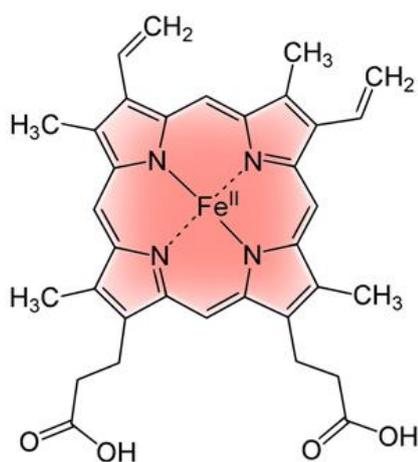


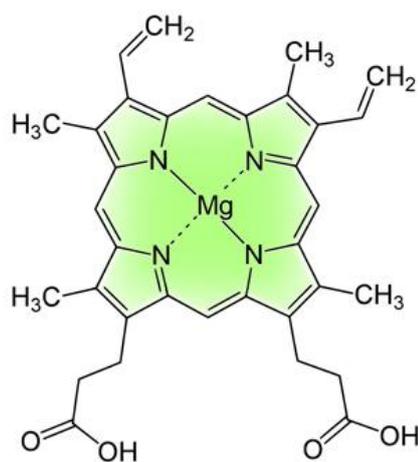
Реакции комплексообразования в аналитической химии

1. Основные характеристики комплексных соединений

Комплексные соединения играют важную роль во многих химических и биохимических процессах. Например, в молекулах гема (вещество, входящее в состав крови) атомы железа (II) прочно удерживаются за счет образования комплекса с атомами азота. В свою очередь, эти атомы железа легко связывают молекулярный кислород и разносят его по всему организму.



Гемоглобин



Хлорофилл

Комплексные соединения состоят из центрального иона-комплексобразователя **M** и окружающих его лигандов **L**. С середины XX столетия для этих соединений чаще стало использоваться название «координационные соединения». *Комплексными соединениями* считают частицы, образованные двумя или большим числом частиц, способных к самостоятельному существованию в растворе (одной из частиц является ион металла).

Важной характеристикой комплексного соединения является *координационное число*, показывающее число атомов или атомных группировок, непосредственно связанных с центральным ионом. Наиболее часто встречаются координационные числа 6 и 4, реже - 2. Менее известны соединения с координационными числами 3 и 5, а также с более высоким, чем 6. ML_n - внутренняя сфера комплекса – предмет изучения аналитиков.

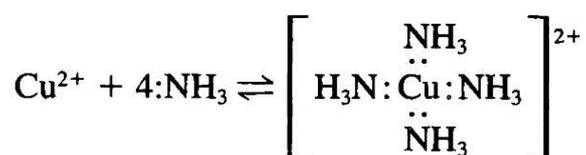
Лигандами могут быть одноатомные (галогениды) или многоатомные анионы (гидроксид-, роданид-, цианид- и ацетат-анионы), относительно простые органические и неорганические молекулы (молекулы воды, аммиака, кислорода), моно-, би- и полифункциональные производные углеводов: амины, спирты, кетоны и др.

Классификация лигандов в зависимости от наличия заряда:

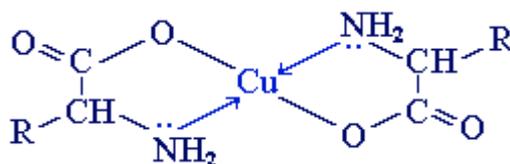
- анионные (лиганды-анионы);
- молекулярные (лиганды-молекулы);
- циклообразующие (хелатирующие);
- макроциклические комплексные соединения.

В зависимости от характера лиганда комплексные соединения делят на аналогичные группы.

