3$
 KCl
 $NaCl$
 HCl
 Na_2SO_4

::010:: Какой из приведенных реагентов разрушаем $[Al(OH)_6]^{3-}$:

$NaNO_3$
 KCl

NaCl
HCl
Na₂SO₄

Категория: Типы гибридизации комплексных ионов

::001:: Укажите тип гибридизации иона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$:

sp
sp²
sp^d⁵
sp³
sp^d⁴

::002:: Укажите тип гибридизации иона $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$:

sp²
sp³
dsp²
d² sp³
sp

::003:: Укажите тип гибридизации иона $[\text{CoF}_6]^{3-}$:

sp³
sp
sp²
sp³ d²
sp^d³

::004:: Укажите тип гибридизации иона $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$:

sp²
sp
sp³
sp³ d²
sp² d³

::005:: Укажите тип гибридизации иона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$:

sp² d³
sp³ d²
sp
sp²
sp⁶

::006:: Укажите тип гибридизации иона $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$:

sp
sp²
sp² d⁴
d² sp³
sp³

::007:: Укажите тип гибридизации иона [NiCl₄]²⁻ :

sp²
sp³
sp
d² sp³
sp² d⁴

::008:: Укажите тип гибридизации иона [Ni(CN)₄]²⁻ :

sp
sp²
sp³
sp² d³
sp² d⁴

::009:: Укажите тип гибридизации иона [Cr(CN)₆]³⁻ :

d² sp³
sp
sp³
sp²
sp³ d⁴

::010:: Укажите тип гибридизации иона [CrF₆]³⁻ :

d² sp³
sp
sp³
sp²
sp³ d⁴

Категория: Магнитные свойства комплексных ионов

::001:: Указать магнитные свойства комплексного иона [CoF₆]³⁻ :

диамагнитен
полимагнитен
парамагнитен
не обладает магнитными свойствами
гетеромагнитен

::002:: Указать магнитные свойства комплексного иона $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$:

- диамагнитен
- полимагнитен
- парамагнитен
- не обладает магнитными свойствами
- гетеромагнитен

::003:: Указать магнитные свойства комплексного иона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2-}$:

- диамагнитен
- полимагнитен
- парамагнитен
- не обладает магнитными свойствами
- гетеромагнитен

::004:: Указать магнитные свойства комплексного иона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3+}$:

- диамагнитен
- полимагнитен
- парамагнитен
- не обладает магнитными свойствами
- гетеромагнитен

::005:: Указать магнитные свойства комплексного иона $[\text{FeF}_6]^{2-}$:

- диамагнитен
- полимагнитен
- парамагнитен
- не обладает магнитными свойствами
- гетеромагнитен

::006:: Указать магнитные свойства комплексного иона $[\text{FeF}_6]^{3-}$:

- диамагнитен
- полимагнитен
- парамагнитен
- не обладает магнитными свойствами
- гетеромагнитен

::007:: Указать магнитные свойства комплексного иона $[\text{NiCl}_4]^{2-}$:

- диамагнитен
- полимагнитен
- парамагнитен
- не обладает магнитными свойствами
- гетеромагнитен

::008:: Указать магнитные свойства комплексного иона $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$:
диамагнитен
полимагнитен
парамагнитен
не обладает магнитными свойствами
гетеромагнитен

::009:: Указать магнитные свойства комплексного иона $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$:
диамагнитен
полимагнитен
парамагнитен
не обладает магнитными свойствами
гетеромагнитен

::010:: Указать магнитные свойства комплексного иона $[\text{CrF}_6]^{3-}$:
диамагнитен
полимагнитен
парамагнитен
не обладает магнитными свойствами
гетеромагнитен

4 Вспомогательный раздел

4.1 Учебная программа дисциплины «Химия комплексных соединений»

Учреждение образования
«Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины»

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по учебной работе
УО «ГГУ им. Ф. Скорины»
_____ И.В. Семченко
(подпись)

(дата утверждения)
Регистрационный № УД-_____/р.

ХИМИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Учебная программа для специальности
1-31 01 01 Биология (по направлениям)
(1-31 01 01-02 научно-педагогическая деятельность;
специализация 1-31 01 01-02 05 Биохимия)

Факультет биологический
Кафедра химии
Курс (курсы) 3/3,4
Семестр (семестры) 6/6-7
Лекции 30/6

Экзамен 6/7 семестр

Лабораторные
занятия 10/ 4 час.

