

CHEMISTRY  
OF HETEROVALENT  
COMPLEXESA. N. GLEBOV,  
A. R. BUDANOV

*Heterovalent (or mixed-valence) complexes of metals is a new class of coordination compounds, which are widely distributed as intermediate products of redox reaction and have a set on unusual optical magnetic properties. Their role in electron transfer reactions is shown and modern theories of the elementary act of electron transfer are briefly described.*

**Гетеровалентные (или смешанновалентные) комплексы металлов – новый класс координационных соединений, которые широко распространены как промежуточные продукты окислительно-восстановительных реакций и отличаются необычными оптическими и магнитными свойствами. Показана их роль в реакциях переноса электрона, кратко описаны современные теории элементарного акта переноса электрона.**

© Глебов А.Н., Буданов А.Р., 1997

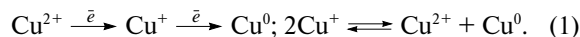
ХИМИЯ ГЕТЕРОВАЛЕНТНЫХ  
КОМПЛЕКСОВ

А. Н. ГЛЕБОВ, А. Р. БУДАНОВ

Казанский государственный университет

## ЧТО ТАКОЕ ГЕТЕРОВАЛЕНТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ

Среди огромного многообразия неорганических соединений достаточно давно выделился класс, отличающийся некоторыми существенными особенностями. Первым его представителем, полученным в 1704 году, была берлинская лазурь  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ . Сразу же обратили внимание на чрезвычайно интенсивную окраску этого вещества. Так, для получения голубой краски достаточно одной весовой части лазури на 200 частей белил. Известны несколько вариантов этого типа соединений под названиями прусская синь, турнбуллева синь, милори, нейблау, отличающиеся содержанием калия и формой (компактный осадок или коллоидный раствор) [1] с общей формулой  $\text{K}_x\text{Fe}_y[\text{Fe}(\text{CN})_6]_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Много позже обнаружилось необычные магнитные свойства этих веществ, и В.И. Гольданским было дано объяснение особенностям их строения. Были открыты и похожие соединения, так называемые вольфрамовые и молибденовые сини  $\text{H}_x\text{WO}_3(\text{WO}_3)_{m-1}$  и  $\text{H}_x\text{MoO}_3(\text{MoO}_3)_{m-1}$  [2]. Однако объединяет их не только цвет, но и важные общие особенности строения, которые позволяют отнести их к одному классу координационных соединений – гетеровалентным (смешанновалентным) комплексам (ГВК). Дело в том, что такие соединения содержат атомы одного и того же элемента в разных степенях окисления (напомним, что степень окисления численно равна количеству электронов, отданных или принятых данным атомом при образовании химических связей [3, 4]). Для берлинской лазури это  $\text{Fe}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$  (степень окисления обозначается римскими цифрами). Характерным для этих веществ является структурный фрагмент  $\text{Fe}^{\text{II}}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{Fe}^{\text{III}}$ , при этом цианидный лиганд выполняет роль проводящего электрон мостика. Молибденовые сини получают частичным восстановлением молибдена (VI) до молибдена (V). Понятно, что ГВК наиболее характерны для элементов, у которых устойчивы несколько степеней окисления, например: железа (II и III), олова (II и IV), ванадия (II, III, IV, V). Часто образование ГВК способствует тому, что становится стабильной неустойчивая степень окисления, например медь (I), которая обычно окисляется кислородом воздуха, в составе ГВК с медью (II) оказывается вполне устойчивой. Часто ГВК оказываются промежуточными продуктами в реакциях окисления и восстановления (или редокс-реакциях):



В настоящее время доказано образование ГВК в растворах, содержащих атомы одного и того же элемента в разных степенях окисления, а многие из них выделены в чистом состоянии. Это позволило подробно изучить их свойства, которые оказались довольно неожиданными.

## ОПТИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ГВК

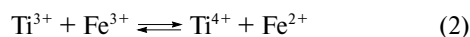
Гетеровалентные комплексы, как уже отмечалось, отличаются интенсивной окраской. Это связано с тем, что в их электронных спектрах появляется новая, так называемая интервалентная полоса поглощения ( $E_{IT}$ ). Вообще окраска вещества связана с поглощением энергии светового потока. Для видимого света соответствующая область энергии отвечает электронным переходам (переносу и перераспределению электронной плотности в молекулах). Для комплексов переходных металлов это могут быть переходы электронов между d-уровнями различной энергии (d-d-переходы), а также переходы типа  $L \rightarrow M$ ,  $M \rightarrow L$ ,  $L_1 \rightarrow L_2$ , в которых принимают участие молекулярные орбитали как металла (M), так и лигандов (L) и которые соответственно связаны в комплексе с донорно-акцепторной,  $\pi$ -дательной связями металл-лиганд, а также переносом заряда [5]. Соответствующие им полосы поглощения в электронных спектрах различаются по энергиям (длинам волн) и интенсивностям. Интервалентная полоса поглощения соответствует переносу электрона типа  $M^{z+} \rightarrow M^{z+1}$  ( $z$  – степень окисления) между металлоцентрами в ГВК, и, как правило, отличается интенсивностью, и лежит в длинноволновой (красной, отсюда синий свет) области видимой части электронного спектра. Это обстоятельство главным образом связано с тем, что интервалентный переход, как правило, перенос одного неспаренного электрона и требует меньших затрат энергии, чем перенос пары электронов в рассмотренных выше переходах. Наличие интервалентной полосы – отличительная особенность гетеровалентных комплексов, по которой их можно идентифицировать. Охарактеризовать перенос электрона можно двумя параметрами: скоростью переноса (обмена) электрона и степенью делокализации его у каждого металлоцентра. Так, в зависимости от природы ГВК скорость обмена электрона варьирует от  $10^3$  до  $10^{11}$  с<sup>-1</sup>, а степень делокализации (электронная плотность, доля времени его пребывания) у одного металлоцентра – от 50 до 99%. Такой электрон, делокализованный между двумя металлоцентрами, называют “фигаро-электроном”, потому что он похож на известного персонажа комедии Бомарше, который всюду успевал и мог оказываться одновременно в разных местах.

Наличие по крайней мере двух металлоцентров, связанных мостиковыми лигандами, приводит и к другим интересным свойствам. Во-первых, спины неспаренных электронов металлоцентров могут

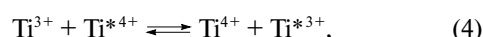
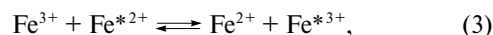
взаимодействовать по-разному, выстраиваясь в полядерном (многоцентровом) комплексе в одном (ферромагнитное взаимодействие) или противоположных направлениях (антиферромагнитное). Это приводит к изменению магнитных свойств по сравнению с простыми соединениями – увеличению магнитной восприимчивости в первом случае и уменьшению во втором.

## КАК ОБРАЗУЮТСЯ ГВК

Гетеровалентные соединения могут образовываться при простом смешении реагентов, как берлинская лазурь при сливании растворов желтой кровяной соли  $K_4[Fe(CN)_6]$  и соли железа (III), а в общем случае – в окислительно-восстановительных реакциях, которые можно определить, кроме реакций с изменением степени окисления атома или иона, как реакции с переносом электрона. Их описывают классическим способом (Л.В. Писаржевский) двумя или более полуреакциями: окисления и восстановления (так в школе мы их уравниваем). По Маркусу (см. [6]), например, реакцию

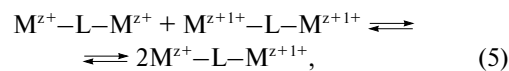


можно описать как совокупность двух обменных реакций



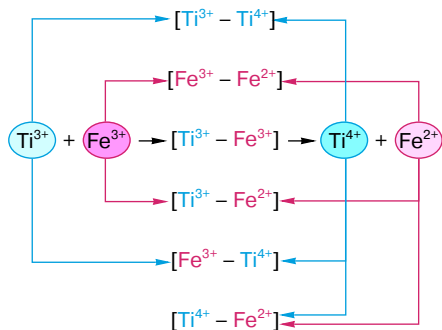
тогда (2) называется перекрестной реакцией. В обменных реакциях интермедиатом (промежуточным продуктом) и будет ГВК.

