

ACIDS AND BASES IN COORDINATION CHEMISTRY

Yu. N. KUKUSHKIN

The main focus of this article is on acid-base concepts of general chemistry. The concepts we describe here can account for wide range of chemical reactions but particular emphasis is placed on acidbase reactions of coordination compounds.

Рассмотрены основные представления о кислотах и основаниях, имеющие значение не только для координационной химии, но и для химической науки в целом. Эти представления касаются широкого круга химических реакций, но здесь они увязаны главным образом с реакциями координационных соединений.

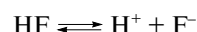
КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ В КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ

Ю. Н. КУКУШКИН

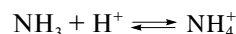
Санкт-Петербургский государственный
технологический институт

ВВЕДЕНИЕ

Современные представления о кислотно-основных свойствах координационных соединений основаны на протолитической теории Бренстеда–Лоури (1923) и электронной теории Льюиса (1938). По Бренстеду и Лоури, кислоты – это вещества, способные отщеплять протоны, а основания – это вещества, способные присоединять протоны. Например, фтороводородная кислота диссоциирует в соответствии с уравнением



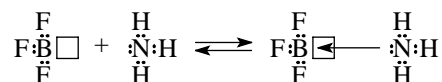
Молекула аммиака является основанием, поскольку способна присоединять протон с образованием иона аммония



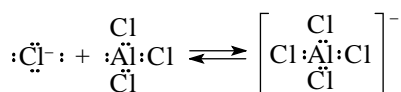
Теория Льюиса основана на электронном механизме взаимодействия между кислотой и основанием. Согласно данной теории, основание – это химическое соединение, обладающее неподеленной электронной парой, например молекула аммиака $:\text{NH}_3$. Кислота по Льюису – это химическое соединение, имеющее атом с 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

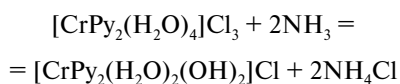


можно рассматривать как комплексообразование и как кислотно-основное взаимодействие.

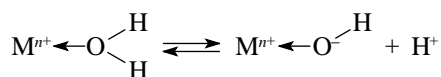
Напомним, что теория химической связи, образованной за счет пары электронов, была выдвинута Льюисом в 1916 году и развита Ленгмюром в 1919 году. В 1921 году Перкинс постулировал существование химической связи, в которой оба электрона связывающей пары принадлежат только одному атому из двух соединяющихся.

ВАЖНЫЕ ОТКРЫТИЯ, ПРЕДШЕСТВОВАВШИЕ ПРОТОЛИТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ БРЕНСТЕДА–ЛОУРИ

В 1906 году Пфейффер установил, что комплекс $[\text{CrPy}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3$ (где Py – гетероциклический амин-пиридин $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) обладает ярко выраженными кислотными свойствами. При его взаимодействии с аммиаком в водном растворе выпадает в осадок малорастворимое соединение $[\text{CrPy}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2]\text{Cl}$. Эта реакция сопровождается резким изменением окраски раствора от красно-фиолетовой до серо-зеленой. Она описывается уравнением

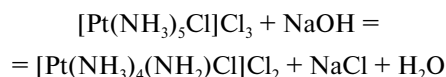


Вслед за этим было выявлено много других аквакомплексов, также обладающих четко выраженными кислотными свойствами. Количественным исследованиям кислотных свойств аквакомплексов много внимания уделял Бренстед, что и привело его к протолитической теории. В выяснении причин резкого усиления кислотных свойств координированной молекулы воды большую роль сыграли представления Косселя. Он высказал мысль, что усиление кислотной диссоциации молекулы воды, координированной к иону металла, способствует электростатическое отталкивание положительно заряженного иона водорода от одноименно заряженного иона металла



В открытии Пфейффера привлекло внимание резкое усиление кислотных свойств молекулы воды при переходе из свободного состояния в координированное. Оно было принято химиками с интересом и пониманием.

