

КАЗАНСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМ. А.М.БУЛГАРОВА

Кафедра неорганической химии

КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ

*Учебное пособие для лекционного курса
Химия комплексных соединений*

Казань – 2014

УДК 546(075.8)
БЕК 24.1я73
К44

Печатается по решению учебно-методической комиссии
Химического института им. А.М. Бутлера
Протокол № 1 от 18 сентября 2014 г.

заседания кафедры неорганической химии
Протокол № 2 от 17 сентября 2014 г.

Авторы-составители:

Н.А. Улахович, М.И.Кутырева;
Э.И.Меляницева, А.Р.Гатаулина

Научный редактор

д.х.н., проф. Н.А. Улахович

Рецензенты:

зам. директора Химического института им.А.М.Бутлера КФУ,
д.х.н., проф. Л.Г.Шайдарова;
док. кафедры неорганической химии КНИТУ,
к.х.н. Е.В.Гусева

К44 Комплексы металлов: учебное пособие для лекционного курса
«Химия комплексных соединений» / Н.А.Улахович, М.И.Кутырева,
Э.И.Меляницева, А.Р.Гатаулина. – Казань: Казанун-т, 2014. – 97 с.

Учебное пособие предназначено для студентов четвертого курса. Химического института им.А.М.Бутлера КФУ для углубленного изучения лекционного специального курса «Химия комплексных соединений». Особое внимание уделено химической связи в координационных (комплексных) соединениях, их реакционной способности, изомерии, номенклатуре. Рассмотрены окислительно-восстановительные и кислотно-основные реакции с участием координационных соединений, а также вопросы стабилизации состояния окисления центрального атома в координационных соединениях. Описаны биокоординатные и кластерные соединения металлов.

Содержание

1. Основные понятия координационной химии	7
1.1. Понятие о координационных соединениях.	7
1.2. Терминология химии координационных соединений	8
1.3. Вопросы для самоконтроля	9
2. Номенклатура координационных соединений	9
2.1. Составление формул.....	9
2.2. Комплексные катионы	10
2.3. Комплексные анионы	10
2.4. Нейтральные комплексы	10
2.5. Название лигандов и комплексов различного строения	10
2.6. Вопросы для самоконтроля	11
3. Классификация координационных соединений	12
3.1. Классификация по типу центрального атома	12
3.2. Классификация по типу координируемых лигандов	12
3.3. Вопросы для самоконтроля	14
4. Теории координационной химии	14
4.1. Ранние теории координационной химии	14
4.2. Координационная теория Вернера	15
4.3. Вопросы для самоконтроля	16
5. Изомерия координационных соединений	17
5.1. Геометрическая изомерия	17
5.2. Ионная (ионизационная) изомерия	18
5.3. Гидратная (сольватная)	18
5.4. Структурная (солевая) изомерия	19
5.5. Оптическая изомерия	19
5.6. Вопросы для самоконтроля	20
6. Химическая связь в координационных соединениях. Теория валентных связей	21
6.1. Теория валентных связей и гибридизация атомных орбиталей..	21
6.2. Возможности и ограничения теории валентных связей	22
6.3. Вопросы для самоконтроля	22

УДК 546 (075.8)
ББК 24.1я73

© Казанский университет, 2014

7. Химическая связь в координационных соединениях. Теория кристаллического поля	23
7.1. Основные положения теории кристаллического поля	23
7.2. Низко- и высокосстиновые комплексы	25
7.3. Возможности и ограничения теории кристаллического поля ...	26
7.4. Вопросы для самоконтроля	26
8. Химическая связь в координационных соединениях. Теория поля лигандов	27
8.1. Основные положения теории поля лиганда	27
8.2. Сопоставление теории валентных связей, теории кристаллического поля и теории поля лиганда	29
8.3. Вопросы для самоконтроля	30
9. Принцип жестких и мягких кислот и оснований	31
9.1. Основные положения теории жестких и мягких кислот и оснований	31
9.2. Вопросы для самоконтроля	33
10. Теория жестких и мягких кислот и оснований в трактовке реакций комплексообразования	34
10.1. Комплексы мегаполов, образованные жесткими и мягкими кислотами и основаниями	34
10.2. Размещение кислот и оснований в ряды по возрастающей или убывающей жесткости или мягкости	35
10.3. Вопросы для самоконтроля	38
11. Теории кислотно-основных превращений координационных соединений	39
11.1. Кислотно-основные свойства координационных соединений..	39
11.2. Амидореакция Л.А.Чугаева	40
11.3. Факторы, влияющие на кислотно-основные свойства координационных соединений	41
11.4. Вопросы для самоконтроля	43
12. Взаимное влияние внутрисферных лигандов	44
12.1. Закономерность трансвымывания	44
12.2. Механизмы реакций комплексообразования	46
2. Вопросы для самоконтроля	48

13. Координационные соединения в растворах	49
13.1. Равновесия в растворах координационных соединений	49
13.2. Константы устойчивости	50
13.3. Вопросы для самоконтроля	51
14. Термодинамика реакций комплексообразования	51
14.1. Термодинамические параметры	51
14.2. Ступенчатое комплексообразование и энтропийный фактор поля	53
14.3. Влияние природы растворителя на термодинамику комплексообразования	54
14.4. Вопросы для самоконтроля	55
15. Окислительно-восстановительные реакции координационных соединений	55
15.1. Общие представления	55
15.2. Окислительно-восстановительные процессы во внешней сфере	56
15.3. Вопросы для самоконтроля	59
16. Окислительно-восстановительные реакции во внутренней координационной сфере	59
16.1. Внутрисферный механизм	59
16.2. Комплémentарные и некомплémentарные реакции	60
16.3. Вопросы для самоконтроля	62
17. Влияние комплексообразования на окислительно-восстановительные потенциалы	62
17.1. Влияние на величину окислительно-восстановительного потенциала образования малорастворимого соединения	62
17.2. Влияние кристаллического поля	63
17.3. Вопросы для самоконтроля	65
18. Химия кластеров	66
18.1. Возникновение химии кластеров	66
18.2. Лиганды в кластерных соединениях	66
18.3. Электронное строение кластеров	67
18.4. Правило эффективного атомного номера	68
18.5. Вопросы для самоконтроля	69

19. Основные аспекты координационной химии применительно к бионеорганическим системам	69
19.1. Общие положения	69
19.2. Важнейшие биохимические молекулы как лиганды	70
19.3. Вопросы для самоконтроля	73
20. Взаимодействие ДНК с ионами металлов	74
20.1. Особенности ДНК как лиганда	74
20.2. Центры координации ионов металлов в ДНК	76
20.3. Вопросы для самоконтроля	78
21. Комплексы металлов с порфиринами и порфириноподобными веществами	78
21.1. Структура порфиринов	78
21.2. Гемоглобин и миоглобин	81
21.3. Цитохромы	82
21.4. Витамин B ₁₂	85
21.5. Хлорофилл	87
21.6. Вопросы для самоконтроля	89
Глоссарий	91
Список сокращений	95
Список рекомендуемой литературы	96

1. Основные понятия координационной химии

1.1. Понятие о координационных соединениях

Координационными называются соединения, существующие как в кристаллическом состоянии, так и в растворе, особенностью которых является наличие центрального атома (акцептора электронов), окруженнного лигандами (донарами электронов). Это определение принадлежит Ю.Н.Кукушкину.

В координационном соединении лиганды способны ступенчато и обратимо отщепляться от центрального атома по гетеролитическому типу.

В большинстве случаев в молекулярном виде координационные соединения могут рассматриваться как состоящие из простых, способных к самостоятельному существованию молекул (А.Вернер).

Понятие «координация» – более широкое, нежели «комплексообразование». Например, соединения POCl_3 и SO_4^{2-} , содержащие центр координации, являются координационными, но не комплексными.

Обычно комплексные соединения присутствуют либо в водных (или неводных) растворах, либо выделяются из них (путем кристаллизации или за счет малой растворимости). В растворах комплексы часто диссоциируют и содержат положительно и отрицательно заряженные частицы – катионы и анионы.

К комплексным можно отнести и некоторые металлоорганические соединения, содержащие связь металл-углерод. Цианиды, карбиды, а в некоторых случаях и карбонилы металлов со связью M-C в органической химии не рассматриваются, так как их считают неорганическими. К последним относится и соль Цейзе $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{CH}_2=\text{CH}_2)]\text{H}_2\text{O}$ – типичное комплексное соединение, полученное в 1827 г., хотя его и считают первым известным металлоорганическим соединением.

Таким образом, закономерности, которые лежат в основе получения координационных соединений, и законы, управляющие процессами их образования, изучаются в химии координационных соединений, которая в качестве частной включает химию комплексных соединений.

1.2. Терминология химии координационных соединений

Лиганды. Это атомы и атомные группировки, входящие в состав координационного соединения и связанные с центром координации. Лигандами могут быть ионы (например, хлорид-ионы, фторид-ионы) или молекулы (например, вода, аммиак). Особое положение занимают кислородные соединения. Так, если супeroxоксигруппировки (O_2 ²⁻) или пероксогруппировки (O_2^{2-}) связаны с координационным центром, то соответствующие соединения считают координационными.

Однако оксидные соединения, в которых существуют ионы O^{2-} , как координационные не рассматриваются. Правда, перманганаты и оксохроматы(VI) в ряде случаев используют в качестве модельных координационных соединений (М.Тоуб).

Координационная сфера. Координационные соединения состоят из внутренней и внешней координационных сфер. Внутренняя сфера содержит центральный атом, вокруг которого координируются лиганда, связанные с центральным атомом (ионом) – комплексообразователем.

Координационный полизидр. Способ упаковки лигандов в комплексах. Этот виртуальный молекулярный многоугольник, вершинами которого являются атомы лигандов, непосредственно связанные с центральным атомом. Виртуальность определяется наличием химической связи между центральным атомом и вершинами полиздра (лигандами), но не между последними. Число вершин равно координационному числу комплексообразователя. Ребра координационных полизидров – отрезки прямых, попарно соединяющие атомы его координационной сферы. Число различных полизидров при заданном числе вершин определяется теорией многогранников. Все реальные координационные полизидры выпуклые.

Координационное число. Координационное число (КЧ) – это число электронодонорных центров лигандов (атомом или π -связью), непосредственно взаимодействующих с комплексообразователем. Для координационных соединений с монодентатными лигандами КЧ равно числу лигандов, а в случае полидентатных лигандов – числу таких лигандов, умноженному на лентатность. Наиболее привычны КЧ 4 и 6.

8

полидентатного заместителя и образующих циклы, называют хелатными соединениями.

Хиральность. Это свойство химических частиц, характеризующееся отсутствием в них зеркально-поворотных осей симметрии. Все распространенные координационные полизидры при наличии одинаковых лигандов ахиральны. Хиральность возникает при введении в координационный полизидр лигандов нескольких видов и расположении их в полизиде определенным образом. Плоский квадрат всегда ахирален, так как имеет плоскость симметрии; тетраэдр хирален, только если все четыре лиганды различны. В тригональной бипирамиде и тетрагональной пирамиде для достижения хиральности достаточно лигандов только трех видов.

1.3. Вопросы для самоконтроля

1. Приведите примеры полидентатных лигандов. Могут ли в комплексных соединениях с такими лигандами реализоваться не все координационные возможности центрального атома?
2. Приведите примеры хиральных комплексов, в состав которых входит четыре, пять, шесть лигандов.
3. Понятие «координационный полизидр» формулируется через понятие «координационный многогранник». Каким образом выбрать последний и насколько необходимо при этом учитывать его объем?
4. Необходимо ли при определении координационного числа учитывать неподеленные электронные пары?
5. Можно ли считать комплексными соединения, в структуре которых в качестве центральных содержатся фрагменты, состоящие из нескольких атомов металла?

2. Номенклатура координационных соединений

2.1. Составление формул

При написании формулы внутренней сферы одноядерного комплекса, содержащей один вид лигандов L, записывают центральный атом M, затем лиганды с указанием их числа. Внутреннюю сферу заключают в атом: ' посредством нескольких связей, образованных разными атомами

9

квадратные скобки. Внешнесферные катионы записывают с указанием их числа слева от внутренней скобки, а внешнесферные анионы – справа.

Разные по знаку заряда лиганда распологают в следующем порядке: $[M(L^{\pm})_n(L^{\mp})]$. При равенстве зарядов лигандов учитывают расположение элементов в периодах Периодической системы (ПС). Более простые лиганды в формулах указывают левее более сложных.

2.2. Комплексные катионы

Название начинают с названия отрицательно заряженных лигандов с добавлением гласной «о». Затем перечисляют нейтральные лиганды и указывают центральный атом (римской цифрой в скобках приволят его состояние окисления). Число лигандов, например, «хлоро», «брому», «оква», «оксалато», обозначают префиксами «д», «три», «четра» и т.д. Если лиганды сложные, например этилендиамин, триалкилфосфин, перед ними ставят префиксы «бис», «три», «тетракис» и т.д.

2.3. Комплексные анионы

Комплексные анионы называют согласно тем же правилам, но с добавлением суффикса «ат» к названию комплексообразователя. Для некоторых элементов-комплексообразователей вместо русских имен использую корни их латинских названий: серебро – «аргент», золото – «аур», медь – «купир», железо – «ферр», марганец – «манган». В случае центральных атомов. Например: $[Co_2(CO)_8]$ – октакарбонилдикобальт. $K_2[HgI_4]$ – тетраиодомеркурат(II) катион.

2.4. Нейтральные комплексы

Название комплексов без внешней сферы состоят из одного слова. Вначале указывают число и название лигандов (для лигандов каждого вида отдельно), затем название центрального атома в именительном падеже. В случае многоядерных комплексов – с указанием числа центральных атомов. Например: $[Co_2(CO)_8]$ – октакарбонилдикобальт.

2.5. Название лигандов и комплексов различного строения

Название анионных лигандов заканчиваются на гласную «о»: NO^- – «нитро», NO_2^- – «нитрокс», O_2^- – «сульфокс», O_2^- – «сульфокс», O_2^- –

«оксо», S^{2-} – «тио», HS^- – «меркапто». Для нейтральных лигандов используют стандартные названия веществ без изменений: N_2 – диазот, O_2 – дикислород, C_2H_4 – этилен и т.д.

Мостиковые группы и многоядерные комплексы. При наличии мостиковых лигандов (групп) перед названием ставят префикс μ - («мю»), а перед ненасыщенными – префикс η - («гамма»).

При перечислении лигандов сначала называют мостиковые лиганды в порядке их усложнения. Затем немостиковые в полном соответствии с ранее установленным порядком, и далее – комплексообразователи с указанием их числа.

Если в комплексе имеются одинаковые фрагменты, то это отражается в названии: $[Q(NH_3)_5Co-NH_2-Co(NH_3)_5]Cl_3$ – хлорид(μ-амидо) – декамминдикобальта(III).

Геометрические изомеры. К названию координационного соединения добавляют приставку «цик», если одинаковые по составу лиганды занимают соседнее положение по отношению к комплексообразователю, или «транс», если лиганды находятся в противоположных положениях. Например, дихлородиамминплатина(II) $[P(NH_3)_5Cl_2]$ имеет два геометрических изомера. Название этих изомеров: цис-дихлородиамминплатина(II) и транс-дихлородиамминплатина(II). В случае левовращающих оптических изомеров к названию добавляют латинскую букву L, для правовращающих – D.

Кластеры. Название простейших кластеров строит в соответствии с номенклатурными правилами ПРАС для координационных соединений. Однако в связи с большой сложностью таких названий и трудностями, возникающими при использовании тех же правил для кластеров с большой нуклеарностью, кластеры часто обозначают тривиальными формулами.

2.6. Вопросы для самоконтроля

1. Назовите в соответствии с современной номенклатурой соли Фишера, Цейзе и Пейроне.
2. Каким образом формируются названия катионных комплексов?
3. Назовите по номенклатуре ИЮПАК красную кровяную соль.
4. Сформулируйте основные правила наименования анионных координационных соединений.
5. Назовите особенности формирования названий координационных соединений с мостиковыми лигандами.

3. Классификация координационных соединений

3.1. Классификация по типу центрального атома

С учетом влияния электронной конфигурации элементов на свойства соответствующих комплексов выделяют несколько групп. В одну группу объединяют ионы металлов с электронной конфигурацией ионов инертного газа $ns^2 np^6$, например, щелочноземельных металлов Be^{2+} , Mg^{2+} , лантаноидов и актиноидов в состоянии окисления +3, $Tl(IV)$, $Zr(IV)$, $V(V)$, $Cr(VI)$, $Mo(VI)$, $Mn(VII)$ и др. Для них характерно образование наиболее прочных комплексов с кислород- и фторсодержащими лигандами.

Другие ионы металлов с конфигурацией электронной оболочки $(n-1)d^10$ проявляют наибольшую тенденцию к координации с азот- и серосодержащими лигандами.

Большая группа комплексообразователей включает атомы или ионы металлов, имеющих не полностью заполненные d-орбитали. В эту группу попадают переходные металлы с переменными состояниями окисления. Они образуют комплексы как с кислород- и азотсодержащими лигандами, так и с лигандами, содержащими серу, фосфор и атомы других элементов.

3.2. Классификация по типу координируемых лигандов

Применима для тех координационных соединений, внутренняя сфера которых состоит из одинаковых лигандов.

Анилокомплексы. Это общее название галогенидных, нитритных, ацетатных, оксалатных и других комплексов, где в качестве лигандов выступают анионы органических и неорганических кислот. Координационные соединения этой группы имеют не очень высокие константы устойчивости, что определяет легкость их превращений.

Аквакомплексы. Комплексы могут быть катионные, анионные и нейтральные (не заряженные). Они легко образуются из других при внутрисферном замещении, гидратации катиона, а также в случае присоединения молекул воды, что сопровождается повышением КЧ:

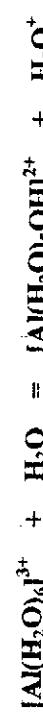


В водных растворах солей многие ионы непереходных и переходных металлов существуют в виде комплексных акванионов: $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ и т.д. При кристаллизации таких солей из

водных растворов молекулы воды остаются связанными с центральным атомом: $[Al(H_2O)_6]Cl_3$, K аквакомплексам относят и кристаллогидраты: $AlCl_3 \cdot 6H_2O$.

У некоторых кристаллогидратов молекулы воды распределяются между внутренней и внешней координационными сферами: $[Cu(H_2O)_4]SO_4H_2O$. Слабосвязанная внешняя вода объединяет катионы и анионы посредством водородных связей.

Гидроксокомплексы. Подобные комплексы образуются из аквакомплексов при протолизе:



либо при растворении амфотерных гидроксидов в водных растворах гидроксидов щелочных металлов.

Аммины и аммиакаты. Если химическая связь с центральным атомом реализуется через атом азота молекулы амиака, то комплекс называется аммином. Если молекула амиака находится во внешней координационной сфере, то это аммиакат. Различают аммины анионного типа, катионного типа и комплексы-неспектролиты.

Хелаты. Это координационные соединения, в которых центральный атом связан одновременно с двумя или более донорными атомами лиганда. В результате замыкается один или несколько гетероциклов. Хелаты, в которых при замыкании хелатного цикла используют протонсодержащую и нейтральную электронодонорные группы и формально связан с центральным атомом ковалентной и донорно-акцепторной связью, называют внутрекомплексными соединениями (ВКС). Например, комплексынаты - типичные ВКС. **Комплексонаты.** Это очень устойчивые соединения. Их стабильность объясняется замыканием двух, трех или более хелатных циклов. Например, в случае комплекса меди(II) с динатриевой солью этилендиаминететрауксусной кислоты. Известно более 200 комплексонов и громадное число синтезированных и потенциально полезных комплексонатов.

Комплексы металлов с краун-эфирами. При образовании подобных комплексов катион металла включается во внутримолекулярную полость краун-эфира и удерживается там благодаря ион-дипольному взаимодействию со всеми гетероатомами.

Криптаты. Это комплексы металлов с криптанлами, которые представляют собой макроциклические соединения, состоящие из циклов, содержащих гетероатомы, общими для которых являются полидентатными лигандами. Стабильность криптантов тем выше, чем лучше соответствие размеров иона и полости. В молекулах криптандов атомами, общими для всех циклов (узловыми), являются углерод и азот. Двойными атомами в циклах могут быть атомы кислорода, серы и азота.