Всего аудиторных часов
по дисциплине 40/10 час.

Форма получения
высшего образования
I ступени
дневная/заочная

Всего часов
по дисциплине 116 час.

Составили: Хаданович А. В. к.х.н., доцент кафедры химии

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

Все возрастающее значение химии комплексных соединений требует всестороннее изучение комплексных соединений, т.к. резкой границы провести невозможно, где кончается неорганическая химия и начинается биохимия в образующихся в природе соединений. В бионеорганической химии, как и в химии координационных соединений ведущей теорией стала координационная теория Вернера. Она лежит в основе наших современных представлений о строении молекул. Современные теории кислот, оснований, амфотерности и гидролиза выросли непосредственно из неё, а предположение о полной ионизации твёрдых солей в ней подразумевается. За последние годы бионеорганическая химия находит все возрастающее применение в весьма разнообразных областях химии. Хорошо известна плодотворность этой части химии при выборе органических осадителей для аналитического определения ионов металла и при объяснении биологических явлений. На основе закономерностей бионеорганической химии теперь всё больше выясняется роль ионов металлов в регулировании роста растений и животных. Вещества, способные к комплексообразованию, используются при качественных реакциях и для устранения эффектов нежелательного катализа в живых системах, для предотвращения их осаждения при попадании организма в неблагоприятные условия.

Целью спецкурса является усвоение студентами представлений о термодинамических и кинетических закономерностей протекания реакций комплексообразования в биологических системах.

Задачами спецкурса являются:

- ознакомление студентов с явлениями изомерии комплексных ионов;
- усвоение реакций комплексных частиц в природных веществах;
- овладение навыками по синтезу аналитическому контролю комплексных соединений в биологических объектах;
- формирование умений и навыков анализа комплексных соединений в растворах.

Материал спецкурса основан на знаниях, полученных студентами при изучении таких дисциплин, как «Аналитическая химия», «Физическая химия», «Биохимия», «Органическая химия».

В результате изучения спецкурса:

Выпускник должен

знать:

- особенности строения комплексной частицы и органических лигандов;
- особенности стереохимии комплексных соединений и реакций, протекающих в водных растворах с их участием;
- основы протекания биохимических реакций с участием комплексных соединений в природных веществах.

уметь:

- выбрать метод исследования бионеорганических соединений;
- выполнить анализ полученных результатов.

владеть:

- основами физико-химических методов исследования и экспериментального анализа бионеорганических соединений;
- методами экспериментальной работы с бионеорганическими соединениями в приложении к аналитической химии;
- математическими методами обработки результатов.

Материал спецкурса «Химия комплексных соединений» основан на знаниях, полученных студентами при изучении таких дисциплин, как «Аналитическая и неорганическая химия», «Биохимия», «Органическая химия», «Физическая и коллоидная химия».

Спецкурс «Химия комплексных соединений» изучается студентами 3 курса биологического и 3-4 курса заочного факультетов специальности 1 – 31 01 01 02 «Биология (научно-педагогическая деятельность)», специализации 1 – 31 01 01 02 05 “Биохимия”.

Общее количество часов – 116; аудиторное количество часов – 40 (10 на заочной форме получения высшего образования I степени), из них: лекции – 30 (6), лабораторные занятия – 10 (4), самостоятельная управляемая работа студентов (СУРС) – 8. Форма отчётности – экзамен

СОДЕРЖАНИЕ УЧЕБНОГО МАТЕРИАЛА

Тема 1 Координационная теория

Эволюция теоретических представлений в области комплексных соединений до координационной теории. Электронное строение элементов – комплексообразователей. Возможные валентные состояния, координационное число, соотношение между координационным числом и валентностью. Соответствие эффективного заряда атома и его степень окисления.

Тема 2 Основы теории химической связи в комплексных соединениях

Теоретические положения химической связи в комплексных соединениях. Строение комплексов в комплексных соединениях. Метод молекулярных орбиталей в приложении комплексных соединений. Донорно акцепторный механизм. Метод валентных связей в приложении комплексных соединений. Теория кристаллического поля. Магнитные свойства комплексов.