Вероятность образования ГВК значительно повышается, когда раствор содержит потенциальные мостиковые лиганды, то есть молекулы или ионы, способные связывать сразу два металлоцентра. С одним мостиковым лигандом –  $CN^-$  вы уже встречались выше. Гидроксил-ион  $OH^-$  также может эффективно выполнять функцию мостика. Очень много мостиковых лигандов среди органических соединений, особенно полифункциональных, например окси- и аминокислот. Когда же мостик способен связывать два иона, то в присутствии различных ионов равновесие



как правило, смещается вправо по двум основным причинам. Во-первых, это энтропийный фактор ( $\Delta S_{ГВК} = -R \ln 2$ ) как результат смешения, о котором подробно рассказывалось в [7], во-вторых, возможность делокализации электрона в ГВК способствует понижению полной энергии комплекса.

Более реально совокупность возможных вариантов образования ГВК и гетероядерных комплексов, в которых природа металлоцентров разная, видна на схеме (рис. 1). Все теоретически возможные комплексы действительно образуются в растворе в



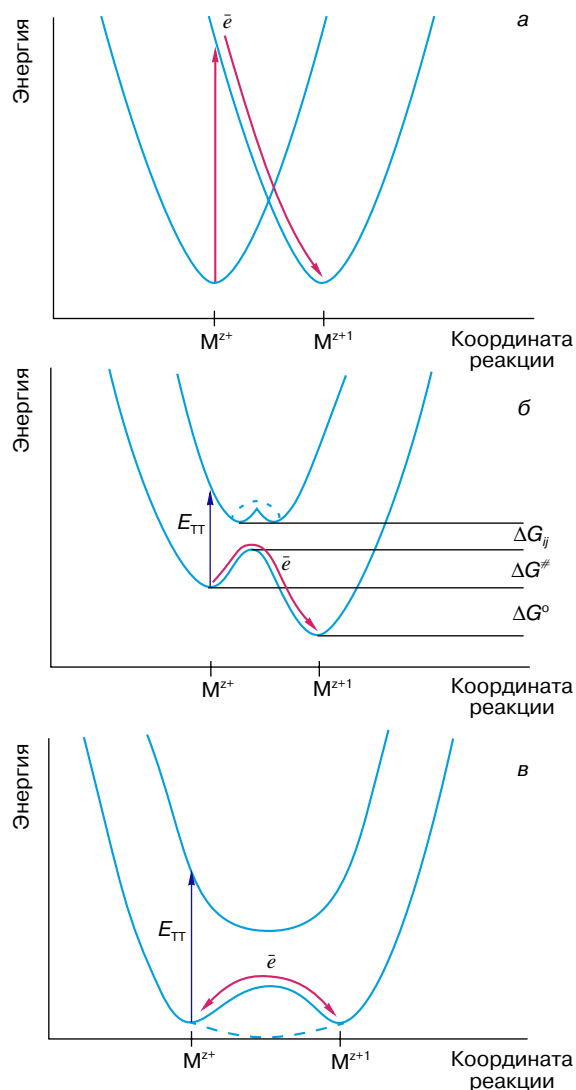
**Рис. 1.** Схема образования гетеровалентных и гетероядерных комплексов в растворе, содержащем Ti (III) и Fe (III)

тех или иных условиях, что можно доказать различными физико-химическими методами [8].

### КАК ПЕРЕНОСИТСЯ ЭЛЕКТРОН

Для осуществления электронного переноса реагенты должны находиться в близких по энергии состояниях. Это требование называется принципом Франка–Кондона. При этом перескок электрона на возбужденный (более высокий) энергетический уровень (рис. 2, а) происходит быстро (вертикально). Внутриатомные расстояния и ядерные моменты одинаковы для начального (основного) и конечного (возбужденного) состояний. Либби применил принцип Франка–Кондона к редокс-реакциям в водных растворах. Он отметил, что перенос электрона между двумя ионами протекает быстро по сравнению с медленным движением ядер, так что последнее должно приспособиться к новой электронной конфигурации в окружении лигандов внутренней координационной сферы. Например, перенос электронов в системе  $[Fe(H_2O)_6]^{3+} \xrightarrow{e^-} [Fe(H_2O)_6]^{2+}$  происходит медленно из-за различия длин связей  $Fe^{2+}-O$  и  $Fe^{3+}-O$  (221 и 205 пм соответственно), а в системе  $[Fe(CN)_6]^{3-} \xrightarrow{e^-} [Fe(CN)_6]^{4-}$  — быстро, потому что длины связей в обоих состояниях близки. В классических теориях электронного переноса идеи Либби используются в модифицированной трактовке. Ядерные изменения предшествуют электронному переносу и делают возможным взаимодействие между реагентами, поэтому перед переносом электрона ядерная конфигурация реагентов должна перейти в неравновесное состояние с более высокой энергией. Проще говоря, ионы окислительно-восстановительной пары должны структурно подстроиться друг к другу, тогда перенос электрона становится возможным [6].