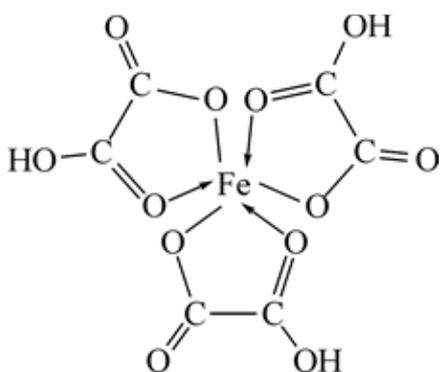
Типы взаимодействий, приводящие к образованию комплексных соединений. Все связи между центральным атомом и лигандами следует считать *координационными*. Устойчивость комплексных соединений в водных средах обусловлена образованием ими донорно-акцепторных связей, которые проявляются за счет взаимодействия лигандов, предоставляющих неподеленную электронную пару, и комплексообразователя, который предоставляет свободную орбиталь. Электронная пара становится общей. Если при этом происходит нейтрализация зарядов иона-комплексообразователя и лиганда, то образуется *ионно-ковалентная связь*, если нейтрализации зарядов не происходит, то связь - *донорно-акцепторная*. Простейшим примером может служить образование аммиачного комплекса меди. В данном примере ион меди выступает в качестве кислоты Льюиса, а аммиак, имеющий неподеленную пару электронов, - в качестве основания Льюиса.



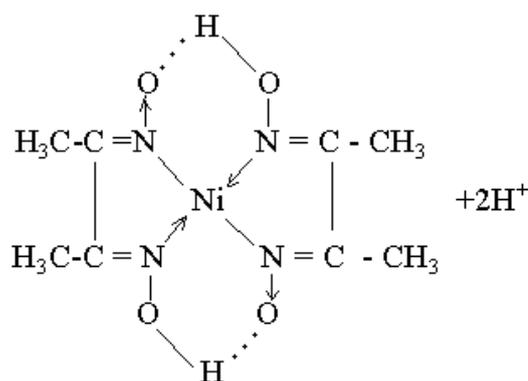
Число связей, образуемых одним лигандом с комплексообразователем определяется дентатностью. Под **дентатностью** понимают число атомов лиганда, способных к координации с ионом металла. Все органические лиганды являются, как правило, полидентатными, а неорганические в основном монодентатными. Если лиганд имеет несколько донорных атомов, то с одним комплексообразователем может взаимодействовать несколько атомов лиганда, - их называют **полидентатными**, и следствием такого взаимодействия является образование хелатов или циклических комплексов.



Таким образом, **координационные соединения с одним или несколькими циклами** называются **хелатами** (от англ. *chelate* - клешня). Например, в комплексах со щавелевой кислотой или ацетилацетоном, ион металла координируется с обоими атомами кислорода, образуя хелатный цикл. Аналогично, 8-гидроксихинолин, диметилглиоксим и др. образуют малорастворимые координационные соединения с катионами металлов.

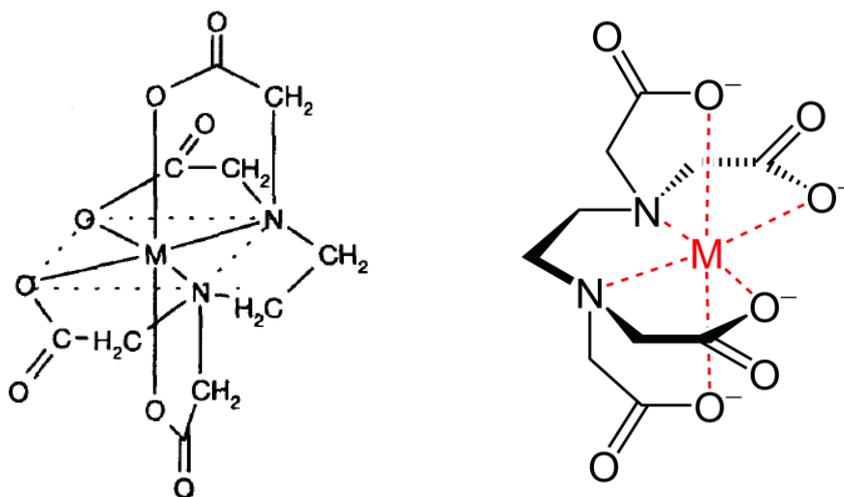


Оксалатный комплекс железа



Комплекс никеля с диметилглиоксимом

Таким образом, хелаты обычно образованы из органических лигандов и неорганических комплексообразователей, причем они могут образовываться за счет различных типов связи: за счет ковалентно-ионных, донорно-акцепторных, или за счет тех и других типов связей одновременно. Третий тип хелатов называют **внутрикомплексными соединениями**



В результате создаются стерические препятствия для доступа и атаки частиц H_2O , H_3O^+ и др., вызывающих обычно диссоциацию химических связей донорно-акцепторного типа. Особенно высокая устойчивость комплексов наблюдается для ионов: Fe^{3+} , Mn^{3+} , Al^{3+} , Hg^{2+} .

