

ВЫСШЕЕ ОБРАЗОВАНИЕ



Л. К. Неудачина, Н. В. Лакиза

ХИМИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ



Уральский
федеральный
университет

Юрайт
издательство

Л. К. Неудачина, Н. В. Лакиза

ХИМИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ ДЛЯ ВУЗОВ

*Рекомендовано методическим советом УрФУ в качестве
учебного пособия для студентов, обучающихся по программам
бакалавриата и магистратуры по направлению подготовки «Химия»,
по специальности «Фундаментальная и прикладная химия»*

**Книга доступна в электронной библиотеке biblio-online.ru,
а также в мобильном приложении «Юрайт.Библиотека»**

Москва ■ Юрайт ■ 2022

УДК 544.147(075.8)

ББК 24.5я73

H57

Авторы:

Неудачина Людмила Константиновна — кандидат химических наук, доцент, заведующая кафедрой аналитической химии и химии окружающей среды Школы наук Института естественных наук и математики Уральского федерального университета имени первого Президента России Б. Н. Ельцина;

Лакиза Наталья Владимировна — доцент, кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии и химии окружающей среды Школы наук Института естественных наук и математики Уральского федерального университета имени первого Президента России Б. Н. Ельцина.

Рецензенты:

кафедра физики и химии Уральского государственного экономического университета (заведующий кафедрой — доктор химических наук, профессор Н. Ю. Стожко);

Собина Е. П. — кандидат химических наук, заведующий лабораторией Уральского научно-исследовательского института метрологии.

Неудачина, Л. К.

H57

Химия координационных соединений : учеб. пособие для вузов / Л. К. Неудачина, Н. В. Лакиза. — Москва : Издательство Юрайт, 2022. — 123 с. — (Высшее образование). — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-534-10882-8 (Издательство Юрайт)

ISBN 978-5-7996-1297-9 (Изд-во Урал. ун-та)

Серия «Университеты России» позволит высшим учебным заведениям нашей страны использовать в образовательном процессе издания (в том числе учебники и учебные пособия по различным дисциплинам), подготовленные преподавателями лучших университетов России и впервые опубликованные в издательствах университетов. Все представленные в этой серии работы прошли экспертную оценку учебно-методического отдела издательства и публикуются в оригинальной редакции.

Учебное пособие посвящено рассмотрению основных современных физико-химических подходов к описанию координационных (комплексных) соединений: химическая связь в комплексных соединениях, термодинамика и кинетика образования комплексных соединений, связь между структурой образующихся соединений и их аналитическими свойствами. Рассмотрены различные аспекты применения комплексных соединений.

Предыдущее издание пособия вышло в издательстве Уральского университета под названием «Физико-химические основы применения координационных соединений».

Пособие будет полезно при изучении спецкурсов «Координационные соединения: теория и применение», «Органические соединения в анализе объектов окружающей среды», а также при выполнении выпускных квалификационных работ бакалавров и магистерских диссертаций, связанных с применением координационных соединений.

УДК 544.147(075.8)

ББК 24.5я73

ISBN 978-5-534-10882-8

(Издательство Юрайт)

ISBN 978-5-7996-1297-9

(Изд-во Урал. ун-та)

© Неудачина Л. К., Лакиза Н. В., 2014 ©

Уральский федеральный университет, 2014

© ООО «Издательство Юрайт», 2022

ПРЕДИСЛОВИЕ

Представления о комплексных соединениях в настоящее время проникли во многие разделы химии. Если в XX в. химия координационных соединений считалась разделом неорганической химии, то современная координационная химия рассматривает также проблемы органической и металлоорганической химии. Без знания основ химии комплексных соединений невозможно понять строение биокоординационных соединений и описать свойства биологических процессов с участием комплексных соединений металлов. Принципы химии координационных соединений лежат в основе дизайна супрамолекулярных структур.

Большой вклад внесла химия комплексных соединений во многие понятия физической химии. Теория химической связи, стереохимия и стереодинамика, молекулярный дизайн, координационные полимеры, теория активных центров в катализе — вот неполный перечень вопросов, в трактовку которых вклад представлений координационной химии трудно переоценить.

Координационная химия сегодня — это самостоятельный раздел химии, имеющий множество направлений. Она рассматривает свойства и процессы образования координационных соединений — соединений, состав которых не обусловлен непосредственно валентностью образующих их атомов.

Изучение реакций комплексообразования в водных и неводных растворах стало научной основой методов выделения и разделения близких по свойствам металлов в гидрометаллургии, препаративной и аналитической химии. Накопленные базы данных по константам равновесия реакций комплексообразования позволяют как оптимизировать выход продуктов в технологических процессах, так и получить представление о распределении химических форм элементов (комплексов) в природных жидких средах. Знание о распределении элементов в виде разных химических форм

в крови и других биологических жидкостях дает возможность диагностировать и лечить заболевания человека.

В настоящем пособии рассмотрены вопросы теории химической связи в координационных соединениях, взаимосвязь свойств ионов-комплексообразователей и донорных атомов лигандов с их положением в Периодической системе элементов Д. И. Менделеева. Уделено внимание термодинамике процесса комплексообразования, факторам, влияющим на устойчивость координационных соединений, а также кинетике процессов образования и диссоциации комплексных соединений в растворах. Рассмотрение этих вопросов в едином учебном пособии поможет студентам получить цельное представление о физико-химических основах получения и применения координационных соединений.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И БУКВЕННЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

АО	— атомная орбиталь
КЧ	— координационное число
МО	— молекулярная орбиталь
АА	— аминокислота
ДЭТАПА	— диэтилентриаминопентауксусная кислота
МАДА	— метиламинодиуксусная кислота
НТА	— нитрилтриуксусная кислота
ЭДТА	— этилендиаминтетрауксусная кислота
den	— диэтилентриамин
DiPy	— дипиридин
en	— этилендиамин
Gln	— глицин
penten	— пентаэтиленгексамин
Ph	— фенил
Phe	— 1,10-фенантролин
pn	— пропилендиамин
ptn	— пропилентриамин
Py	— пиридин
tren	— триэтилететрамин (разветвленный)
trien	— триэтилететрамин
Y^{4-}	— этилендиаминтетраацетат-ион
β	— общая константа устойчивости
$K_{уст}$	— ступенчатая константа устойчивости
K_a	— константа кислотной ионизации

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Комплексные (координационные) соединения

Строгое определение понятию «комплекс» дать вряд ли возможно, считает академик Ю. А. Золотов. Химическое соединение называют комплексным (координационным), если оно состоит из центрального атома (или иона) комплексообразователя, связанного ковалентными связями с одним или несколькими ионами (молекулами), называемыми лигандами.

Понятие «комплексы» обычно используют для обозначения соединений более или менее сложного состава, образующихся в результате взаимодействия простых ионов или молекул, которые могут существовать сами по себе.

В самом общем смысле под комплексом (комплексным соединением) в химии понимают сложную частицу, состоящую из составных частей, способных к автономному существованию. Тем не менее можно отметить основные признаки, позволяющие выделить комплексные соединения в особый класс химических соединений:

- 1) способность отдельных составных частей к самостоятельному существованию;
- 2) сложность состава;
- 3) частичная диссоциация на составные части в растворе по гетеролитическому механизму;
- 4) наличие положительно заряженной центральной частицы — комплексообразователя (обычно это ион металла), связанной с лигандами;
- 5) наличие определенной устойчивой пространственной геометрии расположения лигандов вокруг комплексообразователя.

Термин «комплексные соли» впервые ввел В. Оствальд (Германия), а в научную литературу на русском языке — В. А. Кистяковский. Они рассматривали комплексные соли как продукты соединения двух солей, имеющих общие анионы и не распадающиеся на отдельные ионы даже в разбавленных растворах. В 1893 г. А. Вернер определил такие понятия, как «центральный атом», образующий связи с координированными группами (лигандами), «внутренняя и внешняя сферы», «координационное число». Он ввел понятие о координационном многограннике, характеризующем пространственное расположение донорных атомов лигандов вокруг центрального атома в комплексах с координационными числами 4 и 6. Вернер также ввел запись формул комплексов с обозначением внутренней сферы квадратными скобками, применяющуюся и сейчас.

Координационное число

Координационное число (КЧ) показывает число атомов или атомных группировок, непосредственно связанных с центральным ионом.

Координационное число определяется числом донорных атомов, образующих связи с центральным ионом в комплексном соединении. Если лиганд образует связь только одним донорным атомом, то координационное число равно числу присоединенных лигандов. Различают характеристическое и максимальное координационное число.

Характеристическое координационное число (ХКЧ) — это число связей, образуемых лигандами определенного типа. Оно зависит от природы лиганда. Например, для иона Fe^{3+} в хлоридных комплексах $\text{ХКЧ} = 4$, а в тиоцианатных $\text{ХКЧ} = 6$.

Максимальное координационное число (МКЧ) — это максимально возможное для данного центрального иона число связей, не зависящее от природы лиганда. Оно определяется только электронным строением и размером центрального атома и может достигать 4, 6, а иногда и более.

Дентатность лиганда

Лиганды характеризуются дентатностью (от лат. *dentatus* — зубчатый), т. е. способностью занимать определенное число координационных мест около центрального иона.

Моно- или ододентатные лиганды занимают одно координационное место (OH^- , F^- , NH_3 и др.), би- или дводентатные лиганды — два координационных места (этилендиамин, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и др.) и т. д.

Дентатностью называется число донорных атомов лиганда, образующих координационные связи с центральным атомом. Лиганды, образующие только одну координационную связь (H_2O , NH_3 , Cl^- , I^- , OH^- , CN^- и др.), называются монодентатными, а образующие несколько связей, например, глицерин или ацетилацетон, — полидентатными. Полидентатным может быть лиганд, имеющий несколько донорных атомов, взаимное пространственное расположение которых благоприятствует образованию нескольких связей с одним центральным атомом.

Помимо числа и взаимного расположения функциональных групп, дентатность лиганда зависит также от КЧ центрального атома. Так, диэтилентриаминопентауксусная кислота имеет семь донорных атомов, потенциально доступных для координации с ионом металла. Однако в комплексе с ионом Ca^{2+} она координируется только с шестью атомами, поскольку $\text{МКЧ}(\text{Ca}^{2+}) = 6$. В то же время в комплексе с Ce^{3+} ($\text{МКЧ} = 12$) она семидентатна.

Типичными монодентатными лигандами являются аммиак и пиридин. Каждый из них может предоставить иону металла пару электронов для образования связи, но каждый из них и имеет только одну неподеленную пару электронов. Другие монодентатные лиганды, в том числе хлорид-ион, остальные галогенид-ионы, цианид- и тиоцианат-ионы, могут иметь две и больше электронных пар. Хлорид-ион имеет четыре неподеленные электронные пары, но одному иону металла может предоставить только одну из них вследствие больших напряжений в углах между вакантными связывающими орбиталями иона металла и орбиталями

хлорид-иона в случае участия в образовании связей последующих электронных пар.

Полидентатными лигандами, или хелатообразующими реагентами, называются лиганды, способные предоставить одному иону металла две и больше электронных пар. В свою очередь, их обычно делят на бидентатные лиганды (например, оксалат-ион и этилендиамин), тридентатные лиганды (например, диэтилентриамин), тетрадентатные (например, нитрилотриуксусная кислота) и т. д.

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

Основой теории химической связи является аппарат квантовой химии. При неупрощенной постановке задачи в рамках неэмпирических методов этой науки можно рассчитать зависимость потенциальной энергии и прочих характеристик «соединения» от каждого конкретного расположения ядер, т. е. для произвольной геометрической конфигурации. В принципе расчет позволяет получить геометрические, энергетические и спектральные характеристики всех соединений в системе.

Такой обобщенный подход имеет, однако, два существенных недостатка. Во-первых, это большая трудоемкость вычислений, во-вторых, плохая обозримость результатов, которая вызвана и неединственностью решения, и отсутствием наглядной аналитической связи характеристик соединений с исходными данными: количеством и природой рассматриваемых атомов, числом электронов.

Поэтому наряду с полным и строгим квантово-химическим моделированием комплексообразования используют и ряд упрощенных модельных подходов, в рамках которых облегчается обобщение накопленного химией экспериментального материала и прогнозирование новых соединений и реакций. Такими подходами являются электростатическое моделирование, теория кристаллического поля, методы валентных схем (ВС) и молекулярных орбиталей (МО) в их качественном и полуколичественном вариантах.

Эти подходы могут рассматриваться как следствия строгой квантово-механической модели, полученные путем введения в эту последнюю большого числа допущений, каждое из которых ограничивает применимость выводов. В результате вместо единого теоретического аппарата приходится иметь дело с рядом

альтернативных подходов, имеющих не очень четко определенные и часто перекрывающиеся области применимости.

Общей для всех подходов является существенная роль геометрической конфигурации комплекса и его симметрия. Используя качественные и полуколичественные модели для описания химической связи в комплексных соединениях, можно получить и приближенные выводы о наиболее выгодной конфигурации комплекса. Сопоставление этих выводов с экспериментом служит одним из критериев правильности использования моделей.

Электростатические представления о химической связи в комплексных соединениях

Существует мнение, согласно которому электростатический подход к описанию химической связи противоположен и враждебен квантово-механическому. Это мнение является полемическим преувеличением и по сути своей неверно.

В конечном счете единственными существенными силами, действующими на молекулярном уровне, являются электростатические. Химическая связь осуществляется за счет компенсации сил отталкивания между ядрами силами притяжения ядер к электронным облакам. Взаимное расположение ядер и характер распределения электронной плотности в системе прогнозируются, конечно, в ходе квантово-химического анализа молекулы, но в ряде предельных случаев удается сформулировать упрощенные правила оценки этих величин и перейти к электростатическим моделям.

Принципиально можно рассматривать два подхода к созданию электростатической модели.

В первом из них лиганды изображаются в виде точечных частиц, равноудаленных от центра катиона. Лиганды ориентируются так, чтобы отрицательный конец его диполя или атом, несущий отрицательный заряд, находились в непосредственном контакте с центральным ионом. Ориентированные таким образом лиганды электростатически расталкиваются. Если лиганды одинаковы, то они должны при этом занять положения, максимально

удаленные друг от друга. Согласно стереохимической концепции Гиллеспи — Найхолма расположение лигандов определяется взаимным отталкиванием донорных электронных пар. Сила отталкивания пропорциональна $1/r^n$ ($n \geq 2$). Наиболее энергетически выгодное взаимное расположение таких частиц обычно соответствует максимальному взаимному удалению (табл. 1).

Таблица 1

Равновесное распределение одинаковых частиц на сфере при силе взаимодействия, пропорциональной $1/r^n$

Число частиц	Геометрическая форма
2	Линейная
3	Равносторонний треугольник
4	Тетраэдр
5	Пентагональная бипирамида
6	Октаэдр
7	Пентагональная бипирамида
8	Квадратная антипризма
9	Трипирамида

Отклонения от описанной простой схемы возникают по двум основным причинам. Во-первых, может быть принципиально неудовлетворительным моделирование некоторых лигандов точечным зарядом: у полидентатных лигандов донорные атомы не могут изменять свое взаимное положение; некоторые лиганды могут быть связаны с центральным ионом кратными связями; наконец, могут быть несоизмеримы размеры лигандов.

Во-вторых, неподеленные электронные пары и неспаренные электроны во многих комплексах, особенно у непереходных элементов, влияют на геометрию соединений, являясь стереохимически активными. Это обстоятельство учитывают в модели Гиллеспи следующим образом: считают, что такая электронная пара занимает одну из позиций в полиэдре, но имеет более высокие электростатические характеристики, чем связывающая. Поэтому сильнее всего отталкиваются друг от друга неподеленные (донорные)

электронные пары, слабее — неподеленная и связывающая и еще слабее — связывающие пары.

Таким образом, модель Гиллеспи и ее модификации удовлетворительно описывают основную массу структурных данных для комплексов непереходных катионов с монодентатными лигандами. Конфигурации комплексов переходных металлов не вполне согласуются с концепцией Гиллеспи. В большинстве случаев требование максимального взаимного удаления лигандов соблюдается, но ни пары d -электронов, ни спаренные d -электроны не влияют на конфигурацию комплекса в той форме, которая вытекает из концепции.

Второй вариант электростатической модели дополнен представлением об ионах — «жестких сферах». Такая модель позволяет не только указать расположение лигандов при данном КЧ, но и оценить максимальное КЧ катиона. Качественные рассуждения при этом таковы: при заданном КЧ слишком малые лиганды разместятся вокруг катиона, не касаясь друг друга. При большем размере лигандов они касаются друг друга и центрального иона. Отвечающее этому состоянию отношение r_L / r_M называется критическим. При дальнейшем увеличении r_L получится конфигурация, в которой лиганды удалены от центрального иона, но касаются друг друга. Такая конфигурация неустойчива и преобразуется в устойчивую с уменьшением КЧ путем удаления лишнего лиганда. Таким образом, по отношению r_L / r_M (табл. 2) можно судить о максимальном КЧ, допускаемом пространственными факторами.

Таблица 2

Критические значения r_L / r_M

КЧ	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
r_L / r_M	6,5	4,4	2,4	2,4	1,7	1,5	1,4	1,2	1,1	1,1

Еще один качественный вывод состоит в том, что устойчивость комплексных соединений должна расти по мере увеличения электростатических характеристик центрального иона (с ростом заряда и уменьшением радиуса), а также заряда и полярности

лигандов. Нарушения этого обобщения прямо указывают на большую роль в образовании рассматриваемого комплекса неэлектростатических взаимодействий.

Несоответствие электростатических представлений опытным данным наблюдается в следующих случаях.

1. Принципиально неудовлетворительно моделирование некоторых лигандов точечным зарядом или «жесткой сферой». Особенно это относится к полидентатным сложным лигандам, донорные атомы которых не могут изменять свое взаимное положение.

2. Для комплексов с КЧ = 4 электростатическая модель предсказывает только тетраэдрическую координацию и не объясняет существование многочисленных плоских квадратных комплексов.

3. Не удастся объяснить устойчивость комплексов с неполярными лигандами (карбонильные комплексы).

4. Не удастся объяснить более высокую устойчивость ряда комплексов $4d$ - и $5d$ -переходных металлов, обладающих более высокими радиусами, по сравнению с комплексами $3d$ -металлов (табл. 3).

Таблица 3

Устойчивость хлоридных комплексов некоторых металлов

Ион	$\lg \beta$	$\lg \beta$	r (по Полингу), нм
Fe^{2+}	0,36	0,40	0,075
Fe^{3+}	1,45	2,10	0,060
Pd^{2+}	6,10	10,50	0,088

Комплексные соединения с точки зрения теории кристаллического поля

Теория кристаллического поля (ТКП) является следующей ступенью в развитии электростатического подхода к описанию химической связи в комплексных соединениях, она представляет собой одну из попыток сочетать квантово-химические представления с электростатическим подходом. Лиганды рассматриваются как точечные отрицательные заряды с фиксированным

расположением. Для иона металла формулируется задача квантово-химического расчета атома, находящегося в электростатическом поле лигандов («кристаллическое поле»). Это является сильным упрощением по сравнению с необходимостью рассматривать комплексное соединение в целом. Оно открывает возможность опираться на хорошо разработанные расчеты для изолированного атома и рассматривать влияние кристаллического поля как малое возмущение.

В частности, сохраняется в основном схема орбиталей центрального иона, хотя они несколько смещаются по энергии. Однако d - и f -орбитали одного подуровня оказываются неравноценными в полях наиболее обычной симметрии и их энергия становится неодинаковой: d - или f -подуровень расщепляется.

Для рассмотрения процесса расщепления d -орбиталей центрального атома целесообразно вспомнить некоторые сведения, касающиеся атомных орбиталей центрального иона в газообразном состоянии, свободного от воздействия на него лигандов. На рис. 1 изображена граница поверхности для d -атомных орбиталей. Валентные электроны переходных металлов находятся главным образом на d -орбиталях, и поэтому эти орбитали представляют наибольший интерес.

Орбитали d_{xy} , d_{yz} и d_{xz} взаимно перпендикулярны, и каждая из них имеет четыре чередующиеся положительные и отрицательные доли в соответствующих плоскостях, расположенные под углом 45° к осям координат. Три другие орбитали $d_{x^2-y^2}$, $d_{z^2-y^2}$ и $d_{x^2-z^2}$ также взаимно перпендикулярны, и каждая также имеет четыре доли, располагающиеся вдоль соответствующих осей в одной из трех перпендикулярных плоскостей. Однако из этих трех эквивалентных орбиталей только две независимы, т. е. взаимно ортогональны. Обычно рассматривают гибридную орбиталь, образуемую двумя последними орбиталями, и обозначают ее как d_{z^2} -орбиталь. Она имеет большие положительные доли вдоль оси z и отрицательный пояс в виде кольца вокруг оси z , расположенного в плоскости xy . В отсутствие электрического или магнитного поля пять d -орбиталей данного квантового уровня имеют одинаковую энергию.

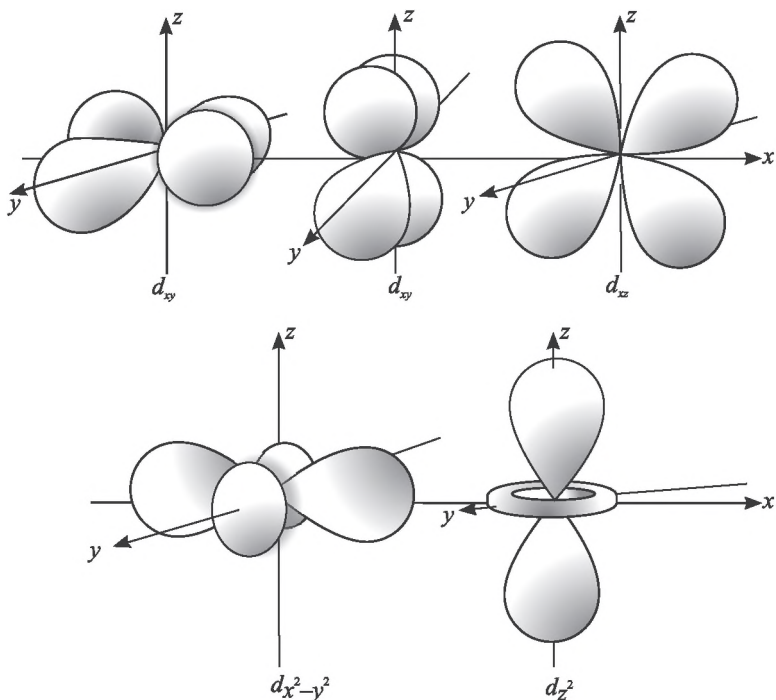


Рис. 1. Условные границы поверхности d -атомных орбиталей

Теперь рассмотрим влияние электростатических полей, возникающих от различного пространственного расположения и силы лигандов, на пять d -орбиталей иона переходного металла.

Октаэдрические комплексы

Пусть, например, октаэдрический комплекс расположен так, что оси декартовых координат совмещены с осями симметрии 4-го порядка, ядро катиона находится в начале системы координат. Тогда лиганды расположены на осях координат и орбитали d_{x^2} и $d_{x^2-y^2}$ направлены непосредственно к ним (рис. 2, а), тогда как орбитали d_{xy} , d_{yz} и d_{xz} — в пространство между лигандами (рис. 2, б).

Поэтому электрон, находясь на одной из e_g -орбиталей, как называют в этом случае d_{z^2} - и $d_{x^2-y^2}$ -орбитали, сильнее отталкивается от отрицательных зарядов (моделей лигандов) и имеет более высокую энергию, чем находясь на одной из t_{2g} -орбиталей (d_{xy} , d_{yz} и d_{zx}).

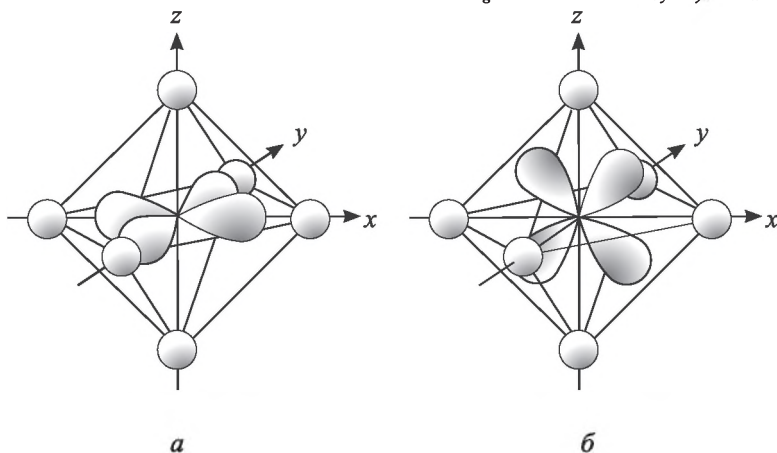


Рис. 2. Орбитали $d_{x^2-y^2}$ (а) и d_{xy} (б) в октаэдрическом поле лигандов

Символы e и t соответствуют дважды и трижды вырожденным состояниям электрона. Таким образом, в случае октаэдрического комплекса энергия e_g -уровней будет выше, чем энергия t_{2g} (рис. 3).

Расщепление кристаллическим полем — это разность в величинах энергии, соответствующих e_g - и t_{2g} -орбиталям. Она часто измеряется в единицах Dq (мера силы кристаллического поля); чем сильнее поле, тем больше Dq . Величина расщепления произвольно установлена равной $10Dq$, т. е. $\Delta E = E_1 - E_2 = 10Dq$ (или Δ).