Полидиерные комплексы. К ним относят соединения в молекулах которых имеется несколько атомов металлов, окружённых лигандами и связанных мостиковыми группами. К полидиерным относят также соединения, содержащие ячейки из непосредственно связанных атомов металлов, обычно называемых **классерами**. Различают гомо- и гетерометатические полидиерные соединения.

1. Какие координационные соединения называются хелатами?
2. В чем отличие координационных соединений от двойных солей?
3. Какие координационные соединения называют криптанами?
4. Условия образования полидиерных комплексных соединений.
5. В чем сходство и различие хелатных и внутриструктурных соединений?

Гофман А. (1818-1892) предложил рассматривать металламмиачные соединения как аммонийные соли. Однако концепция Гофмана также не учитывала образование изомеров.

Иоргенсен С.М. считал, что координационные соединения образуются в результате внедрения дополнительных атомных группировок между анионом и катионом «простой» соли. Эта теория позволяла объяснить частично изомерию, а также характер диссоциации. Но, к сожалению, Иоргенсен предсказывал существование большего числа изомеров, чем на самом деле. Он ошибочно считал, что координационные соединения образуются вследствие тенденции атомом азота и хлора проявлять свои высшие валентности.

От этих концепций пришлось отказаться. В отличие от Иоргенсена С.М. Вернер А. стремился выявить то общее, что присуще целому классу соединений, а не объяснять индивидуальные особенности в свойствах отдельных соединений. В качестве общего он выделил центральный атом, внешнюю и внутреннюю координационные сферы.

4.2. Координационная теория Вернера

Альфреду Вернеру не только удалось выяснить причины изомерии известных к тому времени соединений (пис- и транс- $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$, а также сделать ряд предсказаний относительно существования еще не открытых изомеров.

Основным пунктом теории Вернера явилось признание центрального строения координационного соединения. Все группы, входящие в его состав, располагаются определенным образом вокруг иона металло-комплексообразователя, который Вернер назвал центральным атомом. Он впервые выдвинул предположение о внутренней координационной сфере и показал ее отличие от внешней. Различия в свойствах групп, находящихся во внешней и внутренней сферах, А.Вернер рассматривал с позиций реакционной способности соединений.

В наиболее прочно построенных соединениях, например в координационных соединениях платины(IV) и $\text{Co}(\text{II})$, различие между группами внутренней сферы и внешнесферными ионами сводится к различию между ковалентной и ионной связью.

А.Вернер высказал идею о главной и побочной валентности. Ввел понятие координационное число. Он считал, что с помощью классических представлений о валентности нельзя описать химические свойства

координационных соединений. Координационное число иона металла является достаточным структурой хиральности, показывающей какое число групп находится во внутренней сфере комплексного соединения, т.е. в непосредственной связи с центральным атомом. Равиоценнность групп, присоединенных к центральному атому силами главной и побочной валентности, в дальнейшем была доказана рентгенографически и с помощью метода мечевых атомов.

А.Вернер раскрыл также пространственное строение нарядом со стереохимией соединений (стереохимии комплексов). Он писал, что становится теперь стереохимия соединений кобальта и платины. При этом открытие изомерии координационных соединений является только следствием идей стереохимии. А.Вернер предложил классификацию видов изомерии (сохранилась до наших дней) и рассмотрел вопросы химической связи в координационных соединениях.

Таким образом, ключевыми моментами координационной теории Вернера являются, во-первых, стереохимия комплексов как проблема геометрического расположения атомов, атомных и молекулярных фрагментов вокруг центрального атома в пространстве и, во-вторых, постановка вопроса о природе химической связи в координационных соединениях.

В то же время А.Вернер не учитывал взаимного влияния лигандов в координационном соединении. Кроме того, он не рассматривал кислотно-основные свойства комплексов.

4.3. Вопросы для самоконтроля

1. Что такое координационное соединение? Дайте определение этого понятия.
2. Приведите примеры координационных соединений. Чем отличаются катионные и анионные координационные соединения?
3. Что такое координационный полиздр? Каким образом тип полиздра связан с координационным числом?
4. Приведите примеры полидентатных лигандов. Могут ли в координационных соединениях с подобными лигандами реализоваться не все координационные возможности центрального атома?

5. Приведите примеры хиральных комплексов. Каким образом хиральность связана с координационным числом?
6. Назовите по номенклатуре ИОПАК соль Лейбоне.
7. Какие типы классификаций координационных соединений вы знаете?
8. Укажите недостатки ловернеровских теорий строения координационных соединений.
9. Сформулируйте основные положения координационной теории Вернера.
10. В чем отличие хелатов от внутрикомплексных соединений?

5. Изомерия координационных соединений

5.1. Геометрическая изомерия

Геометрическая изомерия комплексных соединений наблюдается в тех случаях, когда лиганды во внутренней сфере располагаются по-разному относительно друг друга. Число изомеров, т.е. число вариантов расположения лигандов, зависит как от строения координационного соединения, так и от количества неодинаковых лигандов.

Таким образом, необходимым и достаточным условием геометрической изомерии – это наличие во внутренней координационной сфере не менее двух разных лигандов, неравнозначно в ней расположенных. Проявляется в форме пис- и транс-изомерии.

Геометрическая изомерия наблюдается преимущественно у координационных соединений, имеющих октаэдрическое строение, строение плоского квадрата или квадратной пирамиды. Координационные соединения с тетраэдрическим, треугольным и линейным строением не имеют геометрических изомеров, поскольку места расположения лигандов двух разных видов вокруг центрального атома равнозначны.

Геометрическая изомерия не зависит от химической природы коорденированных групп. Гипотетическим примером геометрических изомерных соединений со структурой плоского квадрата являются, например, давно известные производные платины(II) состава PtA_2X_4 , где A – нейтральная молекула, X – одновалентный кислотный остаток. Для подобных соединений характерна пис- и транс-изомерия.

Комплекс дихлородиамминплатина(II) может быть получен в виде оранжевого цис-изомера и в виде желтого транс-изомера. Эти соединения отличаются не только по цвету, но и по биологическим свойствам, которые проявляет цис-изомер, известный как онкологический препарат цисплатин (рис.5.1).

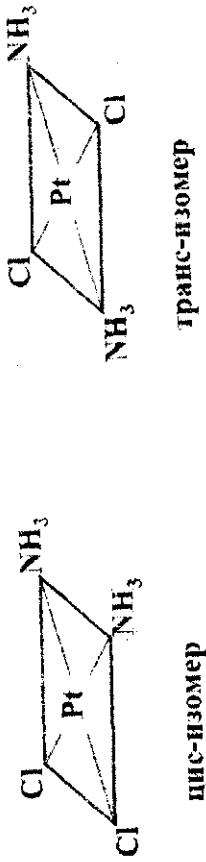


Рис. 5.1. Цис- и транс- изомеры дихлородиамминплатины (II).

5.2. Ионная (ионизациянная) изомерия

Частным случаем геометрической изомерии является ионная изомерия, которая обусловлена различиями в распределении заряженных лигандов (например, кислотных остатков) между внешней и внутренней сферами комплекса и характеризует способность координационных соединений с одним и тем же элементным составом давать в растворе разные ионы. Например, ионизацияционными изомерами являются $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{Br}_2$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$, которые различаются по окраске (яркая оранжево-желтая в первом случае и бледная того же оттенка во втором).

5.3. Гидратная (сольватная) изомерия

Частным случаем ионной изомерии является гидратная (сольватная) изомерия. Между внешней и внутренней координационными сферами определенным образом распределяются сольватированные молекулы (или молекулы воды). Во многих случаях внедрение молекул растворителя сильно изменяет свойства вещества. Гидратными изомерами являются $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3](\text{NO}_3)_2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}](\text{NO}_3)_3$.

Важно отметить, что молекулы растворителя во внешней сфере составе стоящих кристаллосольватов, как правило, достаточно легко меняются, например, при слабом нагревании. Эти же молекулы,

размещаясь во внутренней сфере координационных соединений, напротив, удаляются с трудом, чаще всего с деструкцией комплекса.

5.4. Структурная (солевая) изомерия

В ряде координационных соединений различается способ связывания моновалентного координированного лиганда, имеющего два или более неэквивалентных двойных центра во внутренней сфере комплекса при сохранении строения лиганда. Например, ион NCS^- может координироваться через атомы азота или серы, NO_2^- - через атомы азота или кислорода. Примером являются изомеры: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{Cl}_2$ (красный) и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]\text{Cl}_2$ (коричневый).

5.5. Оптическая изомерия

Оптические изомеры отличаются друг от друга по оптической активности. Оптически активными называются вещества, способные вращать плоскость поляризации света. Один из оптических изомеров эту плоскость вращает вправо, другой влево. Первый называется правым или D-изомером, второй - левым или L-изомером.

Выяснено, что в виде оптически активных изомеров могут существовать только такие вещества, молекулы которых не имеют ни одной плоскости симметрии, т.е. нет плоскости, которая разделила бы молекулу на две одинаковые части. Такие молекулы называются асимметрическими. Оптический изомер является зеркальным изображением второго оптического изомера, поэтому оптическая изомерия иногда называется зеркальной изомерией.

Впервые оптическую изомерию обнаружил А.Вернер в 1911 г. при исследовании соединения $[\text{Co}(\text{CINH}_3\text{en})_2]\text{Cl}_2$. Комплексный катион этого соединения может существовать в виде двух геометрических изомеров цис- и транс-. В случае транс-изомера имеется плоскость симметрии, проходящая через вершины октаэдра, занятые аммиаком и хлором, и пересекающая плоскость. В случае цис-изомера такой плоскости нет, поэтому цис-изомер является асимметрическим и может существовать в виде двух оптических изомеров (рис.5.2).

6. Химическая связь в координационных соединениях. Теория валентных связей

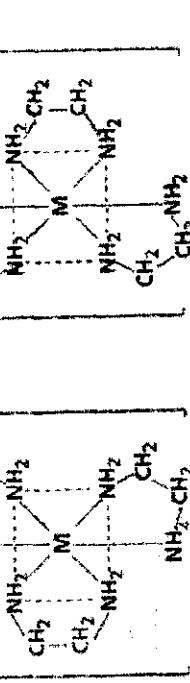


Рис. 5.2. Оптические изомеры комплексов с этилендиамином

Молекулы, воспроизвождающиеся при зеркальном отражении, называют энантиомерами (так называемые оптические антиподы). Они могут различно вращать плоскость поляризации света, но обладают одинаковым абсолютным удельным вращением (эффект наблюдается обычно с помощью поляриметров).

Стереоизомеры – это соединения, построенные из одинакового набора атомов, но отличающиеся расположением атомов. Основными стереохимическими понятиями являются хиральность, конфигурация и конформация.

5.6. Вопросы для самоконтроля

- Что такое изомерия в координационной химии? Приведите примеры изомеров.
- Какие факторы определяют геометрическую изомерию?
- Дайте характеристику ионизационной изомерии. Как зависит этот тип изомерии от химической природы координируемых групп?
- Что такое сольватная (гидратная) изомерия?
- Как зависит структурная изомерия от химической природы координируемых групп?
- Дайте характеристику оптической изомерии.
- Сформулируйте определение понятия «энантиомер».
- Что такое хиральность?
- Сформулируйте определение понятия «хиральность», перечислите признаки, отличающие хиальные и ахиальные молекулы.
- Какие факторы влияют на строение координационных гидроксидов? Приведите примеры.

6.1. Теория валентных связей и гибридизация атомных орбиталей валентных связей

Теория валентных связей (ТВС) создана в тридцатые годы XX века американским химиком Л. Полингом. Как и все другие квантово-механические теории, ТВС является приближенной. Она основана на предположении, что химическая связь всегда является двухэлектронной связью. Это предположение распространяется и на химические связи в координационных соединениях.

Химические связи в координационных соединениях, как правило, образуются с участием электронов различных подуровней комплексообразователя. Поэтому можно предполагать, что даже в случае одинаковых лигандов связи будут иметь различную прочность. Например, связь, образованная s-электроном, имеющим сферическую симметрию, не будет одинаковой со связью, образованной p-электроном, имеющим совершенно другое распределение плотности электронного облака. Однако это противоречит экспериментальным данным, показывающим, что в случае одинаковых лигандов все связи между ними и комплексообразователем являются одинаковыми.

Для объяснения этого противоречия теория валентных связей использует понятие о гибридизации связей. Согласно этой идее, орбитали комплексообразователя, участвующие в образовании двухэлектронных связей с лигандами, должны претерпевать определенные изменения. Все орбитали – электронов комплексообразователя, осуществляющие химические связи, становятся совершенно одинаковыми, за исключением их направлений. Образуются гибридные орбитали, характерной особенностью которых является растянутость электронного облака в направлениях, обусловленных расположением лигандов, т.е. гибридные орбитали направлены к лигандам. Растигнутая форма подобных орбиталей способствует большему перекрыванию при взаимодействии с орбиталами лигандов. Гибридизация делает связь более прочной.

Наиболее часто встречающиеся виды гибридизации: sp (линейная пространственная конфигурация), sp^2 (треугольная), sp^3 и d^3s (четырехугольная), dsp^2 (квадратная), d^2sp^3 (октаэдрическая). Наиболее прочные связи образуются в тех случаях, когда комплексообразователь может использовать при гибридизации свои d-орбитали. Следовательно,

самыми типичными комплексообразователями будут элементы, у которых d-орбитали заполнены не полностью (переходные элементы). Экспериментальными данными подтверждают этот вывод.

Теория валентных связей позволяет объяснить магнитные свойства веществ. Каждый электрон обладает определенным магнитным моментом. Если 2 электрона, их магнитные моменты взаимно компенсируются и вещество является диамагнитным. Если в состав молекул входит неспаренные электроны, то вещество имеет магнитные свойства, т.е. оно является парамагнитным.

Таким образом, если известно число неспаренных электронов в молекуле координационного соединения, то можно предвидеть, что это соединение обозначено будет парамагнитным. Магнитный момент вещества вычисляют по формуле:

$$\mu = \sqrt{n(n+2)}$$

где n — число неспаренных электронов в молекуле.

6.2. Возможности и ограничения теории валентных связей

Теория валентных связей предсказывает координационные числа, дает сведения о строении комплексов, позволяет объяснить их магнитные свойства. Достоинством теории является и весьма наглядный характер. Однако ТВС является приближенной. Основное положение, что химические связи являются двухэлектронными для таких сложных объектов, как координационные соединения, не всегда соответствует действительности. Кроме того, ТВС не объясняет оптические свойства координационных соединений.

6.3. Вопросы для самоконтроля

1. Чем определяется геометрия комплексов комплексных частиц согласно методу валентных связей?
2. Что такое гибридизация валентных орбиталей?
3. Каким образом метод валентных связей позволяет различить внутриорбитальные и внешнеорбитальные координационные соединения?
4. Как метод валентных связей объясняет образование ковалентной связи?
5. Каково взаимное расположение электронных облаков при sp^3 -гибридизации?

7. Химическая связь в координационных соединениях. Теория кристаллического поля

7.1. Основные положения теории кристаллического поля

Теория кристаллического поля (ТКП) основана на представлении об электростатическом природе взаимодействия между центральным атомом и лигандом. В отличие от ионной теории, здесь учитывается различное пространственное расположение d-орбиталей и связанное с этим различное изменение энергии d-электронов центрального атома, которое обусловлено отталкиванием от электронных облаков лигандов.

В свободном атоме (ион-комплексообразователе) все пять d-орбиталей энергетически равнозначны, т.е. пятикратно вырождены. Если комплексообразователь поместить в сферическое поле, то оно с равной силой влияет на все пять d-орбиталей. Следовательно, энергия орбиталей изменится одинаковым образом. В результате отталкивание между этой сферой и d-электронами приведет к возбуждению d-уровня, однако вырождение не снимается.

Иная картина возникает, если ион попадает в октаэдрическое, тетраэдрическое или иное окружение (менее симметричное, чем сферическое). Если комплексообразователь попадает в октаэдрическое поле лигандов, то орбитали становятся не равнозначными по энергии. В этом случае d_{z^2} - и $d_{x^2-y^2}$ -электроны испытывают большое электростатическое отталкивание от лигандов, чем d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} -электроны. Следовательно, энергия первых двух d-орбиталей будет выше (e_g -подуровень), чем трех других (t_{2g} -подуровень).

Для тетраэдрического окружения картина расщепления будет обратной. Орбитали d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} оказываются более близкими к лигандам, поэтому электроны этих орбиталей испытывают большое электростатическое отталкивание и их энергия выше. Энергия d_z^2 - и $d_{x^2-y^2}$ -электронов с меньшим электростатическим отталкиванием — ниже (рис. 7.1).

Этот ряд, называемый *спектрохимическим*, был установлен в результате экспериментального исследования спектров комплексов и квантовомеханических расчетов.

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 можно объяснить тем, что 4d- и 5d-орбитали простираются в пространстве дальше от ядра, чем 3d-орбитали. Это означает более сильному отталкиванию электронов и лигандов и соответственно большему расщеплению 4d- и 5d-уровней по сравнению с 3d-уровнем.

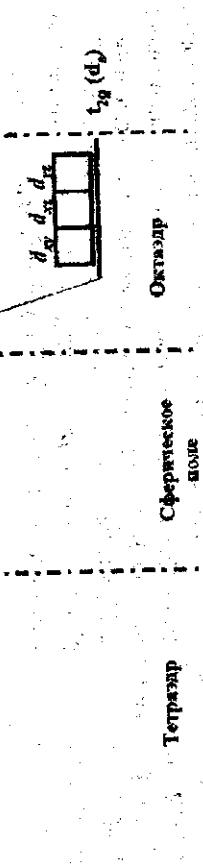
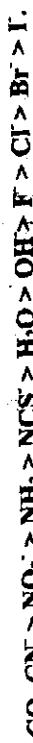


Рис. 7.1. Энергетическая диаграмма тетраэдрических и октаэдрических комплексов

Энергетическая разность d-полуровней Δ называется энергией расщепления, которая зависит от пространственной конфигурации комплекса, природы лиганда и природы комплексообразователя. Если лиганда и их расстояние от комплексообразователя одинаково, величина Δ для тетраэдрического окружения составит 4/9 октаэдрического окружения.

Согласно ТКП октаэдрическая конфигурация поля лигандов в общем случае более выгодна, чем тетраэдрическая, поскольку расщепление энергетических уровней в октаэдрическом поле примерно в два раза больше, чем в тетраэдрическом поле при прочих равных условиях. Однако есть случаи, когда октаэдрическая и тетраэдрическая конфигурации равновероятны. Например, комплексы кобальта(II).

При одном и том же центральном атоме и одинаковой конфигурации комплексов значение Δ тем больше, чем сильнее поле, создаваемое лигандами. По способности вызвать расщепление d-уровня лиганды можно расположить в следующий ряд:



7.2. Низко- и высокоспиновые комплексы

ТКП объясняет магнитные свойства комплексов, их спектры и некоторые другие свойства. Для понимания этих свойств необходимо знать характер распределения электронов по d-орбиталим иона, находящегося в поле лигандов. Последнее зависит от соотношения величины энергии расщепления и энергии отталкивания электронов друг от друга.

Если энергия межэлектронного отталкивания оказывается больше энергии расщепления, то пять d-орбиталей последовательно заполняются сначала по одному, а затем по второму электрону. Это случай слабого поля. Такие комплексы называют высокоспиновыми.

Если же энергия расщепления превышает энергию межэлектронного отталкивания, то сначала полностью заполняются орбитали с меньшей энергией, а затем орбитали с меньшей энергией. Это случай сильного поля. Непарные электроны при этом отсутствуют, а комплексы относятся к низкоспиновым.

Для комплексов никеля(II) низко- и высокоспиновые комплексы дают в октаэдрическом поле одно и то же расщепление ($t_{2g}^6 e_g^2$). Однако для комплексов квадратной симметрии в сильном поле имеется определенный выигрыш энергии по сравнению со слабым полем, так как квадратная симметрия приводит к дополнительному снятию вырождения с d-орбиталей.

Таким образом, если никель(II) попадает в поле, образованное лигандом сильного поля, вызывающим расщепление, достаточно для компенсации затрат на спаривание электронов подуровня e_g , то квадратная конфигурация оказывается наиболее выгодной. У никеля(II) в

комплексном анионе $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ свободной оказывается орбиталь $d_{x^2-y^2}$, характеризующаяся самым высоким электростатическим отталкиванием от лигандов.

