

БАКАЛАВР • МАГИСТР



Ю. М. Киселев

# ХИМИЯ

## КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

### Часть 1

УЧЕБНИК и ЗАДАЧНИК



СООТВЕТСТВУЕТ  
ПРОГРАММАМ  
ВЕДУЩИХ НАУЧНО-  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ  
ШКОЛ

УМО ВО рекомендует

**Юрайт**  
ИЗДАТЕЛЬСТВО

[biblio-online.ru](http://biblio-online.ru)

Ю. М. Киселев

# ХИМИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

## Часть 1

УЧЕБНИК И ЗАДАЧНИК  
ДЛЯ БАКАЛАВРИАТА И МАГИСТРАТУРЫ

*Рекомендовано Учебно-методическим отделом высшего образования в качестве учебника для студентов высших учебных заведений, обучающихся по естественнонаучным направлениям и специальностям*

Книга доступна в электронной библиотечной системе  
[biblio-online.ru](http://biblio-online.ru)

Москва • Юрайт • 2016

УДК 54(075.8)

ББК 24я73

К44

**Автор:**

**Киселев Юрий Михайлович** — доктор химических наук, доцент кафедры неорганической химии химического факультета Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова, профессор Московского государственного университета тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова.

**Рецензенты:**

*Ищенко А. А.* — доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой аналитической химии Московского государственного университета тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова;

*Дементьев А. И.* — доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой неорганической химии Московского государственного педагогического университета.

**Киселев, Ю. М.**

К44

Химия координационных соединений : в 2 ч. Часть 1 : учебник и задачник для бакалавриата и магистратуры / Ю. М. Киселев. — М. : Издательство Юрайт, 2016. — 439 с. — Серия : Бакалавр и магистр. Академический курс.

ISBN 978-5-9916-7691-5 (ч. 1)

ISBN 978-5-9916-7697-7

В учебнике излагаются фундаментальные основы химии координационных и комплексных соединений. Кратко рассматриваются терминология и номенклатура координационных соединений (КС), представлены их возможные классификации. Описаны проблемы химической связи в КС, затронуты вопросы их геометрии, стереохимии и устойчивости, кратко рассмотрена реакционная способность, а также дизайн КС. В учебнике впервые отражена проблема стабилизации окислительных состояний преимущественно переходных элементов. Описаны проблема смешанной валентности и химико-аналитический аспект координационной химии. Обсуждаются методические особенности исследования координационных соединений.

Соответствует актуальным требованиям Федерального государственного образовательного стандарта высшего образования.

*Для студентов химических факультетов высших учебных заведений и аспирантов, специализирующихся в области неорганической и координационной химии, а также для специалистов, работающих в области химии координационных соединений.*

УДК 54(075.8)

ББК 24я73



Все права защищены. Никакая часть данной книги не может быть воспроизведена в какой бы то ни было форме без письменного разрешения владельцев авторских прав. Правовую поддержку издательства обеспечивает юридическая компания «Дельфи».

ISBN 978-5-9916-7691-5 (ч. 1)

ISBN 978-5-9916-7697-7

© Киселев Ю. М., 2014

© ООО «Издательство Юрайт», 2016

# Оглавление

Предисловие .....	9
-------------------	---

## Раздел I

### ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

#### КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ

<b>Глава 1. Общие положения.....</b>	<b>16</b>
1.1. Координационные и комплексные соединения .....	16
1.2. Терминология химии координационных соединений.....	20
1.3. Номенклатура координационных соединений.....	27
1.4. Ранние теории координационной химии.....	31
1.5. Координационная теория Вернера. Основные положения.....	37
1.6. Препаративный метод в координационной химии .....	40
<i>Контрольные вопросы</i> .....	41
<i>Упражнения</i> .....	42
<b>Глава 2. Классификация комплексных соединений.....</b>	<b>46</b>
2.1. Классификация по типу центрального атома .....	46
2.2. Классификация по устойчивости комплексов.....	47
2.3. Классификация по типу координируемых лигандов .....	48
2.4. Классификация по специфике строения .....	50
2.5. Классификация по характеру связывания.....	59
<i>Контрольные вопросы</i> .....	66
<i>Упражнения</i> .....	67