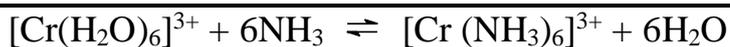
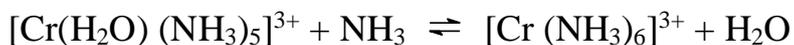
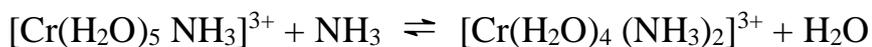
Комплексон III – гексадентатный лиганд. Комплексоны с неокрашенными ионами образуют бесцветные комплексные соединения, при взаимодействии с окрашенными ионами происходит углубление цвета.

Значение комплексонов очень велико. Появление комплексонов открыло широкие перспективы и многообразные возможности применения их в аналитической химии. Были разработаны новые методики анализа и найдены простые решения многих сложных аналитических проблем. С помощью комплексонов может быть определено более 60 элементов. Практически ни один раздел аналитической химии не обходится в настоящее время без применения комплексонов.

2. Равновесия в растворах координационных соединений.

Бьерум установил, что и диссоциация комплексного иона, и его образование происходит ступенчато. Поскольку ионы в водном растворе гидратированы (в неводном – сольватированы), уравнение реакции образования комплексного соединения в растворе, по существу, представляет собой процесс замещения молекул воды молекулами лиганда. Итак,

координация нескольких лигандов протекает ступенчато, что можно пояснить на примере образования аминных комплексов хрома:



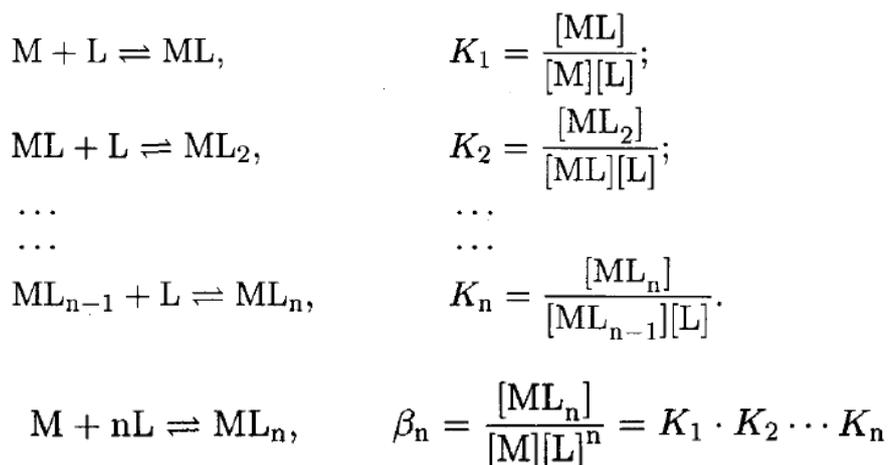
Комплексы, у которых обмен воды на другие лиганды происходит практически мгновенно, называются *лабильными*. Комплексы, обменивающие воду на другие лиганды медленно, иногда при нагревании или другом жестком воздействии, называются *инертными*. В случае лабильных комплексов в уравнениях образования ML_n воду можно не писать. Для кинетически устойчивых инертных комплексов таких упрощений делать нельзя.

Для количественного описания равновесий комплексообразования запишем уравнение реакции между ионом металла M и лигандом L . Опуская для простоты заряды ионов, получаем простую схему реакции комплексообразования в растворе: $\text{M} + n\text{L} \rightleftharpoons \text{ML}_n$

Константа равновесия реакции комплексообразования, записанная в соответствии с законом действующих масс, характеризует термодинамическую устойчивость комплекса и называется *общей* или *суммарной константой устойчивости* комплексного соединения:

$$\beta_n^0 = \frac{a_{\text{ML}_n}}{a_{\text{M}} a_{\text{L}}^n}$$

Чем более устойчива комплексная частица, тем больше константа устойчивости. Константы, характеризующие присоединение отдельных молекул лиганда по ступеням, называются *ступенчатыми* константами устойчивости.