7.3. Возможности и ограничения теории кристаллического поля

Теория кристаллического поля служит примером того, как простые модели могут быть использованы для правильного понимания весьма сложных явлений. Адекватная модель образования химической связи в координационных соединениях металлов в принципе должна основываться на теории донорно-акцепторного взаимодействия донорных атомов лиганда с ионом металла.

При обсуждении энергии образования комплекса следует также учитывать ион-ионное и ион-дипольное взаимодействия. Природу сил, обуславливающих донорно-акцепторную связь, правильнее описать с помощью теории молекулярных орбиталей (МО). Однако ввиду сложности структуры молекул большинства координационных соединений металлов прямые расчеты не всегда возможны или требуют для их проведения значительных допущений.

В связи с этим для объяснения многих свойств комплексов имеет смысл использовать теоретические подходы, основанные на упрощенной физической модели структуры. К ним и относится ТКП.

Предположение об электростатическом характере влияния лигандов на центральный ион исключает возможность исследования в ТКП природы связей центральный ион – лиганд. Рассмотрению в этой теории подлежат только те вопросы строения и свойств координационных систем, связанных своим происхождением электронному строению центрального иона с учетом влияния лигандов. Круг этих вопросов достаточно широк. В него входит вопросы окраски соединений (электронные спектры поглощения в видимой и прилегающей областях), магнитной восприимчивости и спектров ЭПР, относительной устойчивости в растворах.

7.4. Вопросы для самоконтроля

4. Как определяют высоко- и низкоспиновые комплексы? От чего зависит выбор такого описания комплекса?
5. Как определяется энергия спаривания? Укажите тенденцию изменения энергий спаривания в комплексах с разным числом d-электронов.
6. Как рассчитать энергию стабилизации кристаллическим полем?
7. Какую информацию дает спектрохимический ряд лигандов?
8. Как отличается расщепление d-орбиталей комплексообразователя в октаэдрическом и тетраэдрическом поле лиганда?
9. Чем обусловлен эффект Яна – Геллера и как он влияет на геометрию комплексных соединений?
10. Чем обусловлены окраска и магнитные свойства комплексных соединений?

8. Химическая связь в координационных соединениях. Теория поля лигандов

8.1. Основные положения теории поля лиганда

1. В отличие от ТКП, теория поля лигандов (ТПЛ) принимает, что образование координационных соединений происходит не только за счет электростатических сил, но главным образом за счет перекрывания орбиталей центрального атома и лиганда, т.е. ковалентного взаимодействия.
2. Взаимодействие двух АО приводит к образованию двух МО: «связывающей», расположенной ниже АО (меньшей по энергии) и «разрывающей», расположенной выше АО.
3. Взаимодействуют только АО одинаковые по симметрии.
4. В ТПЛ соблюдаются принцип Паули и правило Гунда.

Рассмотрим с позиций ТПЛ строение высокоспинового комплекса железа(II) $[\text{FeF}_6]^{4-}$ (рис.8.1) и низкоспинового $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (рис.8.2).

1. Каковы предпосылки появления теории кристаллического поля?
2. Какой фактор вызывает расщепление вырожденных состояний?
3. Какие факторы определяют силу кристаллического поля?

Кроме σ -связей, почти всегда реализуется π -взаимодействие. В ТКП учит π -связей не был возможен. ТПЛ в отличие от ТКП позволяет рассматривать строение координационных соединений с π -связями.

8.2. Сопоставление теории валентных связей, теории кристаллического поля и теории поля лиганда

Теория поля лигандов (МО) дает самый общий подход к описанию свойств координационных соединений, объединяя идеи как теории валентных связей, так и теории кристаллического поля. Шесть $\sigma^{\text{в}}$ -орбиталим октаэдрического комплекса в рамках ТВС отвечает шесть σ -связей, возникающих за счет донорно-акцепторного взаимодействия $d^2\text{sp}^3$ -гибридных орбиталей комплексобразователя и электронных пар шести лигандов. Молекулярным π_{d} - и $\sigma_{\text{d}}^{\text{пер}}$ -орбиталей, то в ТКП они соответствуют d -орбиталим, возникающим при расщеплении d -уровня в октаэдрическом поле лигандов.

Последовательность расположения лигандов в спектрохимическом ряду в теории МО можно объяснить следующим образом. Чем больше степень перекрытия исходных АО, тем больше энергетическое различие между связывающими и разрывывающими орбиталами и тем больше величина Δ . Иначе говоря, Δ растет с усилением σ -связывания металла-лиганд. На величину Δ , кроме того, существенное влияние оказывает π -связывание между центральным атомом и лигандами.

Если лиганды имеют орбитали (закрытые или заполненные), которые по условию симметрии способны к перекрыванию с d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} -орбитальми центрального атома, то диаграмма МО комплекса существенно усложняется. В этом случае к МО $\sigma^{\text{в}}$ и $\sigma^{\text{пер}}$ -типа добавляются МО $\pi^{\text{в}}$ - и $\pi^{\text{пер}}$ -типа.

Орбитали лигандов, способные к π -перекрыванию, - это, например, p - и d -атомные орбитали или межмолекулярные $\pi^{\text{в}}$ - и $\pi^{\text{пер}}$ -орбитали двухъядерных молекул.

Участие d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} -орбиталей в построении π -орбиталей приводит к изменению величины Δ . В зависимости от соотношения энергетических уровней орбиталей центрального атома и комбинируемых с ними орбиталей лигандов величина расщепления может увеличиваться или уменьшаться.

Если в π -взаимодействии принимают участие орбитали лигандов,енные выше, чем орбитали центрального атома, то энергия

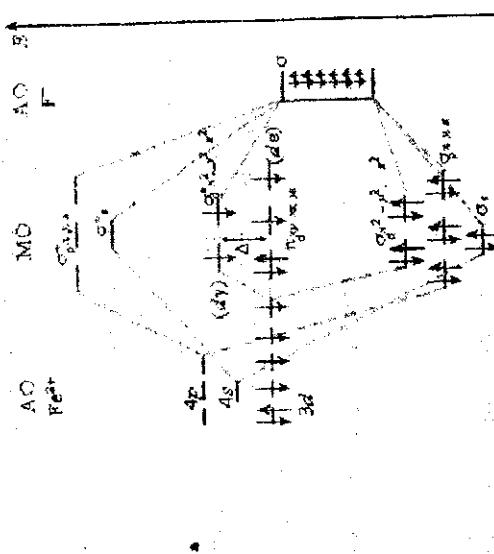


Рис. 8.1. Энергетическая диаграмма $[\text{FeF}_6]^{4-}$ (метод MO).

В низкоспиновых комплексах выигрыши энергии больше, так как все электроны спарены и располагаются на несвязывающих t_{2g} -орбиталах π -симметрии, а разрывывающие орбитали вакантны. В то же время все 12 электронов лигандов понизили свою энергию, разместившись на $\sigma^{\text{в}}$ -орбиталах, что дает энергетический выигрыш системы в целом.

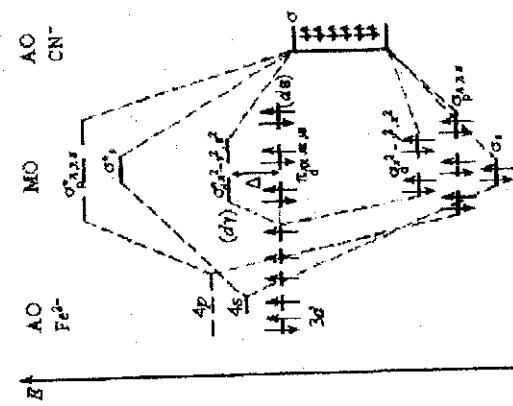


Рис. 8.2. Энергетическая диаграмма $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (метод MO).

расщепления возрастает. Подобный случай имеет место при участии в перекрывании свободных d- или $\pi^{\text{рад}}$ -орбиталей лиганда. При образовании $\pi^{\text{св}}$ -орбиталей комплекса часть электронной плотности центрального атома переносится к лигандам. Такое π-взаимодействие называют дативным.

Если же в π-взаимодействии участвуют орбитали лиганда, энергетически более низкие, чем d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} -орбитали, то величина расщепления становится меньше величины, характерной для комплексов с одними лишь σ-связями. Подобный случай характерен при участии занятых электронами p- или $\pi^{\text{св}}$ -орбиталей лиганда. При образовании π^{рад}-орбиталей комплекса некоторая часть электронной плотности от лигандов переносится к центральному ятому. В таком случае π-взаимодействие называют донорно-акцепторным.

8.3. Вопросы для самоконтроля

1. Какие теоретические модели используются для описания химической связи в координационных соединениях?
2. Опишите предпосылки появления теории кристаллического поля?
3. Какие факторы определяют силу кристаллического поля?
4. Какие комплексы называются высококо- и низкоспиновыми?
5. Как рассчитать энергию стабилизации кристаллическим полем?
6. Какую информацию дает спектрохимический ряд лигандов?
7. Как определяют силу кристаллического поля? Какие поля принимают в теории кристаллического поля?
8. Как определяется энергия спаривания? Укажите тенденцию изменения энергии спаривания в комплексах с разным числом d-электронов?
9. Перечислите основные положения теории поля лигандов и отличие этой теории от теории кристаллического поля и теории
10. Расскажите о применимости теории кристаллического поля и теории поля лигандов.

9. Теория жестких и мягких кислот и оснований

9.1. Основные положения теории жестких и мягких кислот и оснований

R.Пирсон в середине прошлого века выдвинул предположение о том, что взаимодействие металлов с лигандами можно представить с позиций их «жесткости» и «мягкости». Это предположение formalизовано в принципе жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО): кислотой считается любой акцептор электронов (кислота Льюиса), основанием — любой донор электронов (основание Льюиса). Взаимодействие кислот и оснований рассматривается как процесс обобществления по крайней мере одной пары электронов:



Можно предположить, что константа равновесия этой реакции описывается следующим выражением:

$$\lg K = S_A S_B,$$

где S_A и S_B — факторы, характеризующие силу кислоты и оснований соответственно. Оказалось, что при сравнении серии оснований относительно нескольких кислот получаемая закономерность изменения силы основания зависит от выбранной кислоты. Соответственно двухпараметрическое уравнение было расширено до четырехпараметрического:

$$\lg K = S_A S_B + \sigma_A \sigma_B,$$

где σ — параметр «мягкости».

Для неполяризуемых частиц («жестких») получены низкие значения σ , для «мягких» значения с выше.

При сравнении жестких и мягких частиц частиц по значением σ становится очевидным, что помимо поляризуемости существует еще несколько факторов, которые определяют жесткость и мягкость.

Таблица 1. Свойства жестких и мягких кислот и оснований

Кислота (акцептор электронов)	
Свойство	Жесткая
Поляризумость	Низкая
Электроположительность	Высокая
Положительный заряд	Малый
Размер	Ковалентный
Тип связи	Ионный
Внешние электроны:	Мало e^- (окисляется трудно) (окисляется легко)
Основания (донор электронов)	
Поляризуемость	Высокая
Электроприемительность	Низкая
Ориентательный заряд	Высокий
Размер	Малый
Тип связи	Ионный
Вакантные орбитали	Высокая энергия

Жесткие кислоты	Мягкие кислоты
H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Si^{2+}	Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Cd^{2+} , Hg^{2+} , He^{2+} , Tl^+ , Tl^{3+} , CH_3Hg^+ , Pd^{2+} , Pt^{4+}
Промежуточные: Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} , Rh^{3+} , I^{3-} , Al^{3+} , Sc^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , La^{3+} , Y^{3+} , Si^{4+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Th^{4+} , U^{4+} , Cr^{3+} , Co^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+}	

Основания	Мягкие
Жесткие	R_2S , RSH , RS , I , CN , CO , CNS , H_2O , OH^- , F^- , CH_3COO^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Cl^- , CO_3^{2-} , ClO_4^- , ROH
Промежуточные:	C_2H_4 , H^- , R^- , R_3P , R_3As , $(RO)_3P$, $C_6H_5NH_2$, Br^- , NO_3^- , NH_3

Жесткие кислоты и основания являются сильно полярными, но мало поляризуемые молекулярные системы и их фрагменты.

Жесткость любого элемента возрастает с увеличением степени окисления. Чтобы получить стабильное соединение, ион в высокой степени окисления должен быть окружен лигандами-жесткими основаниями (O^{2-} , OH^- , F^-). Для стабилизации элемента в низшей степени окисления он, наоборот, должен быть скоординирован с мягким основанием (I , CN , CO , $CH_2=CH_2$).

Водородная связь $O...H$ (жестко-жесткое взаимодействие) более прочна, чем водородная связь $S...H$ (мягко-жесткое взаимодействие).

Многоатомные ионы могут содержать донорные атомы различной жесткости. Например, анион SCN^- (основание) содержит промежуточный по жесткости атом азота и мягкий атом серы. С жестким $Si(IV)$ он реагирует через атом азота, а с мягкой кислотой $Pt(II)$ – через атом серы.

Таким образом, в концепции ЖМКО постулируется правило: предпочтительно реагируют жесткая кислота с жестким основанием, а мягкая кислота с мягким основанием. Эта закономерность была установлена при определении относительной устойчивости координационных соединений. Принцип ЖМКО включает кинетический и термодинамический аспекты. Это следует понимать так, что при комбинации жесткой кислоты с жестким основанием и мягкой кислоты с мягким основанием взаимодействие протекает с большой скоростью и с образованием относительно прочных комплексных соединений.

9.2. Вопросы для самоконтроля

1. Какие кислоты и основания относятся к «жестким» по Пирсону?
2. Приведите примеры «мягких» кислот и оснований по классификации Пирсона?
3. Какие свойства лежат в основе классификации кислот и оснований на «жесткие» и «мягкие»?
4. Какие кислоты Льюиса относятся к «промежуточным»?
5. Как можно объяснить сравнительную прочность водородной связи с позиций ЖМКО?

Р.Пирсон разделил донорные атомы лигандов и ионы металлов на мягкие и жесткие основания и кислоты в соответствии с их ЭО и поляризуемостью.

10. Теория жестких и мягких кислот и оснований в трактовке реакций комплексообразования

10.1. Комплексы металлов, образованные жесткими и мягкими кислотами и основаниями

* Существует следующая общая тенденция изменения устойчивости комплексных соединений, образуемых катионами металлов с лигандами (приведены донорные атомы оснований-лигандов).

Мягкие кислоты: устойчивость соединений возрастает в следующих рядах (слева направо):



Жесткие кислоты: устойчивость соединений изменяется в обратной последовательности.

Обобщенный ряд устойчивости комплексов, образованных различными лигандами (приведены их донорные атомы) и мягкими ионами металлов, имеет вид:



Для жестких катионов металлов последовательность обратная.

Так, фосфины R_3P и тиоэфиры R_2S проявляют значительно большую тенденцию к координации ионами Hg^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , а для аммиака NH_3 , аминов R_3N , воды H_2O и фторид-иона F^- будут ионы Be^{2+} , $Ti(IV)$, Co^{3+} .

Ионы металлов, относящиеся к классу жестких кислот (Mg^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+}), при хелатообразовании преимущественно дают пяти- и шестичленные циклы с O, O^- , ON^- , N, N -содержащими органическими реагентами. Легко деформируемые больших размера ионы металлов класса мягких кислот (Pt^{2+} , Cu^{+} , Ag^- , Hg^{2+}) образуют устойчивые пятичленные жесткие циклы с N, S - и S, S -содержащими реагентами, а также четырехчленные с S, S -содержащими реагентами.

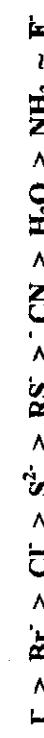
Для ионов редкоземельных металлов наиболее устойчивы комплексы с O -содержащими лигандами, для Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} – N, N -содержащими, а для Hg^{2+} и Pb^{2+} – с S -содержащими. Это не означает, что комплексы жестких

кислот с мягкими основаниями (и наоборот) не могут быть устойчивыми. Например, для Hg^{2+} комплекс с 8-гидроксихинолином (O, N -содержащий лиганд) весьма устойчив, однако комплекс с 8-меркаптохинолином (S, N -содержащий лиганд) все же устойчив.

10.2. Размешение кислот и оснований в ряды по возрастанию или убывающей жесткости или мягкости

Уменьшение мягкости оснований по отношению к кислотам-эталонам определяют следующие ряды:

По отношению к эталонной кислоте CH_3Hg^+



Г. Шварценбах разделил комплексообразующие агенты на две группы – общие и селективные. Кислородсодержащие лиганды и фторид-ион относятся к группе общих комплексообразующих агентов. Почти все ионы металлов образуют комплексы с этими лигандами. Благодаря высокой электроотрицательности атомов лиганда следует ожидать значительного ионного вклада в координационную связь. Общие комплексанты относятся к числу жестких оснований.

Другие галогенид-ионы проявляют селективные свойства, образуя слабые комплексы с некоторыми ионами металлов и исключительно прочные – с другими. Селективность возрастает с увеличением атомного номера галогена, но в общем она меньше, чем селективность некоторых других лигандов, таких, как цианид-ион, а также фосфор- и серосодержащие лиганды. Электроотрицательность этих лигандных атомов значительно меньше, чем фтора и кислорода. Селективные комплексообразующие вещества являются мягкими основаниями.

Традиционно металлы подразделяют на А- и В-металлы, между которыми в Периодической системе расположены переходные металлы. Ионы А-металлов имеют электронную конфигурацию инертного газа. Частью этой группы являются катионы редкоземельных металлов M^{3+} . А-металлы (А-катионы) имеют сферическую симметрию, их магнитный и электрический дипольные моменты равны нулю. Они трудно поляризуются и относятся к жестким кислотам.

Важную роль в комплексообразовании этих металлов играет ионный радиус. Более устойчивые комплексы образуются между ионами с

меньшим радиусом и большим электрическим зарядом (кулоновское взаимодействие). Например, комплексы V^{2+} и F^- или OH^- более устойчивы, чем между Mg^{2+} и теми же анионами.

Комплексы, образуемые жесткими кислотами и жесткими основаниями, характеризуются преобладающим ионным вкладом в связывание. В водном растворе А-катионы предпочтитают в качестве лиганда фторид-ион и образуют более устойчивые комплексы с H_2O , OH^- и O^{2-} , чем с другими основаниями. Органические растворители, которые могут сопльглировать эти катионы, также обычно содержат кислород (спирты, кетоны и т.д.).

Ионы В-металлов (В-катионы) имеют электронную структуру Ni^{10-} , Pd^0 и Pt^0 , то есть у них 10 d-электронов на внешней оболочке в дополнение к конфигурации инертного газа.

В-катионы также сферически симметричны, но легче поляризуются, чем А-катионы. Ионные радиусы В-катионов выражены нечетко. В-

катионы образуют комплексы с кислородными лигандами. Однако такие лиганды, как NH_3 , HS^- , S^{2-} , CN^- и более тяжелые галогенид-ионы, способны успешно конкурировать с кислородными атомами лигандов. Фторид-ионы играют лишь незначительную роль в комплексообразовании этих ионов. Устойчивость комплексов увеличивается при уменьшении электростатичности координированного лигандного атома:

Электроотрицательность: $\text{F} > \text{O} > \text{N} \sim \text{Cl} > \text{Br} > \text{I} \sim \text{C} \sim \text{S}$

Устойчивость комплекса: $\text{F} < \text{O} < \text{N} \sim \text{Cl} < \text{Br} < \text{I} < \text{C} < \text{S}$.

Теория ЖМКО объясняет различия в способности галогенид-ионов образовывать координационные соединения с катионами различной жесткости. Константы равновесия с участием Ng^{2+} в качестве кислоты резко возрастают при переходе от фторид-иона к иодид-иону, свидетельствуя о том, что Ng^{2+} - мягкая кислота.

Ионы переходных металлов (Г-катионы) занимают в классификации Р.Пирсона промежуточное положение между А- и В-металлами. Их свойства часто представляют компромисс между мягким и жестким поведением. Г-катионы имеют частично заполненные d-оболочки. Электронные оболочки представляют собой сферический, остав окруженный мягкой и легко деформируемой внешней электронной оболочкой. Электронная плотность вокруг ядра распределена

несимметрично. Магнитный и электрический дипольные моменты могут принимать различные значения в зависимости от числа электронов в d-оболочке.