В любом случае энергетические поверхности ионов должны пересекаться (рис. 2, а) и даже взаимодействовать с образованием новых энергетических поверхностей (рис. 2, б, в) в соответствии с квантовой теорией элементарного акта переноса электро-



**Рис. 2.** Энергетические диаграммы окислительно-восстановительных реакций, в которых могут образовываться ГVK: а — неадиабатический процесс переноса электрона для симметричных ионных состояний ( $\Delta G^0 = 0$ ); б — адиабатический процесс переноса электрона за счет реорганизации и релаксации сольватированных ионов редокс-пары ( $\Delta G^0$  — изобарно-изотермический потенциал (изменение свободной энергии Гиббса) реакции,  $\Delta G^\ddagger$  — энергетический барьер (энергия активации) реакции,  $\Delta G_{ij}$  — энергия электронного обменного взаимодействия); в — характерный случай образования стабильного ГVK, когда новая энергетическая поверхность может находиться как выше, так и ниже (устойчивый ГVK) исходных ее образующих

на (Маркус). При этом для адиабатических реакций (рис. 2, б, в) характерно, что при достижении переходной ядерной конфигурации перескок электрона происходит с вероятностью, близкой к единице. Для неадиабатических реакций (рис. 2, а) лимитирующей, то есть самой медленной, стадией является

собственно перескок, то есть при достижении переходной ядерной конфигурации вероятность переноса электрона меньше единицы. При этом ГВК практически не реализуется.

Для того чтобы преодолеть энергетический барьер, вещества должны обладать избытком энергии. Обычно это тепловая энергия, тогда скорость химической реакции оказывается сильно зависящей от температуры и подчиняющейся известному уравнению Аррениуса

$$k = Z \exp(-\Delta G^\ddagger / RT), \quad (6)$$

где показатель экспоненты или энергия Гиббса активации ( $\Delta G^\ddagger$ ) для реакций переноса электрона связаны с ядерной топологией и пространственным расположением взаимодействующих частиц. Предэкспонента  $Z$  определяется вероятностью перестройки электронной подсистемы, частотой соударений.

Объект нашего рассмотрения — ГВК может занимать самые различные места на энергетической диаграмме. Можно постулировать, что он образуется как результат столкновения частиц с различной валентностью, хотя бы в качестве переходного состояния (см. рис 2, б, в). Если он более устойчив, то ГВК соответствует минимум на энергетической кривой. При некоторых реакциях ГВК может временно накапливаться в заметных количествах. Это происходит, когда скорость его образования больше, чем скорость его распада. И наконец, возможен случай, когда ГВК становится конечным продуктом реакции и сохраняется при данных условиях сколько угодно долго.

### КАК ДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЛИЯЮТ НА ПЕРЕНОС ЭЛЕКТРОНА

В устойчивых ГВК перенос электрона между металлоцентрами осуществляется через молекулярные орбитали мостиковых лигандов. В растворах же перенос электрона от восстановителя к окислителю предполагает некоторое расстояние между ними, разделенное сольватными оболочками ионов металлов, так что прямое перекрывание орбиталей, рассмотренное выше, весьма маловероятно.

