

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР Я. К. СЫРКИН

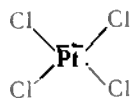
**ХИМИЧЕСКИЕ СВЯЗИ В КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ**

В комплексных соединениях нет особого типа связей, отличных от обычных химических связей (1). Взаимодействие осуществляется обменом электронов. При этом либо каждый атом дает по одному валентному электрону либо пара электронов предоставляется одним атомом при наличии свободной „орбиты“ другого атома.

Для комплексных соединений существенным является вопрос о делокализации связей. В комплексных соединениях мы встречаемся со следующей характерной особенностью. Координационное число (в дальнейшем обозначаемое к. ч.), т. е. число атомов, групп или молекул внутренней сферы, окружающих центральный атом, может быть больше числа валентных, неспаренных электронов центрального атома в его обычном валентном состоянии. Так, в исходном состоянии „двухвалентной“ платины в  $K_2PtCl_4$  имеется 2 электрона (*s* и *d*), между тем как к. ч. равно 4. Электростатическая теория пытается объяснить это гипотезой о чисто ионной связи. При этом центральный атом (в данном случае платина) функционирует в виде положительного иона  $Pt^{++}$ . Однако часто такая трактовка ошибочна.

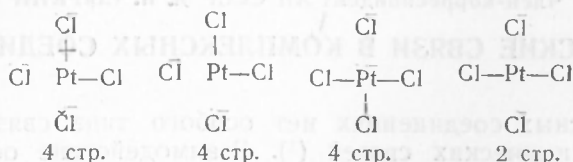
Диамагнетизм всех комплексных соединений платины показывает, что в них нет иона  $Pt^{++}$  в своем основном состоянии, поскольку последний должен быть парамагнитным. Кроме того, опыты Я. К. Сыркина и В. И. Беловой (2) показывают, что диамагнитная восприимчивость  $PtCl_4$ ,  $PtBr_4$ ,  $PtJ_4$  меньше восприимчивости 4 ионов хлора, брома или иода. Далее, опыт показывает, что диамагнитные восприимчивости связей  $Pt-Br$  и  $Pt-J$  в ионах  $PtBr_6^{--}$  и  $PtJ_6^{--}$  даже меньше восприимчивости ионов брома и иода. Это показывает, что хлор, иод и бром во внутренней сфере комплексной молекулы не являются обычными ионами. Таким образом, предельно электростатическая теория не согласуется с опытом.

В другой, предельно ковалентной картине центральный атом образует ковалентные связи со всеми окружающими атомами внутренней сферы. В случае  $PtCl_4^{--}$  это отвечает состоянию



Центральный атом находится при этом в состоянии  $dsp^2$ , что согласуется с плоской конфигурацией иона  $PtCl_4^{--}$ . Вообще следует отметить, что гибридизация, отвечающая предельно ковалентной структуре, часто правильно передает картину направленных валентностей. Однако при этом центральный атом является носителем нескольких отрицательных зарядов. Если сродство атома к одному электрону

бывает экзотермичным, то сродство ко второму электрону всегда сильно эндотермично. Одновременное пребывание нескольких лишних электронов в поле одного атома энергетически не выгодно и очень мало вероятно. Поэтому можно думать, что предельно ковалентное состояние представлено с очень малым весом. Несомненно, более вероятное состояние отвечает рассредоточенным зарядам. Если это так и если считать, что атомы внутренней сферы (в нашем случае 4 хлора) равноценны (а в настоящее время мы не можем доказать противного), то мы приходим к неизбежному выводу о делокализации связей. В рассматриваемом случае с наблюдаемым диамагнетизмом согласуются следующие структуры:



Если комплексный ион положителен и многозаряден, то при обычной электростатической трактовке принимается, что весь положительный заряд сосредоточен на центральном атоме. Так, в ионе  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{++}$  дело представляется так, как будто носителем двух положительных зарядов является платина. В действительности энергия отрыва двух электронов от атома платины составляет 26,3 эв. причем энергия отрыва второго электрона равна 17,4 эв. Между тем, потенциал ионизации молекулы аммиака составляет 10,8 эв. Это служит указанием на то, что не весь положительный заряд локализован на платине. Во всяком случае, легче оторвать один электрон от аммиака, чем второй электрон от платины. Ионизация двух молекул аммиака, т. е. получение двух рассредоточенных положительных зарядов, требует меньшей затраты энергии, чем получение двухзарядного иона платины. Если в дополнение к этим энергетическим соображениям учесть основное волно-механическое свойство электрона, а именно, его делокализацию, то становится понятным, что обычная электростатическая трактовка с сосредоточенными на центральном атоме зарядами не отвечает действительному положению вещей. Следует иметь в виду, что расстояние  $\text{Me}-\text{N}$  в аммиакатах платины и некоторых других металлов ближе к сумме ковалентных радиусов, чем к сумме ван-дер-ваальсовых. В соединениях никеля, платины и родия это расстояние лежит в интервале между 2,6 и 2,02 Å. Между тем сумма ковалентных радиусов  $\text{Pt}-\text{N}$  равна 2,07 Å.