При прочих равных условиях ионы с более низкими зарядами имеют более выраженный В-характер (мягкость). Высокий заряд усиливает поведение иона как жесткой кислоты. Ионы с пятью или более d-электронами мягче, чем ионы с меньшим числом электронов.

Ряд Г.Ирвинга - Р.Уильямса отражает влияние жесткости и мягкости катионов металлов на устойчивость комплексов. Для ионов металлов с большим числом d-электронов (после Fe^{2+}) устойчивость комплексов растет по ряду донорных атомов $\text{O} < \text{N} < \text{S}$. Более жесткие ионы щелочноzemельных и первых переходных металлов (мало или отсутствуют d-электроны) связывают лиганды в возрастающем порядке $\text{S} < \text{N} < \text{O}$.

В целом жесткость или мягкость иона в значительной степени определяется электронным строением. Наиболее жесткие катионы имеют электронную структуру инертного газа и не обладают вакантными (или частично заполненными) энергетически низко расположеными d-орбиталами. Наиболее мягкие кислоты, наоборот, имеют полностью заполненные, легко поляризуемые d-орбитали. Катионы с частично заполненными d-орбитальми занимают промежуточное положение. При прочих равных условиях жесткость катиона возрастает с увеличением его заряда. Так, Fe^{3+} является значительно более жесткой кислотой Льюиса, чем Fe^{2+} .

Принципу ЖМКО подчиняется комплексообразование катионов металлов с макроциклическими реагентами. Исследовано связывание ионов металлов с различными циклическими полигидратами, в том числе производными порфирина, такими, как гемоглобина и хлорофилла. Производные порфирина имеют скелет, состоящий из пиррольных циклов с атомами азота в качестве доноров, которые обладают сродством к мягким и пограничным катионам переходных и тяжелых металлов, поскольку донорный атом азота можно рассматривать как достаточно мягкое (пограничное) основание.

Макроциклические полисульфиды (циклические политиэфиры, тиа-кетон-соединения) с донорными атомами серы являются мягкими основаниями. Они образуют устойчивые комплексы с ионами переходных и тяжелых металлов, являющихся мягкими кислотами.

Теория кислот и оснований Р.Пирсона хорошо иллюстрирует реакции между акцепторами π -электронов (CO , NO , замещенные фосфины) и переходными металлами и соответствующими ионами. Типичным примером является образование карбонильного соединения никеля.

Атомы никеля в кристаллической структуре не заряжены и являются **мягкими** кислотными центрами, к которым присоединяются мягкие основные молекулы CO , имеющие свободную пару электронов. Четыре σ -связи между центральным атомом никеля и атомами углерода молекул CO усиливаются π -дативными связями. Причем электроны заселенных d -орбиталей никеля принимают участие в образовании этой связи за счет незаселенных π -орбиталей атома углерода. Тем самым электронная плотность электронейтрального атома металла, которая особенно велика для атомов с низкой степенью окисления, перераспределяется на лиганды, в результате чего достигается более равномерное распределение электронной плотности по всей молекуле.

Хотя тип образующейся связи является основной причиной различия между жесткими и мягкими кислотами и основаниями, существует и другие вклады в свободную энергию образования комплекса и, следовательно, в константу равновесия. Среди этих вкладов:

1. Перегруппировка заместителей кислот и оснований, которая может быть необходима для образования комплекса.

2. Стерическое отталкивание между заместителями в кислотах и основаниях.

3. Конкуренция с растворителем при реакциях в растворах.

10.3. Вопросы для самоконтроля

1. Приведите примеры «мягких» кислот по Пирсону.
2. По какому атому молекулы диметилсульфоксида ($(\text{CH}_3)_2\text{SO}$) происходит координация при взаимодействии его с солями никеля(II)?
3. По какому атому органического реагента предпочтительно происходит комплексообразование с участием катиона платины(II) и палладия(II): по азоту, по кислороду, по сере?
4. Соответствует ли принципу ЖМКО факт образования соединений электронейтральных металлов: $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$?
5. От чего зависит «жесткость» и «мягкость» катионов металлов?

11. Теории кислотно-основных превращений координационных соединений

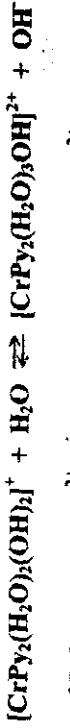
11.1. Кислотно-основные свойства координационных соединений

Реакции координационных соединений достаточно часто описывают как процессы кислотно-основного типа. Надо иметь ввиду, что соединение само по своей природе не может быть кислотой или основанием. В зависимости от условий оно может вести себя либо как кислота, либо как основание.

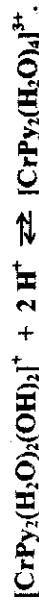
Вопрос о связи между основными свойствами комплексного основания и основными свойствами координированных молекул впервые рассмотрел Н.С.Курнаков (1893 г.).
Систематическое изучение кислотных и основных свойств координационных соединений началось с работы П.Пфейффера, посвященной хлориду тетраквадриридинхрома(III). Было установлено, что это соединение, окрашенное в красно-фиолетовый цвет, переходит при действии аммиака или пиридина в водном растворе в труднорастворимое соединение, окрашенное в серо-зеленый цвет:



Образующееся соединение в воде дает щелочную реакцию:



Добавление кислот смещает равновесие в сторону акваформы:



Соединение $[\text{CrPy}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2]\text{Cl}$ с точки зрения теории электролитической диссоциации могло бы обладать основными свойствами лишь за счет отщепления ионов гидроксила. Однако последние прочно связаны во внутренней сфере комплекса. Примой опыт показывает, что эти внутрисферные OH^- ионы способны, присоединяя ионы водорода, обратимо превращаться во внутрисферные молекулы

воды. Основные свойства этого и ему подобных соединений обусловлены не отщеплением ионов гидроксила, а присоединением ионов водорода.

А. Вернер в 1907 г. пришел к представлению о функции оснований, которые в настоящее время является общепринятым в рамках кислотно-основной теории Бренстеда-Лоури. Теория кислот и оснований А. Вернера имеет в настоящее время историческое значение. Однако два ее положения застуживают особого внимания:

1. Выявлена роль растворителя в кислотно-основном равновесии.

2. Основания – это акцепторы протонов.

Эти представления легли в основу протолитической теории Бренстеда-Лоури (1923 г.).

Усиление кислотной диссоциации воды, координированной к иону M^+ , способствует электростатическое отталкивание в координационной сфере $H^+ \dots M^+$ (Коссель).

11.2. Амидореакции Л.А. Чугаева.

Одной из предпосылок к возникновению теории Льюиса была работа Л.А. Чугаева (1915 г.), в которой показано, что при действии раствора щелочи на комплекс $[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3$ выделяется осадок по схеме:



т.е. протекает реакция, схожая с реакцией нейтрализации, а аммиак проявляет ярко выраженное свойство кислоты. Этот факт нашел объяснение по Льюису, а проявление кислотных свойств координированной молекулой аммиака объясняется связыванием в комплексе неподеленной электронной пары атома азота, что устраняет и основные свойства молекулы аммиака.

Впервые реакция была замечена при хранении пентамина. Он разлагался с выделением аммиака, который играл роль основания, вызывавшего дальнейшее превращение неразложившегося пентамина:



Это свидетельствует о том, что аммиак, находящийся в транс-положении к хлору, удерживается непрочно.

Л.А. Чугаев показал, что процесс может идти дальше с образованием в комплексе двух и трех амидогрупп:

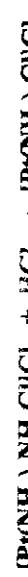


На примере амидореакции видно изменение свойств под влиянием координации. Если в водном растворе аммиак проявляет основные свойства и связывает протон, то в координационных соединениях аммиак, координированный шатиной, способен отщеплять протон (электростатическое отталкивание H^+ и Pt^{4+}).

Л.А. Чугаев установил, что хлорид хлорорамиодететрамминплатины(IV) в водном растворе обладает сильнощелочной реакцией:



Самой характерной реакцией амидосоединения является взаимодействие с хлоротой, при которой амидогруппа, присоединяя протон, переходит в аммиак:



Большинство широко известных растворителей обладают донорными свойствами, поэтому в реакциях комплексообразования в растворах происходит конкуренция между лигандами и молекулами растворителя. Такие реакции в растворах можно рассматривать как реакции замещения молекул растворителя, координированных ионом или молекулой, конкурирующими нейтральными либо заряженными лигандами. Замещение (или обмен) лигандов зависит от относительной силы двух доноров (молекул растворителя и лигандов).

Таким образом, реакции комплексообразования, включая координацию растворителя или солватацию, можно рассматривать как донорно-акцепторные реакции, в которых решающее значение имеет донорная сила растворителя.

11.3. Факторы, влияющие на кислотно-основные свойства координационных соединений

В работах Й.-Н.Бренстеда отмечалось, что кислотные свойства аквакомплексов металлов Z^{2+} отходят от заряда иона металла и заряда

12. Взаимное влияние ионов и металлических лигандов

12.1. Законы взаимного влияния

В 1926 г И.И.Чернава на примере координационных соединений платин(II) установил правило, существо "которому каждый лиганд в координационном соединении характеризуется определенным взаимием на другой внутрисферный лиганд, проявляющимся в тарелковом расположении. Следовательно, увеличение в градусах этого взаимия увеличивается в градусах:



Ряд дает возможность делать важные предсказания о направлении реакций замещения лигандов во внутренней координационной сфере.

С помощью этой закономерности легко объяснить установленные ранее правила замещения лигандов в комплексных соединениях платины(II).

Правило Нейрона. Взаимодействие аммиев и комплексных ионов типа $[\text{PtX}_4]^{2-}$, где $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^- , SCN^- , CN^- , NO_2^- , приводит к образованию димеров $[\text{PtA}_2\text{X}_2]$ дис-конфигурации (рис.12.1). Стереохимический трактовка это правило получено в работах А.Вернера.



Рис.12.1. Получение цис-изомера дихлородинамминплатины(II).

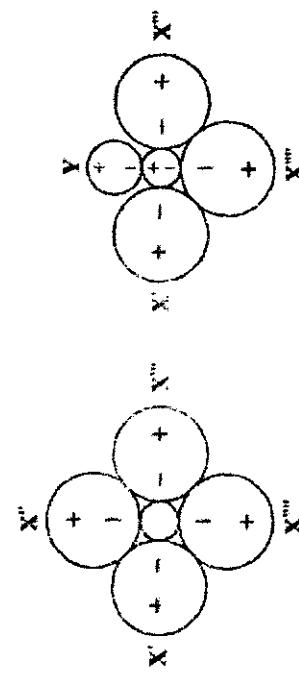
Правило Иоргенсена. Взаимодействие галогеноводородной кислоты с комплексными ионами типа $[\text{PtA}_4]^{2-}$, где A — аммины, приводит к образованию димеров $[\text{PtA}_2\text{X}_2]$ транс-конфигурации (рис.12.2).

Рис.12.2. Получение транс-изомера дихлородинамминплатины(II).

Наиболее общее объяснение явления трансвлияния было дано А.А.Гринбергом (1936 г.). Согласно этому объяснению трансвлияние сводится к приближению свойств транс-лигандов к тем свойствам, которым соответствуют лиганды, именуемые или молекулы обладают в некоординированном состоянии.

В дальнейшем на основании модели Б.В.Некрасова А.А.Гринбергом была развита поляризационная теория, объясняющая закономерность трансвлияния. Рассмотрим это на примере квадратно-плоскостных комплексных соединений. В тетрахлородинат(II)-ионе все дипольные моменты связей метали-лиганд будут одинаковыми и сбалансированными.

Если в комплекс вводится другой лиганд (T), то благодаря его поляризующей способности на атоме металла (центральном атоме) возникнет дополнительный момент, не компенсированный дипольным моментом противоположного лигандца. Наведенный диполь на атоме металла будет противоположен собственному диполю лигандца, который находится в положении транс- по отношению к лиганду T (рис.12.3).



Если энергия взаимной полупротяжки двух палладиевого атома и лиганда будет больше, чем для пропионата, то связь между металлом-комплексом и лигандом Sn2+ обратном отношении энергии полупротяжки, то лиганды будут противоположным. В этом случае связь становится более прочной.

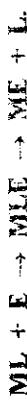
1. Транс-влияние обнаруживается для больших по размерам поларизуемых центральных атомов. Так, оно больше для платины(II), чем для палладия(II) и никеля(II).
2. Приведенный ряд транс-влияния является одновременно и рядом изменения полярирующей способности лиганда.

Лиганды с сильным транс-влиянием более поляризуемы и они ведут к их больших размеров (I, Br, I2) или в связи с тем, что содержат кратные связи (CN, CO, C2H4).

12.2. Механизмы усадки комплексобразования

Для понимания механизма трансвлияния лигандов следует вспомнить типы механизмов комплексобразования.

Ассоциативный Sn2+ – механизм описывается следующими уравнениями:



Скорость одинаково чувствительна к изменению входящей и уходящей групп. Этот механизм реализуется в основном для плоскоквадратных комплексов.

Диссоциативный Sn1 – механизм осуществляется следующим образом:

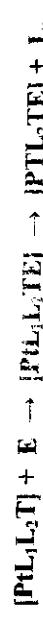


Изменение зависит от уходящей группы. Этот механизм характерен для октаэдрических комплексов.

Промежуточные соединения имеют координационное число 5 и различным геометрическим строением (тритогональная бипирамида и триквадратная пирамида).

Вернемся к процессам трансвлияния. Из свойств комплексов с координационным числом 5 следует, что в реакциях замещения на E, участвующие переходные состояния: активированый комплекс в форме

квадратной пирамиды или триоктаэдрической бипирамиды с последующим отщеплением одного лиганда (ассоциативный механизм Sn2+):



Оргел и Чатт показали, что π-связывающий лиганда T должен стабилизировать активированный комплекс.

Сильный π-связывающий лиганда T смешает к себе электронную плотность центрального атома, который становится более положительным и прощее присоединяет пятый лиганда E. Вовлеченный в π-связывание d-орбиталь металла-комплексообразования будет находиться в плоскости треугольника, образованного лиганндами T, E и L1 (рис.12.4).

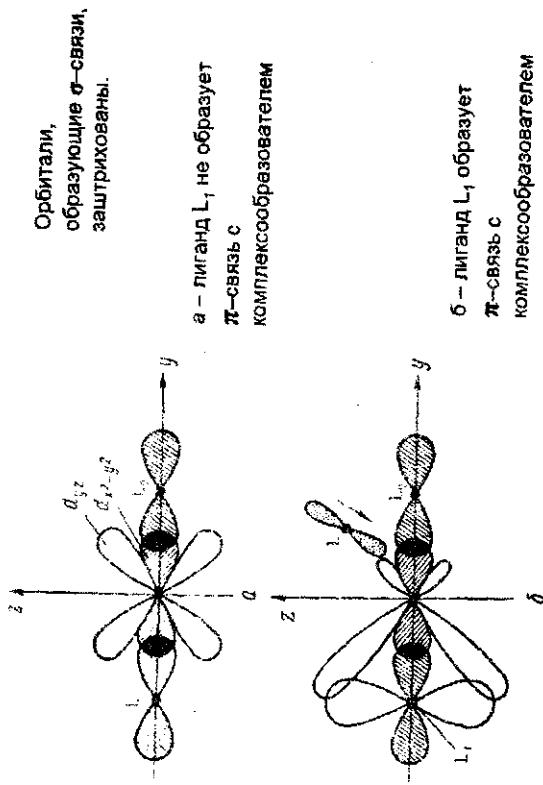
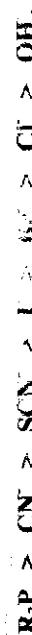


Рис.12.4. Схема объяснения трансвлияния в комплексных соединениях двухвалентной платины по Чатту и Оргелу

Высокая устойчивость активированного комплекса с π-связью металла-лиганда T предопределяет повышенную скорость реакции его образования, а тем самым скорость реакции замещения транс-лиганда L1 на E.

Скорость реакции замещения в четырех-квадратных комплексах зависит не только от природы замещающей группы, но и от состояния трансвлияния. Так, если замещающая группа имеет замещающего (E), то скорость реакции в 10 раз выше, чем для замещенного лиганда (L).

Лиганды E, если они способны к т.г. связыванию с металлом-комплексообразователем, усугубают реакцию образования переходного состояния. Способность выходцев из ухода Е ускоряет реакцию уменьшается в ряду:



Уходящая группа (L_0), способная к сильному т.г.-связыванию, то тем же причинам замедляет реакцию образования активированного комплекса. Сильно связанные цинк-ионы и редкоземельные трудно выделяются, а галогенид-ионы - быстро, поскольку они слабо связаны с металлом-комплексообразователем.

12.3. Вопросы для самоконтроля

1. Опишите взаимное влияние лигандов, структурный и кинетический транс-эффекты.
2. Приведите примеры замещения лигандов в координационной сфере не правила Пейрона.
3. В чем заключается правило Йергесена?
4. Приведите ряд изменения трансвлияния И.И.Черняева.
5. Как объяснили закономерность трансвлияния Чагг и Оргел?
6. Какие факты подтверждают поляризационную теорию трансвлияния?
7. Какой продукт можно получить, если в тетрахлороплатинат(II) кальций заменить атомы хлора молекулами аммиака?
8. Почему соль Пейрона обладает биологическими свойствами, а соль основания Рейзе нет?
9. Опишите диссоциативный механизм замещения лигандов. Приведите примеры.
10. Опишите ассоциативный механизм замещения лигандов. Приведите примеры.
11. Как различить механизмы S_N^1 и S_N^2 ?
12. Каким образом влияет природа входящей группы на скорость реакции $L \rightarrow L'$ для замещения?

13. Координационные соединения в растворах

13.1. Равновесия в растворах координационных соединений

Количественное состояние координационных соединений в растворах можно описать набором следующих величин.

Константа скорости ресорбции образований (k_{obs}):



Константу скорости этой реакции определяют по закону действующих масс по кинетическому уравнению:

$$-\frac{dc_M}{dt} = k_{obs} a_M a_L,$$

где a_M и a_L - активности реагирующих форм.

Молекулы растворителя не участвуют во внутренней координационной сфере.

Константу скорости диссоциации комплекса (k_d):



можно определить из выражения: $-dc_M/dt = k_d \cdot a_M$.

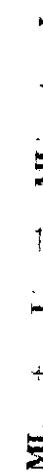
Константа равновесия реакции комплексообразования (K):



выражается соотношением $K = \frac{a_{ML} \cdot a_M \cdot a_L}{a_M \cdot a_M \cdot a_L}$.

Константы равновесия реакций образования устойчивость координационных соединений. Константа равновесия (устойчивость), выраженная через активности взаимодействующих частиц, называется термодинамической, т.е. не зависит от условий проведения реакции и определяется только температурой и давлением.

Константа скорости обмена координационных лигандов (L) с лигандами, находящимися в масле растворителя L' , (k_{obs}):



Скорость реакции обмена (v_{obs}) определяется кинетическим уравнением

$$v_{obs} = k_{obs} \cdot a_M \cdot a_{L'}$$

13.2. Константы устойчивости

Обычно в растворе последовательно образуется несколько комплексных форм, которые характеризуются последовательными (ступенчатыми) константами устойчивости K_1, K_2, K_3 и т.д.

Константа равновесия реакции $M + nL \rightleftharpoons ML_n$ называется общей константой устойчивости $\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n}$.

Исследование термодинамики и кинетики комплексообразования в растворах представляет в современной координационной химии два отдельных областей:

1. Определение состава, устойчивости, области существования, установление факторов, влияющих на устойчивость (термодинамический аспект).

2. Исследование механизма реагентного замещения лигандов или центрального атома (кинетический аспект).

Многие реакции комплексообразования протекают в водном растворе поэтому ионы металла, участвующие в образовании комплекса, гидратированы $M(H_2O)_n^+$. При изучении комплексообразования в водных разбавленных растворах изменением активности H_2O обычно пренебрегают.