Другое принципиально важное открытие было сделано Чугаевым в 1915 году. Он установил, что при действии щелочи на комплекс $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$ получается малорастворимое соединение $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NH}_2)\text{Cl}]\text{Cl}_2$. Реакция выражается уравнением



Проявление молекулой аммиака не основных, а кислотных свойств многими химиками было воспринято с недоверием. Однако многократные проверки в различных лабораториях привели к тому же самому выводу. В настоящее время проявление кислотных свойств координированной молекулой аммиака легко объясняется. В результате донорно-акцепторного взаимодействия с ионом металла неподеленная электронная пара на атоме азота оказывается занятой, а следовательно, устранены основные свойства молекулы аммиака. Подвижность же протонов под влиянием положительного заряда иона металла усиливается, в результате чего и проявляются кислотные свойства.

ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА КИСЛОТНЫЕ СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

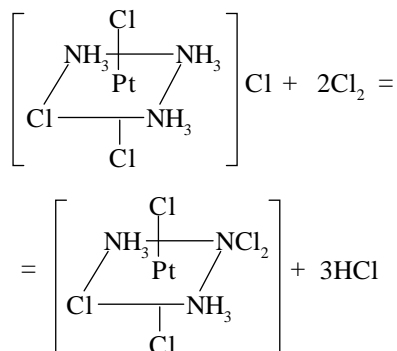
Обнаружение Чугаевым кислотных свойств у аммиачного комплекса привело Гринберга к заключению, что при координации к иону металла должна усиливаться кислотная диссоциация любого протонсодержащего лиганда RH . В работах Бренстеда и других химиков было показано, что кислотные свойства аквакомплексов зависят от заряда иона металла и заряда комплексного иона. Чем они выше, тем сильнее выражены кислотные свойства аквакомплексов. Гринберг обратил внимание и на другие факторы, от которых зависят кислотные свойства координационных соединений, и выразил их в виде следующей функциональной зависимости:

$$A = (H, E, \alpha, \beta, n, G),$$

где A – кислотные свойства комплекса, в качестве лиганда в который входят молекулы RH ; H – сила поля центрального атома (иона), определяемая его зарядом q (заряд центрального атома понимался как синоним степени окисления), радиусом, структурой электронной оболочки и поляризационными свойствами; E – заряд комплексного иона; α – степень кислотной диссоциации молекулы RH в свободном состоянии; β – степень электронной деформации (поляризуемость) лиганда RH под влиянием центрального атома; n – число внутрисферных лигандов RH ; G – геометрическое строение комплекса. Из этой функциональной зависимости следует, что кислотные свойства должны проявляться тем сильнее, чем выше значения всех перечисленных факторов. Фактор G выражается в том, что при цис-расположении лигандов RH их кислотная диссоциация должна быть выражена больше, чем при транс-расположении.

Данная функциональная зависимость по существу является теорией, позволяющей предсказывать на качественном уровне кислотные свойства координационных соединений. Она дает ответ на вопрос, какого рода перестройки внутренней сферы

комплекса нужно произвести, чтобы привести к усилению или ослаблению кислотных свойств. С ее помощью удастся предсказать относительную силу кислотных свойств в ряду сравнимых комплексов. В свое время автор настоящей статьи открыл реакцию внутрисферного превращения молекулы NH_3 при взаимодействии с хлором в дихлорамин. Например,



Из совокупности большого экспериментально-го материала следовало, что превращению в дихлорамин из нескольких возможных должна подвергаться та молекула аммиака, которая обладает наибольшей подвижностью протонов. Сформулированная Гринбергом зависимость приводила к заключению, что этим свойством должна обладать молекула аммиака, в цис-положении к которой находятся две другие молекулы аммиака. Эксперимент показал, что превращение в дихлорамин претерпевает именно она.