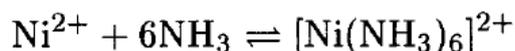


Таким образом, общие константы устойчивости равны произведению последовательных констант, а их логарифмы – сумме логарифмов соответствующих констант. С увеличением числа присоединенных лигандов комплексообразующая способность центрального иона уменьшается. Уменьшаются и значения ступенчатых констант устойчивости. Эту закономерность на примере амминных комплексов никеля демонстрируют данные таблицы 1.

Таблица 1. Логарифмы ступенчатых констант устойчивости аммиакатов никеля.

Уравнение реакции	$\lg K_i$
$Ni^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons [Ni(NH_3)]^{2+}$	2,80
$[Ni(NH_3)]^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons [Ni(NH_3)_2]^{2+}$	2,24
$[Ni(NH_3)_2]^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons [Ni(NH_3)_3]^{2+}$	1,73
$[Ni(NH_3)_3]^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons [Ni(NH_3)_4]^{2+}$	1,19
$[Ni(NH_3)_4]^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons [Ni(NH_3)_5]^{2+}$	0,75
$[Ni(NH_3)_5]^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons [Ni(NH_3)_6]^{2+}$	0,03

Из данных, приведенных в таблице, можно рассчитать общую константу устойчивости.



$$\lg \beta_6 = \sum_{i=1}^6 \lg K_i = 8,74.$$

Термодинамическая константа устойчивости зависит от природы комплексного соединения, температуры, давления и растворителя и не

зависит от активности. $\beta^{\circ} = \text{const}$. Учитывая связь активности частицы с ее концентрацией, уравнение можно переписать:

$$\beta^{\circ} = \frac{[\text{ML}_n] \gamma_{\text{ML}_n}}{[\text{M}][\text{L}]^n \gamma_{\text{M}} \gamma_{\text{L}}^n} = \beta \frac{\gamma_{\text{ML}_n}}{\gamma_{\text{M}} \gamma_{\text{L}}^n}$$

β - концентрационная константа устойчивости зависит от ионной силы раствора и является константой только при постоянной ионной силе раствора. Зависимость коэффициента активности от ионной силы раствора при средних концентрациях раствора ($I = 0,5-0,8$) передается уравнением, основанном на теории Дебая - Хюккеля: $\lg \gamma_i = -A \cdot z_i^2 \cdot (I^{1/2} / (1 + I^{1/2}) - 0.2 I)$

При логарифмировании уравнения для β° и сочетании с $\lg \gamma_i$ получаем:

$$\lg \beta_n = \lg \beta_n^{\circ} + \Delta v \cdot z_i^2 \cdot A (I^{1/2} / (1 + I^{1/2}) - 0.2 I)$$

где β_n° и β_n - термодинамическая и концентрационная константы устойчивости соответственно; A - коэффициент, рассчитываемый по теории Дебая-Хюккеля (для водных растворов при 25°C $A = 0,509$); I - ионная сила;

$$\Delta v \cdot z_i^2 = z_{\text{ML}_n}^2 - z_{\text{M}}^2 - n z_{\text{L}}^2$$

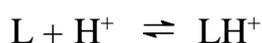
Уравнение показывает, что характер влияния ионной силы на концентрационную константу равновесия определяется величиной и знаком множителя Δz^2 , который можно назвать **зарядной характеристикой реакции**. Очевидно, что чем больше зарядная характеристика реакции, тем большее влияние оказывает ионная сила на константу равновесия.

Таким образом, чем выше заряды реагирующих частиц, тем больше эффект ионной силы. Область применимости уравнения ограничивается растворами с ионной силой 0,7-0,8. При более высоких значениях ионной силы константы устойчивости с ростом ионной силы начинают возрастать. В растворах с постоянной ионной силой концентрационные константы устойчивости сохраняют постоянство, что позволяет рассчитывать в растворах непосредственно равновесные концентрации.

3. Условные константы устойчивости

Реакция образования координационного соединения в реальных условиях довольно редко протекает по простой схеме: $M + nL \rightleftharpoons ML_n$ в связи с многообразием форм существования в растворе центрального иона M или лиганда L . Процесс комплексообразования может быть осложнен побочными реакциями такими, как образование осадков, окислительно-восстановительными или кислотно-основными. Наряду с основным в растворе может оказаться еще несколько лигандов, введенных, например, как компоненты буферной смеси. Типичными побочными реакциями с участием иона металла являются образование его гидроксокомплексов, а также комплексов с посторонними лигандами.