Поскольку на практике имеют дело с концентрациями, а не с активностями, применяют концентрационные и смешанные (эффективные) константы устойчивости:

$$K_n = \frac{[ML_n]}{[M]^{n-1}[L]^n} ; \beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n}$$

Эти константы выражены через равновесные концентрации комплексов. Эти константы постоянны, если постоянны температура, и ионная сила. Для постоянства ионной силы в растворе вводят большой избыток фонового электролита, который не должен реагировать с ионом металла и лигандом. Такой электролит называется индифферентным ($MgCl_2, MnO_4^-$).

Значения концентрационных констант в справочной литературе принято приводить либо экстраполированием на нулевое значение ионной силы, либо при определенной ионной силе.

Смешанными ступенчатыми и общими константами устойчивости ко-ионных соединений называются константы, если соединение

компонентов реакции выражено в газовых концентрационных формах. Смешанные константы зависят от температуры, давления и ионной силы.

В сильно разбавленных растворах активности ионов можно считать приблизительно равными концентрациям.

Для получения значений констант устойчивости, которые можно рассматривать как термодинамические рекомендуется:

1. Проводить измерения в сильно разбавленных растворах, где коэффициенты активности близки единице.
2. Проводить измерения при разных концентрациях с экстраполяцией концентрации на нулевое значение (бесконечное разбавление).

3. Вводить поправки, рассчитывая коэффициенты активности на основе теоретических соображений (чаще всего речь идет о теории Дебая-Хюкеля).

13.3. Вопросы для самоконтроля

1. Сформулируйте различие между константами устойчивости и нестойкости. Расчитайте константы устойчивости (β) для каждой стадии трехступенчатого процесса образования комплекса ML_3 , если константы равновесия (K) составляют $10^5, 10^6, 10^{10}$.

2. Как можно убедиться, что кинетический способ допускает получение равновесных значений?

3. Напишите формулу для расчета условной константы устойчивости. Какие факторы она учитывает?

4. Определите закономерности в устойчивости комплексных соединений для переходных элементов и назовите факторы, влияющие на стабильность.

5. Какие электролиты можно использовать для поддержания постоянной ионной силы?

14. Термодинамика комплексообразования

14.1. Термодинамические параметры

Систему называют термодинамически устойчивой, если ее свободная энергия ниже, т.е. более отрицательна, чем сумма свободных энергий продуктов реакции, протекающих в системе.

Степень полных реакций η определяется термодинамическими параметрами исходного и конечного состояний. Для этого необходимо данные по термодинамике ячеек таблицы: ΔH , ΔS , ΔG .
 ΔH – не зависит от температурных состояний, определяется кинетическим и исходным состояниями системы. Свободная энергия Гиббса связана с константой устойчивости η следующим выражением:

$$\Delta G = K T \ln \eta$$

Свободная энергия Гиббса связана с энталпийей и энтропией следующим соотношением:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

Если энергия ΔH может быть превращена в работу ΔG , часть ее ΔS в используется. Эта связь между энергией превращения и энтропией ΔS , выражается мерой неупорядоченности. Изменение энтропии растет с ростом температуры, при переходе вещества из состояния с меньшей энергией в состояние с большей энергии, свободная энергия также растет при увеличении числа частиц в системе.

Изменение энталпии (ΔH) отражает взаимное влияние атомов в молекуле, отражает стремление к объединению частиц в агрегаты. Изменение энтропии (ΔS) отражает противоположную тенденцию к беспорядочному расположению (разбросу).

Рост температуры способствует хаотичному расположению (разбросу). При уменьшении температуры преобладает тенденция к объединению частицы разделяются. Соотношение между параметрами (ΔH) и беспорядком (ΔS) будет определять направление реакции.

Для самопроизвольного процесса изменение энергии Гиббса должно быть отрицательным. Для благоприятного протекания реакции необходимо, чтобы $\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$.

Константа устойчивости связана с термодинамическими параметрами следующим соотношением:

$$\ln \eta = \frac{\Delta H - \Delta S}{RT}$$

Комплексообразование наиболее выгодно в тех реакциях, в которых $\Delta S > 0$, а $\Delta H < 0$. В последнем случае тепло выделяется в ходе комплексообразования.

14.2. Ступенчатое комплексообразование и энтропийный фактор

Рассмотрим реакцию образования комплексного катиона гексаминникеля(II):



Ступенчатые (последовательные) константы имеют следующие значения: $K_1 = 5 \cdot 10^2$, $K_2 = 1.3 \cdot 10^2$, $K_3 = 40$, $K_4 = 12$, $K_5 = 4$, $K_6 = 0.8$. Каждая последующая K_i меньше предыдущей. Это можно объяснить энтропийным фактором.

Замещение молекулы воды одной молекулой лиганда (NH_3) уменьшает на одну единицу число возможных координационных мест для следующих молекул NH_3 . Чем больше молекул аммиака в координационном соединении, тем больше вероятность замены их молекулой воды.

Эти факторы уменьшают вероятность образования высокозамещенных комплексов. А если эта вероятность меньше, то и устойчивость их невелика. Стерическое отталкивание между большими по объему лигандами и электростатическое отталкивание ионов также препятствует образованию высококординационных комплексов.

Существуют примеры, когда начальный комплекс менее устойчив, чем более высококординаированный. Образование тетрабромидокадмия(II) $[\text{CdBr}_4]^{2-}$ характеризуется следующими последовательными константами устойчивости: $K_1 = 2 \cdot 10^2$, $K_2 = 6$, $K_3 = 0.6$, $K_4 = 1.2$. По-видимому, реакция комплексообразования сопровождается изменением координационного числа:



В этом случае высвобождается 3 молекулы воды. Число частиц в системе величинается, и изменение энтропии расгет.

Обычную последовательность ступенчатых констант устойчивости может нарушать резкое изменение характера электронной оболочки центрального атома.

При обычной последовательности устойчивость комплексов железа(II) с 2,2'-дипиридинилом должна уменьшаться при увеличении числа координационных лигандов. Однако на практике константа $K_3 (n \cdot 10^6)$ на несколько $n \cdot 10^4$ превышает константу $K_1 (n \cdot 10^4)$. Объяснить этот факт

можно на основании различия в стабильности состояния центрального атома. Трикобальтекс является лигандом с высоким состоянием, состоящим из атомов 1:1 и 1:2.

Обычно константа K_1 резко отличается от констант K_2, K_3, K_4, \dots



Замена одной молекулы воды на молекулу лиганда приводит к резкому изменению симметрии. Входящие в координационную сферу следующих молекул лиганда к таким реагентам не приводят. Для данного иона металла M^{+n} в данном растворителе координационное число практически постоянно. Можно считать, что координационное неизменное соединение — понятие условное. В принципе возможны отклонения в том случае, когда лиганд обладает большими размарами. Причина лежит в стерических препятствиях. Кроме того, крупные лиганды способны изменять симметрию комплексной частицы.

14.3. Влияние природы растворителя на термодинамiku комплексообразования

При замене молекулы воды на менее полярный растворитель (с меньшей диэлектрической проницаемостью) устойчивость координационных соединений возрастает. Изменение прочности связи между ионом металла (M^{+n}) и растворителем (S) играет важную роль в образовании устойчивых координационных соединений:



$$K_s = \frac{[ML_m] \cdot [S]^n}{[MS_1] \cdot [L]^m} \times \frac{[M]}{[M]} = \frac{\beta_{ML_m}}{\beta_{MS_1}}$$

Прото-арифмированное выражение и получим:

Учитывая, что $-\Delta G = RT \ln K$, запишем это выражение в следующем виде:

$$(RT) \ln K_s = (RT) \ln \beta_{ML_m} - (RT) \ln \beta_{MS_1}.$$

В результате получим

$$\begin{aligned} -\Delta G_s &= -\Delta G_{lc} + \Delta G_{solv} \\ \Delta G_s &= \Delta G_{lc} - \Delta G_{solv} \end{aligned}$$

где ΔG_{lc} — изменение свободной энергии при переходе иона из газообразного состояния в состав координационного соединения, ΔG_{solv} — изменение свободной энергии при переходе иона из газообразного состояния в сольватированное состояние.

14.4. Вопросы для самоконтроля

- Сформулируйте различие между константами устойчивости и нестойкости.
- Почему сступенчатой диссоциации говорится как о гипотезе?
- Как можно убедиться, что кинетический способ допускает получение равновесных значений?
- Как влияет изменение энтропии на константы устойчивости?
- Какие факторы определяют устойчивость координационных соединений?
- Опишите закономерности в устойчивости комплексных соединений d-переходных элементов и назовите факторы, влияющие на стабильность.

15. Окислительно-восстановительные реакции координационных соединений

15.1. Общие представления

Реакции окисления и восстановления не ограничиваются лишь образованием и расходованием электронов. Между окислителем и восстановителем во всех изученных случаях существует непосредственное бимолекулярное взаимодействие. Благодаря

синхронному характеру этого процесса, а также реакции и было приведено термин «окисление-восстановление».

Можно представить два механизма окислительно-восстановительного процесса с участием координационных состояний:

1. Реакции во внешней сфере.

2. Реакции во внутренней координационной сфере.

В первом случае взаимодействие между окислителем и восстановителем в ходе перевода ионов незначительно и не затрагивает их координационные оболочки.

Во втором случае совершенно необходимо, чтобы окислитель и восстановитель были прочно связаны во время передачи электрона и чтобы мостик, образованный по крайней мере одним лигандром, общим для координационных оболочек и окислителя и восстановителя, служил своеобразным каналом, по которому пропускали бы передача электрона.

Такой механизм предсматривает ряд последовательных стадий, и скорость процесса в нем не всегда определяется именно самой реакцией окисления восстановления.

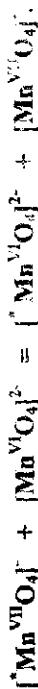
15.2. Окислительно-восстановительные реакции во внешней сфере

В этом случае координационные сферы не изменяются:



Механизм этой реакции приближается к простой модели прямого столкновения реагирующих частиц и заключается в переносе электронов от одного устойчивого комплекса к другому.

Самый простой случай, который мы можем сейчас рассмотреть, — это тот, в котором не происходит никакого суммарного химического изменения. Например, реакция между двумя комплексами, одинаковых центральных атомов в которых имеют идентичные координационные оболочки, но отличаются по степени окисления:

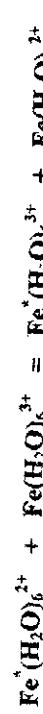


Во внешнесферных реакциях процесс переноса электрона не приводит к изменению концентрации ни одного из участников в реакции веществ и поэтому не сопровождается изменениями свободной энталпии, т. е. ΔG такого процесса равен нулю, если мы, конечно, не учита-

различных побочных эффектов: введение изотопов с целью измерить скорость таких процессов.

Процессы переноса электрона должны протекать в соответствии с принципом Франка-Кондона, согласно которому для непосредственного акта переноса электрона требуется период времени ($\sim 10^{-15}$ с) много меньший, чем тот, в течение которого ядра могут изменить свое положение ($\sim 10^{-13}$ с).

Это означает, что ядра остаются как бы в фиксированном положении в процессе переноса электронов. Отсюда следует, что необходима «реорганизация» и окислителя и восстановителя перед актом переноса электрона таким образом, чтобы и энергия в переходном состоянии была одинаковой. Рассмотрим реакцию:



Рассмотрим зависимость потенциальной энергии (E) от длины связи Fe — O. В основных состояниях связь Fe — O для Fe(II) 0,221 нм, а для Fe(III) 0,205 нм. Следовательно, результатом переноса электрона от аквакомплекса железа (II) к аквакомплексу железа(III) в их основных состояниях явилось бы «скатие» иона Fe²⁺ и «разбуждение» иона Fe³⁺. Оба иона находились бы в возбужденном колебательном состоянии, выделяя энергию в окружающую среду. Раствор бы нагревался. Явление весьма желательное, но противоречит законам термодинамики (рис. 15.1).

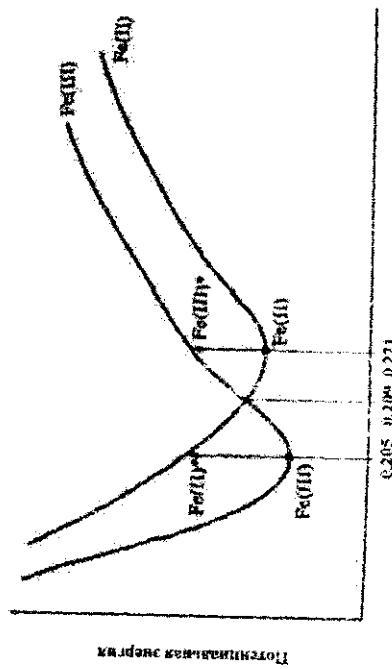


Рис. 15.1. График зависимости потенциальной энергии от длины связи Fe-O (нм)

Следовательно, чтобы зеренок зенк-роадов был возможен, в реагирующих веществах должно присутствовать «заряженная система», вытягивания или изгибаия систем

Реальный процесс происходит с участием связей в комплексе железа(II) и увеличением в комплексе железа(II) с последующим переносом электрона (так называемая Маркуса).

Расчеты показывают, что выравнивание энергии при длине связи 0.204 нм соответствует энталпии активации 5.6 ккал/моль. Наблюдаемая величина составляет 10.5 ккал/моль. Следовательно, рассмотренное ограничение не является единственным.

Энергия активации включает также вклады, возникающие в результате:

1. Столкновения заряженных частиц.
2. Перегруппировки сольватных оболочек.

3. Изменения мультиплетности спина.

Для оценки вкладов используют различные теоретические подходы. В одном из них перенос электрона рассматривается как туннельный переход через барьер, в результате которого электрон попадает из одного энергетического минимума в другой. Коэффициент туннельного перехода χ входит в уравнение для вычисления константы скорости реакции:

$$RT = \chi \frac{e^{-\Delta G^\circ RT}}{N} \quad \text{где } N = \text{число Авогадро}, h = \text{постоянная Планка}.$$

Коэффициент туннельного перехода χ возрастает по мере сближения молекул реагентов. В результате такого сближения усиливается отталкивание между молекулами, а следовательно растет ΔG° . Поэтому максимальное значение константы скорости реакции достигается при некотором оптимальном расстоянии.

Поскольку скорость реакции зависит от энергетики и процесса сближения молекул реагентов, то реакции во внешней сфере в высшей степени зависят от природы других веществ в растворе. Например, на реакцию $\text{Mn}^{VII}\text{O}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{VI}\text{O}_4^-$ оказывают катализическое влияние $\text{Cs}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ (для Cs^+ в три раза больше, чем для Na^+).

Важно избегать катализических реакций или принимать их во внимание. Когда процесс переноса электрона приводит к значительной свободной энергии системы, ограничения Франка-Кондона становятся менее жесткими (экзотермические реакции). Для различных процессов ограничения более жесткие.

15.3. Вопросы для самоконтроля

1. Сформулируйте принцип Франка-Кондона.
2. Как можно рассчитать коэффициент туннельного перехода?
3. Каким образом скорость реакции зависит от природы др. веществ в растворе?
4. Приведите примеры внешнесферных окислительно-восстановительных реакций.
5. В каких случаях ограничения Франка-Кондона теряют свою силу?

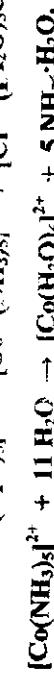
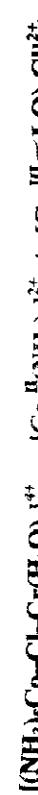
16. Окислительно-восстановительные реакции во внутренней координационной сфере

16.1. Внутрисферный механизм

В реакциях, протекающих по внутрисферному механизму, в процессе переноса электрона от одного центрального атома к другому вовлечены лиганды. Одной из первых реакций этого типа было восстановление комплексного иона $[\text{Co}^{III}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}]^{2+}$ с помощью комплексного иона $[\text{Cr}^{II}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Пример интересен тем, что Co^{III} и Cr^{III} образуют ионные комплексы, а Co^{II} и Cr^{II} лабильные. Лиганд Cl^- , прочно соединенный с Co^{III} в ионетном комплексе, может вытеснить лиганд H_2O из подвижного комплекса Cr^{II} с образованием промежуточного комплекса с мостиковым лигандом:



В этой реакции перенос электрона осуществляется между атомами металлов внутри биядерного комплекса. В промежуточном комплексе после переноса электрона фрагмент с центральным атомом Cr^{III} является ионетным, а фрагмент с Co^{II} - подвижным. Промежуточный комплекс диссоциирует:



Формально внутрисферная реакция лигандов в переходе лигандов Cl^- от комплекса Co(III) к комплексу Co(II) , что уменьшает степень окисления кобальта и увеличивает степень окисления атома в продуктах.

Дополнительное доказательство механизма можно получить при изучении реакции в растворе, содержащем свободные катионы хлорид-ионы. В продукте $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$ металлический Co^{2+} -лигандов не обнаружено. Это свидетельствует о внутрисферном переходе хлорид-иона через стадию образования комплекса с мистиковыми лигандами и последующим разрывом связи кобальт – хлор, а не о переносе свободных хлорид-ионов.

Внутрисферный механизм такого типа позволяет указать на несколько следствий:

1. Он включает перенос лигандов из одесб. координационной сферы в другую.
2. Скорость реакции не может превышать скорость обмена лигандов в отсутствие окислительно-восстановительных реакций.

16.2. Комплексные и некомплексные окислительно-восстановительные реакции

Многие окислительно-восстановительные пары различаются по степени окисления на одну единицу: $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$, $\text{Co(II)}/\text{Co(III)}$, у других это различие составляет две единицы: $\text{Sn(IV)}/\text{Sn(II)}$, $\text{Pt(IV)}/\text{Pt(II)}$.

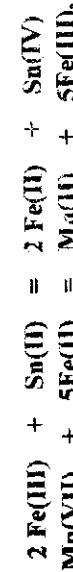
Рассматривая полный окислительно-восстановительный процесс, можно обнаружить две различные ситуации:

1. Окислитель и восстановитель изменяют свою степень окисления на одну и ту же величину. Такая реакция называется комплексной.
2. Степень окисления окислителя и восстановителя изменяются на разные величины. Такие реакции называются некомплексными.

Примеры комплексных реакций:



Некомплексные реакции сводятся к следующему:



В случае некомплексной реакции трудно обойтись одним единственным актом реакции. По крайней мере один из компонентов должен пройти через неустойчивое окисленное промежуточное состояние.

В комплексных реакциях также могут быть реакционноспособные промежуточные соединения в неустойчивых степенях окисления.

Реакционноспособное промежуточное окисленное соединение может взаимодействовать с определенным реагентом. Например, показано, что олово(II) быстро реагирует с комплексным ионом $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, вызывая его разложение. Олово(II) реагирует с этим реагентом намного медленнее.

Поэтому, если реакция с участием пары $\text{Sn(II)}/\text{Sn(IV)}$ протекает в присутствии $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, можно наблюдать образование соединение олова(II) в качестве промежуточного продукта. Например, если реакции между Sn(II) и Cr(VI) или Mn(VII) происходит в присутствии $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, Co(II) восстанавливается до Co(II) , и в качестве промежуточного продукта образуется Sn(III) . В то же время $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ остается неизменным, если идет реакция между оловом(II) и ртутью(II).

Рассмотрим некомплексную реакцию:



Реакция может протекать с переносом одного или двух электронов. Одноэлектронный механизм:



Двухэлектронный механизм:



При одноэлектронном механизме добавление избышка железа(III) должно замедлять реакцию из-за перехода некоторого количества таллия(II) в первоначальный таллий(III), в то время как при двухэлектронном механизме добавление избышка таллия(II) должно играть ту же роль в превращении Fe(IV) в Fe(II) .

Эксперимент показал, что Fe(II) замедляет реакцию, тогда как Ti(II) не оказывает такого действия. Эти данные служат доказательством

одноэлектронного механизма с образованием $T(II)$ в качестве промежуточного продукта.

16.3. Вопросы для самоконтроля

1. Приведите примеры внутрисферных окислительно-восстановительных реакций.
2. Каким образом можно доказать механизм внутрисферных окислительно-восстановительных реакций?
3. В чем отличие комплементарных и некомплементарных окислительно-восстановительных реакций?
4. Какова роль промежуточных частиц в окислительно-восстановительных реакциях координационных соединений?