Тема 3 Специфика химических связей в комплексных соединениях переходных и непереходных элементов периодической системы

Особенности химической связи s- и p-элементов. Специфика химической связи d-элементов. Гибридизация связей s-, p-, d-элементов; sp-гибридизация, sp²-гибридизация, sp³-гибридизация, sp³d²-гибридизация. Форма молекул. Особенности электронного строения s- и p-элементов. Особенности строения d-элементов.

Тема 4 Виды изомерии комплексных соединений

Изомерия комплексных соединений. Изомерия комплексной частицы. Структурная изомерия, изомерия связи, геометрическая и оптическая изомерия в комплексной частице. Конформационная изомерия. Роль изомерии в комплексных соединениях биологических систем.

Тема 5 Водородная связь как координационная связь

Особенности образования водородной связи, энергия водородной связи. Образование водородной связи у элементов с дефицитом электронов. Теорема Гельмана – Фейнмана. Водородная связь как разновидность химической координационной связи. Водородная связь в биологических системах.

Тема 6 Кинетика и механизмы реакций комплексообразования

Реакции замещения внутрисферных кислотных остатков молекулами воды. Замещение внутрисферных молекул воды кислотными остатками. Замещение одних внутрисферных остатков другими. Замещение

внутриферных кислотных остатков гидроксидом. О влиянии различных факторов на скорость реакции комплексообразования.

Тема 7 Реакции комплексных частиц в растворах

Основные типы реакций комплексных частиц. Особенности реакции обмена, теория взаимодействия частиц в системе раствор – твёрдый осадок. Реакция комплексообразования, получение разрушение комплексных ионов. Окислительно – восстановительные типы реакций. Комплексные ионы в роли окислителя и восстановителя. Направление реакции, энергия Гиббса. Лабильные и инертные комплексные ионы. Возможность существования изомеров в водных растворах.

Тема 8 Некоторые особые группы комплексных соединений

Многоядерные комплексные соединения. Внутренний комплексные соли. Тзо- и гетерополиоксиды. Сверхкомплексные соединения.

Тема 9 Теория кислот и оснований в приложении к химии комплексных соединений

Протолитическая теория кислот и оснований Бренстеда – Лоури. Приложение к протолитической теории. Комплексные катионы, их диссоциация в водных растворах. Комплексные соединения – основания, их получение и свойства. Комплексные соединения – кислоты, их получение и свойства. Комплексные анионы. Относительная сила комплексных соединений кислот и оснований. Константа устойчивости кислот и оснований.

Тема 10 Кислотно – основные свойства некоторых бионеорганических соединений

Теория Вернера в применении к комплексным соединениям. Основные положения теории Вернера. Электронная теория кислот и оснований в комплексных соединениях, доноры и акцепторы электронов. Теория жестких и мягких кислот и оснований. Классификация кислот и оснований по Пирсону.

Тема 11 Амфотерные гидроксиды и основные соли в приложении к химии комплексных соединений

Теория механизма амфотерности в растворах комплексных соединений. Диссоциация амфотерных соединений по кислотному и основному типу. Теория гидроксокомплексов, роль гидролиза в образовании гидроксокомплексов. Структура основных солей, основывающиеся на координационной теории. Структура основных солей, доказываемые на основе рентгенографического изучения.

Тема 12 Окислительно – восстановительные реакции в приложении к химии комплексных соединений в природных веществах

Реакции с кислородом, пероксидом водорода, оксидом углерода II. Ферментативное окисление – восстановление (оксидазы, дегидрогеназы, цитохромная система, цистеин – цистиновая система). Накопление ионов металлов в биологических системах. Окислительно – восстановительные ферменты. Роль бионеорганических соединений в накоплении и переносе ионов металлов (или донорных молекул). Накопление ионов металлов в биологических системах.

Тема 13 Применение комплексных соединений в аналитической химии

Применение комплексных соединений в методах осаждения. Аргентометрия, сущность метода, вычисления в методе. Хроматометрия, сущность метода, реактивы, необходимые для хроматометрии. Теория образования и растворения комплексных соединений, применение теории в аргентометрии, хроматометрии, меркурийметрии. Применение комплексных соединений в объёмном анализе. Определение ионов кальция и магния в биологических системах с использованием ЭДТА.