Многие лиганды (анионы слабых кислот, амины и т. д.) обладают значительным сродством к протону и в растворе могут протонироваться:



В результате этих реакций равновесная концентрация лиганда L уменьшается. В то же время кислая среда часто оказывается необходимой, чтобы предотвратить гидролиз иона металла. В реальных условиях протонированные частицы NL , H_2L и т. д. также могут выступать в качестве лигандов:



В таких системах возникают *конкурирующие равновесия* или происходит образование *комплексов с разнородными лигандами*, что также приходится учитывать. Необходимость учета большого числа равновесий в растворе значительно усложняет математический аппарат и обычно требует применения компьютерных программ. Для учета побочных реакций вместо концентрационных используют ***условные (эффективные) константы устойчивости***.

$\beta'_n = [ML_n^*] / [M^*] \cdot [L^*]$, где $[M^*]$, $[L^*]$ и $[ML_n^*]$ – *эффективные равновесные концентрации металла, лиганда и комплекса*. Так, если в системе протекает конкурирующее равновесие (с лигандом A), то $[M^*] = \sum[MA_i]$. Если возможно протонирование лиганда с образованием форм H_jL ,

то $[L^*] = \sum[H_jL]$. Наконец, если образуются комплексные формы разной степени протонирования, то $[ML_n^*] = \sum[ML_nH_k]$. Очевидно, что равновесная концентрация любой формы в зависимости от условий составляет ту или иную часть общей концентрации. Эффективные равновесные концентрации связаны с равновесными концентрациями следующими образом:

$$[M^*] = [M] / \alpha_M; [L^*] = [L] / \alpha_L; [ML_n^*] = [ML_n] / \alpha_{ML_n}$$

$$\alpha_M = [M] / \sum[MA_i]; \alpha_L = [L] / \sum[H_jL]; \alpha_{ML_n} = [ML_n] / \sum[ML_nH_k]$$

α - активная доля формы или молярная доля формы, т.е. отношение равновесной концентрации формы к общей ее концентрации, а $1/\alpha$ - коэффициент побочных реакций.

$$\beta'_n = [ML_n^*] / [M^*] \cdot [L^*] = (\alpha_M \cdot \alpha_L^n / \alpha_{ML_n}) \cdot \beta_n$$

Например, при конкурирующих реакциях протонирования (лиганды – NH_3 , CN^- , $C_2O_4^{2-}$ и др.) $L + H^+ \rightleftharpoons HL$; $HL + H^+ \rightleftharpoons H_2L$; $H_{n-1}L + H^+ \rightleftharpoons H_nL$

$$\alpha_L = K_1 \cdot K_2 \dots \cdot K_n / [H^+]^n + K_1 \cdot [H^+]^{n-1} + K_1 \cdot K_2 [H^+]^{n-2} + K_1 \cdot K_2 \dots \cdot K_n$$

Как видим, молярная доля лиганда (α_L) зависит только от pH раствор, т.к. константы ионизации - величины постоянные. На практике аналитики рассчитывают величину α_L для различных pH и составляют справочные таблицы.

4. Функции, характеризующие глубину процесса комплексообразования. Для характеристики глубины комплексообразования

Я. Бьеррум ввел «функцию образования» - $\bar{n} = (c^0_L - [L]) / c^0_M$

где c^0_L и c^0_M - общие концентрации лиганда и иона металла-комплексообразователя; $[L]$ — равновесная концентрация лиганда.

Функция образования \bar{n} представляет собой отношение концентрации лиганда, связанного в комплекс, к общей концентрации иона металла. По физическому смыслу функция образования является своеобразным средним координационным числом и может изменяться от нуля, когда в растворе нет комплексообразования ($c^0_L = [L]$), до предельного максимального значения координационного числа. Связь функции образования с константами устойчивости можно установить на основании следующего уравнения:

$$\bar{n} = (c^0_L - [L]) / c^0_M = (\beta_1[L] + 2 \beta_2[L]^2 + \dots + n\beta_n[L]^n) / (1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_n[L]^n)$$

Таким образом, функция образования (\bar{n}) характеризует степень участия лигандов в комплексообразовании. Существует несколько методов расчета констант устойчивости по функции образования и другим экспериментальным данным. Наиболее точными являются распространенные в последнее время компьютерные методы расчета, основанные на статистическом принципе максимального правдоподобия.