17. Влияние комплексообразования на окислительно-восстановительные потенциалы

17.1. Влияние на величину окислительно-восстановительного потенциала образования малорасторимого соединения

Хорошо известно, что золото не взаимодействует с кислородом даже при высоких температурах. Однако в присутствии цианил-ионов этот металл достаточно легко окисляется:



Эта реакция используется в гидрометаллургическом способе получения золота.

Окислительно-восстановительный потенциал можно значительно изменять, связывая одну из редокс-форм в малорасторимое соединение. Например, потенциал редокс-пары $[Fe(CN)_6]^{4-}/[Fe(CN)_6]^{3-}$ недостаточно для окисления 3,3-диметилнафтизина, однако в присутствии соли $K_4Fe(CN)_6$ это вещество окисляется. Дело в том, что образуется в этом случае нерастворимый гексацианоферрат(II) цинка. И окислительно-восстановительный потенциал системы возрастает согласно уравнению Нернста:

$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[[Fe(CN)_6]^{3-}]}{[[Fe(CN)_6]^{4-}]}$$

Михаэлис показал, что заменой аниона можно изменить потенциал $E_{Fe^{2+}/Fe^{2+}}$ от 700 до -200 мВ. Если вследствие комплексообразования стабилизируется восстановленная форма, то из уравнения Нернста следует, что окислительно-восстановительный потенциал возрастает. Если стабилизируется окисленная форма, то потенциал уменьшается.

Известны и другие примеры влияния на окислительно-восстановительный потенциал реакций комплексообразования. Так, резко отличие пиридина от амиака по влиянию на окислительно-восстановительный потенциал $E_P^{4+/2+}$ связано с π -акцепторными свойствами пиридинина (амиак не обладает подобными свойствами). В комплексе платины(II) d-орбиталей, пригодных для образования π -лативных связей, большие (5d⁸), чем у платины(IV) (5d⁶). Поэтому за счет образования π -дативных связей платины(II) с π -акцепторными лигандами будет лучше стабилизироваться, чем платины(IV). π -акцепторные свойства лигандов повышают потенциал $E_P^{4+/2+}$.

17.2. Влияние кристаллического поля

Общее правило для окислительно-восстановительных реакций можно сформулировать следующим образом: эквивалентный обмен, в котором электрон появляется на t_{2g} — орбитали восстановленного продукта всегда протекает с высокой скоростью. Это положение распространяется на тетраэдрические комплексы переходных металлов, а также искаженные октаэдрические комплексы. Положение справедливо также при электрохимическом восстановлении ионов металлов: введенный на t_{2g}-орбиталь электрон не требует изменения предполагаемой d²p₃-гибридизации орбиталей.

Сравним последствия удаления электрона с t_{2g}-орбитали и e-орбитали. Присутствие электрона на разрыхляющей e-орбитали вызывает уединение связи M — L. Это усиливает различие в структуре восстановленной и окисленной форм. Энергия перестройки, как существенная часть переноса электрона, достаточно высока. Так, восстановление марганца(II) перисм(IV) протекает медленно (переносится e_g —

18. Химия кластеров

18.1. Возникновение химии кластеров

Со времени создания координационной теории (1933 г.) до начала 1960-х годов химия переходных металлов базировалась на принципах, предложенных А. Вернером. В основе вернеровской системы лежали представления об одном ионе металла, окруженном лигандами.

Довольно часто встречаются полиядерные координационные соединения. С позиций А. Вернера такие соединения могут быть представлены как мостиковые структуры (один лиганд в двух координационных сферах).

Однако известно много соединений без мостиков, описать их как обычные комплексные соединения нельзя. Некоторые прямые связи металлов оставались совершенны за пределами вернеровской химии даже для полиядерных комплексов.

Однако уже в 1907 г. в сообщении о $Ta_6Cl_{14}^7H_2O$ есть упоминание о соединении, которое было понято в рамках вернеровской теории. Только в 1950-х годах с помощью рентгеноструктурного анализа было показано, что б атомов тантала образуют октаэдр. Металлы связаны ковалентно друг с другом, а не через мостик: расстояние $M - M$ не больше, чем в чистом металле (0,28 нм).

Другим примером подобных координационных соединений является комплекс молибдена(II) состава $[Mo_6Cl_8]Cl_4$, в котором расстояние $Mo - Mo$ меньше, чем в компактном металле, т.е. атомы связаны, а не просто рядом друг с другом. Внешнесферные хлорид-ионы выполняют роль мостиков, которые объединяют кластеры между собой.

Каждый атом Mo на образование ковалентных связей Mo - Mo с четырьмя соседними атомами молибдена предоставляет 4 электрона. Четыре свободные орбитали от каждого атома молибдена используются на образовании донорно-акцепторных связей Mo - Cl.

Кластерная группировка $[Mo_6Cl_8]^{4+}$ устойчива и может не изменяться при переходе в другое соединение. При действии на дихлорид молибдена щелочи образуется $[Mo_6Cl_8]^{4+}(OH)_4$. Группировка $[Mo_6Cl_8]^{4+}$ может быть комплексообразователем и присоединять по одному лиганду к каждому атому молибдена.

В 1960-е гг. Уотсоном и Коттоном было замечено, что соединение $(ReCl_4)_3$ содержит треугольные группировки Re_3 с двойными связями Re-Re. (расстояние между атомами меньше 0,247 нм), чем в компактном металле (0,275 нм).

Был сделан вывод, что существует целый класс соединений со связями $M - M$, которым было дано название кластеров (кластер — рой, скопление).

Кластеры — соединения металлов, молекулы которых содержат окруженный лигандами остов из атомов металла, находящихся на расстояниях, допускающих связь $M - M$.

Если остов включает до 13 атомов металла, то все эти атомы будут внешними. Если число атомов металла превышает число 13, то появляются и внутренние атомы металла.

Непереходные элементы склонны образовывать одномерные и двумерные структуры (цепочки из атомов углерода, кремния и др.).

Число лигандов вокруг остова определяется кластерным коническим углом (ККУ) данного лиганда. Поверхность фигуры остова (чаще всего как сфера, в которую вписан овал). На нее проецируется конус от лиганда.

Общее число лигандов, окружающих полиэдр, определяется ККУ. Лиганда занимают место в координационной сфере по принципу наибольшей упаковки. В подобных структурах нет четких понятий координационного числа.

18.2. Лиганды в кластерных соединениях

Чаще всего лигандами служат хлорид-ионы (реже иодид-ионы), монооксид углерода, органические соединения с двойными и тройными связями.

Известны три типа взаимодействия лигандов с атомами остова (например, тетраэдра):

Вершинная координация, реберная координация, граневая координация.

Некоторые лиганды (атомы) могут входить в центр остова — это небольшие атомы (H, C, N, Si, B и др.). Примером подобного соединения является $[Fe_5(\mu_5^{84}C)(CO)_{15}]$.

18.3. Электронное строение кластеров

Химическая связь в кластерах описывается по методу MO и отчасти по методу валентных связей. Однако ситуация более сложная, чем в случае вернеровских комплексов. Используют понятие о кластерных валентных электронах (КВЭ). Рассмотрим соединение $\text{Fe}_5(\mu, ^{13}\text{C})(\text{CO})_{15}$. У железа 8 валентных электронов, углерод предстаивает 4 электрона, а моноксид углерода — каждая молекула по два электрона.

Получается всего электронов: $8 \times 5 + 4 \times 1 + 2 \times 15 = 74$ е.

Используют так называемые «магические числа». Например, для треугольного металлического остова КВЭ составляет 48 е. В случае тетраэдрического строения — 60 е.

В методе MO применительно к кластерам используется реконструкционный анализ. Молекулы делят на фрагменты с одним атомом металла. Для комплекса M_mL_n вычисляют $q = n/m$ и получают фрагмент ML_q . Состав ML_2 соответствует октаэдрическому строению, а ML_3 — линейным, циклическим и объемным структурам. В случае ML_4 реализуются цепи или замкнутые, так и циклические и объемные структуры.

18.4. Правило эффективного атомного номера

Для атомов металла (M) устойчивой является 18 электронная оболочка, которая получается за счет связей как с лигандами, так и в металлоостове. Число связей в металлоостове можно рассчитать (на каждую связь приходится два электрона) и найти форму остова. При четырех атомах металла реализуются 6 связей (12 электронов), которые образуют тетраэдр. Если связей 5 (10 электронов), то получается «бабочка». Четыре связи (8 электронов) соответствуют квадратной структуре.

Определить число связей в металлическом остове нетрудно. Для этого сначала необходимо рассчитать число валентных электронов. Например, для соединения $\text{HFeCo}_3(\text{CO})_9\{\text{P}(\text{OCH}_3)_3\}_3$, получим $1+8+9+3+2 \times 9+2 \times 3 = 60$ электронов. Атомов металла 4 (не важно, что они разные). Для них устойчивым является 18-электронное состояние, т.е. $18 \times 4 = 72$ электрона. На связи в остове приходится: $72 - 60 = 12$ электронов. Так как на каждую связь

приходится два электрона, в этом соединении реализуются 6 связей в остове (12:2).

18.5. Вопросы для самоконтроля

1. Чем определяется число лигандов в кластерном остове?
2. Типы взаимодействия лигандов с атомами металлического остова в кластерах.
3. Как рассчитать число кластерных валентных электронов? Приведите примеры.
4. Как определить число связей в металлическом остове кластера?
5. Какое число кластерных валентных электронов соответствует тетраэдру?
6. Дайте определение понятию «кластер».
7. В чем заключается правило эффективного номера?
8. Приведите примеры π-донорных и π-акцепторных лигандов.

19. Основные аспекты координационной химии применительно к бионеорганическим системам

19.1. Общие положения

Достижения в области химии координационных соединений, использование современных физических и физико-химических методов, исследования биологических систем и их моделей позволили установить, что большинство металлов действует в организме в форме химических соединений, в которых содерится центр координации. Это может быть как «вернеровский» одиночный атом, так и целая связанныя атомная группировка, существующая в кластерах. Между центральным атомом металла в кластере и его ближайшим окружением существует, по крайней мере, два типа взаимодействия: ионное (кулоновское) и ковалентное.

Прочность ионной связи определяется зарядом центрального иона и его размерами, условно характеризующимся ионным радиусом. Прочность ковалентной связи определяется взаимным перекрыванием атомных орбиталей и близостью их энергетических уровней. Очень глубоко энергетические уровни расположены в наиболее электроотрицательных атомах фтора и кислорода, несколько выше эти

уровни расположены в атомах аминного азота и, наконец, наиболее высоко этот уровень находится в атоме сульфидной серы. Глубина расположения верхней атомной орбитали характеризует «жесткость» донорных атомов по Пирсону. Чем глубже расположена верхняя занятая атомной орбитали, тем труднее смещаются электроны к центральному атому, тем более «жестким» оказывается атом. К жестким кислотам по концепции Пирсона «жестких и мягких кислот и оснований» (ЖЖКО) относятся следующие ионы металлов из жизненно необходимых: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Mo^{6+} . К мягким кислотам относятся катионы d-элементов с невысоким положительным зарядом. Из металлов жизни это Cu^{2+} . Жизненно необходимые металлы Fe^{2+} , Co^{2+} и Zn^{2+} занимают промежуточное положение.

Жесткие основания – это лиганды, содержащие атомы элементов с высокой электрострицательностью. В белковых молекулах это кислород и олефатический азот. Мягкие основания – это легко поляризуемые лиганды, например, F^- , RS^- . Ароматический азот в белковых молекулах занимает промежуточное положение.

Геометрия расположения донорных атомов в кластере, при условии достаточной подвижности, в значительной степени зависит от строения наружной электронной оболочки иона металла. Ионы металлов с заполненными электронными оболочками склонны к образованию вокруг себя окружения с высокой степенью симметрии (октаэдр, тетраэдр и т.д.). Геометрия кластеров с выраженным ковалентным взаимодействием в значительной степени определяется типом акцепторных орбиталей. Если ионы имеют незаполненные d-орбитали, то их число и тип определяют геометрию кластера, например, Cu^{2+} имеет одну вакантную d-орбиталь, поэтому донорные атомы в этом случае располагаются либо по вершинам квадрата, либо по вершинам тетрагональной бипирамиды.

19.2. Важнейшие биохимические молекулы как лиганды

Аминокислоты. В биологических системах присутствуют двадцать наиболее распространенных аминокислот. Кроме того, существуют аминокислоты, присутствующие лишь в отдельных белках, например, оксипролин и оксипролин. Все аминокислоты представляют собой аминокислоты L-конфигурации, причем у подавляющего большинства из них аминогруппа – первичная, исключение составляют аминокислоты: пролин и оксипролин. В физиологическом диапазоне pH аминогруппа

протонирована, а карбоксильная группа – ионизирована. Поэтому аминокислоты называют цильтеронами.

К взаимодействию с ионами металлов способны и аминокислоты, имеющие карбоксильную группу, а также многие группы, встречающиеся в боковых цепях, например $-\text{OH}$ в серине и тирозине, вторая группа COO^- в аспарагиновой и глутаминовой кислотах, $-\text{SH}$ в цистине, $-\text{S}-\text{S}-$ в цистине, вторая взаимодействующая группа в аргинине или гистидине. Прочность связей в комплексах металлов с оптически активными лигандами не зависит от конфигурации хирального центра в лиганде, если все лиганды относятся к одному оптическому ряду. При взаимодействии с металлами для аминокислот характерно также хелатирование, при котором обе функциональные группы образуют связи с одним атомом металла.

Некоторые аминокислоты, имеющие в боковой цепи электронодонорную группу, например, гистидин, способны играть роль тридентатных лигандов. Размер и форма боковой цепи определяют пространственные эффекты в процессе хелатирования и влияют на форму пептидных цепей.

Производные аминокислот. В качестве лигандов могут выступать производные аминокислот, которые можно разделить на две группы: пептиды, являющиеся продуктами конденсации аминокислот, и обычные производные аминокислот (гормон адреналин – производное химиотерапевтическое средства (гормон адреналин – производное тирозина, пеницилламин – производное цистеина).

Полипептиды. Это продукты конденсации аминокислот с молекулярной массой до 5000. Аминокислотные остатки связаны друг с другом пептидной связью – $\text{CO}-\text{NH}_2$. Полипептидная цепь не является линейной из-за пространственных эффектов боковых цепей и наличия целого ряда взаимодействий: электростатического, гидрофобного, а также водородных, координационных, дисульфидных и сложноэфирных связей.

Пептиды являются полидентатными лигандами.

Белки. Это высокомолекулярные природные соединения, состоящие из α -аминокислот. Благодаря наличию многих функциональных групп и высокой структуры пространственной (первичной, вторичной, третичной и четвертичной) белки являются уникальными белковыми образователями по отношению к металлам. Подробнее роль белков рассматривается в лекционном материале в зависимости от выполняемых ими функций в организме.

Ферменты. Это белки, обладающие катализической функцией, благодаря различию в их структуре активных центров,

высокоспецифичных к субстрату — веществу, подвергающемуся ферментативному воздействию. По химическому строению ферменты делятся на протеины (простые белки) и пролециды, активность которых зависит от группы небелковой природы — кофакторов (при этом белковая часть протеина называется апоферментом). Кофакторами могут служить как металлы, так и органические молекулы; они подразделяются на простетические группы (прочная связь с апоферментом, например, гем) и коферменты (недрочная связь, легко отделяются от белковой части и могут существовать самостоятельно, например, витамины).

Гормоны. К этой группе относятся вещества, вырабатываемые в низких концентрациях эндокринными железами и участвующие в регулировании процессов в организме за счет взаимодействия с ферментом или изменения проницаемости мембран. Гормоны делят на три группы: 1) производные аминокислот; 2) пептиды и белки; 3) стероиды (например, тестостерон содержит в своей молекуле гидроксильную и карбонильную группы).

Белки крови. К ним относятся альбумины, благодаря которым поддерживается постоянное осмотическое давление и pH, и глобулины, которые участвуют в процессах переноса веществ и в свертывании крови. Глобулины играют важную роль в формировании иммунитета, связывая в комплексы вещества, чужеродные организму — антигены, и обезвреживая их.

Нуклеиновые кислоты и нуклеопротеиды. Нуклеиновые кислоты — это полинуклеотиды, участвующие в молекулярных механизмах хранения и передачи генетической информации. В состав их входит углевод (рибоза в РНК и дезоксигибоза в ДНК), азотистые гетероциклические основания (пуриновые и пиримидиновые) и фосфорная кислота. Связь углевода с фосфорной кислотой — сложноэфирная, а углевода с азотистым основанием — гликозидная. При физиологических значениях pH фосфаты лепротонизированы. В результате чего полимер отрицательно заряжен, что способствует комплексообразованию нукleinовых кислот с ионами металлов. Азотистые основания содержат несколько электронодонорных атомов азота и кислорода, которые участвуют в комплексообразовании. Экзоциклические атомы азота аминогрупп в составе азотистых оснований никогда не принимают участие в непосредственном комплексообразовании с ионами металлов, связывание может осуществляться только через аминогруппы. Нуклеопротеиды — это комлексы

нукleinовых кислот с белками, удерживаемые за счет электростатического взаимодействия. Они делятся на РНК и ДНК и подобны для репродуктивной функции организма.

Углеводы, липиды и карбоновые кислоты. В углеводах как правило донорами электронов могут быть спиртовые и кетогруппы; в карбоновых кислотах — карбоксильная группа, которая при pH крови находится в ионной форме. В организме человека углеводы играют роль источника энергии и ее хранения. Липидами называются природные водонерастворимые вещества, входящие в состав клеточных мембран.

Существуют различные типы липидов: триглицериды (жиры) и жирные кислоты, фосфатиды — двухзамещенные остатками глицеридов или спиртов эфиры фосфорной кислоты, терпены (например, витамин А), стероиды (входят в состав клеточных мембран, например, холестерин).

Вода и неорганические ионы. Вода составляет 70 % массы тела человека, из них 49 % находится внутри клеток, 17 % — в межклеточных жидкостях и 4 % — в плазме крови. Катионы металлов в организме связывают молекулы воды в качестве лигандов в первой координационной сфере. Макромолекулы организма, например, коллоиды крови, благодаря молекулам воды принимают определенную конформацию с гидрофильными группами на внешней поверхности. К анионным лигандам относятся карбонат, фосфат- и сульфат-ионы, ионы галогенидов, гидрокарбонат- и гидрофосфат-ионы.

19.3. Вопросы для самоконтроля

1. Приведите примеры «жестко-жесткого» взаимодействия в координационных соединениях металлов с биологически активными лигандами.
2. Какие ионы металлов относятся к мягким кислотам?
3. Какое количество аминокислот присутствует в биологических системах?
4. Какие функциональные группы в составе аминокислот участвуют в комплексообразовании?
5. Что такое нуклеопротеиды?

20. Взаимодействие ДНК с ионами металлов

20.1. Особенности ДНК как лиганда

Строение и функционирование всех живых организмов определяется структурной информацией, самовоспроизводящимся носителем которой являются молекулы дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК). В ДНК накапливаются разнообразные мутационные изменения, которые приводят к изменчивости организма и подлежат естественному отбору. Информация, закодированная в ДНК, передается рибонуклеиновой кислоте (РНК) – посреднику (мessenger РНК), и далее воплощается в структуре белков – носителей всех жизненных функций.

Молекула ДНК представляет собой линейную макромолекулу, звеньями которой являются нуклеотиды. Отдельный нуклеотид состоит из сахара, фосфата и азотистого основания (пуринового, либо пиримидинового). Нуклеотиды, кроме основной функции кодирования наследственной информации, выполняют и другие биологически важные функции, например, аденоциантифосфат (АГФ) является источником энергии, проявляет свойства антибиотика, ингибитора синтеза белков, входит в состав коферментов. Нуклеотиды объединяются в первичную структуру ДНК (одноцепочечная), с последующей организацией в двойную спираль (может быть различной конформации), с образованием условием комплементарности азотистых оснований: G – C, A – T (рис.20.1).

Нативная ДНК на клеточном уровне характеризуется более высокой степенью организации (цели ДНК в белковом каркасе отсутки хромосомы).