Тема 14 Комплексные соединения в природных веществах

Комплексные соединения в естественных продуктах. Открытие комплексных соединений в естественных продуктах. Функции комплексных соединений в биологических системах. Образование и расщепление химической связи в бионеорганических соединениях (расщепление пептидных связей, эндопептидазы, экзопептидазы, аминопептидазы и карбоксипептидазы). Бионеорганические соединения в природных веществах. Биологически активные добавки.

Тема 15 Обзор способности элементов к комплексообразованию в связи с их положением в периодической системе Д. И. Менделеева

Нулевая группа. Первая и вторая группа. Третья группа. Четвертая и пятая группа элементов. Шестая группа, седьмая группа группы элементов.

4.2 Перечень рекомендованной литературы

Основная

- 1 Основы аналитической химии: в 2 т. / [Т.А. Большова и др.]; под ред. Ю.А.Золотова. – 5-е изд. – Т. 1. – М.: Академия, 2012. – 384 с.
- 2 Основы аналитической химии: в 2 т. / [Т.А. Большова и др.]; под ред. Ю.А.Золотова. – 5-е изд. – Т. 2. – М.: Академия, 2012. – 416 с.
- 3 Васильев, В.П. Аналитическая химия. Титриметрические и гравиметрические методы анализа: в 2 к. / В.П. Васильев – 7-е изд.– к.1. – М.: Дрофа, 2009. – 366 с.
- 5 Васильев, В.П. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа: в 2 к. / В.П. Васильев – 6-е изд.– к.2. – М.: Дрофа, 2007. – 383 с.
- 6 Координационная химия: учеб. пособие / В. В. Скопенко [и др.]. – М.: Академкнига, 2007. – 488 с.
- 7 Киселёв, Ю.М. Химия координационных соединений / Ю.М. Киселев, Н.А. Добрынина. – М.: Академия, 2007. – 352 с.
- 8 Калибабчук, В.А. Медицинская химия: учеб. / В.А. Калибабчук [и др.]. – К.: Медицина, 2008. – 400 с.
- 9 Киселёв Ю. М. Химия координационных соединений: учебник и задачник для бакалавриата и магистратуры / Ю. М. Киселёв. – М.: Издательство Юрайт, 2016. – 439 с.
- 10 Свириденко, В.Г. «Аналитическая химия» в 2 частях. Часть I «Качественный анализ» для студентов 1 и 2 курсов специальности 1 – 31 0101 – «Биология (научно-педагогическая деятельность)» / В.Г. Свириденко, Н. И. Дроздова, А. В., Хаданович – Гомель: ГГУ, 2009. – 93 с.
- 11 Свириденко, В.Г. «Аналитическая химия» в 2 частях. Часть II «Количественный анализ» для студентов 1 и 2 курсов специальности 1 – 31 0101 – «Биология (научно-педагогическая деятельность)» / В.Г. Свириденко, Н. И. Дроздова, А. В., Хаданович – Гомель: ГГУ, 2009. – 68 с.

Дополнительная

- 12 Аналитическая химия: физико-химические и физические методы анализа: учебное пособие / Н.И. Мовчан [и др.]. – Казань: изд-во КНИТУ, 2013. – 236 с.
- 13 Березин, Б.Д. Реакции диссоциации комплексных соединений / Б.Д. Березин, Т.Н. Ломова. – М.: Наука, 2007. – 278 с.
- 14 Гуоров, А.А. Комплексные соединения: учебное пособие по курсу «Общая и неорганическая химия» / А.А. Гуоров, П.В. Слитиков, Ж.Н. Медных. – М.: Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2014. – 56 с.

- 15 Киселев, Ю. М. Химия координационных соединений. В 2 ч.: учебник и практикум для бакалавриата и магистратуры / Ю. М. Киселев. – Ч. 2. – М.: Издательство Юрайт, 2017. – 229 с.
- 16 Химия координационных соединений / А. Н. Беляев [и др.]. – СПб.: СПбГТИ (ТУ), 2015. – 85 с.
- 17 Литвинова, Т.Н. Биогенные элементы. Комплексные соединения: учеб.-метод. пособ. / Т.Н. Литвинова, Н.К. Выскубова, Л.В. Ненашева. – Ростов н/Д: Феникс, 2009. – 283 с.