## Раздел II

### МОДЕЛИ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

#### В КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

<b>Глава 3. Ионно-ковалентные и электростатические представления.....</b>	<b>71</b>
3.1. Ионная связь.....	71
3.2. Ковалентная связь .....	74
3.3. Размер ионов. Ионные и кристаллические радиусы .....	76
3.4. Концепция эффективного атомного номера .....	80
3.5. Энергии кристаллической решетки.....	82

3.6. Теория отталкивания электронных пар валентной оболочки.....	85
3.7. Алгоритм расчета по теории Гиллеспи.....	89
3.8. Ограничения модели Гиллеспи.....	90
3.9. Достоинства и недостатки электростатических теорий .....	91
3.10. Классическая теория химического строения .....	92
3.11. Постулаты классической теории.....	93
3.12. Критерий существования молекулы.....	95
3.13. Валентность .....	96
<i>Контрольные вопросы</i> .....	100
<i>Упражнения</i> .....	101
<b>Глава 4. Квантово-механические модели.....</b>	<b>103</b>
4.1. Метод валентных схем (валентных связей) .....	103
4.2. Достоинства и недостатки МВС.....	111
4.3. Теория кристаллического поля.....	112
Предпосылки ТКП .....	112
Основные положения ТКП.....	116
4.4. «Кристаллические» поля.....	122
Слабое кристаллическое поле.....	122
Сильное кристаллическое поле .....	123
Промежуточные поля.....	124
4.5. Энергии стабилизации кристаллическим полем .....	125
4.6. Теория поля лигандов .....	127
Ковалентность центрального поля.....	130
Ковалентность, ограниченная симметрией.....	130
Нефелоксетический ( <i>nepheloauxetic</i> ) эффект.....	131
Спектрохимический ряд лигандов .....	133
Модель углового перекрыwania (МУП).....	135
4.7. Рамки применимости ТКП – ТПЛ .....	138
4.8. Неэмпирические методы .....	139
Псевдопотенциалы.....	140
<i>Контрольные вопросы</i> .....	144
<i>Упражнения</i> .....	145

### Раздел III

## ОБЩИЕ СВОЙСТВА

### КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

<b>Глава 5. Геометрия координационных соединений.....</b>	<b>156</b>
5.1. Изомерия комплексных соединений.....	157
5.2. Геометрическая изомерия .....	161
5.3. Ионная (ионизационная) изомерия.....	163
5.4. Гидратная (сольватная) изомерия .....	164

5.5. Координационная изомерия .....	164
5.6. Координационная полимерия .....	165
5.7. Структурная (солевая) изомерия.....	165
5.8. Изомерия координационного положения .....	166
5.9. Конформационная изомерия .....	166
5.10. Оптическая изомерия.....	168
5.11. Оптическая активность и хиральность .....	171
<i>Контрольные вопросы</i> .....	175
<i>Упражнения</i> .....	175
<b>Глава 6. Стереохимия комплексных соединений</b> .....	<b>183</b>
6.1. Эффекты Яна – Теллера.....	184
6.2. Геометрия координационных полиэдров и их форма .....	188
6.3. Факторы, влияющие на строение координационных полиэдров.....	192
6.4. Стерические эффекты .....	193
6.5. Природа центрального атома и лигандов .....	196
6.6. Структура координационных соединений непереходных элементов .....	200
6.7. Стереохимически нежесткие комплексы.....	203
<i>Контрольные вопросы</i> .....	211
<i>Упражнения</i> .....	212
<b>Глава 7. Устойчивость координационных соединений</b> .....	<b>213</b>
7.1. Комплексные соединения в растворах .....	214
7.2. Прямая и обратная задачи теории химических равновесий в растворе .....	218
«Прямая задача» химических равновесий.....	220
«Обратная задача» химических равновесий .....	221
7.3. Константы устойчивости: математическое моделирование.....	223
7.4. Энтальпийный и энтропийный вклады в константы устойчивости.....	225
7.5. Закономерности в устойчивости координационных соединений .....	228
Редкоземельные элементы .....	228
Комплексы <i>d</i> -переходных и непереходных металлов.....	236
Природа комплексообразователя .....	237
Природа лигандов. Хелатный и макроциклический эффекты...	239
<i>Контрольные вопросы</i> .....	243
<i>Упражнения</i> .....	244
<b>Глава 8. Внешнесферные катионы и устойчивость твердых комплексных соединений</b> .....	<b>248</b>
8.1. Модель «взаимного влияния» .....	248
8.2. Термическая устойчивость комплексных соединений .....	249