Известно, что в растворе постоянно происходят хаотические движения частиц растворителя и растворенного вещества: различные колебания, вращения, перескоки с места на место, о которых мы рассказывали в предыдущей статье [8]. Любое случайное (стохастическое) по своей природе движение можно охарактеризовать при помощи параметра, который называется временем корреляции и показывает среднее время, в течение которого частица (молекула или ион) сохраняет свое состояние относительно окружающих ее других частиц. Так, например, в теории растворов и ее структурно-динамических аспектах используются времена корреляции ( $\tau$ ) различных конкретных движений частиц: вращения комплекса ( $\tau_R$ ), переориентации элект-

ронного спина ( $\tau_S$ ), обмена координированных молекул растворителя с массой раствора ( $\tau_B$ ), частоты (обратные времена) которых суммируются:

$$\tau_c^{-1} = \tau_R^{-1} + \tau_S^{-1} + \tau_B^{-1}, \quad (7)$$

где  $\tau_c$  — время корреляции диполь-дипольного взаимодействия частиц [9, 10]. Легко видеть, что определяющий вклад в результирующее время вносит самое короткое  $\tau$ . Так как любой перенос массы и энергии в растворе обуславливается (модулируется) броуновским движением [9], то можно связать время  $\tau_c$  со временем переноса электрона  $\tau_e$ , как это иллюстрирует рис. 3. Вообще практически любые процессы с различными временами корреляции могут взаимодействовать. При этом получается новое время корреляции, которое может значительно отличаться от исходных. Так можно “переломить мостик” через несоответствие временных масштабов явлений, и тогда оказывается, что более быстрые движения также могут влиять на медленные.

В реализации процесса переноса электрона на дальние расстояния, когда прямое взаимодействие электронных энергетических поверхностей ионов невозможно из-за сольватных оболочек, массы молекул растворителя, ионов фонового электролита, приходится учитывать динамические свойства всех компонентов раствора. Учет позволяет охарактеризовать перестройку, структурное соответствие (реорганизацию и релаксацию) ионов редокс-пары. Как известно, волновая функция электрона по выбранной координате имеет вид затухающей экспоненты, которая, в свою очередь, характеризуется собственным временем корреляции  $\tau_{ej}$ . Тогда при описании переноса электрона на дальние расстояния следует учитывать динамические параметры  $\tau_i$  всех компонентов раствора. Наибольшее влияние при этом оказывают те времена, которые близки по своей величине времени электронного переноса. Таким образом, подбирая (модулируя) времена корреляции движения частиц в растворе, можно “удлинить” расстояние, на которое переносится электрон от восстановителя к окислителю. При этом каждая отдельная частица в растворе перемещается на

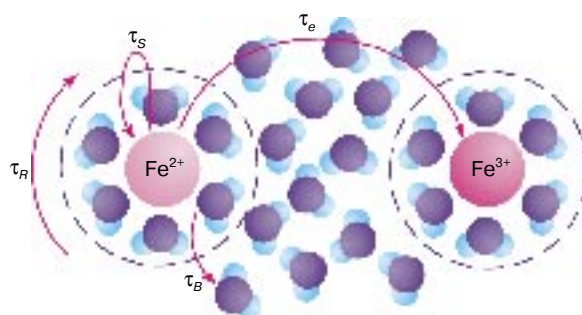
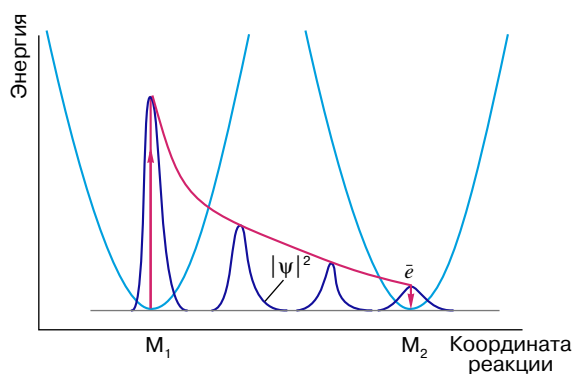


Рис. 3. Схема переноса электрона по волновому механизму, описываемая временами корреляций



незначительное расстояние, однако в ансамбле частиц при согласованном перемещении может происходить перенос энергии на большое расстояние (аналогично происходит распространение поперечных волн в жидкости). Тепловое (броуновское) движение молекул растворителя позволяет выстроить “коридор” для переноса электрона на большое расстояние по волновому механизму (рис. 4), аналогичный “бегущей волне” на стадионе, когда зрители на трибунах согласованно встают и садятся. Там, где такие “коридоры” уже созданы (например, им