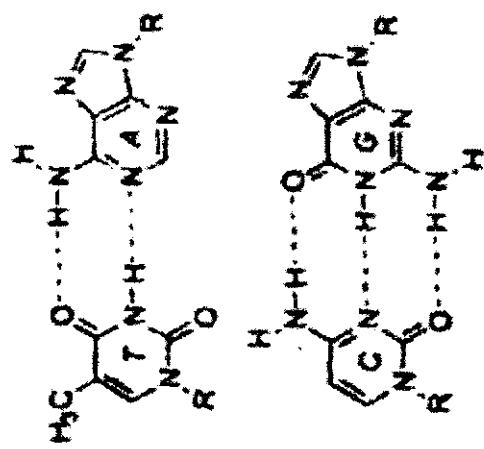
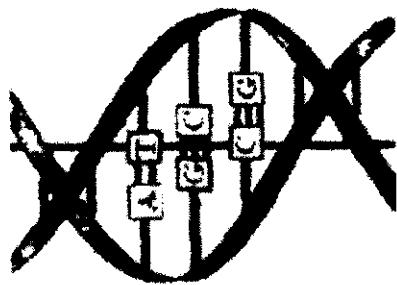


Рис.20.1. Фрагмент молекулы ДНК: А – дезоксиаденозин, Г – дезоксиуанозин, Т – дезокситимидин, С – дезоксизитозин

Молекула ДНК в организме представляет собой полимер с высокой поверхностной плотностью заряда (рис.20.2).

Поэтому, ионы металлов, присутствующие в клетке, взаимодействия с биомолекулой, определяют ее пространственную структуру, макроскопические и биохимические свойства. Например, наличие противоионов является обязательным условием стабилизации нативной структуры ДНК в растворе. Однако ионы металлов не только стабилизируют структуру ДНК, определяют равновесие между различными ее формами, влияют на переходы спираль – клубок, регулируют процессы биосинтеза с участием нукleinовых кислот, но и участвуют в процессах мутагенеза и канцерогенеза. При этом для каждого металла существует свой механизм токсичного действия, обусловленный конкуренцией между необходимыми и токсичными металлами за места связывания в нукleinовых кислотах. Такие реакции существенным образом изменяют конформацию и биологические свойства макромолекул.



связывание иона металла с N(7) и O(6) атомами гуанина с образованием хелата. Кислород, входящий в состав кетогруппы оснований, может образовывать и водородные связи с другими лигандами координационной сферы иона металла, что также способствует комплексообразованию.

2. Отрицательно заряженные атомы кислорода фосфатных групп связываются за редким исключением со всеми ионами металлов с образованием ионных связей.

3. Гидроксильные группы рибозы и дезоксирибозы. Они образуют соединения со щелочными и щелочно-земельными металлами. Из d-металлов по этому центру взаимодействует только кадмий.

По величине относительной способности связывания с азотистыми гетероциклическими основаниями ДНК двухзарядные ионы металлов располагаются в следующий ряд: $\text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$, который согласуется с рядом, полученным Эйтторном на основании влияния ионов на температуру плавления и величину сдвига максимума поглощения ДНК (при $\lambda = 280$ нм). В этом ряду ион Cu^{2+} обладает наибольшим сродством к основаниям ДНК, и механизм его взаимодействия в некоторой мере может послужить моделью в остальных случаях. При высоких степенях заполнения ионы меди образуют хелатный комплекс с атомами N(7) и O(6) гуанина. Это связывание специфично с гетероциклическим паром и приводит к дестабилизации вторичной структуры ДНК из-за ослабления водородных связей внутри комплементарной пары. Дестабилизирующее действие ионов меди обусловлено главным образом более сильным взаимодействием с азотистыми основаниями, чем с фосфатными группами лизинуированной ДНК. При низких концентрациях ионов меди преобладает взаимодействие с фосфатами, приводящее к повышению термостабильности ДНК.

По действию на ионы Ag^+ , Hg^{2+} , Fe^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} близки к ионам меди. И при этого ряда ионов также характерны особенности взаимодействия и металла комплексов, предложенные для связывания ионов меди с ДНК. Ион Ag⁺ связывает сильное сродство, как к фосфатным группам ДНК, так и к азотистым гетероциклическим основаниям, особенно к цитозину.

Многие ионы переходных металлов обладают довольно высокими щелочными константами связывания по сравнению с ионами щелочно-заселитных металлов. При концентрации свободных ионов металлов 10^{-5}

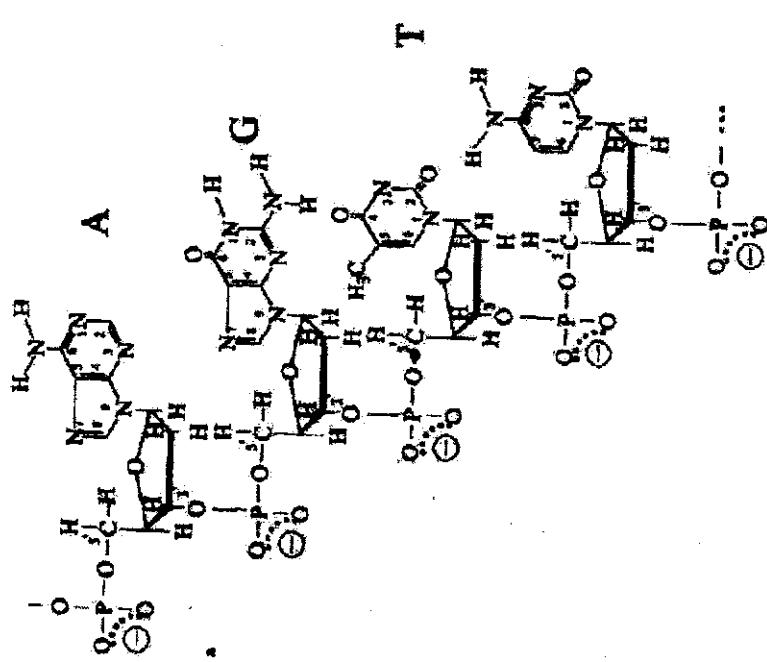


Рис.20.2. Фрагменты молекулы ДНК; нуклеозиды А, Г, Т, С соединены друг с другом 3',5'-фосфодиэфирными связями.

20.2. Центры координации ионов металлов в ДНК

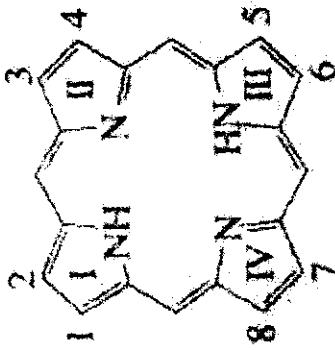
По результатам термодинамических исследований, методов РСА, ЭПР, ЯМР, УФ и ИК-спектроскопии доказано наличие мест связывания ионов металлов на поверхности нуклеиновых кислот (рис.20.2):

1. Эндопицлические атомы азота пуриновых и пиримидиновых оснований и атомы кислорода кетогрупп азотистых оснований. Сродство ионов металлов к различным центрам связывания азотистых оснований не одинаково. Например, в случае пурина сродство ионов металла к центрам связывания изменяется в ряду $\text{N}(7) \gg \text{N}(1) \gg \text{N}(3)$, а в случае тимина — $\text{O}(2) > \text{O}(4)$. Возможно также одновременное

мол/л вследствие высоких значений констант связывания металлов с ДНК достигается почти полное заполнение мест связывания на полимере. Ионы тяжелых металлов в значительной степени влияют на макромолекулярные и термодинамические параметры ДНК. Взаимодействие с ионами металлов изменяет конформацию нуклеиновых кислот на различных уровнях организации макромолекул.

20.3. Вопросы для самоконтроля

1. Какие места связывания ионов металлов находятся на поверхности нуклеиновых кислот?
2. Какие металлы взаимодействуют с гидроксильными группами рибозы и дезоксирибозы нуклеиновых кислот?
3. Какой тип связи образуют атомы кислорода фосфатных групп с ионами металлов?
4. Какой из d-металлов взаимодействует с гидроксильными группами рибозы и дезоксирибозы?
5. В какой последовательности изменяется способность связывания ионов металлов с азотистыми гетероциклическими основаниями ДНК?



Порфин
Структура 1

1. Какие места связывания ионов металлов являются на поверхности нуклеиновых кислот?
2. Какие металлы взаимодействуют с гидроксильными группами рибозы и дезоксирибозы нуклеиновых кислот?
3. Какой тип связи образуют атомы кислорода фосфатных групп с ионами металлов?
4. Какой из d-металлов взаимодействует с гидроксильными группами рибозы и дезоксирибозы?
5. В какой последовательности изменяется способность связывания ионов металлов с азотистыми гетероциклическими основаниями ДНК?

21. Комплексы металлов с порфиринами и порфириноподобными веществами

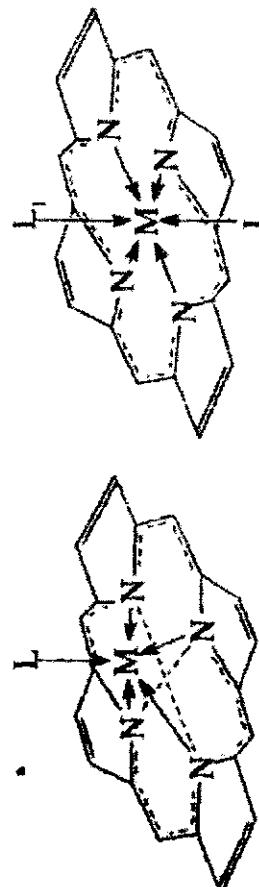
21.1. Структура порфиринов

Для живых организмов очень важны комплексные соединения, в которых, в которых четыре координационных места занимают частица, называемая порфирином, содержащим четыре пиррольных кольца, соединенных =СН-группами.

Производными порфина являются порфирины. К ним относятся представители многочисленного класса циклических ароматических соединений, содержащих многооконтурную сопряженную систему, в основе которой лежит шестнадцатичленный макроцикль, включающий от 4 до 8 атомов азота. В организмах встречаются комплексы, в которых некоторые атомы водорода в порфире замещены на метильные и винильные остатки пропионовой кислоты (протопорфирины). Известны 15 возможных изомерных структур. Однако основной каркас этой сложной молекулы сохраняется во многих важнейших веществах: гемоглобине, миоглобине, цитохромах, цитохромоксидазе, витамине В₁₂. Ион металла замещает атомы водорода двух пиррольных колец и одновременно связывается координационными связями с третичными атомами азота двух других пиррольных колец. Благодаря эффекту резонанса связи металла с четырьмя атомами азота пиррольных колец, расположенные лежат в одной плоскости, рассматриваются как одинаковые.

Важнейшим свойством порфиринов является наличие в молекуле координационной полости, ограниченной атомами азота, N₄, имеющей радиус около 0,2 нм и способной координировать ионы металлов M²⁺, M³⁺, N⁺ и даже с большой степенью окисления. В результате полиглексогенобразования образуются комплексные соединения порфиринов, называемые металлопорфиринами, обладающие многообразными физико-химическими особенностями, высокой биологической и структурной и химической активностью. При этом металлы либо занимают центр полости N₄, либо оказывается в экваториальной плоскости ху, образуя

плоский координационный узел из атомов MN_4 , либо оказывается приподнятым над плоскостью, в которой лежат атомы N_4 , и образует координационные узлы различной геометрической структуры — от тетрагональной пирамиды $(L)MN_4$ (структура 2) и октаэдра $(L_1)(L_2)MN_4$ (структура 3) до более сложных геометрических фигур.



Структура 2

Структура 3

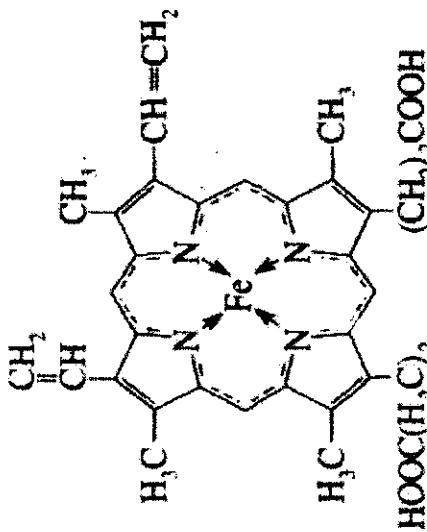
Выход центрального атома из плоскости происходит, как правило, при донорно-акцепторном взаимодействии с молекулой L. Если металл M способен присоединять вторую молекулу L, той же природы с противоположной стороны плоскости XY, то он возвращается в центр полости N₄. Лиганды (L), способные вступать в координационную сферу металла, уже занятую четырьмя атомами азота порфиринов, называются аксиальными.

Возможности молекул металлопорфиринов выражаются в значительном расширении их свойств и чрезвычайно большим многообразием. Структурное многообразие связано с многочисленными путями химической модификации молекул порфиринов и счет замещения атомов водорода.

Известно большое число биологических систем, в структуре которых металлопорфирин выполняют функции инициатора того или иного биологического процесса. Наибольшее число исследований проведено с гемоглобином, белку эритроцитов, и процессом обратимой фиксации атмосферного кислорода на биологических и модельных системах. Большой практический интерес представляет функционализация металлопорфиринов (железопорфиринов) в ферментных системах цитохромов.

21.2. Гемоглобин и миоглобин

Потребление атмосферного кислорода живыми организмами — важнейший биохимический процесс. Кислород транспортируется гемоглобином эритроцитов от легких к мышцам и удерживается в мышцах миоглобином. Гемоглобин также участвует в обратном транспорте углекислоты. По форме гемоглобин похож на шарик диаметром около 5,5 нм. Он состоит из четырех свернутых в глобулы цепей — двух альфа- (у человека по 141 аминокислотному остатку в каждой) и двух бета-цепей (по 146). Каждая из субъединиц содержит простетическую группу гема — полипищескую структуру, называемую протопорфирином, с которой координационно связан атом железа(II):



Структура 4

Пятое координационное место занимает азот имидазола (Im) гистидинового остатка, через который осуществляется единственный связь группы гема с полипептидной цепью белка. В настоящее время известны аминокислотный состав и последовательность аминокислот в гемоглобинах, выделенных из разных животных, места присоединения частич гема, пространственная структура гемоглобина (работы М. Перутца и др.). Гем локализован в расщелине между спиралью белка. Одна молекула гемоглобина, состоящая из четырех белковых субъединиц («глобул»), содержит четыре гема и, следовательно, четыре атома железа. Поскольку кислород в гемоглобине непосредственно фиксируется железом, то такая молекула может, постепенно насыщаясь, присоединить

четыре молекулы кислорода. В молекуле миоглобина полипептидная цепь координирована железом гем-группы так же как в гемоглобине. Однако в отличие от гемоглобина молекула миоглобина состоит из одной белковой субъединицы и содержит одну гемовую единицу.

В случае миоглобина зависимость степени насыщения белка кислородом от парциального давления O_2 в растворе изображается гиперболической кривой, которая плавно растет, асимптотически приближаясь к пределу. График подобной зависимости для гемоглобина S-образен, то есть имеет кругой участок и перегиб, что объясняется наличием четвертичной структуры и взаимодействием субъединиц – в гемоглобине проявляют себя кооперативные свойства, так называемые «гем – гем – гем – гем» – взаимодействия. Поведение каждой субъединицы зависит от того, в каких состояниях находятся другие гемы белка (связали они кислород или нет). Сродство гема к O_2 возрастает по мере того, как другие гемы присоединяют его (положительная кооперативность).

Этот факт имеет глубокий физиологический смысл. Если бы у гемоглобина зависимость была такой же, как у миоглобина (гиперболической), то лишь малая часть связанного им кислорода отцеплялась бы в тканях, поскольку изменение парциального давления O_2 в тканях относительно легких невелико. В результате организма задыхался бы даже в атмосфере чистого кислорода. А крутая часть S-образной кривой делает сродство гемоглобина к кислороду чувствительным к малым изменениям его концентрации.

21.3. Цитохромы

Железопорфирин разных типов, соединяясь с белками, дают начало группе хромопротеидов, объединенных под общим называнием цитохромы («цитохром» значит клеточная окраска). Важным этапом обмена вещества (метаболизма) является отщепление от пигцевых веществ водорода. Атомы водорода при этом переходят в ионное состояние, а освободившиеся электроны поступают в дыхательную цепь. В этой цепи, переходя от одного соединения к другому, они отдают свою энергию на образование богатых энергией молекул аденоинтрифосфорной кислоты, а сами присоединяются к молекуле кислорода. Получившийся ион кислорода O_2^- образует с ионами водорода H^+ молекулы воды (рис.21.1).

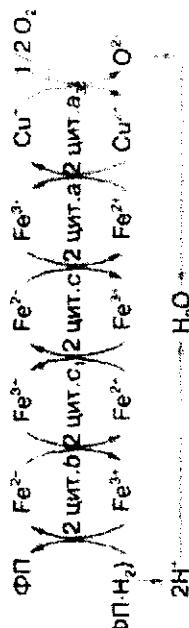
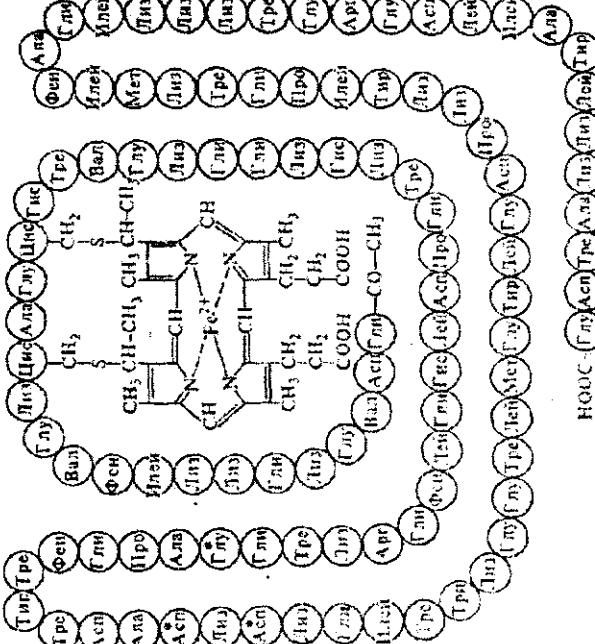


Рис.21.1. Схема процесса клеточного окисления. ФП – флавопротеид, цит. – цитохром

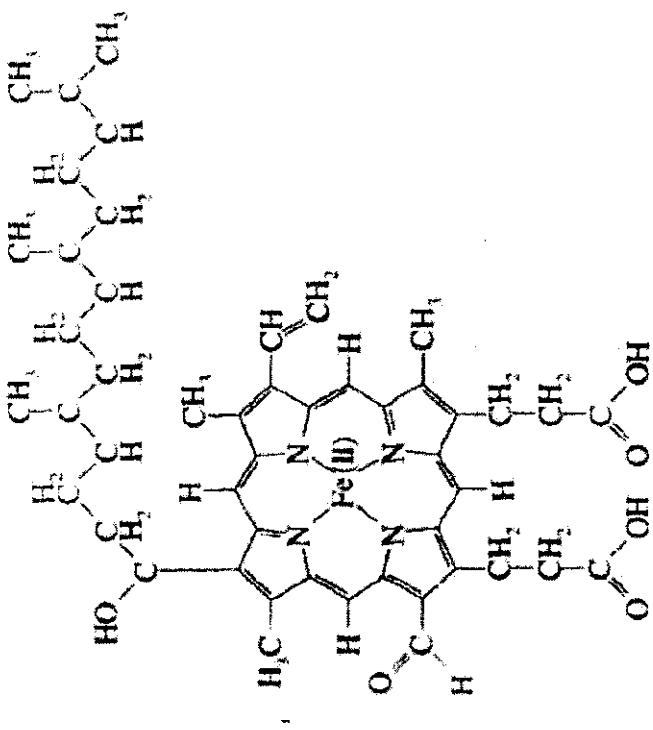
Перенос электрона осуществляют железопорфириновые комплексы, очень похожие на те, которые входят в состав гемоглобина и миоглобина.

Перенос электрона осуществляется за счет изменения степени окисления железа. Переходы $Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$, $Fe^{2+} - e = Fe^{3+}$ создают возможность перебрасывать электроны от одного цитохрома к другому. Цитохромы обычно делят на три класса: *a*, *b* и *c*. Лучше других изучен цитохром *c*, так как только его можно легко выделить из клеток водными солевыми растворами. В этом соединении порфириновое кольцо, содержащее железо(II) в центре, связано с белком за счет ковалентных связей атомов кольца с остатком цистеина в молекуле белка (структура 5).