π -АКЦЕПТОРНЫЕ СВОЙСТВА ЛИГАНДОВ – ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЙ ФАКТОР К ФУНКЦИОНАЛЬНОЙ ЗАВИСИМОСТИ

В 1955 году Леден и Чатт при изучении равновесий в водном растворе комплекса $\text{K}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]$ оценили константу акваэтиленового соединения $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]$, который был одним из равновесных продуктов в системе изученных равновесий. Они нашли, что порядок константы кислотной диссоциации этого комплекса равен 10^{-5} . Никакого удивления по этому поводу авторы не выразили, а лишь констатировали экспериментальный факт. Однако по существовавшим тогда представлениям можно было ожидать значение константы на два порядка меньше. Своевременной реакции специалистов на столь высокое значение константы также в свое время не последовало. Прозрение пришло почти через 20 лет.

Этилен как лиганд координационных соединений обладает ярко выраженными π -акцепторными свойствами, то есть при вхождении в комплекс он поставляет пару электронов к иону металла по σ -связи и одновременно принимает на себя электронную плотность с заполненной d -орбитали металла по π -связи. σ -Связь между Pt и C_2H_4 образуется при перекрывании занятой электронами связываю-

щей π -орбитали этилена и вакантной dsp^2 -гибридной орбитали иона Pt^{2+} (рис. 1, а). Обратная π -дающая связь образуется за счет перекрывания занятой электронами d -орбитали металла и вакантной π -разрыхляющей орбитали этилена (рис. 1, б).

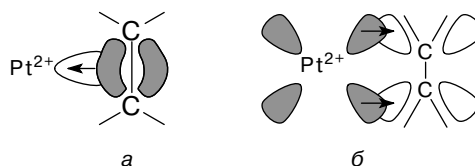


Рис. 1. Образование связей этилена с Pt^{2+} : а – σ -связь, б – π -связь

В лаборатории автора впервые был синтезирован диметилсульфоксидный комплекс $\text{K}[\text{Pt}(\text{Me}_2\text{SO})\text{Cl}_3]$ и установлено, что по многим свойствам он напоминает соль $\text{K}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]$. Это означает, что столь различные по химической сущности лиганды, как C_2H_4 и $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ (DMCO), придают комплексам близкие свойства. Связь Pt с $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ осуществляется посредством атома серы, на котором имеется неподеленная электронная пара (рис. 2, а). Этот же атом способен образовывать π -дающую связь за счет перекрывания занятой электронами d -орбитали металла и пустой d -орбитали атома серы (рис. 2, б).

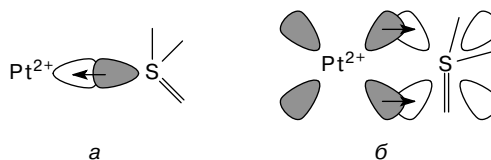


Рис. 2. Образование связей диметилсульфоксида с Pt^{2+} : а – σ -связь (эл. пара + $1/4 dsp^2$); б – π -связь ($d_{\text{Pt}} + d_{\text{S}}$)

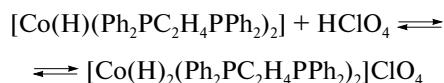
Естественно, что из комплекса $\text{K}[\text{Pt}(\text{DMCO})\text{Cl}_3]$ в растворе был получен аквакомплекс $[\text{Pt}(\text{DMCO})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]$ и была определена его константа кислотной диссоциации. Она оказалась равной $(1,4 + 0,2) \times 10^{-5}$. Такое сходство в кислотных свойствах $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]$ и $[\text{Pt}(\text{DMCO})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]$ было связано с проявлением как C_2H_4 , так и DMCO π -акцепторных свойств. Далее были изучены кислотные свойства диметилсульфоксидных комплексов различных типов как нейтральных, так и катионных. Во всех случаях наблюдаются повышенные кислотные свойства. Наряду с диметилсульфоксидными комплексами были изучены тиоэфирные (SR_2) и фосфиновые ($:\text{PR}_3$). В них также проявлялись повышенные кислотные свойства, так как эти лиганды тоже обладают способностью акцептировать электроны от иона металла. В результате был сделан вывод, что в функциональную зависимость

кислотных свойств необходимо ввести еще один фактор – π -акцепторные свойства лигандов.