**Рис. 4.** Поверхности потенциальной энергии для переноса электрона на дальние расстояния ( $|\Psi^2|$  – электронная плотность на молекулах растворителя)

может служить гидратированная белковая цепочка), высока вероятность переноса электрона на расстояния до 100 Å (радиус акваиона металла около 2 Å). В растворе же мы можем увеличивать вероятность возникновения таких коридоров путем подходящих добавок (фоновый электролит, растворитель), позволяющих менять частоту столкновений. Так что время переноса электрона ( $\tau_e$ ) можно связать с предыдущими временами корреляций (см. рис. 3). Сравнивая рис. 3 и 4, уже легче представить этот “коридор” в динамике. Нами было показано, что при замене ионов щелочных металлов от лития до цезия скорость переноса электронов может изменяться почти на порядок [10]. Регулирование таких процессов при помощи точного подбора добавок (а ими могут служить недорогие и легкодоступные соединения) открывает большие перспективы в области управления окислительно-восстановительными реакциями в растворе.

По-видимому, термин “гетеровалентность” достаточно универсален, ибо ГВК, стабильные или нестабильные во времени, всегда реализуются при переносе или обмене электрона в окислительно-восстановительной паре в растворе. Возможно, сольватированный электрон, свободно возникающий в растворе при жестком ионизирующем облучении (раствор при этом слабо окрашен), следует рассматривать как простейший короткоживущий

ГВК, электронная плотность которого делокализована на окружающих его молекулах растворителя, а время жизни “голого” электрона  $\tau_{ei}$  – время экспоненциального затухания, как на рис. 4. В общем случае в растворе полиядерный комплекс играет роль своеобразного “черного ящика”, наполненного электронами и протонами. В зависимости от обстоятельств он может или отдавать их другим компонентам раствора, или пополнять свои “запасы”. Поэтому ГВК – эффективные катализаторы окислительно-восстановительных реакций. Обратимость реакций с их участием позволяет им многократно участвовать в циклических процессах. Так как простые соединения, как правило, слабо окрашены, то на основе ГВК можно, например, изготавливать цифровые индикаторы, которые меняют цвет с бесцветного на темно-синий и в отличие от жидкокристаллических устойчиво работают в условиях высокой температуры и радиации [2]. Подробное описание образования ГВК и их роль в химических реакциях в растворе рассмотрены в [9].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ильин И. // Химия и жизнь. 1984. № 11. С. 56–59.
2. Васько А.Т. // Там же. 1989. № 2. С. 34–35.
3. Охлобыстин О.Ю. // Там же. 1986. № 11. С. 13–17.
4. Медвинский А.А., Савельев Г.Г. // Там же. 1990. № 4. С. 87–90; № 5. С. 74–77.
5. Пиментел Г., Спратли Р. Как квантовая механика объясняет химическую связь. М.: Мир, 1973. 332 с.
6. Тоуб М. В сб.: Механизмы неорганических реакций. М.: Мир, 1975. С. 181–243.
7. Полторак О.М. // Соросовский Образовательный Журнал. 1995. № 1. С. 50–56.
8. Глебов А.Н., Буданов А.Р. // Там же. 1996. № 9. С. 72–78.
9. Глебов А.Н., Дьячкова Т.А., Тарасов О.Ю. Химия гетеровалентных комплексов. Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1994. 120 с.
10. Глебов А.Н., Буданов А.Р., Хохлов М.В., Тарасов О.Ю. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70, № 1. С. 99–102.

\* \* \*

Александр Николаевич Глебов, профессор Казанского государственного университета, академик РЭА, в 1993 году работал профессором в Европейской высшей химико-технологической школе (ENICS, Страсбург, Франция). Член Нью-Йоркской Академии наук. Автор 230 научных трудов, включая книги и патенты. Область научных интересов: физическая химия координационных соединений в растворах.

Андрей Робертович Буданов, Соросовский Аспирант. В 1993 году стажировался в Университете Гиссена (Германия). Автор 15 публикаций. Область научных интересов: физическая химия координационных соединений в растворах.