Квантово-механическая теория требует, чтобы средняя энергия возмущенных d -подуровней оставалась неизменной, т. е. при суммировании энергии, обусловленной кристаллическим полем шести t_{2g} -электронов и четырех e_g -электронов, мы должны получить ноль. Поэтому t_{2g} -уровню должна соответствовать энергия на $4Dq$ ниже неизвестной первоначальной, а e_g -уровню — энергия на $6Dq$ выше. Так как мы не знаем исходную величину энергии,

за нулевой отсчет для эффекта кристаллического поля берут произвольное заполнение электронами пяти d -орбиталей. Выигрыш в энергии за счет преимущественного заполнения нижележащих d -подуровней называют энергией стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП).

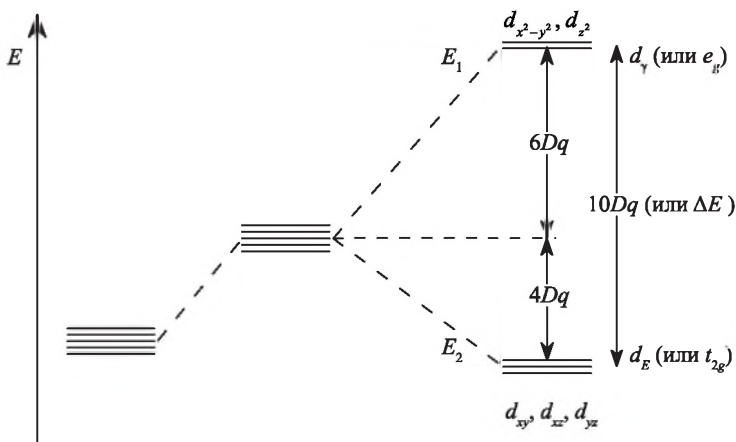


Рис. 3. Диаграмма энергетических уровней, иллюстрирующая расщепление пятикратно вырожденных d -орбиталей в октаэдрическом поле лигандов

Тетраэдрические комплексы

Для тетраэдрического окружения картина расщепления будет обратной. Из рис. 4 видно, что в этом случае наиболее близки к лигандам t_{2g} -орбитали. Следовательно, d_{xy} -, d_{yz} - и d_{zx} -электроны испытывают большее электростатическое отталкивание (рис. 4, б), чем d_{x^2} - и $d_{x^2-y^2}$ -электроны (рис. 4, а). Поэтому e_g -орбитали обладают низкой, а t_{2g} -орбитали — более высокой энергией.

Величина расщепления (разность энергий) составляет примерно $4/9$ от энергии для соответствующего октаэдрического комплекса. Этот факт в значительной мере объясняет существование ограниченного числа тетраэдрических комплексов по сравнению с октаэдрическими.

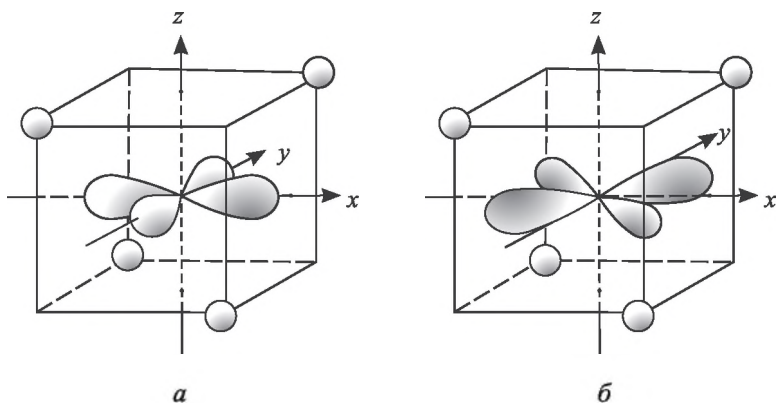


Рис. 4. Орбитали $d_{x^2-y^2}$ (а) и d_{xy} (б) в тетраэдрическом поле лигандов

Квадратные комплексы

При квадратном поле, когда заряженные лиганды располагаются по вершинам квадрата в плоскости xy вокруг иона, d -электроны распределяются по четырем уровням, из которых нижний двукратно вырожден. Степень расщепления d -уровня зависит от конфигурации комплекса, природы лиганда и природы комплексообразователя. Разным пространственным конфигурациям комплексов соответствует разная величина Δ (рис. 5).

Сила поля лигандов

При одном и том же центральном ионе и одинаковой конфигурации комплексов значение параметра расщепления Δ тем больше, чем сильнее поле, создаваемое лигандами. Сила этого поля определяется такими классическими свойствами лигандов, как размер, заряд, дипольный момент (постоянный или наведенный), поляризуемость, а также способность к образованию π -связей. Для удобства рассмотрения разграничивают два предельных поля лигандов.

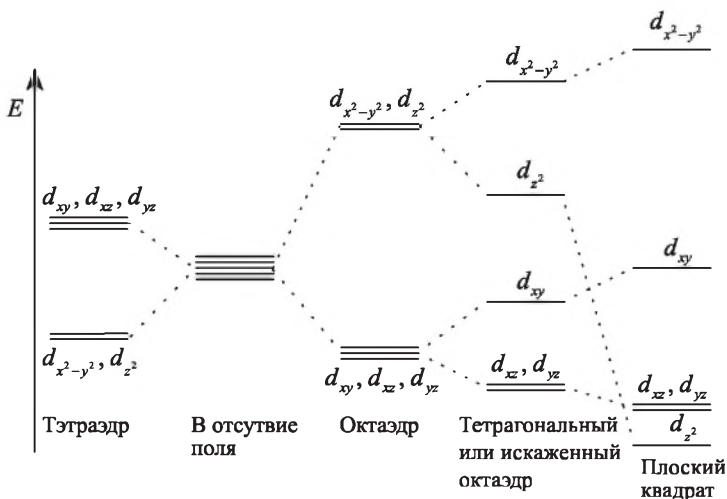


Рис. 5. Расщепление d -уровня кристаллическим полем разной симметрии

Для лигандов слабого поля энергия расщепления меньше, чем энергия межэлектронного отталкивания.

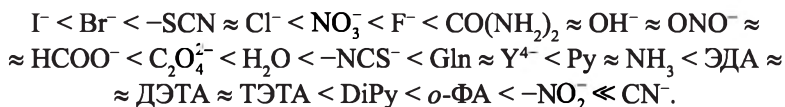
Для лигандов сильного поля энергия расщепления больше, чем энергия межэлектронного отталкивания.

На величину расщепления уровней энергии кристаллическим полем влияет степень окисления центрального атома и тип имеющихся у него d -электронов. С увеличением степени окисления d -элемента (возрастание заряда иона) Δ увеличивается, так как лиганды ближе подходят к центральному иону и, следовательно, вызывают большее расщепление d -уровня. В подгруппах d -элементов при переходе от 4-го к 5-му и в особенности к 6-му периоду Δ однотипных комплексов заметно возрастает. Это объясняется тем, что $4d$ - и $5d$ -орбитали простираются в пространстве дальше от ядра, чем $3d$ -орбитали. Это отвечает более сильному отталкиванию электронов и лигандов и, соответственно, большему расщеплению $4d$ - и $5d$ -уровней по сравнению с $3d$ -уровнем.

Распределение электронов по d-орбиталям. Теория кристаллического поля достаточно просто и наглядно объясняет магнитные свойства комплексов, их спектры и ряд других свойств. Для понимания этих свойств надо знать характер распределения электронов по d-орбиталям иона, находящегося в поле лигандов. Последнее зависит от соотношения величин энергии расщепления Δ и энергии отталкивания.

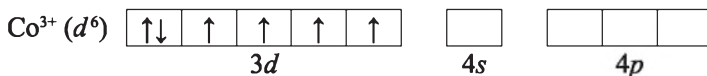
Если энергия межэлектронного отталкивания оказывается большей, чем энергия расщепления (лиганд слабого поля), то пять d-орбиталей последовательно заполняются сначала по одному, а затем по второму электрону.

Если же энергия расщепления Δ превышает энергию межэлектронного отталкивания (лиганд сильного поля), то сначала полностью заполняются орбитали с меньшей энергией, а затем орбитали с большей энергией. По способности вызвать расщепление d-уровня лиганды можно расположить в следующий ряд:



Этот ряд, называемый спектрохимическим, был найден в результате экспериментального исследования спектров комплексов и квантово-механических расчетов.

В качестве примера рассмотрим характер распределения 3d-электронов иона Co^{3+} при образовании октаэдрических комплексов $[\text{CoF}_6]^{3-}$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. В свободном ионе Co^{3+} (3d⁶) электроны располагаются следующим образом:



Рассчитано, что энергия отталкивания электронов одной и той же орбитали для иона Co^{3+} равна 251 кДж/моль, энергия расщепления его 3d-орбиталей в октаэдрическом поле ионов F^- составляет 156 кДж/моль, а в поле молекул NH_3 — 265 кДж/моль.

Таким образом, в поле иона F^- значение Δ невелико, поэтому число непарных электронов на орбиталях расщепленных уровней Co^{3+} такое же, как и в свободном ионе (рис. 6).

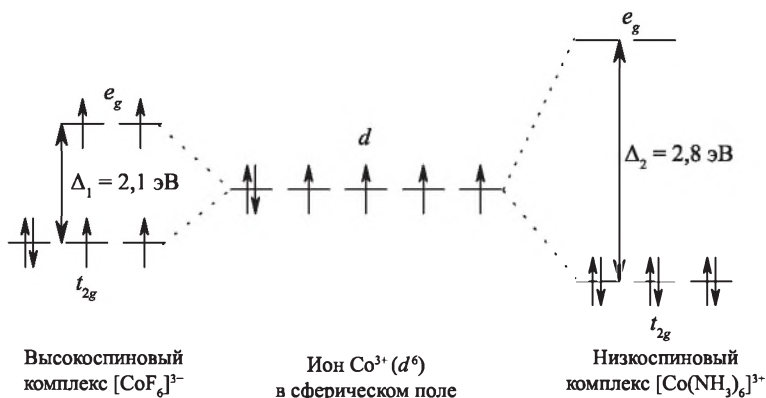


Рис. 6. Распределение d -электронов иона Co^{3+} в октаэдрических комплексах $[CoF_6]^{3-}$ и $[Co(NH_3)_6]^{3+}$

Но в сильном поле, создаваемом молекулами аммиака, энергия расщепления большая и энергетически более выгодно, когда d -электроны иона Co^{3+} располагаются только на t_{2g} -орбиталях.

По характеру распределения электронов по орбиталям Co^{3+} ион $[CoF_6]^{3-}$ является высокоспиновым (четыре неспаренных электрона), а ион $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ — низкоспиновым комплексом (неспаренные электроны отсутствуют). В соответствии с этим комплекс $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ должен быть диамагнитен, а комплекс $[CoF_6]^{3-}$ — парамагнитен. Об этом же свидетельствуют экспериментальные данные. Как уже указывалось, в подгруппах d -элементов при переходе от 4-го к 5-му и в особенности к 6-му периодам Δ однотипных комплексов возрастает. Поэтому комплексы $4d$ - и $5d$ -элементов почти всегда низкоспиновые.

Величину параметра расщепления обычно определяют по спектрам поглощения соединений. Кванты света, возбуждающие

переход электронов с нижних d -орбиталей на верхние, соответствуют видимой области спектра, и значения Δ лежат в пределах $1 \text{ эВ} < \Delta < 4 \text{ эВ}$. Этим объясняется тот факт, что соединения d -элементов обычно окрашены.

Таким образом, теория кристаллического поля предсказывает дополнительную стабилизацию комплексных частиц полем лигандов. Эта теория также объясняет возникновение светопоглощения комплексных соединений переходных металлов, связывая спектры комплексов с $d-d^*$ -переходами электронов, а также магнитные свойства комплексов d - и f -катионов.

Для s^2 - и s^2p^6 -катионов теория кристаллического поля не дает каких-либо интересных результатов. Она также малопригодна для описания свойств комплексных частиц с сильно выраженным ковалентным характером связей.

Описание комплексных соединений по методу валентных связей

Теория метода валентных связей предполагает, что химическая связь осуществляется за счет перекрывания электронных облаков валентных электронов.

В зависимости от способа перекрывания и симметрии образующегося облака различают σ -, π - и δ -связи (рис. 7).

Обычно атомы формируют связи за счет электронов различных энергетических состояний. Несмотря на различие форм исходных электронных облаков, связи, образованные с их участием, оказываются равноценными и расположенными симметрично. Причина такого явления может быть выяснена только через представление о гибридизации валентных орбиталей. Согласно этому представлению химические связи формируют электроны не «чистых», а «смешанных», так называемых гибридных орбиталей. При гибридизации первоначальная форма и энергия орбиталей взаимно изменяются и образуются орбитали новой, но уже одинаковой формы и одинаковой энергии. Гибридизация связана с энергетическим выигрышем за счет образования более прочных связей

и более симметричного распределения электронной плотности в молекуле. Число гибридных орбиталей должно быть равно числу исходных.

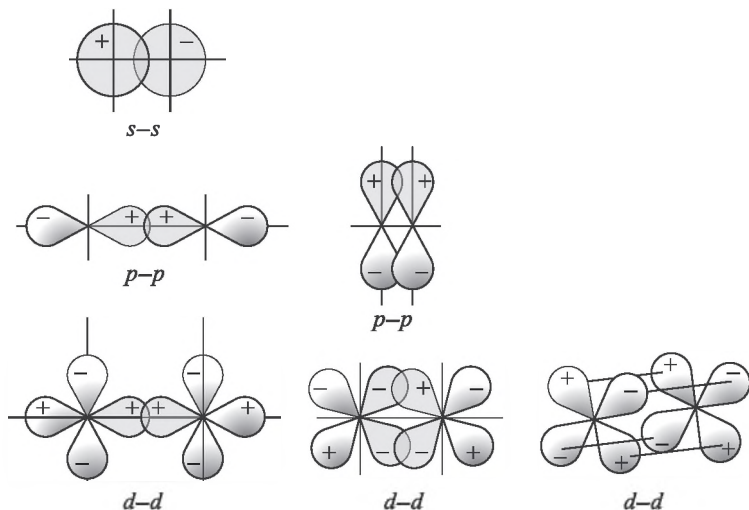


Рис. 7. Схема перекрывания орбиталей при образовании σ -, π - и δ -связей

Теория валентных связей была успешно использована для объяснения стереохимии соединений углерода. Применение метода валентных связей к комплексным соединениям принадлежит Л. Полингу. Он рассматривал электронную структуру основного состояния центрального иона металла и занимался главным образом изучением геометрической формы и магнитными моментами комплексов. Орбитали комплексов обозначались только через орбитали центрального атома. Можно привести ряд типичных симметричных гибридизаций, приводящих к идеализированным конфигурациям координационной сферы (табл. 4).

Таблица 4

**Геометрические формы комплексов, предсказываемые
методом валентных связей**

КЧ	Гибридизация орбиталей центрального иона	Геометрическая форма комплекса
2	$sp; dp$ $p^2; ds; d^2$	Линейная Угловая
3	$sp^2; dp^2; d^2s; d^3$ dsp $p^3; d^2p$	Правильный треугольник Неправильный треугольник Тригональная пирамида с металлом в вершине
4	$sp^3; d^3s$ dsp^2	Тетраэдр Плоский квадрат
5	sp^3d_z $sp^3d_{x^2-y^2}$	Тригональная бипирамида Квадратная пирамида
6	d^2sp^3	Октаэдр

Полинг разработал очень простой и удобный способ изображения связи, который предусматривает допущения, представленные ниже.

1. Центральным атом металла должен иметь для образования ковалентных связей с орбиталями лиганда некоторое количество пустых орбиталей, определяющее его координационное число.

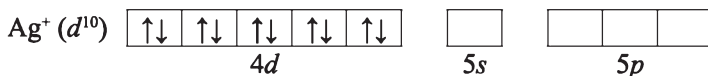
2. Ковалентная σ -связь возникает при перекрывании вакантной орбитали атома металла с заполненными орбиталями донорной группы. Донорная группа должна поэтому содержать, по крайней мере, одну неподеленную пару электронов. Эта связь, называемая координационной, подобна ковалентной связи, образованной перекрыванием двух орбиталей. Однако она может обладать значительной полярностью в зависимости от способа ее образования.

3. Наряду с σ -связью может образовываться и π -связь, если на орбитали атома металла, которая может перекрываться с вакантной орбиталью донорного атома, находятся соответствующие d -электроны. Эта связь изменяет распределение заряда как у атома металла, так и у лиганда, усиливая σ -связь. Следует еще раз

подчеркнуть, что донорно-акцепторные связи π -типа образуются только наряду с σ -связями. Связи такого типа, которые особенно характерны для низкозарядных ионов с большим количеством d -электронов, называют **д а т и в н ы м и**. Дативные связи образуются: а) за счет перекрывания d -орбитали иона металла, на которой находятся электроны, не участвующие в σ -связывании, с вакантными p -орбиталями или π^* -орбиталями лиганда (взаимодействие $d_{\pi}-p_{\pi}$); б) за счет перекрывания заполненных d -орбиталей металла и вакантных d -орбиталей лигандов (взаимодействие $d_{\pi}-d_{\pi}$). Взаимодействие $d_{\pi}-p_{\pi}$ характерно для донорных атомов второго периода (C, O, N), а $d_{\pi}-d_{\pi}$ для донорных атомов третьего и последующих периодов, имеющих низкорасположенные вакантные d -орбитали.

При образовании дативных π -связей электроны переносятся 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.

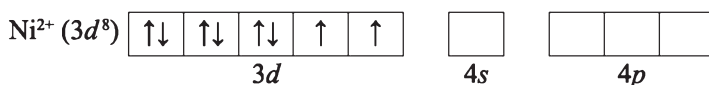
Например, ион $\text{Ag}^+(d^{10})$ в донорно-акцепторных σ -связях служит акцептором за счет вакантных $5s$ - и $5p$ -орбиталей:



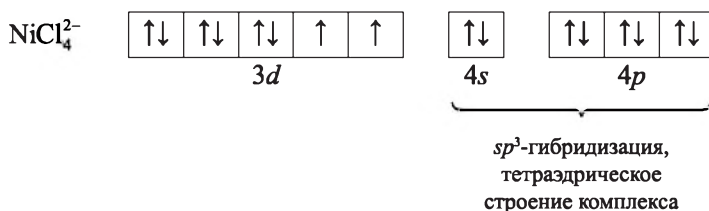
Но если донорный атом лиганда имеет низколежащие вакантные d -орбитали, то ион Ag^+ может служить и донором. Образование дативной связи приводит, например, к резкому увеличению устойчивости комплекса Ag^+ с трифенилфосфином $[\text{AgPPh}_3]^+$ ($\lg K_{\text{уст}} = 6,58$) по сравнению с трифениламином $[\text{AgNPh}_3]^+$ ($\lg K_{\text{уст}} = 0,19$). В комплексе $[\text{AgPPh}_3]^+$ возможно $d_{\pi}-d_{\pi}$ -взаимодействие, тогда как у атома азота (2-й период) нет вакантных d -орбиталей.

Удобный способ изображения связей, разработанный Полингом, можно иллюстрировать примерами, приведенными в табл. 5.

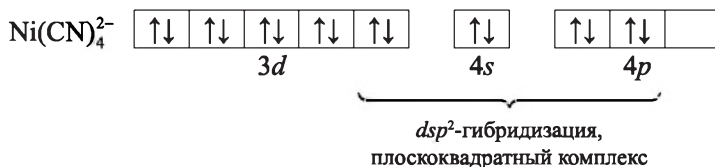
Гибридизация вакантных орбиталей ионов металлов с образованием группы равноценных акцепторных гибридных орбиталей (ГО) зависит как от электронной структуры иона металла, так и от природы лиганда. Например, в основном состоянии свободного иона Ni^{2+} распределение электронов следующее:



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



Поскольку хлорид-ион является лигандом слабого поля (см. спектрохимический ряд лигандов, с. 21), то электроны никеля располагаются по $3d$ -орбиталям, как в свободном ионе Ni^{2+} , т. е. остается два неспаренных электрона и комплекс обладает парамагнитными свойствами. При образовании комплекса $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ под воздействием лиганда сильного поля, каковым является цианид-ион, происходит принудительное спаривание d -электронов иона Ni^{2+} .



Реализуется гибридизация dsp^2 , комплекс имеет плоское строение и диамагнитен.

Примеры гибридизаций в комплексах переходных металлов

Ион-комплекс-образователь	Электронная конфигурация валентных электронов		КЧ	Комплекс	Распределение электронов	Тип гибридизации
	атома	иона				
Co^{3+}	$3d^7 4s^2$	$3d^6$	6	$[\text{Co(en)}_3]^{3+}$	<div><div><div><div><div>$\uparrow\downarrow$</div><div>$\uparrow\downarrow$</div><div>$\uparrow\downarrow$</div><div>$\uparrow\downarrow$</div><div>$\uparrow\downarrow$</div><div>$\uparrow\downarrow$</div></div><div>$3d$</div></div><div><div><div>$\uparrow\downarrow$</div><div>$\uparrow\downarrow$</div><div>$\uparrow\downarrow$</div></div><div>$4s$</div></div><div><div><div>$\uparrow\downarrow$</div><div>$\uparrow\downarrow$</div><div>$\uparrow\downarrow$</div></div><div>$4p$</div></div></div><div>Внутриорбитальный комплекс</div></div>	$d^2 sp^3$ октаэдр
Ni^{2+}	$3d^8 4s^2$	$3d^8$	4	$[\text{Ni(CN)}_4]^{2-}$	<div><div><div><div><div>$\uparrow\downarrow$</div><div>$\uparrow\downarrow$</div><div>$\uparrow\downarrow$</div><div>$\uparrow\downarrow$</div></div><div>$3d$</div></div><div><div><div>$\uparrow\downarrow$</div><div>$\uparrow\downarrow$</div><div>$\uparrow\downarrow$</div></div><div>$4s$</div></div><div><div><div>$\uparrow\downarrow$</div><div>$\uparrow\downarrow$</div></div><div>$4p$</div></div></div><div>Внутриорбитальный комплекс</div></div>	dsp^2 квадрат
Ni^{2+}	$3d^8 4s^2$	$3d^8$	4	$[\text{NiCl}_4]^{2-}$	<div><div><div><div><div>$\uparrow\downarrow$</div><div>$\uparrow\downarrow$</div><div>\uparrow</div><div>\uparrow</div></div><div>$3d$</div></div><div><div><div>$\uparrow\downarrow$</div><div>$\uparrow\downarrow$</div><div>$\uparrow\downarrow$</div></div><div>$4s$</div></div><div><div><div>$\uparrow\downarrow$</div><div>$\uparrow\downarrow$</div><div>$\uparrow\downarrow$</div></div><div>$4p$</div></div></div><div>Внутриорбитальный комплекс</div></div>	sp^3 тетраэдр
Ni^{2+}	$3d^8 4s^2$	$3d^8$	6	$[\text{Ni(NH}_3)_6]^{2+}$	<div><div><div><div><div>$\uparrow\downarrow$</div><div>$\uparrow\downarrow$</div><div>$\uparrow\downarrow$</div><div>\uparrow</div><div>\uparrow</div><div>\uparrow</div></div><div>$3d$</div></div><div><div><div>$\uparrow\downarrow$</div><div>$\uparrow\downarrow$</div><div>$\uparrow\downarrow$</div></div><div>$4s$</div></div><div><div><div>$\uparrow\downarrow$</div><div>$\uparrow\downarrow$</div><div>$\uparrow\downarrow$</div></div><div>$4p$</div></div><div><div><div>$\uparrow\downarrow$</div><div>$\uparrow\downarrow$</div></div><div>$4d$</div></div></div><div>Внешнеорбитальный комплекс</div></div>	$sp^3 d^2$ октаэдр

Ион-комплекс-образователь	Электронная конфигурация валентных электронов		КЧ	Комплекс	Распределение электронов				Тип гибридизации
	атома	иона							
Cu^{2+}	$3d^1 4s^1$	$3d^9$	4	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ \uparrow $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $3d$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $4s$	Внутриорбитальный комплекс $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ \uparrow $4p$		dsp^2 квадрат
Mn^{2+}	$3d^5 4s^2$	$3d^5$	6	$[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ \uparrow $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $3d$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $4s$	Внутриорбитальный комплекс $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $4p$		d^2sp^3 октаэдр
Mn^{2+}	$3d^5 4s^2$	$3d^5$	4	$[\text{MnCl}_4]^{2-}$	\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow $3d$	$\uparrow\downarrow$ $4s$	Внутриорбитальный комплекс $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $4p$		sp^3 тетраэдр

В зависимости от используемых орбиталей различают внутреннюю и внешнюю гибридизацию и внутри- или внешнеорбитальные комплексы соответственно. При образовании октаэдрических комплексов иона Co^{3+} с этилендиамином $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ и иона Mn^{2+} с цианид-ионами лиганды сильного поля приводят к вынужденному спариванию электронов иона металла. В этом случае образуются внутриорбитальные комплексы, в которых реализуется гибридизация d^2sp^3 . Молекулы аммиака не способны вызвать спаривание электронов, принадлежащих иону никеля, поэтому в комплексе $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ реализуется гибридизация sp^3d^2 , и образуется октаэдрический внешнеорбитальный парамагнитный комплекс.