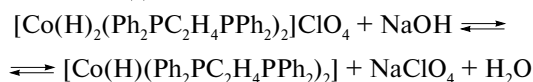
Поскольку лиганды, обладающие π -акцепторными свойствами, всегда являются слабыми σ -донорами, то усиление кислотных свойств координационных соединений под влиянием π -акцепторных лигандов, несомненно, является суммарным эффектом меньшего переноса электронной плотности на центральный атом по σ -связи и смещения электронной плотности от центрального атома на π -акцепторный лиганд по π -связи.

НЕОБЫЧНЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ОСНОВАНИЯ

Из предыдущих разделов следует, что все координационные соединения с протонсодержащими лигандами во внутренней сфере должны быть протонными кислотами. Естественно, им соответствуют сопряженные основания, например дигидрохсокомплекс $[\text{CrRu}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2]\text{Cl}$, полученный Пфейффером, и амидокомплекс $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NH}_2)\text{Cl}]\text{Cl}_2$, полученный Чугаевым. Однако в 60-х годах стали накапливаться данные о проявлении некоторыми координационными соединениями с центральными атомами в низких степенях окисления необычных свойств, которые с точки зрения протолитической теории следует определить трактовать как свойства оснований. Например, установлено, что гидридный комплекс кобальта(I) при взаимодействии с хлорной кислотой превращается в дигидридный комплекс кобальта(III):



Обработка этого дигидридного комплекса спиртовым или водным раствором NaOH приводит к образованию исходного комплекса:

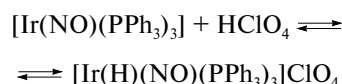


Водные или спиртовые растворы многих кислот реагируют с трифенилфосфиновым комплексом платины(0) с образованием гидридного комплекса платины(II):



где $\text{X} = \text{ClO}_4^-, \text{BF}_4^-, \text{HSO}_4^-, \text{CH}_3\text{OSO}_3^-$.

С кислотами способен взаимодействовать нитрозильный комплекс $[\text{Ir}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_3]$. Например, с хлорной кислотой реакция идет в соответствии с уравнением



При действии на $[\text{Ir}(\text{H})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_3]$ щелочи также происходит образование исходного соединения.

Такого типа превращения в координационной и металлорганической химии называют реакциями окислительного присоединения.

ЖЕСТКИЕ И МЯГКИЕ КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ

В 1958 году Арланд, Чатт и Дэвис разделили ионы всех металлов (кислоты по классификации Льюиса) на два класса. К классу *a* они отнесли ионы, образующие наиболее стабильные комплексы (координационные соединения) с лигандами, донорный атом которых относится ко второму периоду системы Д.И. Менделеева, например N, O, F. К классу *b* были отнесены ионы, образующие наиболее стабильные комплексы с лигандами, донорный атом которых относится к третьему и следующим периодам, например P, As, S, Se, Te, Cl, Br, I. Склонность ионов металлов к комплексообразованию зависит от состояния окисления. Поэтому свою классификацию Арланд, Чатт и Дэвис строили по отношению к наиболее распространенным состояниям окисления. На рис. 3 показано положение в Периодической системе элементов, ионы которых относятся к классу *a* и *b*, а также элементов, занимающих промежуточное положение.

| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| Li | Be | | | | | | | | | | | B | C | N | O | F | Ne |
| Na | Mg | | | | | | | | | | | Al | Si | P | S | Cl | Ar |
| K | Ca | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr |
| Rb | Sr | Y | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | I | Xe |
| Cs | Ba | La | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn |
| Fr | Ra | Ac | Ku | | | | | | | | | | | | | | |

элементы класса *a*
 элементы класса *b*
 промежуточное положение

Рис. 3. Положение в Периодической системе элементов, ионы которых относятся к классу *a* и *b*, а также элементов, занимающих промежуточное положение