<i>Контрольные вопросы</i> .....	258
<i>Упражнения</i> .....	258
<b>Глава 9. Проблема реакционной способности координационных соединений</b> .....	<b>260</b>
9.1. Описание реакционной способности.....	262
9.2. Общее теоретическое описание химического взаимодействия.....	265
9.3. Свойства потенциальных поверхностей.....	268
9.4. Симметрия и направление реакций.....	270
<i>Контрольные вопросы</i> .....	275
<i>Упражнения</i> .....	275
<b>Глава 10. Проблема взаимного влияния</b> .....	<b>276</b>
10.1. Некоторые иллюстрации действия трансэффекта.....	278
10.2. Определение и терминология .....	279
10.3. Эффекты взаимного влияния и рентгеноэлектронная спектроскопия.....	281
10.4. Механизм взаимного влияния .....	282
<i>Контрольные вопросы</i> .....	289
<i>Упражнения</i> .....	289
<b>Глава 11. Кислотно-основные превращения координационных соединений</b> .....	<b>291</b>
11.1. Кислотно-основные свойства комплексных соединений.....	291
11.2. Концепция кислот и оснований Льюиса .....	292
11.3. Теория жестких и мягких кислот и оснований .....	293
11.4. Льюисовская кислотность в реакциях фторидов ксенона .....	301
<i>Контрольные вопросы</i> .....	302
<i>Упражнения</i> .....	302
<b>Глава 12. Процессы замещения лигандов</b> .....	<b>304</b>
12.1. Общий обзор подходов .....	304
12.2. Лабильность и инертность комплексов .....	307
12.3. Классификация комплексов по механизмам замещения .....	312
12.4. Замещение в квадратных комплексах .....	317
12.5. Замещение в октаэдрических комплексах .....	319
<i>Контрольные вопросы</i> .....	325
<i>Упражнения</i> .....	325
<b>Глава 13. Механизмы окислительно-восстановительных реакций</b> .....	<b>327</b>
13.1. Классификация окислительно-восстановительных реакций.....	327
13.2. Внешнесферный механизм.....	328
13.3. Теория Маркуса – Хаша.....	332
13.4. Перекрестное соотношение Маркуса.....	333
13.5. Внутрисферный механизм.....	337
Скорость лимитируется стадией образования мостика.....	338

Скорость лимитируется стадией переноса электрона в мостиковом интермедиате .....	340
Перенос электрона к мостиковой связи.....	340
Эффекты взаимного влияния.....	342
Кратная мостиковая связь .....	343
13.6. Различение внутри- и внешнесферных механизмов.....	343
13.7. Специальные окислительно-восстановительные реакции .....	345
<i>Контрольные вопросы</i> .....	346
<i>Упражнения</i> .....	346
<b>Глава 14. Влияние среды на скорость химических реакций.....</b>	<b>348</b>
14.1. Классификация растворителей.....	348
14.2. Координационные свойства растворителей .....	349
14.3. Донорная сила растворителя.....	349
14.4. Образование комплексов в растворах .....	352
14.5. Описание редокс-реакций в растворителе.....	354
14.6. Взаимодействие ионов с растворителем.....	356
14.7. Перенос электрона.....	358
14.8. Реакции «перезарядки» .....	361
14.9. Реакции с изменением координационной сферы комплекса... 363	
14.10. О механизмах гетерогенных реакций.....	365
Классификация гетерогенных химических реакций.....	368
Специфика координационных соединений.....	371
Реакции термического разложения.....	374
14.11. Реакции окислительного фторирования.....	377
«Низкотемпературные» реакции .....	378
«Высокотемпературные» реакции .....	380
Приемы подавления кинетических барьеров.....	381
<i>Контрольные вопросы</i> .....	385
<i>Упражнения</i> .....	385
<b>Ответы к упражнениям .....</b>	<b>389</b>