Таким образом, качественный вариант метода валентных связей позволяет сделать некоторые предсказания относительно геометрической конфигурации и магнитных свойств комплексов. Так, он указывает на парамагнетизм комплексов $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ и $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ и диамагнетизм комплекса $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, что подтверждается экспериментом. Этот метод позволяет предсказать, что реакции замещения лигандов проходят быстро у внешнеорбитальных комплексов. Некоторые обобщения, полученные с помощью метода валентных связей, имеют довольно широкий характер и успешно подтверждаются. К их числу относится, например, предсказание квадратной структуры комплексов d^8 -катионов с лигандами сильного поля. Проверенное на комплексах Ni^{2+} , Pt^{2+} и Pd^{2+} , оно оказалось справедливым и для комплексов Rh^+ , Au^{3+} , Cu^{3+} и т. д.

Главный дефект качественного метода валентных связей состоит в том, что рассматриваются только связывающие орбитали и только в основном состоянии комплекса. Это сильно затрудняет описание спектральных свойств соединений. Серьезные затруднения возникают также при описании делокализованных связей.

Комплексные соединения с точки зрения метода молекулярных орбиталей

Квантово-механический анализ химической связи требует решения уравнения Шредингера, т. е. получения значений полной волновой функции Ψ от характеристики всех электронов и ядер системы. Решение этой задачи возможно при ряде фиксированных значений энергии, которые носят название собственных чисел оператора H (оператор Гамильтона) и играют роль квантованных значений энергии системы.

Решение задачи в общем виде чрезвычайно затруднено. Обычно в ее постановке применяют следующие упрощения.

1. Адиабатическое приближение, т. е. упрощение оператора H за счет предположения о том, что движение электронов и ядер можно рассматривать отдельно: электроны движутся в потенциальном поле мгновенной конфигурации ядер.

2. Одноэлектронное приближение — так называемый орбитальный подход, в котором пренебрегают реально имеющей место согласованностью движения электронов (электронной корреляцией). Считается, что каждый электрон движется независимо от других в усредненном эффективном поле ядер и остальных электронов и может быть охарактеризован одноэлектронной волновой функцией. Эта функция зависит только от характеристик данного электрона на данной орбитали и от взаимного расположения ядер, но не от характеристик остальных электронов.

Схему молекулярных орбиталей представляют в виде диаграммы, у которой вертикальная ось соответствует энергии орбиталей (чем выше расположена орбиталь, тем менее она выгодна энергетически), а каждая орбиталь обозначается горизонтальной чертой. Для анализа химической связи обычно достаточно рассматривать валентную группу МО, т. е. высшие по энергии занятые орбитали и наименьшие по энергии свободные.

От каждого атома также рассматривается валентная группа атомных орбиталей (АО), т. е. те АО, которые содержат валентные электроны, и ближайшие к ним по энергии вакантные орбитали.

МО образуются из АО, обладающих одинаковой симметрией по отношению к преобразованиям симметрии комплексной частицы. Максимум электронной плотности связывающей МО расположен между ядрами атомов в области перекрытия АО, что вызывает стягивание ядер. Связывающая МО тем энергетически выгоднее, чем сильнее перекрываются АО, т. е. чем больше интеграл перекрытия. Электронное облако разрыхляющей МО расположено вне пространства между ядрами. Поэтому локализация электрона на разрыхляющей МО вызывает отталкивание между ядрами и дестабилизацию молекулы.

Для образования химической связи необходимо, чтобы суммарная заселенность связывающих МО была выше, чем разрыхляющих.

Двухцентровые МО по характеру электронного облака делят на молекулярные σ -, π - и δ -орбитали. При образовании связывающих σ -, π - и δ -орбиталей зачастую получается такое же число разрыхляющих орбиталей, которые обозначают σ^* , π^* и δ^* .

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 высокие по энергии из заполненных электронами орбиталей легко становятся донорами электронов. Наоборот, самые низкие по энергии незаполненные электронами (вакантные) орбитали становятся акцепторами электронов.

Схемы МО для комплексов металлов весьма сложны. Рассмотрим МО в октаэдрическом комплексе $[\text{CoF}_6]^{3-}$, 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 (рис. 8).

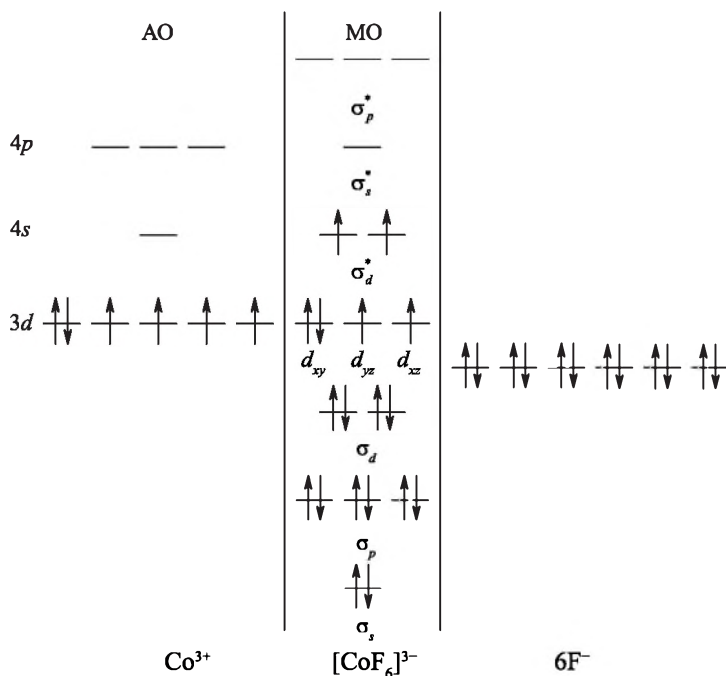


Рис. 8. Схема распределения валентных электронов в комплексе $[\text{CoF}_6]^{3-}$ по молекулярным орбиталям

Вдоль осей x , y и z , на которых расположены лиганды, ориентированы орбитали кобальта $4p$, $3d_{z^2}$ 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 лигандов орбитали d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} не имеют соответствующих по симметрии орбиталей лиганда и поэтому дают несвязывающие МО, близкие по энергии к исходным АО. При рассмотрении всех орбиталей лигандов среди них найдутся и такие, с которыми орбитали d_{xy} , d_{xz} и 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, как это представлено на рис. 8.

В заключение можно сказать, что, пренебрегая электронной корреляцией, одноэлектронное приближение заведомо завышает энергию системы, так как независимое движение электронов менее выгодно, чем согласованное. Существует возможность искажения относительного расположения отдельных МО. В ряде случаев по результатам квантово-химических расчетов оценивают значение какой-либо физической характеристики для группы родственных веществ и проверяют ее совпадение с экспериментом.

Очень большие расхождения при квантово-химических расчетах комплексных соединений приводят к выводу, что эти результаты не могут быть использованы в качестве достоверного справочного материала.

ТЕОРИЯ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ ЛЬЮИСА В ТРАКТОВКЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

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 — комплексобразователь 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, ион Fe^{2+} имеет 14 электронов на 3-м уровне ($3s^23p^63d^6$ -конфигурация). Присоединяя шесть электронных пар от шести цианид-ионов (d^2sp^3 -гибридизация) электронная оболочка центрального атома достраивается до электронной конфигурации криптона.

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: Cu^+ , Ag^+ , Ct^0 , Fe^0 , Pt^{2+} и др.; мягкие основания: Br^- , S^{2-} , CO , R_2S , ароматические соединения и др.).

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.

ТИПЫ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ, ИСПОЛЪЗУЕМЫХ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

К настоящему времени синтезировано множество координационных соединений. Возможность синтеза еще большего их числа можно теоретически предсказать. Однако в аналитической химии находят применение лишь некоторые типы комплексов. Именно они и будут описаны в данном руководстве.

Прежде чем перейти к характеристике отдельных типов координационных соединений, имеет смысл дать обзор наиболее характерных групп катионов (акцепторов электронных пар) и лигандов (доноров электронных пар).

Типы донорных атомов в координационных соединениях

В качестве донорных имеет смысл рассматривать атомы неметаллов, расположенных в правом верхнем углу Периодической системы элементов.

				H
B	C	N	O	F
	Si	P	S	Cl
		As	Se	Br
			Te	I

Атомы галогенов являются донорными почти исключительно в виде галогенид-ионов или полигалогенид-ионов. В составе органических молекул они обычно не проявляют донорных свойств. Атомы остальных неметаллов выступают в роли донорных в разнообразных по составу молекулах. Таким образом, неметаллы

либо в виде простых веществ, либо в составе сложных молекул проявляют свойства оснований по Льюису.

Наиболее жесткими основаниями являются фтор и кислород. Жесткость оснований уменьшается параллельно с уменьшением электроотрицательности атомов сверху вниз и в несколько меньшей степени справа налево по Периодической системе. В качестве донорных атомов в сложных молекулах, выступающих как полидентатные лиганды, по существу встречаются только $O > N > S$ (расположение соответствует уменьшению жесткости). Соединения с донорными атомами $Se > Te = P > As > Sb$ пока исследованы недостаточно.

Классификация ионов металлов, участвующих в образовании координационных соединений

Наиболее часто в литературе используется классификация ионов-комплексобразователей, основанная на строении их валентных электронных оболочек.

Группа 1а. А-катионы

Li ⁺	Be ²⁺	B ³⁺			
Na ⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺			
K ⁺	Ca ²⁺	Sc ³	Ti ⁴	V ^v	Cr ^{vi}
Rb ⁺	Sr ²⁺	Y ³⁺	Zr ⁴⁺	Nb ^v	Mo ^{vi}
Cs ⁺	Ba ²⁺	La ³⁺	Hf ⁴⁺	Ta ^v	W ^{vi}
			Th ⁴⁺		U ^{vi}

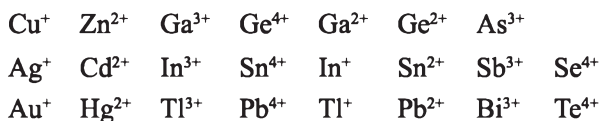
Это ионы металлов с «благородногазовыми» электронными оболочками (s^2 и s^2p^6).

Группа 1б. Лантаноиды и актиноиды

Для них характерно заполнение *f*-оболочек, что не сильно влияет на устойчивость комплексов. Поведение лантаноидов и актиноидов существенно не отличается от катионов группы А.

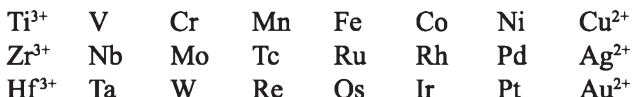
Группа 2а. В-катионы

К этой группе относятся катионы с 10 или (10 + 2) электронами на валентной оболочке.



Группа 2б. Катионы переходных металлов трех больших периодов

Они имеют валентные электронные оболочки, содержащие от 1 до 9 электронов выше структуры ближайшего инертного газа. Поскольку эти элементы могут давать катионы разных зарядов, то ниже приведены заряды катионов только для первой группы с одним электроном и для последней — с девятью:



Поведение этих катионов до некоторой степени напоминает поведение В-катионов, но в целом свойства элементов этих групп существенно различаются.

Несмотря на то, что некоторые детали этой классификации в различных монографиях по свойствам координационных соединений отличаются, однако различия эти не затрагивают сути классификации — зависимости свойств акцепторов электронных пар от строения их валентных электронных оболочек.

Рассмотрим характеристику отдельных групп катионов.

Типичное поведение А-катионов

А-катионы с электронной оболочкой инертного газа можно рассматривать в первом приближении как «жесткие» недеформируемые шарики, т. е. А-катионы являются «жесткими» кисло-

тами по Льюису. Хотя следует отметить, что понятия А-катионы и «жесткие» кислоты не полностью совпадают, например, А-катионы большого размера (Cs^+) легко поляризуются и могут быть отнесены к «мягким» кислотам. А-катионы образуют наиболее устойчивые комплексы с лигандами, на донорных атомах которых максимален эффективный заряд при минимальном радиусе: ионом F^- и лигандами, координирующимися через отрицательно заряженные атомы кислорода. Сродство донорных атомов к катионам этого типа можно изобразить схемой:

в V группе $\text{N} > \text{P} > \text{As}$

в VI группе $\text{O} > \text{S} > \text{Se}$

в VII группе $\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$

Соотношение между донорными атомами разных групп: $\text{N} < \text{O} < \text{F}^-$.

Комплексные фториды известны для большинства высокозарядных ионов этой группы, а в некоторых случаях играют важную роль в технологии (при разделении ниобия и тантала в виде соединений $\text{K}_2[\text{TaF}_7]$ и $\text{K}_2[\text{NbOF}_5]$, при электролитическом получении алюминия из расплава криолита $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ и т. д.). Такие металлы, как титан, ниобий, тантал, хорошо сопротивляются действию кислот. Однако их можно растворить в смеси азотной и плавиковой кислот. В этой смеси первая играет роль окислителя, а вторая — комплексообразователя. Такой прием часто применяется при приготовлении стандартных растворов этих элементов для последующего использования в оптических и электрохимических методах анализа.

А-катионы, или жесткие кислоты, образуют в водном растворе устойчивые комплексы или труднорастворимые осадки, которые можно рассматривать как полиядерные комплексы со следующими лигандами: F^- , H_2O , OH^- или соответственно O^{2-} . Другие ионы или хелатообразующие реагенты, которые с А-катионами в водных растворах образуют труднорастворимые соединения (например, карбонаты, оксалаты, сульфаты, фосфаты), устойчивые

легкорастворимые комплексы (винная и щавелевая кислоты, комплексон III и др.) или труднорастворимые устойчивые комплексы (полифенолы, ацетилацетон, 8-оксихинолин), содержат кислород в качестве донорного атома. Таким образом, в отсутствие фторид-ионов А-катионы являются частицами, проявляющими повышенное сродство к кислороду.

Аналитически ценные хелатообразующие реагенты для А-катионов можно найти только среди таких реагентов, функционально-аналитические группы которых содержат по крайней мере один атом кислорода ($=C=O$, $\equiv C-OH$, $-COOH$, $=NOH$, $-PO_3H_2$, $-AsO_3H_2$ и другие группировки).

В качестве маскирующих агентов для А-катионов можно использовать фторид-ион, полиокси- и поликарбоновые кислоты.

А-катионы сольватируются и растворяются только в таких растворителях, которые содержат в качестве донорного атома кислород. Это могут быть: вода, диметилсульфоксид, низшие спирты, карбоновые кислоты, амиды карбоновых кислот.

Лиганды, являющиеся мягкими основаниями, такие как NH_3 , HS^- , S^{2-} , CN^- , не вытесняют из координационной сферы комплексов А-катионов фторид-ион и кислород. В соответствии с представлениями Пирсона о мягких и жестких кислотах А-катионы не образуют ни труднорастворимых сульфидов, ни устойчивых аммиакатов, ни цианидных комплексов.

Для комплексов А-катионов с некоторыми донорами электронных пар сформулирован следующий эмпирический ряд по возрастанию устойчивости: $F^- > O\text{-хелат} > OH^- > H_2O \gg N\text{-хелат} > Cl^- > Br^- > I^- > NH_3 > S\text{-хелат} > S^{2-}$.

Сформулированные для А-катионов закономерности комплексообразования в принципе справедливы и для лантаноидов и актиноидов.

Типичное поведение Б-катионов

Следует отметить, что Б-катионы имеют некоторые общие свойства с А-катионами. Они так же, как и А-катионы, образуют аквакомплексы, труднорастворимые гидроксиды и растворимые

гидроксокомплексы. Поэтому OH^- -ион и H_2O следует считать неспецифическими общими лигандами. Вследствие этого Б-катионы образуют более или менее устойчивые хелаты с полиокси- и карбонильными соединениями, а также с поликарбоновыми кислотами.

Характерным отличием Б-катионов является то, что низкозарядные $s^2p^6d^{10}$ -катионы (Cu^+ , Ag^+ , Hg^{2+} и т. п.) и некоторые d -катионы со значительным числом d -электронных пар (Pd^{2+} , Pt^{2+}) склонны к образованию дативных $d_\pi-d_\pi$ -связей с акцепторными орбиталями донорных атомов S, Se, Te (но не O), P и As (но не N) и анионами Cl^- , Br^- , I^- (но не F^-). Это также катионы Rh, Ir, Pd, Pt, Au, Ag, Hg — во всех степенях окисления.

Для катионов группы Б очень характерны прочные хлоридные (а не фторидные, как у катионов класса А) комплексы.

Золото и платина не растворяются в азотной кислоте, но растворяются в смеси соляной и азотной кислот (царская водка) благодаря образованию комплексов состава $[\text{AuCl}_4]^-$ и $[\text{PtCl}_6]^{2-}$.

Если устойчивость комплекса существенно зависит от образования дативной связи, то ей благоприятствует низкий заряд и большая поляризуемость иона. Низкий заряд увеличивает число электронов у центрального атома и усиливает его π -донорный характер. Поэтому ионы Cu^+ относятся к Б-катионам, а Cu^{2+} — нет.

Схема сродства донорных атомов к катионам класса Б такова:

в V группе $\text{N} \ll \text{P} > \text{As} > \text{Sb}$

в VI группе $\text{O} \ll \text{S} \approx \text{Se} \approx \text{Te}$

в VII группе $\text{F}^- \ll \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$

Соотношение между донорными атомами из разных групп: $\text{F}^- \ll \text{O} \ll \text{N}$.

Существенное отличие Б-катионов от А-катионов состоит в том, что такие лиганды, как NH_3 , S^{2-} , CN^- и ионы тяжелых галогенов, как правило, легко вытесняют лиганды H_2O , OH^- и O^{2-} . Поэтому Б-катионы образуют прочные аммиакаты, труднорастворимые сульфиды, хорошо маскируются цианид-ионами. Это

тем более справедливо для органических реагентов, содержащих донорные атомы серы и азота.

Поэтому говорят, что Б-катионы обладают повышенным сродством к сере и азоту.

В случае Б-катионов лиганды также можно расположить в ряд устойчивости: S-хелат $> S^{2-} > N$ -хелат $> I^- > Br^- > Cl^- \approx NH_3 > OH^- > H_2O > F^-$.

Это правило не лишено исключений. Например, большинство ионов с электронными оболочками $10 + 2$ ведут себя как А-катионы (образуют цианидные комплексы).

Ион Pb^{2+} по отношению к карбонат-, оксалат-, сульфат-ионам ведет себя как щелочноземельный металл. Но по отношению к галогенидам и сере ведет себя как Б-катион.

Такие отклонения в поведении катионов хотя и усложняют общую картину, но исключительно важны для практической аналитической химии, так как именно эти исключения из общего эмпирического правила наряду со стереоспецифичностью лигандов позволяют разрабатывать высокоселективные методы определения отдельных ионов при помощи различных комбинаций маскирующих агентов.

Считается, что все Б-катионы обладают сродством к сере и образуют устойчивые хелаты с S-лигандами. Сродство к N-лигандам и CN^- -иону значительно уменьшается при переходе слева направо по периоду.

Особенности поведения ионов переходных металлов

Граница между ионами групп А и Б проходит по ионам переходных металлов. О типичном поведении катионов переходных металлов вообще не приходится говорить, так как большое разнообразие состояний окисления для многих из них делает картину труднообозримой. Так, многие ионы (Ti^{3+} , V^{3+} , Cr^{3+}) благодаря окислению переходят в катионы, поведение которых типично для А-катионов (Ti^{4+} , V^V , Cr^{VI}), другие благодаря восстановлению (Cu^{2+}), наоборот, образуют типичные Б-катионы (Cu^+).

Для того, чтобы сформулировать некоторые правила поведения ионов переходных металлов и выявить определенные закономерности, необходимо ограничиться определенной степенью окисления.

Все ионы M^{3+} и M^{2+} (а также Pt^{IV} , Au^{III}) образуют очень слабые фторидные комплексы, что соответствует поведению Б-катионов. Особенностью комплексообразования ионов переходных металлов по сравнению с s^2 -, s^2p^6 - и f -катионами является сродство к донорным атомам азота. Действительно, при взаимодействии с растворами аммиака, в которых содержатся кислородные лиганды OH^- и «азотные» лиганды NH_3 , d -катионы обычно дают аммиачные комплексы, тогда как в таких условиях А-катионы и f -катионы осаждаются в виде гидроксидов либо дают прочные гидроксокомплексы. Однако Fe^{3+} и Cr^{3+} образуют более устойчивые комплексы с кислородсодержащими реагентами, чем с N- и S-содержащими лигандами (NH_3 и H_2S осаждают гидроксиды этих металлов). Однако все остальные ионы переходных металлов образуют труднорастворимые сульфиды и, соответственно, устойчивые хелаты с S-лигандами. Большинство ионов переходных металлов образуют устойчивые цианидные комплексы, что позволяет легко маскировать эти катионы CN^- -ионами; исключения составляют Ti^{3+} , Nb, Ta, Cr^{3+} .

Для хелатов, образованных двухзарядными катионами M^{2+} , установлен следующий ряд устойчивости (ряд Ирвинга — Вильямса): $Mn^{2+} < Fe^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} > Zn^{2+}$.

Порядок расположения ионов в ряду практически нечувствителен к выбору лигандов при отсутствии специфичных стерических эффектов. В целом возрастание устойчивости комплексов происходит при переходе от ионов металлов с большим радиусом к ионам с маленьким радиусом, из чего следует, что ряд Ирвинга — Вильямса отражает влияние электростатических эффектов на величины констант образования комплексов. Однако при переходе от иона Mn^{2+} к Fe^{2+} (d^6), Co^{2+} (d^7), Ni^{2+} (d^8) и Cu^{2+} (d^9) величина константы устойчивости резко возрастает. Для этих ионов наблюдается дополнительная стабилизация, пропорциональная энергии стабилизации полем лигандов (ЭСПЛ). Однако существует одно

важное исключение: устойчивость комплексов Cu^{2+} больше, чем комплексов Ni^{2+} , несмотря на то, что у иона меди (II) на один электрон больше на разрыхляющих e_g -орбиталях. Данная аномалия является следствием стабилизирующего влияния эффекта Яна — Теллера, который приводит к упрочнению связи металла с четырьмя лигандами, расположенными в экваториальной плоскости тетрагонально искаженного комплекса меди (II). Эта стабилизация повышает величину константы устойчивости комплекса. Соответственно лиганды, находящиеся в аксиальных позициях, связаны слабее.

Существенные отличия в устойчивости комплексных соединений катионов различных групп (А-катионы, Б-катионы и ионы переходных металлов) позволяют создавать групповые аналитические реагенты и применять метод маскировки. Этот метод, используемый в технологии и в аналитической химии, состоит в том, что раствор, содержащий смесь катионов, обрабатывают двумя реагентами, один из которых — групповой — связывает ряд катионов в комплексы, маскируя их. Благодаря этому второй реагент связывает в комплексы или осаждает только незамаскированные ионы и его действие становится более избирательным. А-катионы обычно маскируют фторидом, с которым они дают очень прочные комплексы или осадки; хорошо они маскируются также многими кислородсодержащими реагентами. Переходные металлы чаще маскируют аминами. Для Б-катионов и некоторых переходных металлов превосходным маскирующим реагентом является цианид-ион; успешно используются также серосодержащие лиганды (диэтилдитиокарбамат и др.), с которыми А-катионы практически не реагируют.

Комплексы ионов металлов с монодентатными лигандами

Примерами монодентатных лигандов являются ионы Cl^- , F^- , CN^- , OH^- , молекулы NH_3 , H_2O , CO и др. Таким образом, в качестве монодентатных лигандов чаще всего выступают неорганические

ионы или молекулы. Примерами монодентатных лигандов органической природы могут служить ацетат-ионы (CH_3COO^-) и анионы других монокарбоновых кислот.

По характеру электрического заряда различают катионные, анионные и нейтральные комплексы. В приближении электростатической ионной модели заряд комплекса представляет собой алгебраическую сумму зарядов образующих его частиц.

Катионный комплекс можно рассматривать как образованный в результате координации вокруг положительного иона нейтральных молекул (H_2O , NH_3 и др.). Молекулы H_2O и NH_3 в номенклатуре комплексных соединений называют аква- и аммин- соответственно:

$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ — трихлорид гексаакваалюминия, или хлорид гексаакваалюминия (III);

$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ — дихлорид тетраамминцинка, или хлорид тетраамминцинка (II).

Соединения, содержащие аммин-комплексы, называются аммиакатами, а содержащие аквакомплексы — гидратами.

К катионным относятся также оний-комплексы, в которых роль комплексообразователя играет отрицательно поляризованный атом сильно электроотрицательного элемента (F, O, N и др.), а положительно поляризованные атомы водорода выступают в качестве лигандов, например, NH_4^+ — аммоний; H_3O^+ — оксоний; FH_2^+ — фтороний.

В анионном комплексе в роли комплексообразователя выступает атом в положительной степени окисления (или положительный ион), а лигандами являются атомы отрицательной степени окисления (или анионы). По номенклатурным правилам, чтобы отразить отрицательный заряд комплексов, к латинским названиям комплексообразователей добавляют окончание -ат, например:

$\text{K}_2[\text{BeF}_4]$ — тетрафторобериллат (II) калия;

$\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ — тетрагидроксоалюминат (III) калия;

$\text{K}_2[\text{Be}(\text{SO}_4)_2]$ — дисульфатобериллат (II) калия.

Нейтральные комплексы образуются при координации вокруг атома молекул, а также при одновременной координации вокруг положительного иона-комплексобразователя отрицательных ионов и молекул. Например:

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ — дихлордиаммин платины (II);

$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ — тетракарбонил никеля.