Большой экспериментальный материал показывает (на это обратили внимание Арланд, Чатт и Дэвис), что способность донорных атомов образовывать координационные связи изменяется в следующем порядке:

V группа $N \gg P > As > Sb > Bi$ для ионов класса *a*

$N \ll P > As > Sb > Bi$ для ионов класса *b*

VI группа $O \gg S > Se > Te$ для ионов класса *a*

$O \ll S \sim Se \sim Te$ для ионов класса *b*

VII группа $F \gg Cl > Br > I$ для ионов класса *a*

$F \ll Cl < Br < I$ для ионов класса *b*

В 1963 году Пирсон ввел новую терминологию в классификацию Арланда—Чатта—Дэвиса и сформулировал простое правило, которое дало возможность связать между собой различные явления координационной химии. Ионы металлов класса *a* Пирсон назвал жесткими кислотами. Это ионы, характеризующиеся высоким положительным зарядом, малым размером, малой поляризуемостью и не имеющие легко возбуждаемых внешних электронов. Ионы металлов класса *b* он назвал мягкими кислотами. Это ионы с низким положительным зарядом, большим размером, высокой поляризуемостью. Такие ионы имеют несколько легко возбуждаемых внешних электронов.

Мягкими основаниями были названы лиганды, донорные атомы которых обладают высокой поляризуемостью, низкой электроотрицательностью и легкой окисляемостью. Жесткими основаниями были названы лиганды, донорные атомы которых обладают низкой поляризуемостью, высокой электроотрицательностью и трудной окисляемостью.

Правило Пирсона формулируется так: *жесткие кислоты предпочитают связываться с жесткими основаниями, а мягкие кислоты — с мягкими основаниями*. Например, жесткая кислота Al^{3+} предпочитает образовывать фторидное соединение AlF_3 по сравнению с $AlCl_3$, $AlBr_3$ или AlI_3 . Комплекс $K[AlF_4]$ более прочен, чем $K[AlCl_4]$. Мягкая кислота Pd^{2+} , наоборот, дает более прочные иодидные соединения (PdI_2 , $K_2[PdI_4]$) по сравнению с аналогичными бромидными, хлоридными и тем более по сравнению с фторидными.

Правило Пирсона следует рассматривать как удобный принцип для качественной оценки отно-

сительной прочности координационных соединений, имеющих один и тот же центральный атом и различные лиганды, и, наоборот, координационных соединений, имеющих одинаковые лиганды, но различные центральные атомы. Это правило дает возможность без труда отвечать на многие вопросы, встающие как перед научными работниками, так и перед изучающими химию.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Можно сказать, что кислотно-основное взаимодействие — это один из наиболее широко распространенных видов химических превращений веществ, встречающихся в химии и химической технологии. В природе этот вид химического взаимодействия как в далеком прошлом, так и в настоящее время ответствен за образование пород и рудных месторождений, а в медицине и биологии — за многие жизненно важные процессы. Поэтому представления о кислотах и основаниях имеют не только узкопрофессиональное значение, но и носят отпечаток мировоззренческого характера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шатеништейн А.И. Теории кислот и оснований. М.: Л.: Госхимиздат, 1949. 315 с.
2. Людер В., Цуффанти С. Электронная теория кислот и оснований. М.: Изд-во иностр. лит., 1950. 206 с.
3. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. М.: Высш. шк., 1985. 455 с.
4. Гарновский А.Д., Садименко А.П., Осипов О.А., Цинцадзе Г.В. Жестко-мягкие взаимодействия в координационной химии. Ростов-на-Дону: Изд-во РГУ, 1986. 272 с.

* * *

Юрий Николаевич Кукушкин, доктор химических наук, профессор, академик РАЕН, зав. кафедрой неорганической химии Санкт-Петербургского государственного технологического института, заслуженный деятель науки РФ, лауреат премии им. Л.А. Чугаева Академии наук СССР. Область научных интересов: координационная химия и химия платиновых металлов. Автор и соавтор более 600 научных статей, 14 монографий, учебников и научно-популярных книг.