Структура 5

С кислородом цитохромом с не реагирует, так как у него шестое координационное место занято аминокислотным остатком метионина. В цепи переноса электронов цитохром с передает электроны цитохромам a и a_3 . Из всех цитохромов только они окисляются молекулярным кислородом. Эта система завершает цепь цитохромов и носит название цитохромоксидазы, которая представляет собой сложный белковый комплекс, содержащий два атома меди и две молекулы уникального гема A:



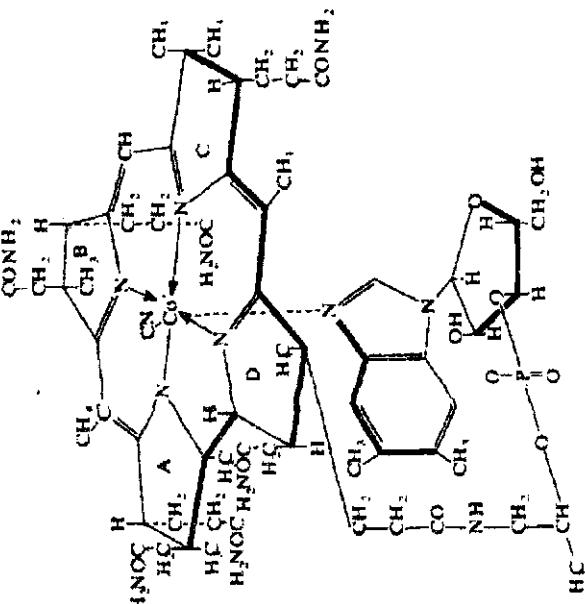
Структура 6

Молекула цитохромоксидазы должна обладать внутренней симметрией, имея реакционный центр, к которому ферроцитохром может доставлять электроны и к которому может присоединяться O_2 . Этот центр включает как гемы, так и атомы меди. В цитохромоксидазе центр представляет собой биядерный комплекс, в котором два атома меди связаны через бидентатный остаток цистеина, причем каждый атом меди координирует гетеропицлический атом азота имидазола. Итак, перенос электронов осуществляется при помощи ряда соединений (цитохромов), в которых железо связано в комплекс с порфириновым циклом.

21.4. Витамин B_{12}

Это первое подробно изученное комплексное соединение, входящее в состав живых организмов, которое содержится в крови человека в концентрации 2×10^{-10} моль/л. Недостаточное содержание кобальта в организме обуславливает развитие анемии. В 1926 году было установлено, что сырая печень является средством борьбы с подобной патологией. Позднее, в 1948 году, было выделено комплексное соединение кобальта красного цвета, которое оказалось действующим началом противоанемических препаратов.

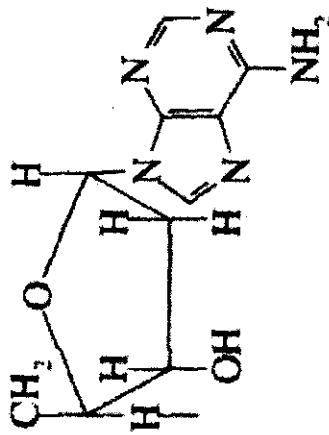
В структуре молекулы витамина B_{12} (кобаламина) центральный ион кобальта удерживается за счет четырех связей с атомами азота внутри плоского цикла порфириногобиной корринговой кольцевой системы. В этой системе пара широрильных колец связана между собой непосредственно, а не через метиновую группу, как остальные пары колец:



Строение витамина B_{12}
Структура 7

Кобальт(II) находится в положении, которое в геме занимает железо(II). Кобальт также связан с двумя аксиальными лигандами, расположеными над плоскостью цикла и под ней. В кобалминах один аксиальный лиганд – диметилбензенимидазольный фрагмент, координированный с кобальтом через азот в положении 3. Диметилбензенимидазольный фрагмент связан с фрагментом D-рибоуранозы. Другой аксиальный лиганд – цианид-ион (отсюда название витамина – дианокобаламин). Считают, что характерное для различных кобалминов строение обуславливает и их своеобразные катализитические свойства.

Выявлено большое число производных витамина B_{12} , у которых CN-группа замещена другим фрагментом. Среди аналогов B_{12} наибольший интерес представляет метилкобаламин – метаболически активное соединение. У большинства организма витамин B_{12} (до 90% общего содержания) находится в виде кофермента, то есть участвует в ферментативных реакциях. В природном коферменте вместо CN-группы содержится остаток дезоксиаденозина:



Структура 8

Ковалентная связь с кобальтом осуществляется через 5'-углеродный атом дезоксирибозы. Ферментативные реакции, в которых участвует кофермент B_{12} в общем заключаются в переносе водорода и образования новой углерод-водородной связи. Пример такой реакции – восстановление рибонуклеотидов в дезоксирибонуклеотиды.

Р'тамин B_{12} необходим для образования эритроцитов. Кроме того, он участвует в перенос метильных групп на важных стадиях обмена

веществ. Процессы трансметилирования интересны тем, что в одном из образующихся промежуточных продуктов имеется связь между кобальтом и атомом углерода переносимой группы, например $-CH_3$. Подобные соединения синтезированы и хорошо известны, но в природе, как правило, не встречаются. Кобалминовые комплексы представляют практически единственный пример такого рода.

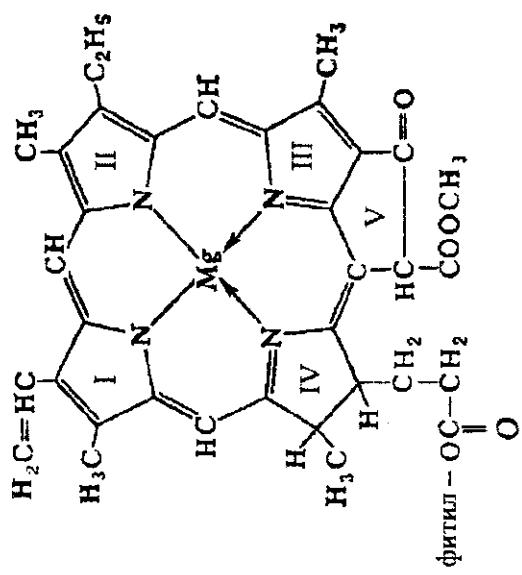
На примере кобальта становится очевидна большая роль транспортных форм микроэлемента, в виде которых он присутствует в организме. Для получения стимулирующего эффекта в организме необходимо внести 50 000 раз меньше витамина B_{12} , чем простой плохо транспортируемой формы $CoCl_2$. Соли кобальта усиливают накопление таких витаминов как никотинамид и пиридоксин в организме, положительно влияют на белковый обмен. Избыточные количества кобальта понижают функцию щитовидной железы вследствие ослабления процесса образования гормонов.

21.5. Хлорофилл

Хлорофиллы – это группа пигментов, содержащихся в живых организмах, способных к фотосинтезу; они повсеместно распространены в растениях. Эти вещества сильно поглощают видимый свет и, видимому, действуют как фоторецепторы на начальных стадиях превращения световой энергии в процессе фотосинтеза. Число хлорофиллов в природе невелико. Наиболее широко распространенным представителем этого класса пигментов является хлорофилл *a*. Он найден во всех растениях, образующих кислород в процессе фотосинтеза. Этот пигмент оказался объектом наиболее интенсивных исследований.

Хлорофилл является существенной частью биологического аппарата для использования энергии света. Отличие хлорофилла от гема заключается прежде всего в том, что хлорофилл – это комплексное соединение магния. Кроме того, в молекуле хлорофилла к порфириновому циклу присоединен еще и высокомолекулярный спирт – фитол. Известно несколько видов хлорофилла, но основной порфириновый каркас сохраняется во всех его видах:

Координационные свойства центрального атома магния в хлорофилле являются фактором, определяющим свойства последнего, и ни один ион металла, внедренного в хлорофилл, не может повторить координационное поведение магния. Магний в хлорофилле при координационном числе 4 является координационно несatisfициенным. Одно аксиальное положение атома магния может быть занято электронодонорной группой. Полярный растворитель действует как донор электронов. При этом хлорофилл существует в мономерной форме, у которой молекула растворителя занимает одно или два аксиальных положения. В неполярных растворителях в отсутствие нуклеофилов или электронодонорных молекул координационная насыщаемость магния может быть компенсирована только за счет другой молекулы хлорофилла, действующей как донор электрона. В структуре хлорофилла эту роль выполняет кето-группа цикла V. В этом случае C=O-группа одной молекулы хлорофилла взаимодействует с атомом магния другой молекулы, образуя в зависимости от природы растворителя либо димер, либо олигомеры, в которых связывание осуществляется за счет взаимодействия C=O ... Mg. Нуклеофилы, дополнительно введенные в раствор, могут конкурировать за координационное место.



Cryptypa 9

Как видно из приведенной структуры, в молекуле хлорофилла, кроме типичных для порфирина четырех пиирольных колец, имеется дополнительный пятый цикл (V), содержащий атом водорода, карбонильную группу $C=O$ и карбометоксильную группу $-C(O)OCH_3$. В целом вся макроциклическая система имеет ароматический характер. Макроциклическая система хлорофиллов представляет собой сопряженную систему.

Все хлорофиллы, участвующие в фотосинтезе, являются координационными соединениями магния. В то время как порфирины, функционирующие как простетические группы гемоглобинов, цитохромов, катализ и пероксидаз, представляют собой комплексы переходных металлов, хлорофиллы содержат ион одного и того же металла — магния(II), химия которого, по крайней мере в водной среде, весьма проста по сравнению с химией переходных металлов. Центральный атом магния в хлорофилле даже в слабых кислотах может быть замещен на два протона или на ионы $\text{Cu}^{(II)}$, $\text{Ni}^{(II)}$, $\text{Co}^{(II)}$, $\text{Fe}^{(II)}$ и $\text{Zn}^{(II)}$. Комплексы хлорофилла и цинка до некоторой степени напоминают комплексы магния. Однако ни один металлохлорофилл не ведет себя подобно комплексам магния.

21.6. Вопросы для самоконтроля

1. Как изменяется симметрия комплекса железа с гемом при оксигенировании?
 2. Какое координационное число реализуется для железа(II) в дезоксигемоглобине? Какое пространственное строение имеет этот комплекс?

3. Какие электронные конфигурации реализуются для железа(II) в окси-и дезоксигемоглобине?
4. За счет каких орбиталей железо(II) образует π -связь с молекулой кислорода?
5. Молекулы каких веществ составляют конкуренцию кислороду за координацию с железом(II) в геме?
6. Почему карбоксигемоглобин не способен присоединять кислород?
7. В присутствии каких веществ образуется метгемоглобин?
8. Какова устойчивость комплекса гемоглобина с кислородом?
9. Принцип действия цитохромов.
10. Классификация цитохромов.
11. Какова функция цитохромоксидазы?
12. Какой гем входит в состав цитохромоксидазы?
13. Какие металлы содержатся в цитохромоксидазе?
14. Чем отличается корриновая кольцевая система от порфириновой? Для комплексов каких металлов она характерна?
15. Чем отличаются по химическому составу и структуре витамин B_{12} и его кофермент?
16. Каковы функции витамина B_{12} в организме?
17. Чем отличается метилкобаламин от витамина B_{12} ?
18. Каково координационное число магния в хлорофилле?
19. Принципиальное отличие гемоглобина и хлорофилла.
20. В чем сходство и различие порфиринов и хлорофиллов?

Глоссарий

А

Аквакомплексы – соединения, в которых лигандами являются молекулы воды.

Акцептор – частица со свободной орбиталью, принимающая электронную пару.

Амбидентность – способность лиганда присоединяться к центральному атому (иону) двумя различными донорными атомами.

Ацидокомплексы – комплексы, лигандами в которых являются анионы органических и неорганических кислот.

В
Валентность – свойство атома данного элемента присоединять или – число химических связей.

Внешняя сфера комплексного соединения – противоионы, которые слабо связаны с внутренней сферой данного соединения; в формуле их располагают вне квадратных скобок.

Внутренняя сфера комплексного соединения – его часть, которая содержит химитические частицы, прочно связанные с металлом-комплексообразователем ковалентными и донорно-акцепторными связями, и отделяется от остальной части формулы квадратными скобками.

Водородная связь – один из типов межмолекулярного взаимодействия, объединяющего молекулы.

Г

Гем – железосодержащее соединение из групп порфиринов; входит в состав многих сложных белков: гемоглобина, миоглобина, цитохромов, пероксидазы и др.; определяет способность гемоглобина и миоглобина обратимо присоединять кислород.

Гемоглобин – красный дыхательный пигмент крови человека, позвоночных и некоторых беспозвоночных животных; состоит из белка

(глобуна) и железопорфирина - гемма; переносит кислород от органов дыхания к тканям и углекислый газ от тканей к дыхательным органам.

Дентатность – число координационных мест, используя которые лиганд может присоединяться к центральному атому.

Донор – частица, предоставляющая электронную пару для образования химической связи.

Донорное "число – характеристика энергии взаимодействия донора с акцептором; может быть представлено суммой, учитывающей диполь-дипольное и ион-дипольное взаимодействия.

И
Изомерия – способность к разному взаимному расположению атомов и атомных фрагментов в соединениях одинакового состава.

Интеркаляция – способность химических веществ встраиваться между парами оснований двойной спирали ДНК.

К
Кластерные соединения – содержит две и более связи металл-металл.

Комплексонаты – внутримолекулярные соединения, в качестве лигандов в которых выступают так называемые комплексыны – органические соединения, содержащие атомы азота, серы и фосфора, способные к координации, а также карбоксильные, фосфоновые и фосфонистые кислоты.

Комплементарные реакции – окислительно-восстановительные реакции, в которых окислитель и восстановитель изменяют свою степень окисления на одну и ту же величину.

Координационная сфера – координационное соединение состоит из внутренней и внешней координационных сфер; внутренняя координационная сфера представляет собой центральный атом, вокруг которого координируются лиганды, связанные с ним; внешняя координационная сфера образуется за счет электростатического притяжения ионов.

Координационный полизэрп – виртуальный молекулярный многоранник, вершинами которого служат атомы лигандов, непосредственно связанные с центральным атомом.

Координационное число – число электронодонорных центров лигандов, непосредственно взаимодействующих с комплексообразователем.

Крипраты – комплексы металлов с криптиандами – макроциклическими соединениями, состоящими из циклов, содержащих гетероатомы, соединенные этиленовыми мостиками.

Л
Лиганды – атомы и атомные группировки, входящие в состав координационного соединения и связанные с центром координации.

М
Миоглобин – глобулярный белок, запасающий в мышцах позвоночных животных и человека кислород.

П
Полиядерные комплексы – соединения, в которых имеется несколько атомов металлов, окруженных лигандами и связанных мостиковыми группами; к полиядерным комплексам иногда относят кластеры; различают гомо- и гетерометаллические полиядерные соединения.

С
Спектрохимический ряд – последовательность расположения лигандов в соответствии с их способностью вызывать расщепление d-уровня.

Стереохимия – раздел химии, в котором рассматривается пространственное строение молекул и его влияние на физические и химические свойства, а также на направление и скорость химических реакций.

Т
Трансвлияние – тенденция селективного ослабления влияния лиганда на связи, расположенные в транспозиции.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

Х

Хелаты – комплексные соединения, которые отличаются от обычных комплексов цикличностью, обусловленной присутствием в лигандах нескольких донорных атомов, способных занимать соответствующее им число координационных мест в координационном полизэдре.

Хелатный эффект – лиганды с двумя или более донорными группами, расположеными так, что при координации ионом металла они способны к образованию 5- или 6-членных колец, образуют комплексы со значительно большими константами устойчивости, чем константы аналогичных комплексов с соответствующими монодентатными лигандами.

Хиральность – свойство химических частиц, характеризующееся отсутствием в них зеркально-поворотных осей симметрии.

Ц

Цистеин – серосодержащая мономинокарбоновая аминокислота, входит в состав белков, глутатиона, сульфогидрильная группа важна для проявления биологической активности многих ферментов, белковых гормонов, токсинов; в организме легко прекращается в цистин.

Цистин – серосодержащая аминокислота, димер цистеина; в белках появляется при образовании между остатками цистеина дисульфидных связей, которые поддерживает пространственную структуру белковой молекулы.

Цитохромы – сложные белки, существующие в живых клетках ступенчатый перенос электронов и (или) водорода от окисляемых органических веществ к молекулярному кислороду.

Э **Энантиомеры** – молекулы, воспроизводящиеся при зеркальном отражении.

Энергия расщепления – энергетическая разность d-уровней; степень расщепления зависит от от пространственной конфигурации комплекса, природы лиганда и центрального атома.

АО

атомная орбиталь

ДНК

дезоксирибонуклеиновая кислота

ДНГ

дезоксирибонуклеопротеиды

ЖМКО

жесткие и мягкие кислоты и основания

КС

координационные соединения

КЧ

координационное число

МО

молекулярные орбитали

ПС

периодическая система Д.И.Менделеева

ТВС

теория валентных связей

ТКП

теория кристаллического поля

ТПЛ

теория поля лигандов

ЭО

электроотрицательность

ЭПР

электронный парамагнитный резонанс

ΔG

свободная энергия Гиббса

ΔН

изменение энталпии

К

константа образования (устойчивости) комплексов

Л

лиганд

М

металлы

Р

газовая постоянная

Т

температура

β

общая константа устойчивости.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Киселев Ю.М. Химия координационных соединений / Ю.М.Киселев, И.А.Добрынина. – М.: Издательский центр «Академия», 2007. – 352 с.
2. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия / Н.С.Ахметов. – М.: Высш.шк., 2008. – 742 с.
3. Общая и неорганическая химия. Учебное пособие для самостоятельной работы студентов. Ч.1: Общая химия / Под ред. Ф.В.Девитова и Н.А.Улаховича. – Казань: Казанский университет, 2011. – 142 с.
4. Неорганическая химия / Под ред. Ю.Д.Третьякова. – М.: Академия, 2007. – Т.3. Химия переходных металлов / А.А.Дроздова, В.П.Зломанов, Г.Н.Мазо. – 400 с.
5. Металлы в живых организмах / Под ред. Н.А.Улаховича. – Казань: Казан.ун-т, 2012. – 103 с.
6. Бабкина С.С. Биоаффинные методы анализа на основе ДНК / С.С.Бабкина, Н.А.Улахович, Ю.А.Бабкин. – М.: Изд-во МГОУ, 2010. – 194 с.
7. Окислительно-восстановительные процессы: Учебно-методическое пособие / Р.Р.Амирров, А.Б.Зилдзинова, Ю.И.Журавлева. – Казань: Казан.ун-т, 2013. – 48 с.
8. Панкратов А.Н. Кислоты и основания в химии: Учебное пособие. – Саратов: Изд-во Сарат.ун-та, 2006. – 196 с.
9. Кукушкин Ю.Н. Закономерность трансвлияния И.И.Черняева / Ю.Н.Кукушкин, Р.И.Бобоходжаев. – М.: Наука, 1977. – 183 с.
10. Янсон Э.Ю. Комплексные соединения. – М.: Высш.шк., 1968. – 174 с.
11. Берсукер И.Б. Электронное строение и свойства координационных соединений / И.Б.Берсукер. – Л.: Химия, 1986. – 288 с.
12. Желитовская Н.Н. Химия комплексных соединений / Н.Н.Желитовская, И.И.Черняев. – М.: Изд-во МГУ, 1966. – 388 с.
13. Губин С.Г. Химия кластеров. Основы классификации и строение. – М.: Наука, 1987. – 263 с.
14. Бек М. Исследование комплексообразования новейшими методами / М.Бек, И.Надылдай. – М.: Мир, 1989. – 413 с.
15. Помогайло А.Д. Макромолекулярные металлохелаты / А.Д.Помогайло, И.Е.Уфлянд. – М.: Химия, 1991. – 304 с.

КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ

Учебное пособие для лекционного курса
Химия комплексных соединений

Отпечатано в полном соответствии с предоставленным оригинал-макетом

Подписано в печать 09.10.2014.

Форм. 60 × 84 1/16. Гарнитура «Тайкс». Испечать ризографическая.
Печ. л. 6,25. Тираж 70. Заказ 209.

Лаборатория оперативной полиграфии Издательства КФУ
420012, Казань, ул.Бутлерова, 4
Тел. 291-13-88