Для монодентатных лигандов устойчивость комплексного иона обычно увеличивается с усилением основности лиганда (по Льюису), если ион металла не способен к образованию π -связей. Для монодентатных отрицательных ионов важны размер и заряд, а для монодентатных нейтральных молекул — размер, дипольный момент и поляризуемость. Важную роль для монодентатных лигандов могут играть стерические факторы, и если они есть, то способность лиганда к передаче протона еще не будет отражать его способности координироваться вокруг иона металла как Льюисова основания.

Комплексы ионов металлов с полидентатными лигандами

Роль полидентатных лигандов при образовании координационных соединений с ионами металлов обычно играют органические соединения, называемые в химической литературе **о р г а н и - ч е с к и м и р е а г е н т а м и**. Такие лиганды должны содержать не менее двух неподеленных пар электронов, которые будут обеспечивать возможность образования хелатов с ионами металлов. Поэтому большинство органических реагентов являются хелатообразующими.

Понятие «хелат» было введено в 1920 г. Г. Морганом и И. Дрю. Оно происходит от греческого слова *chele* (коготь, клешня краба) и первоначально должно было обозначать, что лиганд охватывает центральный атом двумя или несколькими «зубцами» (донорными атомами), как клешней.

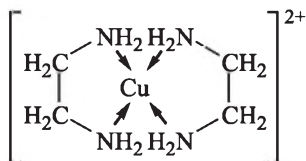
Первый в аналитической химии искусственно синтезированный реагент был рекомендован М. А. Ильинским (1884–1885). Он предложил использовать для отделения кобальта от никеля осаждение кобальта с α -нитрозо- β -нафтолом (по современной номенклатуре 1-нитрозо-2-нафтол). Эта реакция не утратила значения до настоящего времени.

Одним из давно известных органических хелатообразующих реагентов является 8-оксихинолин. Комплексы этого лиганда с металлами были описаны З. Х. Скраупом в 1883 г., но только в 1926–1927 гг. О. Ханом и Р. Бергом этот реагент под названием «оксин» был введен в аналитическую химию для осаждения ионов металлов. В 1905 г. Л. А. Чугаев сообщил о комплексах α -диоксимов, которые стали применяться для определения никеля, палладия и платины и применяются до настоящего времени.

В зависимости от соотношения заряда иона металла и координируемого им лиганда хелаты можно разделить на три группы: катионные, анионные и нейтральные.

Катионные хелаты

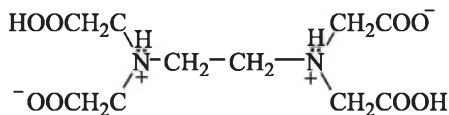
Наиболее распространенными хелатами этой группы являются комплексы полиаминов с ионами металлов. Рассмотрим простейший из них — этилендиамин (en). С ионами меди (II) он образует комплекс следующего состава:



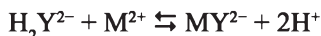
Поскольку лиганды в этом случае являются нейтральными частицами, то общий заряд комплексной частицы определяется зарядом иона металла (центрального иона).

Анионные хелаты

Типичными анионными хелатами являются комплексы ионов металлов с этилендиаминотетрауксусной кислотой (ЭДТА). В водных растворах ЭДТА существует в виде двойного цвиттер-иона (бетаиновая структура):



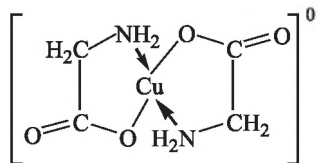
Для простоты обсуждения некоторых вопросов анион ЭДТА обозначают Y^{4-} . В зависимости от кислотности среды степень его протонирования может быть разной. Если при pH 8–10 реагент присутствует в растворе в форме иона H_2Y^{2-} , то реакцию образования комплекса с двухзарядным ионом металла можно записать следующим образом:



Из этого уравнения ясен анионный характер образующегося комплекса.

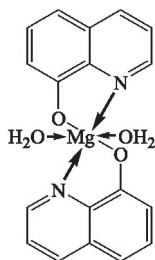
Нейтральные хелаты (внутрикомплексные соединения)

Понятие «внутрикомплексная соль» введено В. Леем в 1904 г. В современной трактовке оно означает, что при образовании хелата положительный заряд центрального атома нейтрализуется присоединением равного числа отрицательно заряженных лигандов с образованием «внутренней соли». В качестве примера можно привести описанный Леем гликолят меди:



При образовании этого комплекса положительный заряд меди нейтрализуется ацетатными группами хелатообразующего реагента, в то время как незаряженные аминогруппы координационно связаны с медью. В целом частица координационного соединения электронейтральна.

Все бидентатные хелатные лиганды с одной незаряженной и одной заряженной донорными группами образуют внутрикомплексные соединения, если координационное число металла равно его удвоенному положительному заряду. Если же положительный заряд катиона металла меньше, то внутрикомплексное соединение образуется, когда свободные координационные места занимают нейтральные лиганды, как, например, при образовании бис-(8-оксихинолинато)диаквамагния $[\text{MgOx}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$:



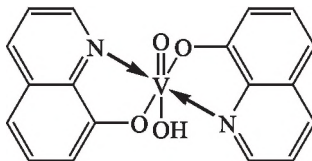
Внутрикомплексные соединения обычно плохо растворимы в воде, но хорошо растворяются в малополярных органических растворителях. Это предопределяет их использование в экстракции, гравиметрии, экстракционной хроматографии.

Эфирные хелаты

Обычно предполагают, что при образовании хелата аквалиганды гидратированного иона металла вытесняются донорными атомами хелатного лиганда. Эти представления нельзя непосредственно перенести на высокозарядные катионы небольшого размера, которые в водных растворах находятся не в виде гидратированных ионов, а образуют оксо- и гидроксокомплексы. Иными словами, они присутствуют в растворе в виде оксоанионов или оксокислот,

например, VO_3^- , WO_4^{2-} , $\text{Nb}(\text{OH})_6^-$ и т. п. Оксо- и гидроксолиганды вытесняются из координационной сферы лишь немногими неокислородными лигандами, например, фторид-ионом (F^-). Несмотря на это, высокозарядные центральные ионы иногда образуют истинные хелаты, однако их химическое поведение отличается от обычных хелатов. Хелаты этого типа устойчивы только в сильноокислых растворах, часто образуются даже в концентрированных кислотах и быстро разрушаются в щелочных растворах.

Образование хелатов высокозарядными катионами металлов небольшого размера можно представить как образование эфира недиссоциированной гидроксокислоты со спиртовыми или фенольными OH -группами хелатного лиганда. Например, для ванадия (V) образование эфирного хелата с 8-оксихинолином можно рассматривать как процесс взаимодействия с соответствующей ортокислотой.



Различие эфирных и «нормальных» хелатов состоит в том, что эффективная устойчивость обычных хелатов обуславливается конкуренцией между ионами металла и протоном раствора за анион хелатного лиганда и поэтому возрастает с повышением значения pH раствора. В случае эфирных хелатов устойчивость повышается с уменьшением pH раствора, так как она определяется конкуренцией между гидроксо- и оксоанионами и анионом хелатного лиганда за центральный атом.

Можно сформулировать общее правило: в кислых растворах образованию эфирных хелатов едва ли будет мешать образование хелатов других металлов и, наоборот, элементы, для которых характерно образование эфирных хелатов, не будут мешать образованию обычных хелатов в щелочных растворах. Однако надо отметить, что различие между обычными и эфирными хелатами всего лишь условное.

ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

Возможность существования комплексных соединений в заданных температурных и концентрационных условиях при наличии динамического равновесия всецело определяется термодинамическими соотношениями.

Уравнение $\Delta G^0 = -2,303RT \lg K$ связывает термодинамическую константу равновесия реакции и изменение стандартной свободной энергии при комплексообразовании.

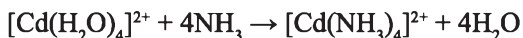
Общий вывод состоит в том, что чем выше величина константы равновесия, тем больше отрицательная величина ΔG^0 , т. е. тем больше движущая сила реакции комплексообразования.

Изменение стандартной свободной энергии определяется выражением

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0,$$

где ΔH^0 — изменение энтальпии; ΔS^0 — изменение энтропии.

Комплексообразование в водных растворах является фактически реакцией замещения (обмена) лигандов, например:



По энтропийной характеристике реакции такого типа делятся на две группы.

У «мягких» доноров и акцепторов роль гидратации мала, поэтому $\Delta S^0 < 0$. Величина ΔG^0 может быть меньше нуля благодаря экзотермическому тепловому эффекту ($\Delta H^0 < 0$).

«Жесткие» доноры и акцепторы, обладая высокими 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 М и L. Значения $\Delta S^0 < 0$ благоприятствуют

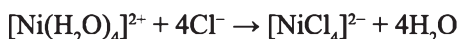
комплексобразованию. Устойчивость большинства «электростатических» комплексов в водных растворах обусловлена энтропийным фактором. Такие комплексы могут быть устойчивы даже несмотря на эндотермичность реакции их образования.

Внедрение донора во внутреннюю координационную сферу ведет к более положительным значениям ΔS^0 , чем образование внешнесферного комплекса (ионной пары), так как связано с большей дегидратацией. Малые значения ΔS^0 наряду с практически нулевыми величинами ΔH^0 могут служить критерием внешне-сферного взаимодействия «жесткий» катион — «жесткий» лиганд.

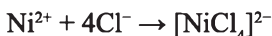
Константы устойчивости комплексных соединений в растворах

Основной характеристикой, определяющей выход комплекса при фиксированных условиях и заданных начальных концентрациях, является константа равновесия реакции его образования.

Как уже упоминалось, реакцию комплексобразования в растворе следует рассматривать как реакцию обмена лигандами:



Однако часто при расчетах рассматривают упрощенную запись этого процесса, опуская молекулы воды:



Закон действия масс выполняется строго только в том случае, когда используются активности реагирующих веществ.

Для вышеприведенной реакции образования хлоридного комплекса никеля термодинамическая константа образования может быть записана как

$$K_T = \frac{a_{[\text{NiCl}_4]^{2-}}}{a_{\text{Ni}^{2+}} \cdot a_{\text{Cl}^-}^4} = \frac{[\text{NiCl}_4]^{2-}}{[\text{Ni}^{2+}][\text{Cl}^-]^4} \cdot \frac{f_{[\text{NiCl}_4]^{2-}}}{f_{\text{Ni}^{2+}} \cdot f_{\text{Cl}^-}^4} = K_C \cdot \frac{f_{[\text{NiCl}_4]^{2-}}}{f_{\text{Ni}^{2+}} \cdot f_{\text{Cl}^-}^4},$$

где a_i — активность частицы; f_i — соответствующий коэффициент активности; K_T и K_C — термодинамическая и концентрационная константы образования соответственно.

Активность частицы приближается к концентрации, когда система стремится к какому-либо определенному, произвольно выбранному состоянию. В случае стандартной шкалы активности таким предельным состоянием является состояние чистого растворителя. Непосредственно сравнивать можно только константы, полученные в одной стандартной шкале активности.

Различные экспериментальные методы позволяют определять или концентрации, или активности частиц. В общем можно сказать, что электрохимические методы позволяют определять активности, а оптические — концентрации. При оценке результатов следует перевести концентрации в активности (или наоборот) при помощи коэффициентов активности.

Иногда полезно использовать смешанные константы равновесия, которые впервые были рекомендованы И. Бренстедом. В этом случае концентрация одной из частиц заменяется на ее активность. Такой частицей чаще всего является протон, так как его активность может быть прямо получена из потенциометрического измерения pH раствора.

Расчет термодинамических констант устойчивости требует знания коэффициентов активности или, по крайней мере, коэффициенты активности должны сохраняться постоянными (или должно сохраняться постоянным их соотношение). Если это выполняется, то величина K_T пропорциональна величине K_C .

Термодинамические константы равновесия, отнесенные к стандартной шкале активности, можно получить в следующих случаях:

- 1) по данным исследования очень разбавленных растворов (общая концентрация электролитов должна быть меньше $1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³), для которых произведение коэффициентов активности практически равно единице;

- 2) по данным исследования сравнительно разбавленных растворов, для которых коэффициенты активности могут быть получены теоретически или полуэмпирически;

- 3) определением констант равновесия при различной ионной силе и экстраполяцией к бесконечно разбавленному состоянию.

Применимость первого из этих вариантов ограничена исследованием только очень прочных комплексов. Основанием для второго и третьего методов является принцип Льюиса — Рендела, согласно которому коэффициенты активности в разбавленных растворах сохраняются постоянными во всех растворах с постоянной ионной силой. Ионная сила раствора определяется уравнением

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i \cdot z_i^2,$$

где C_i — молярная концентрация, моль/дм³; z_i — заряд i -й частицы; n — число заряженных частиц в растворе.

Применимость первоначального уравнения Дебая — Хюккеля, а также нескольких расширенных его вариантов довольно ограничена. При работе с малоустойчивыми или средними по устойчивости комплексами необходимо использовать высокие концентрации, и потому надежные коэффициенты активности не могут быть рассчитаны.

Если величина K_r получается экстраполяцией серии величин K_c , установленных при различных ионных силах, то возникает вопрос, какого вида функцию от ионной силы следует использовать при экстраполяции, т. е. следует ли рассматривать $\lg K_c$ как функцию μ , $\mu^{1/2}$ или $\mu^{1/3}$ и т. д. Разброс величин констант, полученных различными экстраполяционными методами, может достигать нескольких сотен процентов.

Поскольку ни один из вышеупомянутых подходов не дает строгого решения проблемы определения констант устойчивости для малоустойчивых или средних по устойчивости комплексов, то следует использовать метод постоянной ионной силы раствора.

Это единственный эффективный метод для большинства систем комплексов. Если соблюдаются все необходимые предосторожности, этот метод теоретически так же надежен, как и исследование в разбавленных растворах, для которых приложима стандартная шкала активностей. Этот метод используют в присутствии

высокой концентрации инертного электролита, т. е. используются другие шкалы коэффициентов активности.

Основанием для метода постоянной ионной силы раствора является принцип постоянной ионной среды Бренстеда. Согласно Бренстеду коэффициенты активности всех растворенных веществ, если доля их невелика от общей концентрации электролита, постоянны при постоянной общей концентрации электролитов.

Инертные электролиты, используемые для создания постоянной ионной силы раствора, должны удовлетворять следующим требованиям:

- 1) они должны быть сильными электролитами;
- 2) катион электролита не должен ассоциировать с лигандом или комплексом;
- 3) анион электролита не должен ассоциировать с ионом исследуемого металла и с комплексом;
- 4) не должны иметь место окислительно-восстановительные реакции между компонентами инертного электролита и центральным ионом или лигандом;
- 5) растворимость инертного электролита должна быть достаточно большой;
- 6) вклад инертного электролита в измеряемое физическое или химическое свойство раствора должен быть пренебрежимо мал.

Среди очень небольшого числа солей, удовлетворяющих этим требованиям, часто рекомендуют использовать перхлорат натрия. Ранее считали, что перхлорат вообще не координируется с ионами металлов. К настоящему времени установлено, что он образует слабоустойчивые комплексы с Fe^{3+} , Ce^{3+} , Hg^+ и Hg^{2+} , Nd^{3+} , La^{3+} , Tl^+ , Cd^{2+} , Mg^{2+} и Mn^{2+} . Тем не менее взаимодействие для большинства перечисленных ионов металлов столь мало, что заметного комплексообразования не происходит даже в 3 моль/дм³ растворе перхлората натрия. Однако при его применении следует постоянно помнить о потенциальных окислительных свойствах перхлорат-иона. Хранение твердого перхлората натрия требует специальных условий, иначе в его присутствии возможно самопроизвольное

окисление других веществ, особенно опасно хранение и использование перхлората совместно с органическими веществами (возможно образование взрывоопасных смесей).

Достаточно часто в методе постоянной ионной силы используют в качестве инертного сильного электролита хлорид калия. Его использование удобно при электрохимических вариантах экспериментального определения констант устойчивости, поскольку подвижности ионов калия и хлорид-ионов близки. Недостатком хлорида калия является необходимость учитывать возможность образования хлоридных комплексов исследуемых ионов металлов при конечных расчетах констант.

Типы констант равновесий реакций комплексобразования в растворах

Предположим, что в растворе идет процесс комплексобразования в системе ион металла (M) — монодентатный лиганд (L).

Ступенчатое образование комплексов можно описать следующим набором констант равновесий (заряды частиц опускаем):

$$K_1 = \frac{[ML]}{[M][L]};$$

$$K_2 = \frac{[ML_2]}{[ML][L]};$$

...

$$K_n = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}][L]}.$$

Такие константы равновесий называются ступенчатыми или частными константами устойчивости. Произведение ступенчатых констант устойчивости также дает характеристическую константу, которая называется общей или полной константой образования или константой устойчивости. Для рассматриваемой нами реакции общие константы образования можно записать как

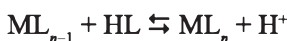
$$\beta_1 = K_1 = \frac{[ML]}{[M][L]};$$

$$\beta_2 = K_1 \cdot K_2 = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2};$$

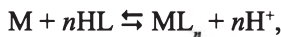
...

$$\beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n}.$$

Или в общем виде $\beta_n = \prod_1^n K_i$. Для реакций, в которых ион металла реагирует с протонированным лигандом



или



целесообразно использовать следующие константы:

$$^*K_n = \frac{[ML_n][H^+]}{[ML_{n-1}][HL]}$$

и

$$^*\beta_n = \frac{[ML_n][H^+]^n}{[M][HL]^n}.$$

Эти константы являются сложными:

$$^*K_n = K_n \cdot K_a;$$

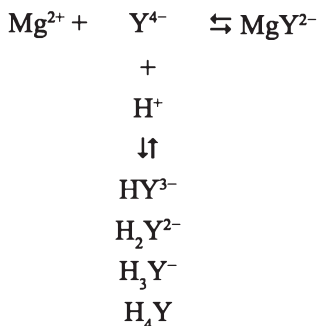
$$^*\beta_n = \beta_n \cdot K_a^n,$$

где K_a — константа кислотной ионизации лиганда.

В том случае, когда полидентатный лиганд является слабой многопротонной кислотой, вводится понятие условной константы образования комплекса. Этот термин впервые был введен Г. Шварценбахом для описания равновесий

образования комплексов ионов металлов с аминополикарбоновыми кислотами.

Рассмотрим в качестве примера образование комплекса иона Mg^{2+} с ЭДТА (этилендиаминотетрауксусной кислотой). ЭДТА является четырехпротонной кислотой. Обозначим анион ЭДТА как Y^{4-} . При повышении кислотности раствора анион Y^{4-} будет протонироваться, образуя последовательно ионы HY^{3-} , H_2Y^{2-} , H_3Y^{-} и в сильнокислой среде молекулу H_4Y . Уравнение реакции образования комплекса с учетом возможности протекания конкурирующей реакции протонирования лиганда будет выглядеть так:



Мольная доля полностью депротонированного лиганда может быть рассчитана по формуле

$$\alpha_4 = \frac{[Y^{4-}]}{C_{ЭДТА}} = \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4}{[H^+]^4 + K_1[H^+]^3 + K_1 \cdot K_2[H^+]^2 + K_1 \cdot K_2 \cdot K_3[H^+] + K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4}.$$

$$\text{Тогда } [Y^{4-}] = \alpha_4 \cdot C_{ЭДТА}.$$

Концентрационная константа устойчивости комплекса MgY^{2-} равна:

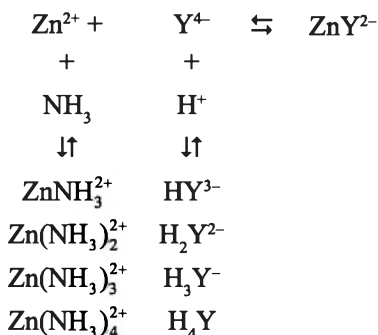
$$K_c = \frac{[MgY^{2-}]}{[Mg^{2+}][Y^{4-}]} = \frac{[MgY^{2-}]}{[Mg^{2+}] \cdot \alpha_4 \cdot C_{ЭДТА}},$$

отсюда

$$K' = K_c \cdot \alpha_4 = \frac{[\text{MgY}^{4-}]}{[\text{Mg}^{2+}] \cdot C_{\text{ЭДТА}}}.$$

Константа K' называется условной константой образования комплекса и является величиной постоянной при постоянной температуре, а также только при той кислотности раствора, для которой рассчитана величина α_4 .

Если ион металла может образовывать комплексы с компонентами используемого буферного раствора, то на реакцию образования комплекса накладывается еще одна побочная реакция. Рассмотрим в качестве примера образование комплекса иона Zn^{2+} с ЭДТА в аммиачном буферном растворе.



Как и в предыдущем случае, следует учесть возможность протонирования лиганда, используя мольную долю α_4 для ЭДТА. Оценить степень влияния процесса образования аммиачных комплексов цинка можно с помощью мольной доли ионов цинка, не связанных с аммиаком:

$$\alpha_{\text{Zn}^{2+}} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{C_{\text{Zn}}} = \frac{1}{1 + \beta_1[\text{NH}_3] + \beta_2[\text{NH}_3]^2 + \beta_3[\text{NH}_3]^3 + \beta_4[\text{NH}_3]^4}.$$

Концентрационная константа образования комплекса равна:

$$K_c = \frac{[\text{ZnY}^{2-}]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{Y}^{4-}]} = \frac{[\text{ZnY}^{2-}]}{\alpha_{\text{Zn}^{2+}} \cdot \alpha_4 \cdot C_{\text{Zn}} \cdot C_{\text{ЭДТА}}},$$

отсюда

$$K' = K_c \cdot \alpha_{Zn^{2+}} \cdot \alpha_4 = \frac{[ZnY^{2-}]}{C_{Zn} \cdot C_{ЭДТА}}.$$

В этом случае условная константа образования комплекса сохраняет постоянство только при том значении pH раствора, для которого рассчитана величина α_4 , и при той концентрации свободного аммиака, для которой рассчитана величина $\alpha_{Zn^{2+}}$.

Хелатный эффект

Понятие «хелатный эффект» было введено Г. Шварценбахом в 1952 г. для того, чтобы отразить явление относительно более высокой устойчивости хелата металла по сравнению с аналогичными комплексами ионов металлов с монодентатными лигандами или с хелатообразующими реагентами, но с меньшим числом хелатных циклов. Мерой хелатного эффекта служит разность логарифмов общих констант устойчивости хелатного комплекса ML_n и его нециклического аналога ML'_m :

$$\Delta \lg \beta = \lg \beta_n - \lg \beta'_m.$$

Соответственно хелатный эффект при сравнении двух хелатов с различным числом циклов можно оценить при помощи выражения

$$\Delta \lg \beta = \lg \beta_n - \lg \beta_{n/m},$$

где β_n — общая константа устойчивости комплекса ML_n , а $\beta_{n/m}$ — константа устойчивости комплекса $ML'_{n/m}$ и $n > m$, причем имеет смысл сравнивать хелатный эффект только для таких пар хелатов, для которых отношение m/n имеет целочисленные значения.

Следует отметить, что для корректности результата сравниваемые лиганды должны иметь одинаковые донорные атомы и по возможности близкую структуру (например, L — алифатический полиамин, L' — аммиак или алифатический одноатомный амин).

Наличие хелатного эффекта можно подтвердить следующими экспериментальными данными (табл. 6).

Таблица 6

**Значения логарифмов констант устойчивости
и хелатный эффект для комплексов с этилендиамином (en)
по сравнению с аммиачными комплексами**

$\lg K$ \ Ион	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺
$\lg K_{MA}$	2,1	2,8	4,2	2,3	2,6
$\lg K_{MA2}$	1,6	2,2	3,5	2,4	2,1
$\lg \beta_2(A)$	3,7	5,0	7,7	4,7	4,7
$\lg K_{Men}$	6,0	7,5	10,7	5,9	5,6
$\Delta \lg \beta (en/2A)$	2,3	2,5	3,0	1,2	0,9

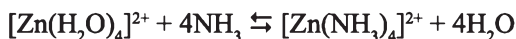
Природа хелатного эффекта

Первый вариант объяснения природы хелатного эффекта был сделан самим Г. Шварценбахом. На основании известных термодинамических соотношений для любой химической реакции справедливо выражение

$$\Delta G^0 = -RT \ln K = \Delta H^0 - T \Delta S^0.$$

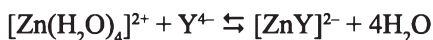
Согласно Шварценбаху относительно высокая устойчивость хелатов связана с увеличением энтропийного вклада в свободную энергию образования комплекса. В самом деле, в первом приближении изменение энтропии при химической реакции определяется изменением числа частиц. При этом увеличение числа частиц (возрастание степени беспорядка в системе) означает увеличение энтропии. Для реакций, протекающих в растворах, при этом необходимо учитывать сольватацию. Если речь идет об обмене лигандами между гидратированным ионом, например, ионом Zn²⁺, и монодентатным лигандом (молекулами аммиака), то изменения

суммарного числа частиц в результате комплексообразования не происходит:



Поэтому в первом приближении можно считать, что величина ΔS^0 равна нулю.

Если же в реакции обмена лигандами участвует полидентатный лиганд, например, депротонированный анион ЭДТА (Y^{4-}), то суммарное число частиц в ходе реакции увеличивается:



Следовательно, энтропия системы возрастает, $\Delta S^0 > 0$, что в итоге приводит к более отрицательной величине изменения свободной энергии системы и возрастанию константы устойчивости комплекса.

Энтропия реакций комплексообразования зависит не только от соотношения количества входящих и выходящих частиц (молекул) при формировании внутренней сферы комплекса.