Повидимому, даже в не столь типичных комплексах, как комплексы платиновой группы, но и в ионах  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+++}$  ошибочно локализовать все три заряда на алюминии. Сродство  $\text{Al}^{+++}$  к электрону составляет 28,3 эв, а  $\text{Al}^{++}$  18,74 эв, между тем как потенциал ионизации воды равен 12,6 эв.

Укажем еще, что опытные данные по рефракциям и диамагнитным восприимчивостям также дают указания на наличие делокализованных связей и рассредоточенных зарядов.

Возникает вопрос о том, что может дать делокализация в случае комплексных молекул. Рассмотрим следующую модель. Пусть имеется центральный атом с одним неспаренным электроном. Вокруг этого атома расположено  $k$  атомов, имеющих тоже по одному неспаренному электрону. Центральный атом может дать связь с каждым из периферических атомов, при этом образуется одна связь, делокализованная между  $k$  положениями. Эту систему можно рассмотреть в методе

молекулярных орбит. Вековое уравнение такой задачи имеет следующий вид:

$$\begin{vmatrix} W & \beta & \beta & \beta & \beta & \dots \\ \beta & W & 0 & 0 & 0 & \dots \\ \beta & 0 & W & 0 & 0 & \dots \\ \beta & 0 & 0 & W & 0 & \dots \\ \beta & 0 & 0 & 0 & W & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} = 0.$$

Как обычно,  $\beta$  означает резонансный интеграл, а  $W = C - \epsilon$ , где  $C$  — кулоновский интеграл, а  $\epsilon$  — энергия.

Решение получается в виде

$$W^{k-1}(W^2 - k\beta^2) = 0.$$

Существует, следовательно, одна связывающая орбита. В случае изолированной связи обменная энергия равна  $2\beta$ . Благодаря делокализации связей она равна  $2\beta\sqrt{k}$ . Выигрыш энергии (энергия резонанса в методе молекулярных орбит) равняется  $2\beta(\sqrt{k} - 1)$ . Как видно, при  $k$ , равном 4, одна делокализованная связь дает удвоенную энергию.

Перейдем к рассмотрению условий осуществления делокализованных связей. Если центральный атом А с одним валентным электроном и 3 периферических нейтральных атома В образуют комплексную молекулу  $AB_3$ , то обменная энергия равна  $2\beta\sqrt{3}$  и выигрыш за счет делокализации составляет  $1,46\beta$ . Но такая молекула может оказать-ся термодинамически неустойчивой из-за реакции



так как использование двух валентных электронов атомов В может привести к образованию молекулы  $B_2$ , если это сопровождается значительным выигрышем энергии. Таким образом, наиболее благоприятны условия для образования делокализованных связей, если атомы В не взаимодействуют между собой. Это произойдет в том случае, если, например, часть атомов В находится в виде ионов. Такова, по видимому, причина существования комплексного иона  $JCl_2^-$ . По той же причине  $PtCl_2 + 2Cl^-$  стабилизируются в комплексный ион  $[PtCl_4]^{--}$ .

Другая возможность, благоприятствующая образованию делокализованных связей, осуществляется, когда центральный атом соединяется с насыщенными молекулами, содержащими пары электронов, незанятых в связях, например  $NH_3$ ,  $SC(NH_2)_2$ ,  $PR_3$  и т. п. Эти молекулы, не соединяясь между собой, могут дать связи с центральным атомом. Такое положение осуществляется, например, в  $PtCl_2(NH_3)_2$  и др. Если система электронейтральна, то центральный атом дает  $n$ , а окружающие  $2k - n$  электронов. Если центральный атом вместе с атомами внутренней сферы имеют  $n + 2k$  электронов, то  $n$  электронов уходят к внешним электроотрицательным атомам, которые при этом переходят в состояние отрицательных ионов, как это имеет место, например, в  $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ .

Если в атомах внутренней сферы общее число валентных электронов меньше, чем  $2k$ , то дополнительные электроны берутся извне от электроположительных атомов, переходящих при этом в состояние положительных ионов, как это имеет место в  $K_2PtCl_4$ . Так

или иначе, в рассмотренных выше типичных случаях комплексных соединений платины образуется система делокализованных связей, образованных  $2k$  электронами в поле  $k + 1$  центров.

Институт общей и неорганической химии  
им. Н. С. Курнакова  
Академии наук СССР

Поступило  
12 X 1949

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина, ЖОХ, **16**, 345 (1946); Acta physicochim. URSS, **20**, 137, 273 (1945). <sup>2</sup> Я. К. Сыркин и В. И. Белова, ЖФХ, **23**, 664 (1949); ДАН, **68**, № 5 (1949).