Лиганды, многоатомные молекулы, могут находиться в растворах в нескольких пространственных формах. Связываясь в комплекс, они теряют часть степеней свободы, так что комплексообразование фиксирует какую-либо одну форму лиганда. Этот эффект приводит к уменьшению энтропии реакции комплексообразования. Следовательно, пространственно жесткие лиганды, находящиеся в комплексе в такой же форме, как и в растворе, образуют более устойчивые комплексы.

Комплексообразование изменяет строение и лабильность сольватных оболочек как центральных атомов, так и лигандов. Изменяются термодинамические характеристики раствора и растворителя в целом. Эти эффекты также могут быть существенными, и реакции в разных растворителях могут приводить к образованию разных комплексов и к изменению их устойчивости, как абсолютной, так и относительной.

Хелатный эффект определяется не только энтропийным фактором. Для иллюстрации вклада энтальпийной составляющей

хелатного эффекта следует отметить, что изменение стандартной энтальпии системы ΔH^0 в результате комплексообразования можно разделить на две составляющие:

$$\Delta H^0 = \Delta H_1^0 + \Delta H_2^0.$$

Первая составляющая (ΔH_1^0) характеризует энергию образования координационных связей центрального атома с донорными атомами лиганда. Величина $\Delta H_1^0 < 0$, поскольку образование связей металл — лиганд влечет за собой выигрыш энергии. Вторая составляющая (ΔH_2^0) обусловлена изменением энергии лигандов в результате комплексообразования за счет стерических факторов (ориентация лигандов вокруг центрального атома и связанное с ней их взаимное отталкивание, деформация лигандов и т. д.). Эта величина, как правило, положительна, т. е. сопряжена с затратами энергии. Если монодентатный и полидентатный лиганды достаточно близки по своей природе, то в первом приближении можно считать, что энергии образования связей для нециклического и хелатного комплексов (ΔH_1^0) равны. В то же время соответствующие стерические составляющие (ΔH_2^0) могут заметно различаться. Одна из причин состоит в том, что для ориентации монодентатных лигандов вокруг центрального атома надо затратить больше энергии, чем для ориентации полидентатных лигандов, поскольку в полидентатном лиганде его функциональные группы уже ориентированы относительно друг друга изначально. Выигрыш энергии при переходе от монодентатного лиганда к полидентатному может быть значителен.

Природа хелатного эффекта была предметом многих исследований. Трактовки, предлагаемые разными авторами, могут достаточно сильно отличаться. Но что касается большей термодинамической выгодности комплексообразования с полидентатными лигандами по сравнению с монодентатными, то это — экспериментальный факт. Хелатный эффект является общей закономерностью реакций комплексообразования.

В известном смысле можно различать хелатный эффект энтальпийного и энтропийного типа. Энтальпийный эффект

является дополнительным по отношению к энтропийному и имеет место при комплексообразовании катионов, для которых характерно образование очень прочных координационных связей (катионы группы Б и ионы переходных металлов). Этот эффект никак не проявляется при комплексообразовании ионов щелочноземельных металлов (катионы группы А), которые не образуют прочных координационных связей. Характер их связей с лигандами ближе к ионному взаимодействию. В этом случае хелатный эффект практически полностью обусловлен энтропийным фактором.

Сложная природа хелатного эффекта приводит к тому, что на его величину влияет множество факторов.

Энтропийный вклад в величину хелатного эффекта определяется:

- 1) числом хелатных циклов;
- 2) размером хелатных циклов;
- 3) изменением сольватации частиц при образовании комплекса;
- 4) расположением хелатных циклов;
- 5) изменением энтропии некоординированных лигандов;
- 6) энтропийным вкладом, определяемым степенью свободы лигандов в комплексе.

Энтальпийный вклад в величину хелатного эффекта определяется:

- 1) теплотой образования связи иона металла с лигандом, которая, в свою очередь, определяется электроотрицательностью иона металла и донорного атома и эффектом поля лигандов;
- 2) структурой лиганда;
- 3) стерическим и электростатическим отталкиванием между донорными группами лигандов в комплексе;
- 4) кулоновскими силами, определяющимися типом хелата металла.

Рассмотрим далее более подробно влияние наиболее важных из этих факторов.

Влияние размера хелатных циклов на величину хелатного эффекта

Образование связей между полидентатным лигандом и ионом металла почти всегда влечет за собой искажение углов связей в молекуле лиганда, т. е. сопряжено с дополнительными энергетическими затратами (особенно для лигандов с жесткой структурой). Этот эффект препятствует образованию хелатного комплекса. Искажения структуры лигандов обычно минимальны при образовании пяти- и шестичленных циклов. Считается, что пятичленные циклы наиболее устойчивы в отсутствие кратных связей, а шестичленные — при наличии двойных связей (правило циклов Л. А. Чугаева).

А-катионы (или жесткие кислоты) небольшого размера предпочтительно образуют шестичленные хелатные циклы. Наиболее благоприятна ситуация, когда эти циклы содержат двойные связи. Это могут быть реагенты, содержащие донорные атомы О,О; N,О и реже N,N.

А-катионы среднего размера одинаково часто образуют как пяти-, так и шестичленные циклы.

Б-катионы (мягкие кислоты), имеющие достаточно большие радиусы и легко деформируемые электронные оболочки, образуют стабильные четырехчленные, а также пятичленные хелатные циклы с S,S- или S,N-реагентами, и реже — с S,O-реагентами.

Влияние размера цикла на устойчивость комплексов можно продемонстрировать на достаточно простом примере (табл. 7).

Таблица 7

**Сравнение устойчивости комплексов этилендиамина (en)
и пропилендиамина (pn)**

Ион $\lg K_{\text{уст}}$	Ni^{2+}	Cu^{2+}
$\lg K_{\text{Men}}$	7,5	10,7
$\lg K_{\text{Mpn}}$	6,4	10,0

Величины констант устойчивости комплексов ионов никеля (II) и меди (II) с этилендиамином, образующим пятичленные хелатные циклы, несколько выше, чем соответствующие константы устойчивости для комплекса пропилендиамина (шести-членные хелатные циклы в отсутствие двойных связей).

Закономерность изменения устойчивости комплексов от размера хотя бы одного образующегося в молекуле комплекса хелатного цикла можно проследить на примере, приведенном в табл. 8.

Таблица 8

**Зависимость величины константы устойчивости
и хелатного эффекта от размера цикла**

Реагент	Состав комп- лекса	$\lg K$	$\Delta \lg K$	Число атомов в цикле, n	Размер цикла
Иминодиуксусная кислота $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COOH} \\ \\ \text{HN} \\ \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$	CaIm_2	5,4	—	—	—
$\begin{array}{c} \text{HOOCCH}_2 \qquad \qquad \text{CH}_2\text{COOH} \\ \qquad \diagdown \qquad \diagup \\ \qquad \text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{N} \\ \qquad \diagup \qquad \diagdown \\ \text{HOOCCH}_2 \qquad \qquad \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$	CaY	10,5	5,1	2	5
		7,1	1,7	3	6
		5,0	-0,4	4	7
		4,6	-0,8	5	8

Из табл. 8 видно, что хелатный эффект быстро убывает с увеличением количества метиленовых групп в мостике между атомами азота, хотя общее количество донорных атомов в реагенте не изменяется. Точно так же, как не изменяется и размер цикла с участием карбоксильных групп и донорных атомов азота. При образовании семичленного центрального хелатного цикла хелатный эффект практически равен нулю.

Однако из этого правила существуют исключения. Катион Ag^+ ($\text{KЧ} = 2$), который требует линейного расположения донорных атомов (sp -гибридизация), образует более устойчивые комплексы с пропилендиамином по сравнению с этилендиамином. По этой

же причине мостиковые внутримолекулярные водородные связи встречаются почти исключительно в шестичленных циклах.

Влияние количества образующихся циклов на величину хелатного эффекта

Из определения понятия «хелатный эффект» следует, что устойчивость хелатов должна возрастать при увеличении числа сопряженных хелатных циклов. Увеличение числа хелатных циклов приводит к возрастанию устойчивости хелата, только если все донорные атомы, которые необходимы для того, чтобы полностью заполнить координационную сферу иона металла, объединены в одну молекулу.

Возрастание устойчивости хелатов с увеличением числа циклов наиболее наглядно можно показать на хелатах полиаминов с одинаковыми донорными атомами.

В табл. 9 приведены названия и структурные формулы включенных в рассмотрение полиаминов.

Сравнивая константы устойчивости хелатов с хелатообразующими реагентами с различной дентатностью и хелатообразующими реагентами с одинаковой дентатностью, но с различным расположением донорных атомов, можно сделать выводы о предпочтительной координации центрального иона.

Из табл. 10 следует, что вообще устойчивость комплексов возрастает при переходе от бидентатного этилендиамина (en) к тридентатным (den и ptн), тетрадентатным (tren и trien) и шестидентатному (penten) аминам. Кроме того, сразу можно проследить влияние пространственных факторов на устойчивость комплексов. Например, структура пропиленetriамина (ptн) такова, что этот реагент может занять только три соседних угла октаэдра. Поэтому повышение устойчивости при переходе от этилендиамина к пропиленetriамину наблюдается предпочтительно только для таких элементов, как кобальт, никель и кадмий, которые с данными аминами образуют октаэдрические структуры, в то время как для комплексов с тетраэдрической (цинк) или плоской квадратной структурой (медь) изменение устойчивости меньше.

Таблица 9

Названия и структурные формулы некоторых полиаминов

Принятое сокращение	Название лиганда	Формула
en	Этилендиамин	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$
pn	Пропилендиамин	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$
ptn	Пропилентриамин	$ \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{NH}_2 \text{ NH}_2 \text{ NH}_2 \end{array} $
den	Диэтилентриамин	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$
trien	Триэтилентетрамин	$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH})_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$
tren	Триэтилентетрамин (разветвленный)	$ \begin{array}{c} \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 \quad \text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{N} \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \end{array} $
penten	Пентаэтиленгексамин	$ \begin{array}{c} \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 \quad \quad \quad \text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \quad \diagdown \\ \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 \quad \quad \quad \text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \end{array} $

Таблица 10

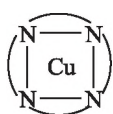
Константы устойчивости хелатов полиаминов с двухвалентными металлами (20 °С, $\mu = 0,1$ моль/дм³ KCl)

Число донорных атомов	Лиганд	$\lg K_{\text{уст}}$					
		Mn(II)	Co(II)	Ni(II)	Cu(II)	Zn(II)	Cd(II)
2	en	2,8	5,9	7,5	10,7	6,2	4,7
2	pn	—	—	6,4	9,8	—	—
3	ptn	—	6,8	9,3	11,1	6,8	6,5
3	den	—	8,1	10,7	16,0	8,9	8,5
4	tren	5,8	12,8	14,8	18,8	14,7	12,3
4	trien	4,9	11,0	14,0	20,4	12,1	10,8
6	penten	9,4	15,8	19,3	22,4	16,2	16,8

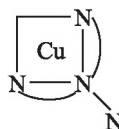
Медь (II) в большинстве комплексов имеет структуру $(4 + 2)$ или $(4 + 1)$, т. е. для структур комплексов этого иона характерно то, что четыре донорных атома, расположенных в вершинах углов плоского квадрата, находятся значительно ближе к атому меди, расположенному в центре квадрата, по сравнению еще с одним или двумя лигандами, дополняющими структуру комплекса до тетрагональной пирамиды или бипирамиды (искаженного октаэдра) вследствие проявления эффекта Яна — Теллера.

В противоположность пропеллентриамину диэтилентриамин (den) может образовать два равноценных пятичленных хелатных цикла, занимая равноудаленные углы квадрата или соседние углы октаэдра или тетраэдра. Поэтому увеличение устойчивости при переходе от этилендиамина к диэтилентриамину во всех случаях больше, чем при переходе от этилендиамина к пропеллентриамину, но наиболее сильно это выражено для комплексов меди (II).

Сравнение констант устойчивости комплексов, образуемых тетрадентатными хелатообразующими реагентами tren и trien, показывает, что во всех случаях более устойчивы хелаты tren, за исключением комплекса меди (II). В данном случае проявляется отрицательный стерический эффект, возникающий вследствие того, что структура конформационного изомера лиганда не соответствует стереохимическому требованию соответствующего иона металла. Рис. 9 иллюстрирует влияние стерического эффекта на образование комплексов меди (II) с этими реагентами.



Cu(II)-trien



Cu(II)-tren

Рис. 9. Структуры комплексов меди (II) с тетрадентатными хелатообразующими реагентами tren и trien

В соответствии с пространственной структурой лиганда только trien может занять все четыре равноудаленных угла квадрата,

а структура tren не соответствует этому требованию. С другой стороны, tren является идеальным хелатообразующим реагентом при образовании тетраэдрических комплексов. Именно поэтому для цинка наблюдается высокая устойчивость для комплексов с tren по сравнению с trien, поскольку для этого металла характерно прежде всего образование тетраэдрических комплексов.

При переходе к шестидентатному амину (penten) устойчивость комплексов всех катионов возрастает. Однако в случае меди (II), особенно если сравнивать с комплексом с trien, это увеличение гораздо меньше по сравнению со всеми другими катионами, что соответствует тому, что обычно два лиганда в тетрагонально-бипирамидальном (искаженно октаэдрическом) комплексе CuL_6 связаны менее прочно, чем остальные.

Устойчивость хелатов цинка с tren и trien значительно выше, чем устойчивость хелатов кадмия. Однако при сравнении хелатов с penten положение изменяется на обратное. Это отражает тот факт, что предпочтительное координационное число для цинка равно четырем, а для кадмия — шести, хотя образование октаэдрических комплексов цинка также возможно в определенных случаях.

В аналитической практике полиамины не нашли достаточного применения. Гораздо более интересны с практической точки зрения комплексы аминополикарбоновых кислот. Однако их сравнивать гораздо сложнее, поскольку в комплексообразовании принимают участие донорные атомы двух типов — O и N. Тем не менее такое сопоставление возможно. В табл. 11 приведены названия и структурные формулы некоторых представителей аминополикарбоновых кислот.

Замена донорного атома азота на кислород приводит к повышению устойчивости комплексов А-катионов, в то время как устойчивость комплексов Б-катионов и катионов переходных металлов изменяется мало или не изменяется вовсе. В табл. 12 сопоставлены значения констант устойчивости комплексов рассматриваемых аминополиуксусных кислот и ряда катионов.

Таблица 11

**Названия и структурные формулы
некоторых аминополиуксусных кислот**

При- нятое сокраще- ние	Название лиганда	Формула
АА	Аминоуксусная кислота	$\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{COOH}$
НТА	Нитрилотри-уксусная кислота	$ \begin{array}{c} \text{HOOCCH}_2 \\ \diagdown \\ \text{N—CH}_2\text{COOH} \\ \diagup \\ \text{HOOCCH}_2 \end{array} $
МАДА	Метиламиноди-уксусная кислота	$ \begin{array}{c} \text{HOOCCH}_2 \\ \diagdown \\ \text{N—CH}_3 \\ \diagup \\ \text{HOOCCH}_2 \end{array} $
ЭДТА	Этилендиаминотетрауксусная кислота	$ \begin{array}{c} \text{HOOCCH}_2 \qquad \qquad \text{CH}_2\text{COOH} \\ \diagdown \qquad \qquad \diagup \\ \text{N—CH}_2\text{—CH}_2\text{—N} \\ \diagup \qquad \qquad \diagdown \\ \text{HOOCCH}_2 \qquad \qquad \text{CH}_2\text{COOH} \end{array} $
ДЭТАПА	Диэтилентриаминопентауксусная кислота	$ \begin{array}{c} \text{HOOCCH}_2 \qquad \qquad \qquad \text{CH}_2\text{COOH} \\ \diagdown \qquad \qquad \qquad \diagup \\ \text{N—(CH}_2\text{)}_2\text{—N—(CH}_2\text{)}_2\text{—N} \\ \diagup \qquad \qquad \qquad \diagdown \qquad \qquad \diagup \\ \text{HOOCCH}_2 \qquad \qquad \text{CH}_2\text{COOH} \qquad \text{CH}_2\text{COOH} \end{array} $

Сравнение с данными табл. 10 показывает, что хелаты бидентатной аминоксусной кислоты (АА) с В-катионами и катионами переходных металлов менее устойчивы, чем соответствующие хелаты этилендиамина. Для комплексов, образованных А-катионами, положение меняется на обратное. При увеличении числа донорных атомов устойчивость хелатов аминополиуксусных кислот возрастает быстрее, чем устойчивость хелатов полиаминов. Но опять же рост устойчивости комплексов меди (II) и кадмия несколько ниже по сравнению с другими металлами. В то

время как при переходе от четырехдентатной НТА к шестидентатной ЭДТА для А-катионов Mg^{2+} , Ba^{2+} и даже для трехзарядного иона La^{3+} увеличение устойчивости комплексов относительно большое и приблизительно соответствует разнице в устойчивости комплексов тридентатных МАДА и НТА, для комплексов Б-катионов и катионов переходных металлов оно значительно больше. В этом проявляется селективность донорных атомов (2 атома N в ЭДТА, 1 атом N в НТА).

Таблица 12

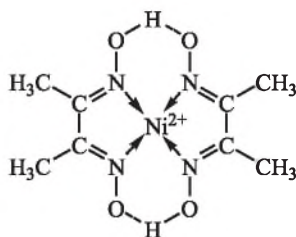
**Значения констант устойчивости некоторых хелатов,
образованных аминополиуксусными кислотами
(20 °С, $\mu = 0,1$ моль/дм³ KCl)**

Лиганд (число донорных атомов)	$\lg K_{\text{уст}}$									
	Mg^{2+}	Ba^{2+}	Mn^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}	La^{3+}	Ce^{3+}	Ca^{2+}
АА (2)	3,4	0,8	2,9	5,7	8,1	5,2	4,3	—	—	—
МАДА (3)	2,9	1,7	—	8,3	10,6	7,0	5,4	—	—	—
НТА (4)	5,4	4,8	7,4	11,5	13,0	10,7	9,8	10,4	—	—
ЭДТА (6)	8,9	7,9	15,6	20,2	21,5	18,6	16,6	15,4	16,0	10,7
ДЭТАПА (8)	—	—	—	—	—	—	—	—	20,4	10,9

Любое увеличение числа «потенциальных» донорных атомов не может привести к заметному эффекту, если в координационной сфере центрального иона может разместиться лишь меньшее число лигандов. В этом смысле интересно сопоставление величин констант устойчивости комплексов диэтилентриаминопентауксусной кислоты (ДЭТАПА) ионами Ca^{2+} и Ce^{3+} . Значения констант для комплексов ионов кальция с ЭДТА и ДЭТАПА почти не отличаются, в то время как для иона Ce^{3+} наблюдается значительное повышение прочности комплексов. Дело в том, что для кальция максимальное координационное число равно шести и при взаимодействии с ЭДТА реализуются все его координационные возможности. Для редкоземельных элементов могут реализовываться

более высокие координационные числа, например, установлено, что в твердом хелате лантана с ЭДТА в координационной сфере лантана находятся кроме ЭДТА еще 3 молекулы воды, т. е. наблюдается проявление координационного числа 9. Поэтому понятно, почему устойчивость хелата церия с ДЭТАПА выше, чем с ЭДТА.

Интересно, что могут существовать возможности увеличения числа циклов без изменения числа донорных атомов в молекуле реагента и изменения координационного числа иона металла. Обычно это происходит за счет образования мостиковых водородных связей, как в молекуле диметилглиоксимата никеля:



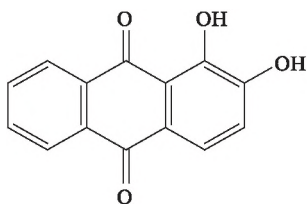
Влияние заместителей в молекуле реагента на растворимость реагентов и их координационных соединений

Введение заместителей — это присоединение любых групп к основной молекуле хелатообразующего реагента, которое не изменяет числа и природы донорных атомов.

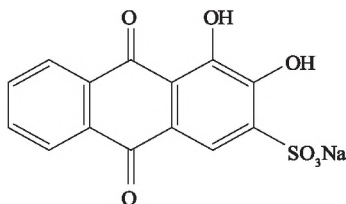
Введение или блокирование гидрофильных групп приводит к изменению растворимости реагента и комплекса.

К гидрофильным группам относят хорошо диссоциирующие в водных растворах и вследствие этого несущие заряд группы $-\text{SO}_3\text{H}$; $-\text{PO}_3\text{H}_2$; $-\text{AsO}_3\text{H}_2$; $-\text{COOH}$. Особенно часто для того, чтобы улучшить растворимость в воде органических реагентов и их комплексов, вводят сульфогруппу $-\text{SO}_3\text{H}$.

Например, известный органический реагент ализарин дает с алюминием труднорастворимое соединение ярко-красного цвета, называемое «алюминиевым лаком». Сам ализарин (1,2-диоксиантрахинон) тоже плохо растворим в воде. Такой реагент не может найти широкого применения в спектрофотометрическом анализе. Вместо него чаще применяют растворимый в воде за счет введения в молекулу гидрофильной сульфогруппы ализариновый красный С(S) (гидроксиантрахинонсульфонат натрия).

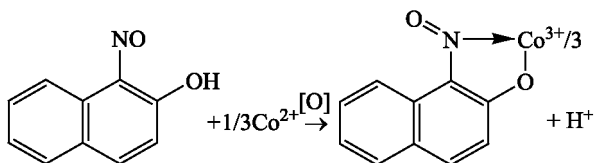


Ализарин



Ализарин С

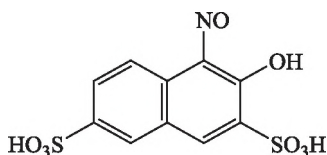
Одним из первых органических реагентов, примененных в неорганическом анализе, является 1-нитрозо-2-нафтол (реагент Ильинского). Он образует с ионами Co^{2+} малорастворимый комплекс, причем в процессе образования комплекса кобальт (II) окисляется до кобальта (III) кислородом воздуха:



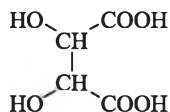
Образование этого комплекса было сразу использовано для гравиметрического определения кобальта, а впоследствии были развиты экстракционно-фотометрические подходы (экстракция малополярными органическими растворителями: бензол и его гомологи, хлороформ, четыреххлористый углерод и т. п.). Вторую жизнь реагенту дало введение в молекулу гидрофильных сульфогрупп. Натриевая соль этого нового реагента получила название

нитрозо-R-соль и рекомендуется для спектрофотометрического определения кобальта, никеля, меди, железа, палладия и др.

Гидрофильное влияние карбоксильной группы в алифатических оксикарбоновых кислотах (винная, лимонная, янтарная кислоты) используется для того, чтобы удержать в растворе плохо растворимые гидроксиды. Например, винная кислота используется для связывания в растворимые комплексы ионов железа (III) и хрома (III) при определении содержания никеля (II) в легированных сталях гравиметрическим (с диметилглиоксимом в аммиачной среде) или титриметрическим (комплексометрически при pH 5–6) методами.



Нитрозо-R-соль

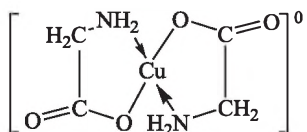


Винная кислота

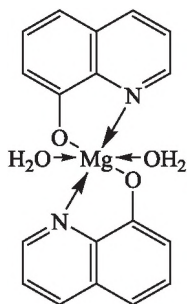
Гидрофильными являются также полярные группы $-\text{OH}$ и $-\text{NH}_2$, т. е. группы со свободной (неподеленной) электронной парой, которые могут ориентировать гидратированные протоны и молекулы воды. В сильнощелочных средах они могут диссоциировать, а в кислых присоединять протоны. И в том, и в другом случае растворимость соединений, содержащих в своем составе эти группы, повышается за счет появления положительного или отрицательного заряда на атомах азота или кислорода.

Повышение заряда приводит к снижению растворимости в органических растворителях. Хелатообразующими группами в реагентах являются гидрофильные группы. При образовании хелатов эти группы благодаря образованию связей с металлами насыщаются. Если после этого у реагента не остается больше заряженных и гидрофильных групп, то можно ожидать, что образующийся при этом хелат будет хуже растворим в воде по сравнению с хелатным лигандом. Но будет ли образующийся хелат

действительно плохо растворим в воде, зависит от того, будет ли внешняя органическая часть хелата достаточно велика и гидрофобна, чтобы предотвратить сольватацию всей частицы молекулами воды. При образовании хелатов трехзарядных ионов металлов (M^{3+}) с тремя молекулами 1-нитрозо-2-нафтола или 8-оксихинолина так и происходит: большая гидрофобная ароматическая часть молекулы экранирует полярные функциональные группы и хелат плохо растворим в воде. Однако, если объем органической части хелатного лиганда небольшой, то этого не происходит. Например, комплекс меди с гликолевой кислотой, несмотря на нейтрализацию заряда катиона меди (II) и на то, что свободная пара электронов азота участвует в образовании связи с металлом, довольно хорошо растворим в воде. Это объясняется тем, что хелат, помимо небольших гидрофобных CH_2 -групп, содержит доступные для молекул воды гидрофильные группы.



Таким образом, для того, чтобы хелат был достаточно плохо растворим в воде, необходимо, чтобы гидрофобные группы, в роли которых выступают все алифатические и ароматические группы, были достаточно объемистыми и могли бы блокировать свободные гидрофильные группы. Внутрикмплексные соединения, в которых не все координационные места металла заняты активными группами хелатообразующего реагента, для заполнения координационной сферы образуют связи с полярными молекулами растворителя. Типичным примером служат оксихинолинаты двухзарядных ионов металлов, которые осаждаются из водных растворов в виде дигидратов с координационно связанной водой:



Очевидно, что из-за экранирующего влияния объемистых гидрофобных заместителей наличие гидратной воды в молекуле хелата недостаточно для того, чтобы хелат стал растворимым в воде. Интересно, что хелаты этого типа из-за наличия полярных групп (молекул воды) плохо растворимы и в неполярных растворителях. Если же молекулы воды заменить на полярные органические растворители (спирты, амины и т. п.), то вследствие экранирования дополнительными гидрофобными группами растворимость хелатов в воде становится еще меньше, а растворимость в неполярных растворителях, наоборот, улучшается. Это явление лежит в основе всех синергетических эффектов при экстракции.

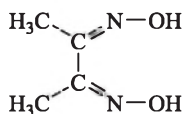
Эффект утяжеления. Понятие «эффект утяжеления» было введено Р. Файглем для обозначения метода повышения чувствительности реакций осаждения введением тяжелых заместителей в хелат или ионный ассоциат. Это понятие включает два приема улучшения аналитических реакций:

а) в гравиметрическом анализе повышается масса осадка и благодаря этому уменьшается фактор пересчета;

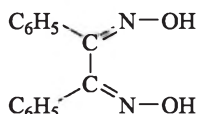
б) растворимость хелатов снижается, так как вследствие утяжеления реагента негидратированная гидрофобная часть молекулы и (или) влияние гидратированной части молекулы снижается в результате ее экранирования.

Файгль использовал эффект утяжеления в основном для повышения чувствительности качественных реакций (понижения предела обнаружения). Однако круг задач, решаемых путем утяжеления молекулы реагента, на самом деле гораздо шире. Например,

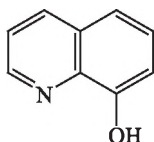
при очистке препарата соли кобальта от микропримеси никеля можно использовать вместо традиционного диметилглиоксима дифенилдиоксим.



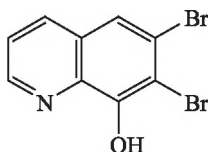
Диметилглиоксим



Дифенилдиоксим



8-оксихинолин



5,7-дибром-8-оксихинолин

В этом случае осаждение никеля произойдет гораздо полнее. Известно, что осаждение ионов металлов 5,7-дибром-8-оксихинолином происходит полнее, чем незамещенным реагентом. Уменьшение растворимости в водных растворах в результате утяжеления реагента часто (но не всегда) сопровождается повышением растворимости в неполярных растворителях.

Введение заместителей такого типа не преследует изменение устойчивости хелатов данных катионов, хотя, как правило, это имеет место.

Влияние заместителей в молекуле реагента на устойчивость образующихся комплексов

Введение заместителей в молекулу хелатообразующего реагента специально для изменения устойчивости хелата должно влиять на координационную способность по крайней мере одного донорного атома следующим образом: изменением основности (изменение pK_a хелатообразующего реагента) или стереохимической характеристики реагента в целом.

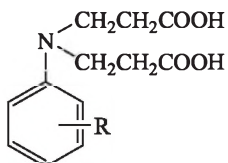
Влияние основности донорных атомов на устойчивость образующихся комплексных соединений

Ковалентная связь с металлом становится тем более прочной, чем с большей легкостью может предоставить донорный атом электронную пару для образования связи и чем основнее этот атом.

Справедливо также следующее общее правило: введение нуклеофильных заместителей повышает, а введение электрофильных — снижает устойчивость хелатов металлов. Этот эффект должен проявляться особенно четко, если заместители связаны непосредственно с донорным атомом. Это возможно прежде всего для донорного атома азота. Сравнение констант устойчивости комплексов серебра с монодентатными аминами в качестве лигандов с величинами pK_a аминов показало, что в этом случае существует линейная зависимость. Даже гетероциклические амины располагаются в одном ряду с алифатическими (табл. 13).

Для хелатов с соответствующими аминными лигандами сохраняется та же последовательность, однако при образовании хелатов большее значение приобретают стерические эффекты.

Удобными объектами рассмотрения этих закономерностей могут быть N-арил-3-аминопропионовые кислоты или N,N-ди(2-карбоксиэтил)анилины (табл. 14)



свойства которых достаточно длительное время изучались на кафедре аналитической химии Института естественных наук УрФУ*. Родоначальником этого класса органических реагентов является анилинодипропионовая кислота.

* Скорик Ю. А., Неудачина Л. К., Вишивков А. А. Корреляционный анализ кислотно-основных и комплексообразующих свойств N,N-ди(2-карбоксиэтил)анилинов // Журн. общей химии. 1999. Т. 69, № 2. С. 296.

Таблица 13

**Константы диссоциации протонированных аминов
и константы устойчивости образуемых ими
комплексов серебра AgL_2**

Амин	pK_a	pK_{AgL_2}	$\text{pK}_{\text{AgL}_2} / \text{pK}_a$
<i>Первичные амины</i>			
<i>n</i> -Нитроанилин	2,0	0,8	0,4
<i>m</i> -Нитроанилин	2,5	0,85	0,34
2-Нафтиламин	4,11	1,62	0,39
Анилин	4,58	1,59	0,35
Бензиламин	9,47	3,57	0,38
Изобутиламин	10,49	3,62	0,35
<i>n</i> -Бутиламин	10,61	3,74	0,35
Метиламин	10,64	3,34	0,31
2-Пропиламин	10,72	3,17	0,30
Этиламин	10,75	3,65	0,34
<i>Гетероциклические амины</i>			
Хинолин	4,80	1,84	0,38
Пиридин	5,23	2,08	0,40
4-Метилпиридин	6,00	2,35	0,39
2-Метилпиридин	6,48	2,34	0,36
2,4-Диметилпиридин	6,99	2,59	0,37

Константы кислотной ионизации этих реагентов получены из спектрофотометрических и потенциометрических данных. Для достижения необходимой точности определения в потенциометрическом методе концентрация соединения в растворе должна

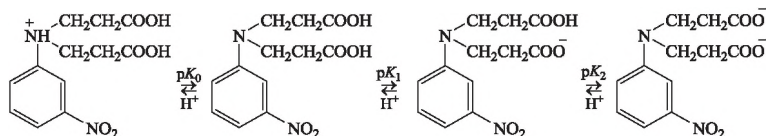
быть не менее ожидаемой константы ионизации pK_a . Из-за недостаточной растворимости соединения (I) в кислых растворах для него невозможно с допустимой погрешностью потенциометрически определить значение pK_0 . Константы pK_a , рассчитанные из спектрофотометрических и потенциометрических данных при значении $\mu = 0,1$ моль/дм³ KCl и 20 °С, приведены в табл. 14.

Таблица 14

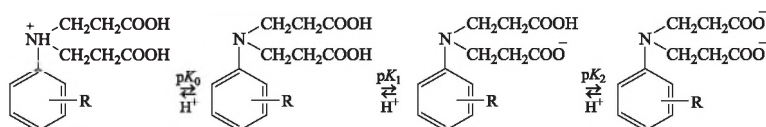
**Константы ионизации N,N-ди(2-карбоксиэтил)-анилинов
($\mu = 0,1$ моль/дм³ KCl, 20 °С)**

№ соединения	R	pK_0	pK_1	pK_2	pK_3	pK_a
		Потенциометрия				УФ-спектроскопия
I	<i>m</i> -NO ₂	—	4,13 ± 0,03	4,84 ± 0,06	—	1,10 ± 0,09
II	<i>n</i> -Br	2,91 ± 0,06	3,90 ± 0,08	5,49 ± 0,06	—	5,52 ± 0,08
III	H	2,91 ± 0,07	3,89 ± 0,02	6,61 ± 0,07	—	6,47 ± 0,07
IV	<i>m</i> -CH ₃	3,05 ± 0,08	3,88 ± 0,05	6,63 ± 0,07	—	6,72 ± 0,15
V	<i>n</i> -CH ₃	2,99 ± 0,05	3,93 ± 0,06	6,96 ± 0,06	—	6,97 ± 0,06
VI	<i>o</i> -CH ₃	2,92 ± 0,03	3,95 ± 0,02	7,26 ± 0,03	—	7,18 ± 0,15
VII	<i>n</i> -OCH ₃	2,97 ± 0,05	4,00 ± 0,10	7,20 ± 0,03	—	7,25 ± 0,12
VIII	<i>o</i> -OCH ₃	3,15 ± 0,05	4,20 ± 0,06	7,64 ± 0,05	—	7,58 ± 0,11
IX	3,4-ди-CH ₃	2,83 ± 0,06	3,90 ± 0,04	7,14 ± 0,07	—	7,26 ± 0,08
X	<i>n</i> -OH	2,94 ± 0,05	3,99 ± 0,05	7,55 ± 0,04	10,32 ± 0,07	—
XI	<i>o</i> -OH	3,22 ± 0,06	4,16 ± 0,06	7,13 ± 0,04	11,00 ± 0,08	—

Характер заместителя в бензольном ядре влияет на механизм ионизации аминодипропионовых кислот. Установлено, что у соединения (I), содержащего электроноакцепторную нитрогруппу в бензольном ядре, сначала ионизируется аммонийная группа, а потом карбоксильные:

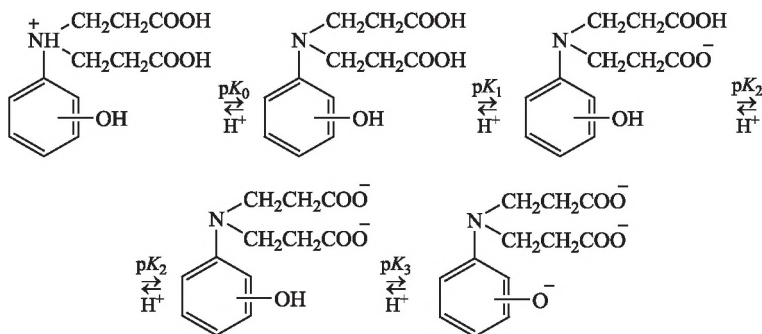


У соединений (II)–(VIII) реализуется одинаковый механизм ионизации, описываемый схемой:



Для кислот (VI) и (VIII) величины pK_2 совпадают с найденными спектрофотометрически значениями pK_a . Это дает основание отнести pK_2 к депротонированию атома азота, так как спектрофотометрически в исследуемой области длин волн можно зафиксировать только этот процесс.

Константы ионизации соединений (IX) и (X) не могут быть определены из УФ-спектров, поскольку они окисляются кислородом воздуха с образованием семихиноидных и хиноидных форм. Особенно это проявляется в щелочной среде, когда в растворе доминирует фенолят-анион. На основании же потенциометрических данных нельзя сделать обоснованного заключения о механизме ионизации. Поэтому в качестве дополнительного метода можно использовать ИК-спектроскопию водных растворов. Для этих двух соединений контур ИК-спектров практически одинаков. Изменения спектров поглощения в зависимости от pH раствора очень четко свидетельствуют о механизме ионизации соединений (IX) и (X): при переходе от формы H_2L^+ к HL^+ исчезают полосы, приписанные $\delta(N^+-H)$ и $\nu(C-N^+)$, а при нейтрализации третьего, последнего, протона изменяется положение и интенсивность полосы $\nu(C-O)$ (O — кислород фенольного гидроксила). Таким образом, можно утверждать, что pK_0 и pK_1 соответствуют ионизации карбоксильных групп, pK_2 — аммонийной группы, а pK_3 — фенольного гидроксила:



На рис. 10 (кривая 1) представлена корреляция констант ионизации, характеризующих основность атома азота аминодипропионовых кислот, σ^0 -константами Гаммета, рассчитанными Д. Мак-Даниэлем и Г. Брауном из констант ионизации замещенных бензойных кислот. Для соединения (I) использовано значение pK_0 , определенное спектрофотометрически, для соединений (II)–(X) — pK_2 . Именно эти константы, по нашему мнению, отвечают ионизации аммонийной группы. Прямолинейная зависимость выполняется не для всех аминодипропионовых кислот. Причина отклонений от линейности при положительных значениях σ^0 (соединения (I) и (II)) может быть объяснена конкуренцией между аминогруппой и карбоксилатными группами за «обладание» протоном, поскольку их донорная способность близка. Дополнительным фактором, уменьшающим основность азота для соединения (I), является отличный от остальных обсуждаемых соединений механизм ионизации: отщепление протона от положительно заряженного иона H_3L^+ соединения (I) происходит легче, чем от ионов NH_2L^- соединений (II)–(VIII) или ионов H_2L^- соединений (IX) и (X). Линейная зависимость наблюдается для соединений (III)–(V), (VII), (IX).

Особыми свойствами обладают *орто*-замещенные аминодипропионовые кислоты. Для соединений, содержащих *орто*-заместители, отсутствуют корреляции по уравнению Гаммета. Причиной этого являются проявления так называемого *орто*-эффекта,

включающего в себя все виды пространственных и стереоэлектронных взаимодействий близко расположенных заместителя и реакционного центра.

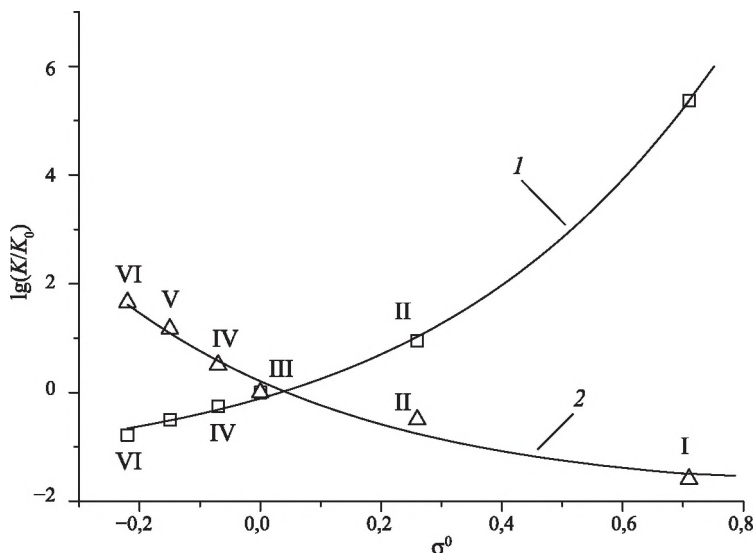


Рис. 10. Корреляции констант кислотной ионизации (1), характеризующих основность атома азота, и констант устойчивости комплексов N,N-ди(2-карбоксиэтил)анилинов с ионами меди (II) (2) σ^0 -константами Гаммета. Нумерация соответствует табл. 14

Находясь в *орто*-положении, заместитель может оказывать двойное влияние на основность азота: с одной стороны, согласно своей природе, либо увеличивать либо уменьшать основность атома N, с другой стороны, находясь в непосредственной близости, *орто*-заместитель нарушает копланарность несвязывающей электронной орбитали азота аминодипропионатной группы с ароматическим ядром. Последний эффект всегда действует в сторону увеличения основности. Так как соединения (VI), (VIII) содержат объемные электронодонорные заместители в бензольном ядре, то оба указанных эффекта действуют в одном направлении, и все

они обладают более высокоосновным атомом азота, чем их *мета*- и *пара*-изомеры. Кроме уже указанных эффектов оксигруппа соединения (X) способна к образованию внутримолекулярной водородной связи с аммонийной группой. Этот эффект является определяющим и приводит к тому, что основность азота *орто*-изомера ниже, чем *пара*-изомера [$pK_2(X) < pK_2(IX)$].

Комплексообразование анилинодипропионовых кислот с ионами Cu^{2+} , Ni^{2+} и Co^{2+} изучалось спектрофотометрическим и потенциометрическим методами. Спектрофотометрически изучены системы (I)–(VIII) — M^{2+} ($M = Cu, Ni, Co$) в интервале pH от 1 до 8. Для систем (IX), (X) — M^{2+} не удается однозначно интерпретировать спектры из-за происходящих процессов окисления соединений. Нарушение закона аддитивности, являющееся подтверждением происходящих процессов комплексообразования, зафиксировано в системах (II)–(VIII) — Cu^{2+} , (VIII) — Ni^{2+} и (VIII) — Co^{2+} . В остальных системах спектрофотометрически комплексообразование не обнаружено, что свидетельствует об отсутствии координации атома азота ионом металла. Методами молярных отношений и изомолярных серий определены соотношения M^{2+} : лиганд, которые во всех случаях составили 1 : 1.

Константы устойчивости комплексов изучаемых кислот с ионами металлов рассчитаны из данных pH-метрического титрования водных растворов, содержащих эквимолярные количества аминодипропионовой кислоты и хлорида металла, при $\mu = 0,1$ моль/дм³ KCl и 20 °C (табл. 14). Константы устойчивости комплексов ионов Ni^{2+} и Co^{2+} с кислотами (I)–(VII) и (IX) настолько малы, что не поддаются оценке используемыми методами. Константы устойчивости комплексов меди (II) с кислотами (IX), (X) не рассчитаны по той причине, что ионы меди (II) заметно окисляют эти соединения, что проявляется в приобретении первоначально бесцветными растворами комплексонов интенсивной красно-фиолетовой окраски. Поэтому константы, полученные из данных по титрованию этих растворов, неадекватно описывают комплексообразование Cu^{2+} с кислотами (IX), (X). Окисление этих

соединений кислородом воздуха в растворах, содержащих Ni^{2+} и Co^{2+} , удалось подавить пропусканием азота через ячейку.

На рис. 10 (кривая 2) представлена корреляция $\lg(K_{\text{CuL}}/K_{\text{CuL}}^0)$ σ^0 -константами Гаммета. Линейная зависимость наблюдается для соединений (III)–(V), (VII). При больших σ^0 также наблюдается отклонение от линейной зависимости, носящее несколько иной характер, чем в случае корреляции констант ионизации. Причины отклонения более наглядно иллюстрируются на зависимости $\lg K_{\text{CuL}}$ от $\text{p}K_a$ (рис. 11).

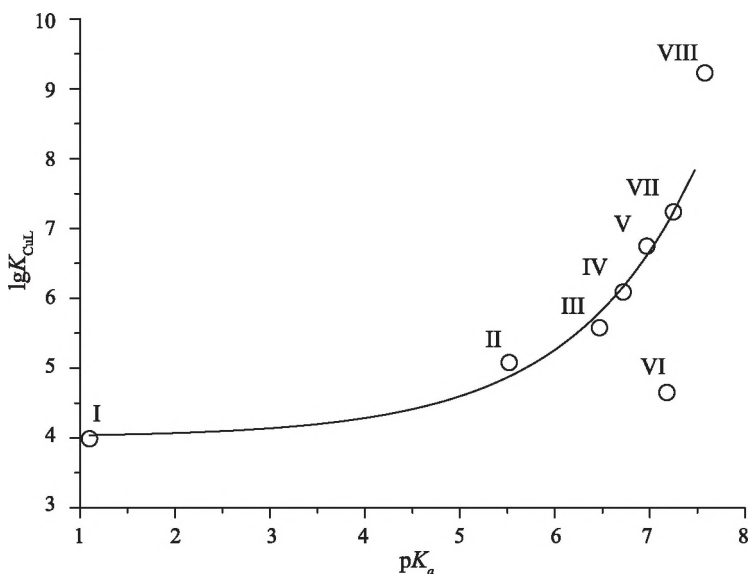


Рис. 11. Зависимость логарифма констант устойчивости комплексов меди (II) с N,N-ди(2-карбоксиэтил)анилинами от величины $\text{p}K_a$, характеризующей основность атома азота.

Нумерация соответствует табл. 14

Прямолинейная зависимость выполняется лишь в том случае, если основность донорного атома азота по крайней мере на 2,5 порядка выше основности карбоксилатных групп

(т. е. $pK_2 - pK_1 > 2,5$). Для соединений (III)–(V), (VII) прямолинейная зависимость $\lg K_{\text{CuL}} = -7,77 + 2,09 pK_a$ выполняется с коэффициентом корреляции 0,999. Если же эта разница меньше 2,5, то значительное влияние на константу устойчивости оказывает основность двух карбоксилатных групп (соединение (II)), а при весьма низкой основности атома N (когда основность карбоксилатных групп выше основности азота, соединение (I)) — всецело определяет ее.

Из этой зависимости выпадают соединения (VI) и (VIII), содержащие *орто*-заместители в бензольном ядре: метильная группа в кислоте (VI) не участвует в комплексообразовании и создает стерические эффекты, препятствующие образованию комплекса, тогда как метоксигруппа в соединении (VIII) участвует в образовании дополнительного пятичленного хелатного цикла, что увеличивает устойчивость комплекса.

Комплексообразование исследуемых кислот с ионами Ni^{2+} и Co^{2+} обнаружено нами только для соединений (VIII) и (X), содержащих *орто*-заместители, способные участвовать в образовании комплекса. Устойчивость комплексов согласуется с рядом Ирвинга — Вильямса для N,O-лигандов и уменьшается в ряду $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+}$.

Таким образом, показано, что комплексообразование аминокдипропионовых кислот с ионами меди (II) не является функцией одного параметра — основности атома азота. Только при высокой основности N-атома для *мета*- и *пара*-замещенных исследованных кислот этот параметр превалирует над остальными. Выявлено, что *мета*- и *пара*-замещенные кислоты, содержащие электронодонорные заместители в ароматическом ядре, обладают повышенной избирательностью к ионам меди (II).

Пространственные затруднения

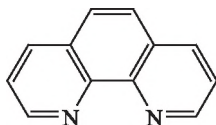
Координационная способность донорных атомов снижается благодаря расположению в непосредственной близости к ним объемистых групп. Это может привести к снижению устойчивости комплексов или даже к тому, что комплексы вовсе не будут

образовываться. Определенное расположение донорных атомов по отношению друг к другу и введение объемистых заместителей в большем удалении от донорных атомов может препятствовать также реализации оптимальной для данного металла координации. Если, несмотря на это, образуется хелат, то говорят о «вынужденной координации»; в этом случае устойчивость комплекса ниже по сравнению с незамещенным реагентом.

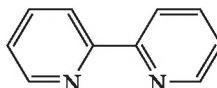
Наиболее важны для аналитической химии пространственные препятствия, которые полностью исключают реакции некоторых катионов с данным реагентом.

В качестве примера можно привести 2-замещенные производные 8-оксихинолина, которые не образуют труднорастворимых хелатов Al^{3+} состава 1 : 3, но используются для определения требующих тетраэдрической координации двухзарядных катионов металлов Be^{2+} и Zn^{2+} в присутствии алюминия. Даже небольшая метильная группа в 2-метил-8-оксихинолине (хинальдине) препятствует образованию октаэдрических комплексов с небольшим ионом алюминия, но не мешает образованию таких комплексов с ионами M^{3+} большего размера, например, с висмутом. Вероятно, важную роль играет также то, что Bi^{3+} является более мягкой кислотой по сравнению с ионом Al^{3+} , и поэтому образует более прочные ковалентные связи.

Важным примером стерического влияния заместителей служит полное подавление комплексообразования иона Fe^{2+} с купроинами. Проведем сравнение строения и комплексообразующей способности ферроинов и купроинов. Ферроины — это комплексообразующие реагенты, содержащие 1,10-фенантролиновые и 1,10-дипиридилные группировки:

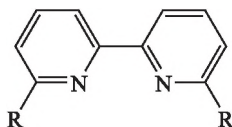
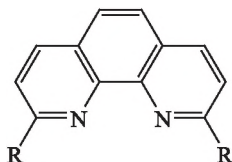


1,10-фенантролин



1,1'-дипиридил

Купроины — это производные ферроинов:



Введение индифферентных групп R в соседние с атомами азота положения или полностью подавляет образование хелатов с купроинами, или с этими реагентами образуются только хелаты состава 1 : 2. Эти комплексы значительно менее устойчивы по сравнению с комплексами незамещенных хелатообразующих реагентов. Однако с ионами Cu^+ образуются очень устойчивые тетраэдрические хелаты, что позволяет проводить специфическое определение меди.

Введение заместителей мешает также образованию плоских квадратных комплексов. Именно поэтому медь (II), для которой характерно образование бипирамидальных комплексов типа (4 + 2) с четырьмя лигандами в плоскости, расположенными ближе к центральному атому по сравнению с двумя аксиальными лигандами, не образует устойчивых хелатов с купроином.

Примеры «вынужденной конфигурации» обсуждались ранее в данном разделе. Линейный триэтиленамин (trien) образует с Cu^{2+} более устойчивый хелат, чем разветвленный tren. В первом случае возможна наиболее благоприятная для Cu^{2+} плоская квадратная конфигурация, второй амин требует нехарактерной для Cu^{2+} тетраэдрической структуры комплекса. В случае же Zn^{2+} предпочтительней оказывается тетраэдрическая координация и положение меняется на обратное.

КИНЕТИКА ПРОЦЕССА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

Комплексообразование как процесс обмена лигандами

В большинстве случаев расчеты, связанные с комплексообразованием, предполагают равновесное состояние. Поэтому для аналитика важно знать факторы, влияющие на скорость комплексообразования, и условия, при которых равновесные данные можно уверенно использовать при расчетах.

В зависимости от скорости обмена лигандами, а иногда и центральными ионами, различают инертные и лабильные комплексы. Естественно, что между этими двумя группами нельзя провести резкой границы и это деление имеет только практическое значение. Следует отметить, что лабильность комплексов отнюдь не означает, что эти комплексы неустойчивы, так как лабильность — это кинетическое понятие, в то время как устойчивость — термодинамическое.

Например, если исходить из равновесных характеристик, гексацианоферрат (II) в кислых растворах должен разлагаться с образованием цианистого водорода и иона железа (II). Однако кислый раствор комплекса может храниться в течение нескольких часов без заметного разложения из-за его инертности. С другой стороны, тетраамминжелезо (II) — очень лабильное соединение и при подкислении его раствора сразу разлагается на ионы железа (II) и ион аммония.

Скорость комплексообразования имеет очень большое значение в аналитической химии. Если, например, проводят прямое титрование иона металла раствором хелатообразующего реагента, то реакция должна происходить почти мгновенно, иначе будет трудно фиксировать конечную точку титрования. В других случаях

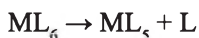
инертность комплексов дает определенные преимущества при использовании их в аналитической химии. Например, только благодаря инертности упоминавшийся выше гексацианоферрат (II) калия, точнее его стандартный раствор, можно использовать для осаждения цинка в кислых растворах.

Реакции комплексообразования в растворах следует рассматривать не как реакции присоединения лигандов к свободному иону металла, а как реакции обмена лигандами. Если говорить о водных растворах, то надо понимать, что всегда находящийся в воде ион металла окружен гидратной оболочкой. Это можно подтвердить простым экспериментом. Возьмем белые кристаллы безводного сульфата меди (II) и поместим их в воду. Немедленно раствор окрасится в голубой цвет, указывающий на образование аквакомплекса меди (II), обладающего характерной окраской за счет расщепления *d*-подуровня центрального иона в поле лигандов. Образование других комплексных частиц идет по реакции замещения лигандов, например, образование тетраамминмеди (II) в присутствии избытка аммиака можно описать уравнением

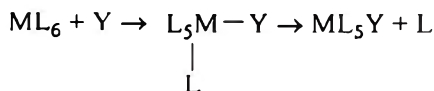


Новый комплекс может образовываться в результате обмена центрального иона или в результате замены одного или нескольких лигандов. Последний тип реакций встречается чаще. Эти реакции относят к реакциям диссоциации или замещения.

В реакциях диссоциативного типа первой, медленной скоростьюопределяющей стадией является мономолекулярная диссоциация, за которой следует быстрая стадия присоединения нового лиганда:



В реакциях, которые проходят по механизму замещения, скоростьюопределяющей является бимолекулярная реакция, за которой следует быстрая диссоциация образовавшегося интермедиата:

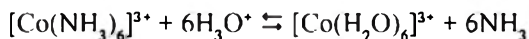


Диссоциативный механизм чаще реализуется в реакциях высокоспиновых комплексов, в то время как механизм замещения чаще имеет место при взаимодействии комплексов металлов с незаполненными *d*-орбиталями, координационное число которых благодаря этому может возрастать.

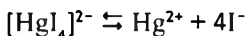
Для изучения скорости реакции образования или разложения комплексов пригоден любой удобный метод контроля концентрации исходных реагентов или продуктов реакции. Особенно удобны методы, основанные на использовании радиоактивных индикаторов, так как они позволяют контролировать ход реакции, а также место локализации меченого радиоактивного атома в комплексе.

Лабильные комплексные ионы находятся со средой в динамическом равновесии. Реакции замещения в них происходят быстро. Инертные комплексы медленно реагируют на изменение условий в системе, поэтому реакции замещения в этих комплексных ионах протекают медленно.

Понятие «инертный» и «лабильный» относятся к области кинетики и их нельзя смешивать с выражениями «устойчивый» и «неустойчивый», которые определяют термодинамическую устойчивость. Так, инертный комплексный ион $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ в кислой среде термодинамически неустойчив, константа равновесия реакции



равна 10^{25} , а лабильный комплексный ион $[HgI_4]^{2-}$ очень устойчив. Для равновесия



константа равна $\sim 10^{-30}$.

В табл. 15 приведены данные по скоростям обмена лигандов у некоторых комплексов, по которым можно судить об их инертности или лабильности. Инертности комплексов способствует

образование кратных связей металл — лиганд, полидентатность лиганда и некоторые специфические *d*-электронные конфигурации центрального катиона. Из-за наличия двойных связей инертны, например, цианидные комплексы многих катионов, в частности $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, хотя почти все остальные комплексы железа (II) и железа (III) лабильны.

Таблица 15

**Скорости обмена лигандов у некоторых комплексных ионов
в водных растворах при 20–30 °С**

Катион	Комплекс	Время протекания обмена на		
		5 %	50 %	95 %
Cu^{2+}	$[\text{Cu}(\text{en})_2]$			3 с
Zn^{2+}	$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$			2 мин
Al^{3+}	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$			3 мин
Bi^{3+}	BiI_4^-			5 мин
Cr^{3+}	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$		17–58 ч	
	$[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$		24–30 сут	
	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$		25 ч	
Fe^{3+}	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	64 ч		
Fe^{2+}	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	33 ч		
Pt^{2+}	$[\text{PtCl}_4]^{2-}$		4 мин	

Полидентатные лиганды отщепляются зачастую по сложным ступенчатым механизмам, а если катион металла плотно охвачен циклическим лигандом, то протекание реакций замещения чрезвычайно затруднено. По этой причине оказывается инертным, например, комплекс Mg^{2+} — хлорофилл, хотя комплексы Mg^{2+} с монодентатными лигандами лабильны.

Особенностями электронной оболочки определяется инертность большинства комплексов ионов Co^{3+} и Cr^{3+} .

Особенно интересны кинетические свойства комплексов, образованных ионами переходных металлов. Если дентатность лиганда

невелика, то внешнеорбитальные комплексы этих ионов лабильны. При рассмотрении свойств внутриорбитальных комплексов видно, что диссоциативным механизмам реакций замещения, связанным со временным удалением замещаемого лиганда или с переходом его в слабосвязанное состояние, должны соответствовать большие энергии активации и малые скорости процесса. Другой путь для замещения открывается ассоциативными механизмами, для которых характерно временное присутствие обоих (уходящего и входящего) лигандов в связанном состоянии. При этом для связывания входящего лиганда в комплексе должна иметься акцепторная (свободная) орбиталь.

Существует критерий, согласно которому внутриорбитальный комплекс лабилен, если в нем не занята электронами и может быть использована в качестве акцепторной одна из нижележащих (в приближении кристаллического поля) «внутренних» d -орбиталей.

При октаэдрическом строении комплексов энергетически более выгодны три орбитали t_{2g} . Поэтому комплексы ионов с одним и двумя d -электронами (Ti^{3+} , V^{3+}) должны быть лабильными, а с тремя (Cr^{3+}) — инертными, что и наблюдается на практике.

В комплексных ионах с разнородными лигандами часть лигандов может вести себя инертным образом, а часть — лабильным. Центральный ион с инертными лигандами часто рассматривают как неизменную структурную единицу в реакциях замещения и присоединения. Так ведут себя, например, оксокатионы типа UO_2^{2+} . Присутствие таких фрагментов в комплексе иногда отражают в его названии. Например, оксоацетатные комплексы U (VI) называют ацетатными комплексами уранил-иона. Оксокатионы и оксоанионы можно рассматривать как комплексные ионы с лигандами O^{2-} . В водной среде акватированный ион O^{2-} не существует, но методами изотопной метки подтвержден обмен кислородом со средой для этих ионов.

Обмен лигандами со средой удобно рассматривать на акваионах. Молекула воды, координированная ионом металла, расположена в потенциальной яме (рис. 12), причем положение равновесия соответствует точке А.

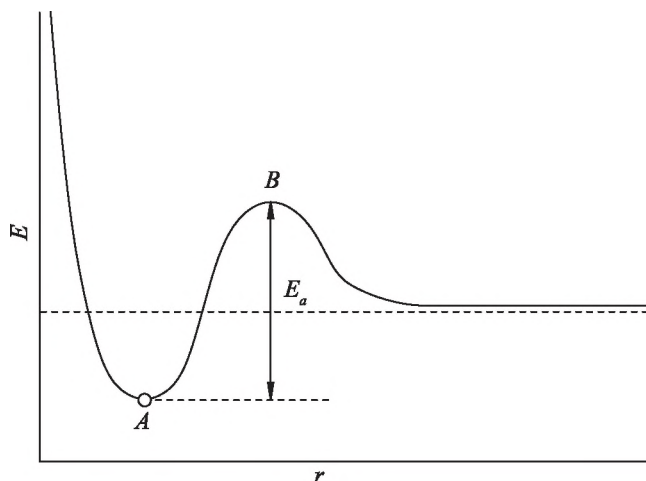


Рис. 12. Зависимость потенциальной энергии E лиганда от расстояния металл — лиганд (комплексная частица в растворе)

Молекула воды все время колеблется около этого положения под воздействием соударений со свободными молекулами растворителя. Если соударение сообщает частице достаточную энергию, чтобы она могла преодолеть энергетический барьер В (E_a — энергия активации), частица покидает внутреннюю координационную сферу, заменяясь другим лигандом. При 25 °С период колебания молекулы воды τ_0 составляет около $1,4 \cdot 10^{-12}$ с, а среднее время пребывания ее в потенциальной яме (τ) для некоторых ионов приведено в табл. 16.

Таблица 16

**Среднее время пребывания молекулы воды
в потенциальной яме (τ) для некоторых катионов**

Ион	Li^+	Na^+	K^+	Cs^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
$\tau \cdot 10^9, \text{с}$	5,9	2,5	1,1	0,97	146,7	3,7

Это значит, что молекула воды совершает в координированном состоянии около иона Cs^+ примерно 700 колебаний, около иона Mg^{2+} примерно 100 тыс. колебаний.

Сравнение данных, приведенных в табл. 16 для ионов щелочных и щелочноземельных металлов (А-катионов), с данными для ионов переходных металлов (табл. 17) показывает, что внутренняя координационная сфера акваионов переходных металлов длительное время существует в виде стабильного образования.

Таблица 17

Значения τ и $n = \tau_0/\tau$ (среднее число колебаний около точки А) для акваионов переходных металлов

Ион	Cu^{2+}	Mn^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Fe^{3+}
τ , с	$3 \cdot 10^{-7}$	$4,5 \cdot 10^{-8}$	$8,3 \cdot 10^{-6}$	$3,1 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$
n	$2 \cdot 10^5$	$3 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^6$	$2 \cdot 10^7$	$3 \cdot 10^6$

Пусть продолжительность активированного скачка примерно равна периоду колебания молекулы воды ($1,4 \cdot 10^{-12}$ с). Тогда доля акваионов, в гидратной оболочке которых в данный момент времени происходит по крайней мере один скачок при $KЧ = 6$, равна $6\tau_0/\tau$, т. е. для Cs^+ равна $\sim 0,9$ %, а для Ni^{2+} всего $3 \cdot 10^{-5}$ %.

Можно привести некоторые общие соображения по поводу реакционной способности комплексов.

1. Комплексы переходных металлов, как правило, более инертны, чем аналогичные комплексы других металлов, например, комплекс никеля (II) с ЭДТА более инертен, чем соответствующий комплекс кальция (II).

2. Наиболее инертные комплексы образуют переходные металлы с электронной конфигурацией d^3 и d^8 , а также низкоспиновые комплексы с конфигурацией d^5 и d^6 , например, гексароданидохромат (III), тетрахлоороплатинат (II), гексационоферрат (III) и гексационоферрат (II).

3. Инертность изоэлектронных комплексов переходных металлов возрастает с повышением номера группы Периодической системы. Например, инертность комплексов 1,10-фенан-

тролина повышается в следующем ряду центральных ионов: железо (II) < рутений (II) < осмий (II). Электронные конфигурации комплексов соответственно $3d^6$, $4d^6$ и $5d^6$.

4. Как правило, комплексы с большим КЧ более инертны. Например, гексацианоникелат (II) более инертен, чем тетрацианоникелат (II).

5. Хелаты металлов более инертны, чем комплексы, образованные моодентатными лигандами. Например, *бис*-(этилендиамин) медь (II) более инертен по сравнению с тетраамминным комплексом меди (II).

6. Нейтральные незаряженные комплексы обычно реагируют медленнее, чем комплексные ионы.

7. Полиядерные комплексы, как правило, гораздо более инертны, чем соответствующие мооядерные ионы. Гидроксокомплексы, которые обычно являются полиядерными, реагируют медленно. Именно поэтому алюминий при $pH > 3$ очень медленно взаимодействует с ЭДТА. При титровании реакцию необходимо ускорять нагреванием, и в этом случае практически следует использовать только обратное титрование.

8. Реакции замещения центрального иона в хелатах обычно идут медленно:



Особенно медленно идут реакции замещения в комплексах, образованных двумя переходными металлами.

9. Окислительно-восстановительные реакции комплексов обычно идут быстрее, чем реакции соответствующих аквакомплексов. Например, железо (III) восстанавливается до железа (II) быстрее в растворе, если оно содержится в нем в виде хлоридных или гидроксокомплексов. Поэтому при дихроматометрическом определении содержания железа его восстановление всегда ведут в хлоридных растворах.

Из всего вышесказанного следует, что при работе с комплексными соединениями переходных металлов мы часто имеем дело с инертными комплексами. Значит ли это, что они не могут быть

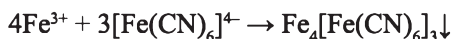
применены в аналитической химии? Вовсе нет. Известно довольно много аналитически важных реакций таких комплексов.

Быстрые реакции инертных комплексных ионов

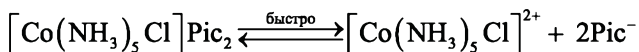
С участием инертных комплексов быстро протекают реакции, при которых не затрагиваются связи металл — лиганд. Рассмотрим некоторые типы таких реакций.

Реакции осаждения

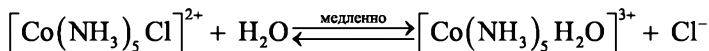
В реакциях этого типа комплексный ион участвует как единое целое. Они протекают как типичные быстрые ионные реакции. Например, реакции с участием гексацианоферрат (II)-ионов:



Другой пример можно привести из области определения органических соединений. Так, для гравиметрического определения содержания пикрат-ионов (Pic^-) был изучен в качестве осадителя катион $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$. Осадок $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{Pic})_2$ малорастворим. Однако при 20 °С общая концентрация кобальта в растворе заметно возрастает с течением времени, поскольку кроме реакции диссоциации комплекса



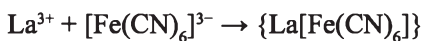
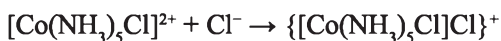
идет медленная реакция взаимодействия комплекса с водой:



Растворимость осадка, содержащего инертный комплексный ион, может сильно увеличиваться во времени за счет медленных реакций этого иона в растворе. Накопление продуктов таких реакций может привести к выпадению их в виде новых осадков.

Реакции ассоциации

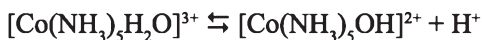
Эти реакции называют также реакциями внешнесферного комплексобразования, образования сверхкомплексных соединений и др. Наиболее часто встречается образование комплексным ионом так называемой ионной пары, т. е. ассоциата, в котором частица, находящаяся во внешней сфере, связана с комплексным ионом электростатическими силами:



Ассоциаты могут образовываться как инертными, так и лабильными комплексными ионами.

Быстрые реакции координированных лигандов

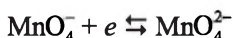
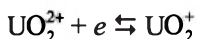
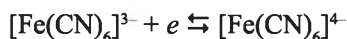
Прежде всего это протолитические реакции лигандов. Кислотная диссоциация инертного комплекса может сводиться к отщеплению протонов от одного из лигандов, например, от молекулы воды:



Отщепление протона от координированного лиганда обычно происходит при более низком значении pH, чем от свободного. Так, рK диссоциации этилендиаминтетраацетат-иона H_4Y^- при ионной силе 0,1 моль/дм³ составляет 10,3, а для комплекса LaH_4Y^- — около 2,2. С электростатической точки зрения это объясняется контраполяризацией — выталкиванием положительно заряженного иона H^+ положительно заряженным центральным ионом. Этот эффект может привести к диссоциации лигандов, которые сами по себе в водных растворах не отщепляют протона. Так, в аммиачных комплексах ионов Pt^{4+} и Hg^{2+} протон отщепляется от аммиака, превращающегося в координированный амид-ион NH_2^- , а в комплексах ионов металлов с оксикислотами (винной, лимонной и т. п.), глицерином и этиленгликолем диссоциируют спиртовые группы. Явление контраполяризации равносильно смещению электронной плотности к центральному иону вдоль σ -связей.

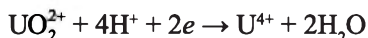
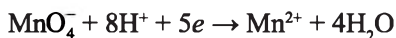
Окислительно-восстановительные реакции

Любая окислительно-восстановительная реакция в растворе может быть представлена как сумма двух сопряженных электрохимических полуреакций. Такие реакции на внесенном в раствор индифферентном электроде (например, платиновом) протекают быстро, если они не сопровождаются изменением конфигурации комплексного иона, оксоаниона или оксокатиона и связаны только с принятием или отдачей электрона:



Быстрое и обратимое протекание на электроде электрохимических реакций приводит к возникновению на нем равновесного окислительно-восстановительного потенциала.

Медленное протекание реакций, например:



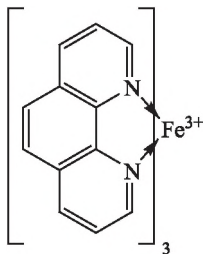
связано с изменением состава и конфигурации реагирующих частиц. Потенциал индифферентного электрода в системе с такими реакциями обычно далек от равновесного.

Окислительно-восстановительные процессы в растворе в отсутствие электродов протекают по такому механизму, при котором частицы окислителя и восстановителя объединяются в активированный комплекс. Если активированный комплекс образуется легко (например, при помощи ассоциации) и его строение способствует внутримолекулярному переносу электрона, то реакция окисления-восстановления протекает быстро.

Практическое аналитическое значение имеют и некоторые окислительно-восстановительные реакции с участием хелатов металлов. Известно, что с 1,10-фенантролином образуют комп-

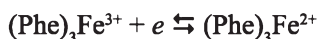
лексы как ионы железа (III), так и железа (II), причем комплекс железа (III) окрашен в голубой цвет, а железа (II) — в красный. Быстрый переход одного комплекса в другой используется в окислительно-восстановительном титровании (индикатор ферроин).

Каждый ион железа координирует три молекулы 1,10-фенантролина:



Ферроин

Обозначим молекулу 1,10-фенантролина как Phe, тогда индикаторная реакция может быть записана следующим образом:



Индикатор реагирует быстро и обратимо и считается одним из лучших визуальных окислительно-восстановительных индикаторов. При протекании индикаторной реакции структура комплекса не меняется, связи металл — лиганд не затрагиваются, изменяется только степень окисления железа.

ПРИРОДА КАТИОНА И РАЗМЕР ОБРАЗУЕМОГО ХЕЛАТНОГО ЦИКЛА

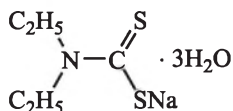
А-катионы (или жесткие кислоты) небольшого размера предпочтительно образуют шестичленные хелатные циклы. Наиболее благоприятна ситуация, когда эти циклы содержат двойные связи. Это могут быть реагенты, содержащие донорные атомы O,O; N,O и реже N,N.

А-катионы среднего размера одинаково часто образуют как пятичленные, так и шестичленные циклы.

Б-катионы (мягкие кислоты), имеющие достаточно большие радиусы и легко деформируемые электронные оболочки, образуют стабильные четырехчленные, а также пятичленные хелатные циклы с S,S- или S,N-реагентами, и реже — с S,O-реагентами.

Хелаты с четырехчленными циклами

Такие хелаты, как правило, образуют Б-катионы и ионы переходных металлов (близкие по свойствам к Б-катионам) с S,S-лигандами. Примером такого реагента является *диэтилдитиокарбамат натрия* (синоним — купраль), принятое сокращение — ДДК. Обычно выпускается в виде тригидрата натриевой соли:



Устойчивость комплексов уменьшается в ряду: $\text{Hg}^{2+} > \text{Pd}^{2+} > \text{Ag}^+ > \text{Cu}^{2+} > \text{Tl}^{3+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Bi}^{3+} > \text{Co}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Tl}^+ > \text{Zn}^{2+} > \text{In}^{3+} > \text{Sb}^{3+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Te}^{\text{IV}} > \text{Mn}^{2+}$.

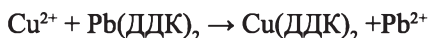
Диэтилдитиокарбаматы металлов в воде растворимы плохо, поэтому используются в экстракционно-фотометрическом методе анализа. Сам реагент (ДДК) не обладает светопоглощением при $\lambda > 400$ нм (в видимой области спектра), а его комплексы с ионами металлов обычно окрашены.

Применение реагента ограничивается его малой устойчивостью в кислых водных растворах.

Для повышения избирательности можно использовать следующие приемы:

1) обменная экстракция.

В этом случае в качестве экстрагента используется комплекс реагента с ионами свинца (II). При этом экстрагируются только ионы металлов, стоящие в ряду устойчивости левее свинца:



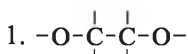
2) маскирование с использованием ЭДТА.

При этом экстрагируются металлы от Hg^{2+} до Bi^{3+} .

Хелаты с пятичленными циклами

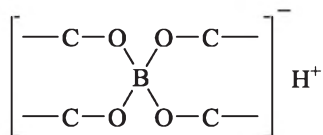
Такой размер цикла встречается наиболее часто. При этом могут реализовываться все возможные комбинации донорных атомов кислорода, азота и серы (реже фосфора, мышьяка и селена). Для этих хелатов был сформулирован известный ряд Ирвинга — Вильямса: $\text{Mn}^{2+} < \text{Fe}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Zn}^{2+}$.

Лиганды, содержащие донорные атомы кислорода (О,О-лиганды)

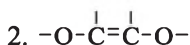


α , β -Гликоли реагируют с борной кислотой (H_3BO_3). Комплекс используется в титриметрическом определении борной кислоты, так как образующаяся комплексная кислота является более сильной, чем сама борная кислота, и может быть оттитрована щелочью

в присутствии фенолфталеина. Кроме того, хелат образуется только с окси-группами, находящимися в *цис*-положении

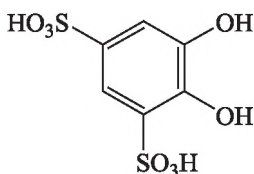


поэтому его образование позволяет исследовать структуру сахаров.



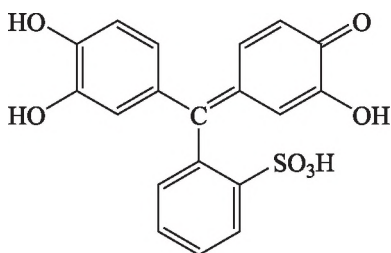
Эта группировка встречается чаще. Примеры классов реагентов — это *орто*-дифенолы и *орто*-нафтолы.

Пирокатехин-3,5-дисульфокислота (или Тайрон, Тирон)



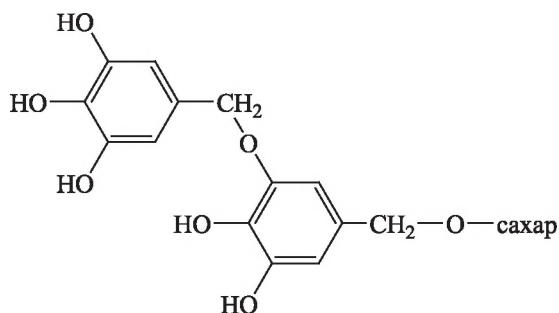
используется как индикатор при комплексонометрическом определении железа (III).

Пирокатехиновый фиолетовый

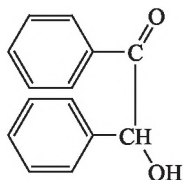
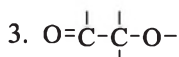


используют в кислой среде в качестве индикатора при комплексонометрическом определении ионов, образующих весьма прочные комплексы с ЭДТА: Bi^{3+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Ni^{2+} , Th^{IV} , Zr^{IV} .

Таннин



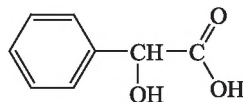
используют при гравиметрическом определении вольфрама, ниобия и тантала.



α -Бензоин (2-окси-2-фенилацетофенон)

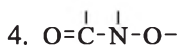


Щавелевая кислота

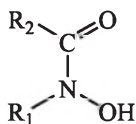


Миндальная кислота

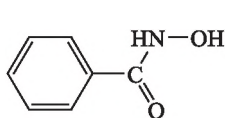
Все эти реагенты могут быть использованы для осаждения циркония (IV) и подобных ему ионов из водных растворов.



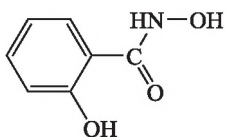
Гидроксамовые кислоты



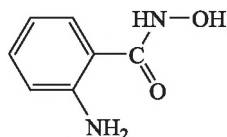
Если $R_1 = H$, то это N-незамещенные гидроксамовые кислоты:



Бензогидроксамовая
кислота

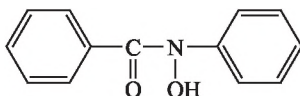


Салицилогидроксамовая
кислота



Антранилосалициловая
кислота

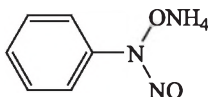
Если R_2 — радикал фенил, то получаются N-замещенные гидроксамовые кислоты, например, *N*-бензоил-*N*-фенилгидроксиламин (БФГА).



Расположение донорных атомов кислорода в реагентах этого типа характерно для групповых реагентов, которые взаимодействуют с А-катионами, Б-катионами и ионами переходных металлов. Особенностью БФГА является то, что он образует окрашенные экстрагируемые хелаты только с некоторыми ионами переходных металлов (Mo^{VI} , Ce^{IV} , Hg^I , Hg^{II} , Pd^{II} , Ti^{IV} , W^{VI}). Хелаты остальных ионов практически бесцветны. Этот реагент используется также в гравиметрии.

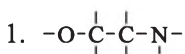


Купферон (*N*-нитрозо-*N*-фенилгидроксиламин — аммониевая соль)

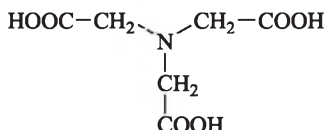


был предложен для определения ионов меди и железа. Однако сейчас рекомендуется в основном для осаждения и экстракции титана и циркония.

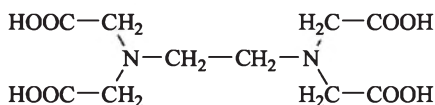
Лиганды, содержащие донорные атомы кислорода и азота (О,N-лиганды)



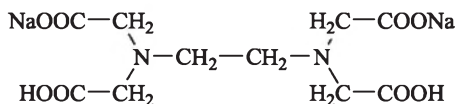
Это полиаминополикарбоновые кислоты, например:



Нитрилотриуксусная кислота (или Комплексон I, Трилон А, Хелатон I)

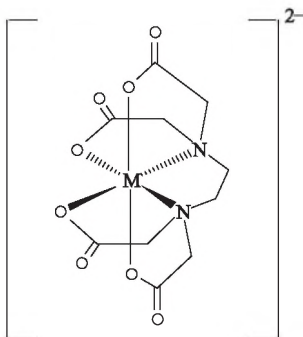


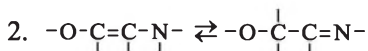
Этилендиаминтетрауксусная кислота (или Комплексон II, Хелатон II)



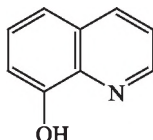
Динатриевая соль ЭДТА (или Комплексон III, Трилон Б, Хелатон III)

Для двух последних веществ в современной химической литературе используется общее сокращение ЭДТА. Структурная формула комплексов ионов металлов, имеющих КЧ = 6, с ЭДТА представлена ниже.





8-оксихиолин (оксин)



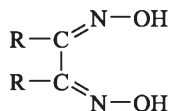
является групповым реагентом, взаимодействующим с ионами около 40 химических элементов (А-, В-катионы и катионы переходных металлов).

Для повышения селективности взаимодействия можно использовать регулирование кислотности водной фазы и маскирующие агенты. Большинство хелатов очень плохо растворимы в воде, экстрагируются малополярными органическими растворителями и могут быть использованы для осаждения соответствующих ионов из водных растворов и в экстракционно-фотометрическом методе анализа.

Лиганды, содержащие донорные атомы азота (N,N-лиганды)

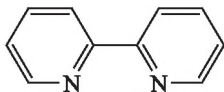


α -диоксими (диметилглиоксим)

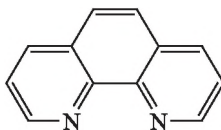


Диоксими — высокоселективные реагенты для осаждения никеля и палладия. Они образуют с этими металлами плоские хелаты состава 1 : 2. Другие ионы (железо, кобальт) образуют растворимые в воде октаэдрические комплексы, содержащие еще два монодентатных лиганда (H_2O , OH^- , NH_3).

Оба донорных атома азота могут входить в гетероциклы:

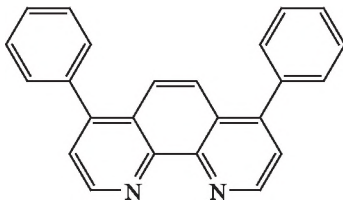


α, α' -дипиридил



1,10-фенантролин

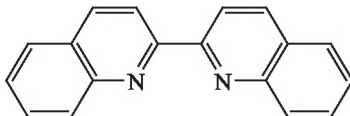
Образуют интенсивно окрашенные соединения с ионами Fe^{2+} (состав 1 : 3) и Cu^+ (1 : 2). Ионы легко окисляются до Fe^{3+} и Cu^{2+} . Реагенты используются как окислительно-восстановительные индикаторы и в фотометрии. 1,10-Фенантролин — наиболее известный реагент для определения железа. При pH 2–9 в присутствии ЭДТА как маскирующего агента реагент практически специфичен для определения железа.



Батофенантролин (4,7-дифенил-1,10-фенантролин)

Введенные фенильные радикалы не создают стерических затруднений. Удлинение цепи сопряжения приводит к увеличению интенсивности окраски. Если ввести в фенильные радикалы сульфогруппы, то получится реагент, хорошо растворимый в воде.

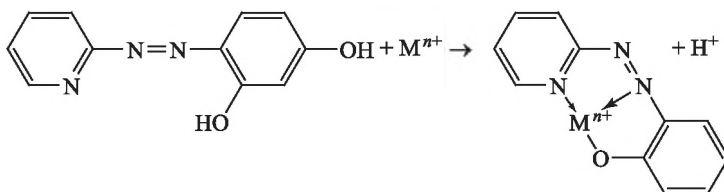
Купроин (2,2'-дихинолил)



Это реагент, который в отличие от α, α' -дипиридил образует не октаэдрические комплексы состава 1 : 3, а, вследствие простран-

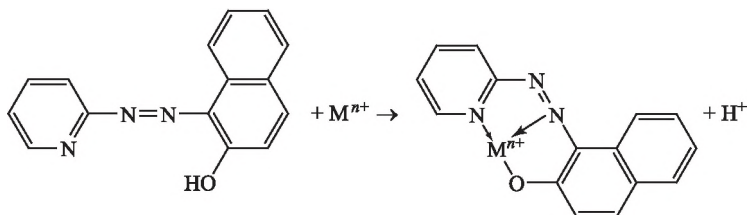
ственных затруднений, тетраэдрические комплексы состава 1 : 2. Поэтому он является селективным реагентом на медь (I) в присутствии железа.

Пиридилазорезорцин (ПАР) или 4-(2-пиридилазо)резорцин



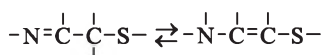
Реагент является групповым на ионы переходных металлов и Б-катионы.

Пиридилазонафтол (ПАН) или 1-(2-пиридилазо)нафтол-2

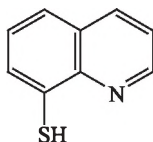


Так же неселективен, как и предыдущий реагент.

**Лиганды, содержащие донорные атомы азота и серы
(N,S-лиганды)**

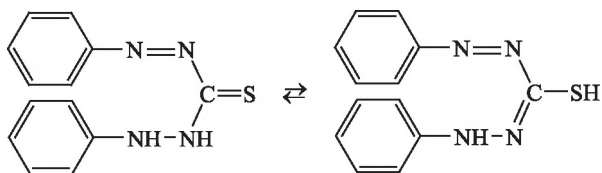


8-меркаптохинолин (тиооксин, тиоксин)

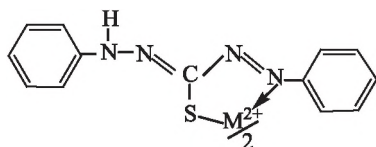


более селективен, чем 8-оксихинолин, потому что замена донорного атома кислорода на атом серы приводит к тому, что реагент взаимодействует только с Б-катионами и ионами переходных металлов, но не реагирует с А-катионами. Из А-катионов взаимодействует только с молибденом, вольфрамом и ванадием. В воде тиооксинаты очень плохо растворимы, хорошо растворяются в бензоле, толуоле, бромбензоле. Интенсивность окраски выше, чем у оксинатов. Применяется в экстракционно-фотометрическом анализе.

Дифенилтиокарбазон (дитизон)



в растворе существует в виде кето- и енольной формы. В комплексообразовании участвует енольная форма. Аналогичная картина наблюдается для многих других органических реагентов.



Ряд устойчивости дитизонатов: $\text{Ag}^I > \text{Hg}^{I(II)} > \text{Pd}^{II} > \text{Pt}^{II} > \text{Au}^{I(III)} > \text{Cu}^{I(II)} > \text{Bi}^{III} > \text{In}^{III} > \text{Sn}^{II} > \text{Zn}^{II} > \text{Cd}^{II} > \text{Co}^{II} > \text{Pb}^{II} > \text{Ni}^{II} > \text{Fe}^{II} > \text{Mg}^{II} > \text{Tl}^I$.

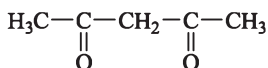
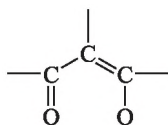
Для повышения селективности используют зависимость экстракции от кислотности водной фазы, маскирование мешающих ионов комплексообразующими агентами и реакции вытеснения (обменную экстракцию). Наиболее часто с дитизоном определяют свинец, цинк, серебро, ртуть, кадмий, медь и висмут. Дитизон и дитизонаты очень плохо растворимы в воде, часто используют экстракцию хлороформом.

Хелаты с шестичленными циклами

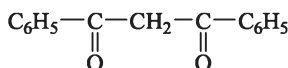
Шестичленные циклы встречаются почти так же часто, как и пятичленные, но все-таки несколько реже. Они обычно являются O,O- и O,N-лигандами, поэтому должны быть групповыми реагентами. Селективность можно обеспечить только за счет стерических эффектов регулирования pH водной фазы и маскирования мешающих ионов.

Лиганды, содержащие донорные атомы кислорода

β-Дикетоны содержат функционально-аналитическую группу:

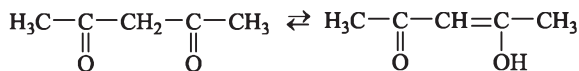


Ацетилацетон



Бензоилацетон

Хелаты образует енольная форма реагентов, поэтому енолизация является необходимой предпосылкой комплексообразования.

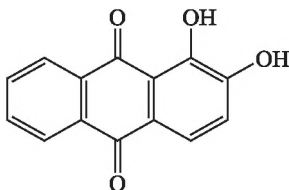
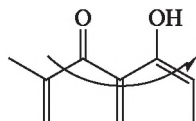


Кето-форма

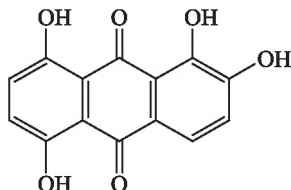
Енольная форма

Ацетилацетон образует хелаты более чем с 50 элементами. Как правило, это нейтральные хелаты, плохо растворимые в воде. Используются в экстракционно-фотометрическом методе анализа.

Производные антрахинона (циклические аналоги енольной формы *β*-дикетонов) содержат функционально-аналитическую группу:



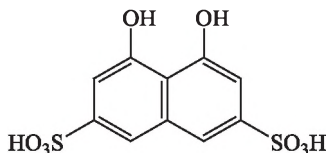
Ализарин



Хинализарин

Реагенты очень селективны из-за пространственных затруднений. С ними взаимодействуют только А-катионы. Из 2-й группы Периодической системы только бериллий и магний, 3-я и 4-я группы Периодической системы, лантаноиды и 3- и 4-валентные актиноиды.

Производные хромотроповой кислоты (пери-дифенолы)

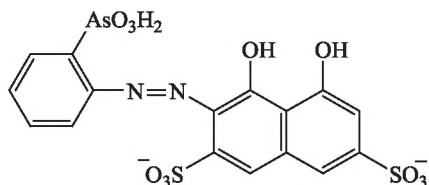


Хромотроповая кислота

Сама хромотроповая кислота взаимодействует с А-катионами 3-й и 4-й групп Периодической системы, бериллием и некоторыми катионами переходных металлов, например, с железом (III). Особенно часто рекомендуется как реагент для определения титана (IV), железа (III) и ниобия (V). Хелат титана образуется уже в среде концентрированной серной кислоты, определению мешает только железо.

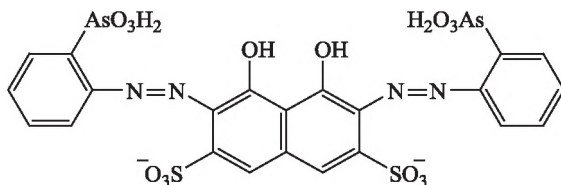
Хромотроповая кислота является родоначальником целого ряда важных аналитических реагентов.

Арсеназо I



образует комплексы с А-катионами, которые осаждаются в виде труднорастворимых фосфатов и арсенатов.

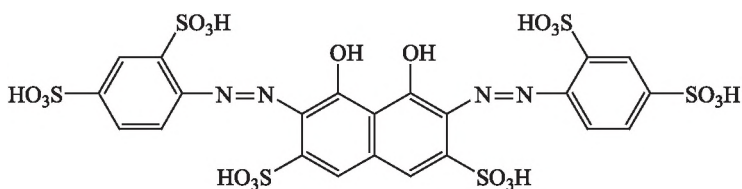
Арсеназо III



За счет существенного удлинения цепи сопряжения светопоглощение реагента смещено в более длинноволновую область, и наблюдаются значительно более высокие величины молярных коэффициентов поглощения. Комплексы растворимы в воде. Широко применяется для спектрофотометрического определения многих металлов. Титан, гафний, цирконий, торий, уран, ниобий можно определять в сильноокислых растворах. Например, при определении циркония кислотность может соответствовать 6 моль/дм³ раствору хлороводородной кислоты. В менее кислых средах определяют скандий, иттрий и редкоземельные элементы.

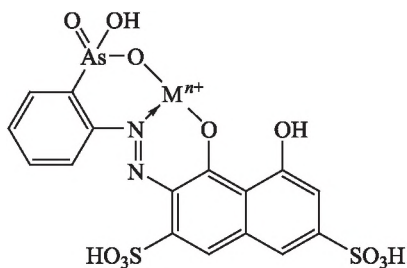
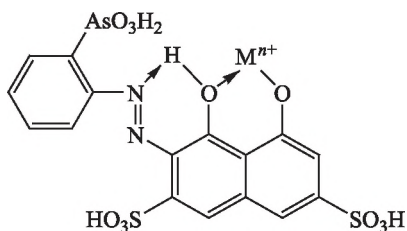
Для повышения селективности используют регулирование кислотности раствора и конкурирующее комплексообразование.

Сульфоназо III (Ортаниловый СО)

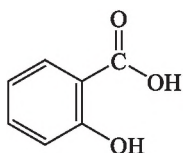


Это высокоселективный реагент на ионы бария и стронция. Если сульфогруппы заменить на карбоксильные, то получится *карбоксиарсеназо* — реагент для определения бария при pH 5,5–6,5.

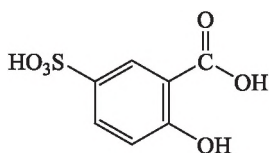
Иногда считают, что все эти реагенты взаимодействуют с металлами как O,O-лиганды. Атом азота азогруппы связан водородным мостиком с одним из атомов кислорода и образует дополнительный цикл (протонный хелат). Однако многие исследователи придерживаются точки зрения на них как на O,N-лиганды.



Оксикарбоновые кислоты



Салициловая кислота

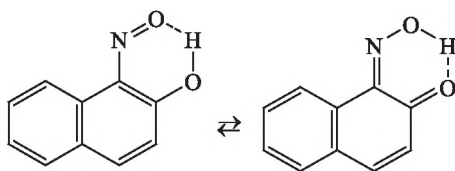


Сульфосалициловая кислота

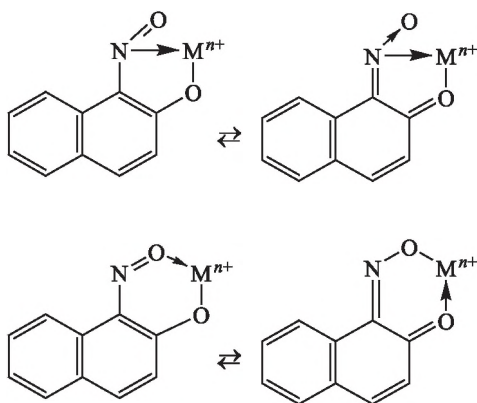
Оба реагента рекомендуются для определения титана и железа, однако растворимость второго выше и он используется чаще. Комплексы растворимы, используются в фотометрии и в комплексонометрии (индикаторы при титровании железа (III)).

Лиганды, содержащие донорные атомы кислорода и азота

Нитрозоафтолы — это группа реагентов, занимающая промежуточное положение между O,O- и O,N-лигандами. Например, 1-нитрозо-2-нафтол (реактив Ильинского) может существовать в двух таутомерных формах:

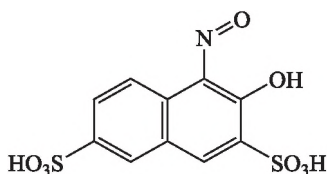


Поэтому эти реагенты могут образовывать с ионами металлов как пяти-, так и шестичленные циклы. Кобальт, палладий, железо, никель образуют пятичленные циклы с оксимами, и для них может быть вероятен такой же вариант. У других ионов металлов могут образовываться и шестичленные циклы.

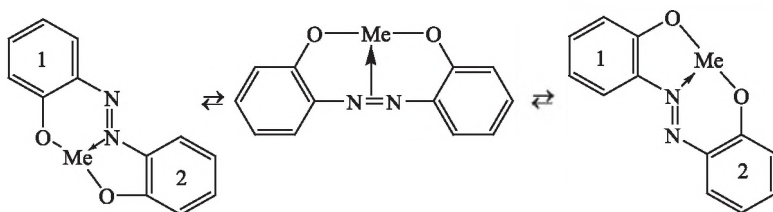


Реагент используется для спектрофотометрического определения кобальта (экстракционный вариант).

Сульфированный аналог этого реагента называется *нитрозо-R-соль*. Он сам и его хелаты растворимы в воде.

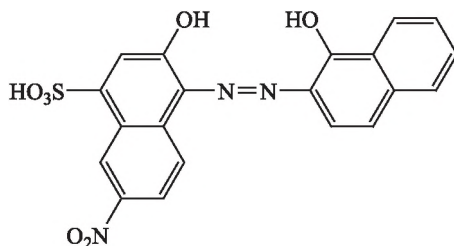


Во многих реагентах присутствует азогруппа. В ряде случаев достаточно трудно установить, какой из атомов азота азогруппы участвует в образовании хелата.



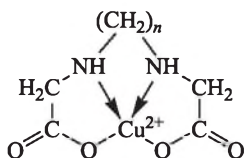
Металлы взаимодействуют с π -электронной системой азогруппы

Например, *эриохромчерный Т* — комплексометрический индикатор имеет подобное строение и для него неясно, какой из атомов азота участвует в образовании связи с металлом.

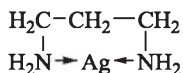


Хелаты с числом атомов в цикле больше шести

Изолированные хелатные циклы с числом атомов больше шести малоустойчивы. Однако при одновременном образовании пяти- и шестичленных циклов могут стабилизироваться хелатные циклы любого размера.



С увеличением числа $n > 6$ прочность цикла быстро падает. Исключение составляют комплексы иона Ag^+ ($\text{КЧ} = 2$). При таком координационном числе sp -гибридизация требует линейного расположения донорных атомов.



Этот комплекс более прочен, чем комплекс серебра с этилендиамином.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- Аналитическая химия : в 3 т. Т. 1 : Методы идентификации и определения веществ / под ред. Л. Н. Москвина. М. : Академия, 2008.
- Аналитическая химия. Проблемы и подходы : в 2 т. Т. 1 / под ред. Р. Кельнера, Ж.-М. Мерме, М. Отто и др. М. : Мир : ООО «Издательство АСТ», 2004.
- Бек М. Исследование комплексообразования новейшими методами / М. Бек, И. Надьпал М. : Мир, 1989.
- Инцеди Я. Применение комплексов в аналитической химии / Я. Инцеди. М. : Мир, 1979.
- Координационная химия / В. В. Скопенко, А. Ю. Цивадзе, Л. И. Савранский и др. М. : ИКЦ «Академкнига», 2007.
- Корольков Д. В. Основы теоретической химии / Д. В. Корольков, Г. А. Скоробогатов. М. : Академия, 2004.
- Костромина Н. А. Химия координационных соединений / Н. А. Костромина, В. Н. Кумок, Н. А. Скорик ; под ред. Н. А. Костроминой. М. : Высш. шк., 1990.
- Мелкозеров В. П. Спектрофотометрическое и потенциометрическое изучение состояния N-арил-3-аминопропионовых кислот в водных растворах / В. П. Мелкозеров, Л. К. Неудачина, А. А. Вшивков // Журн. общ. химии. 1997. Т. 67, вып. 1. С. 98–103.
- Скорик Ю. А. Корреляционный анализ кислотно-основных и комплексообразующих свойств N,N-ди(2-карбоксизтил)анилинов / Ю. А. Скорик, Л. К. Неудачина, А. А. Вшивков // Журн. общ. химии. 1999. Т. 69, вып. 2. С. 296–301.
- Умланд Ф. Комплексные соединения в аналитической химии. Теория и практика применения / Ф. Умланд, А. Янсен, Д. Тириг и др. М. : Мир, 1975.
- Хартли Ф. Равновесия в растворах / Ф. Хартли, К. Бергес, Р. Оллок. М. : Мир, 1983.
- Шрайвер Д. Неорганическая химия : в 2 т. Т. 1 / Д. Шрайвер, П. Эткинс ; пер. с англ. М. Г. Розовой, С. Я. Истомина, М. Е. Тамм. М. : Мир, 2004.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Список сокращений и буквенных обозначений	5
ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ	6
Комплексные (координационные) соединения	6
Координационное число	7
Дентатность лиганда	8
ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ	10
Электростатические представления о химической связи в комплексных соединениях	11
Комплексные соединения с точки зрения теории кристаллического поля	14
Октаэдрические комплексы	16
Тетраэдрические комплексы	18
Квадратные комплексы	19
Сила поля лигандов	19
Описание комплексных соединений по методу валентных связей	23
Комплексные соединения с точки зрения метода молекулярных орбиталей	31
ТЕОРИЯ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ ЛЬЮИСА В ТРАКТОВКЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ	35
ТИПЫ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ	37
Типы донорных атомов в координационных соединениях	37
Классификация ионов металлов, участвующих в образовании координационных соединений	38
Типичное поведение А-катионов	39
Типичное поведение Б-катионов	41

Особенности поведения ионов переходных металлов	43
Комплексы ионов металлов с монодентатными лигандами	45
Комплексы ионов металлов с полидентатными лигандами	47
Катионные хелаты	48
Анионные хелаты	49
Нейтральные хелаты (внутрикомплексные соединения)	49
Эфирные хелаты	50
ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ	52
Константы устойчивости комплексных соединений в растворах	53
Типы констант равновесий реакций комплексообразования в растворах	57
Хелатный эффект	61
Природа хелатного эффекта	62
Влияние размера хелатных циклов на величину хелатного эффекта	66
Влияние количества образующихся циклов на величину хелатного эффекта	68
Влияние заместителей в молекуле реагента на растворимость реагентов и их координационных соединений	74
Влияние заместителей в молекуле реагента на устойчивость образующихся комплексов	79
Влияние основности донорных атомов на устойчивость образующихся комплексных соединений	80
Пространственные затруднения	88
КИНЕТИКА ПРОЦЕССА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ	91
Комплексообразование как процесс обмена лигандами	91
Быстрые реакции инертных комплексных ионов	99
Реакции осаждения	99
Реакции ассоциации	100
Быстрые реакции координированных лигандов	100
Окислительно-восстановительные реакции	101
ПРИРОДА КАТИОНА И РАЗМЕР ОБРАЗУЕМОГО ХЕЛАТНОГО ЦИКЛА	103
Хелаты с четырехчленными циклами	103
Хелаты с пятичленными циклами	104
Лиганды, содержащие донорные атомы кислорода (О,О-лиганды)	104

Лиганды, содержащие донорные атомы кислорода и азота (O,N-лиганды)	108
Лиганды, содержащие донорные атомы азота (N,N-лиганды)	109
Лиганды, содержащие донорные атомы азота и серы (N,S-лиганды) ..	111
Хелаты с шестичленными циклами	113
Лиганды, содержащие донорные атомы кислорода.....	113
Лиганды, содержащие донорные атомы кислорода и азота	117
Хелаты с числом атомов в цикле больше шести	119
Список рекомендуемой литературы	120

Наши книги можно приобрести:

Учебным заведениям и библиотекам:
в отделе по работе с вузами
тел.: (495) 744-00-12, e-mail: vuz@urait.ru

Частным лицам:
список магазинов смотрите на сайте urait.ru
в разделе «Частным лицам»

Магазинам и корпоративным клиентам:
в отделе продаж
тел.: (495) 744-00-12, e-mail: sales@urait.ru

Отзывы об издании присылайте в редакцию
e-mail: gred@urait.ru

**Новые издания и дополнительные материалы доступны
на образовательной платформе «Юрайт» urait.ru,
а также в мобильном приложении «Юрайт.Библиотека»**

Учебное издание

**Неудачина Людмила Константиновна,
Лакиза Наталья Владимировна**

ХИМИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Учебное пособие для вузов

Формат 60×90¹/₁₆.
Печать цифровая. Усл. печ. л. 7,69.

ООО «Издательство Юрайт»
111123, г. Москва, ул. Плеханова, д. 4а.
Тел.: (495) 744-00-12. E-mail: izdat@urait.ru, www.urait.ru

<http://chemistry-chemists.com>