Л Е К Ц І Я 2

ФАКТОРИ, ЩО ВИЗНАЧАЮТЬ УТВОРЕННЯ КОМПЛЕКСІВ В РОЗЧИНІ. РІВНОВАГИ РЕАКЦІЙ КУ

П Л А Н

1. РІВНОВАГИ УТВОРЕННЯ ПОЛІЯДЕРНИХ КОМПЛЕКСІВ
2. РОЛЬ КОНЦЕНТРАЦІЇ ВОДНЕВИХ ІОНІВ ПРИ КОМПЛЕКСО УТВОРЕННІ
3. ФАКТОРИ, ЩО ВИЗНАЧАЮТЬ УТВОРЕННЯ КОМПЛЕКСІВ
   - 3.1 Природа центрального атома
   - 3.2 Властивості лігандів

1. РІВНОВАГИ УТВОРЕННЯ ПОЛІЯДЕРНИХ КОМПЛЕКСІВ

Утворення поліядерних комплексів можна описати наступним загальним рівнянням реакції:

$$mM + nL \Leftrightarrow MmLn$$

Утворення поліядерних, так само як і утворення моноядерних комплексів проходить ступенево, і стехіометричні коефіцієнти ***m*** і ***n*** міняються в залежності від концентрації. При дуже низькій концентрації іона металу утворюються тільки моноядерні комплекси. При підвищенні концентрації починають утворюватися поліядерні комплекси відповідно до послідовності рівнянь. Закон діючих мас для загальної реакції в цьому випадку приймає форму

$$\beta^{t}_{m,n} = \frac{a_{MmLn}}{a^{m}_{M} a^{n}_{L}} \qquad (1.25)$$

де $\beta^{t}_{m,n}$ - загальна константа, стійкості m-ядерного комплексу сполуки M_mL_n. Загальна константа стійкості дорівнює добутку ступеневих констант стійкості.

Загальна концентрація металу і ліганду в розчині поліядерного комплексу визначається рівняннями

$$C_M = [M] + \sum_{j=1}^{j=m}\sum_{i=1}^{i=n} i[M_jL_i] = [M] + \sum_{j=1}^{j=m}\sum_{i=1}^{i=n} j\beta_{j,i}[M]^j[L]^i \quad (1.26)$$

$$C_L = [L] + \sum_{j=1}^{j=m}\sum_{i=1}^{i=n} i[M_jL_i] = [L] + \sum_{j=1}^{j=m}\sum_{i=1}^{i=n} j\beta_{j,i}[M]^j[L]^i \quad (1.27)$$

При сумуванні **j** і **i** можуть приймати будь-як значення від 1 до *m* і від 1 до *n* відповідно. Величина $\bar{n}$ для розчину поліядерного комплексу визначається рівнянням (1.17) і дає середнє число лігандів, зв'язаних з одним іоном металу.

При утворенні моноядерних комплексів середнє координаційне число не залежить від загальної концентрації іона металу, у той час як при утворенні поліядерних комплексів воно вже залежить від загальної концентрації металу. Можна показати, що

$$\bar{n} = \frac{[M]\left[\frac{\partial\Theta}{\partial[M]}\right]_{[L]}}{[L]\left[1+\left(\frac{\partial\Theta}{\partial[L]}\right)_{[M]}\right]} = \frac{\left[\frac{\partial(\Theta+[L])}{\partial\ln[M]}\right]_{[L]}}{\left[\frac{\partial(\Theta+[L])}{\partial\ln[L]}\right]_{[M]}} \qquad (1.28)$$

де $\Theta = \sum_{j=1}^{j=m}\sum_{i=1}^{i=n}\beta_{j,i}[M]^j[L]^i$ (1,29)

Якщо побудувати графік залежності середнього координаційного числа $\bar{n}$ від логарифма концентрації вільного ліганду при різних, але постійних загальних концентраціях іона металу, **то** положення кривих комплексоутворення буде залежати від $C_м$. Криві будуть зсуватися одна відносно іншої; і чим більше концентрація іона металу, тим більше буде «ядер» у поліядерному комплексі.

Утворення поліядерних комплексів прослідковується при утворенні гідроксо-комплексів. На рис.1.5 приведені криві утворення гідроксо-комплексів торію (IV) при різних концентраціях іона металу.

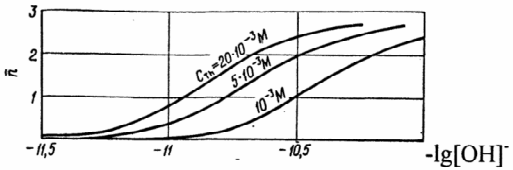


Рис. **1.5.** Криві утворення гідроксо-комплексів тория (IV) для розчинів з різною загальною концентрацією іону металу.

Роботи Сіллена показали, що гідроксо-комплекси часто можуть бути віднесені до поліядерних комплексів так званого типу «ядро плюс зв'язки» із загальною формулою $M(ML_t)s$, де t - загальне число лігандів «зв'язку», а s- загальне число зв'язків у комплексі. Негативний зсув кривих залежності $\bar{n}$ від $lg[OH]^-$ (криві комплексоутворення) звичайно пропорційний загальній концентрації іону металу в деякому концентраційному інтервалі.

З погляду аналітика, важливо, що криві комплексоутворення із збільшенням розведення розчину, тобто із зменшенням загальної концентрації іону ме-

талу, наближаються до однієї кривої, до так званої «моноядерної стіни». Після досягнення визначеної концентраційної межі положення кривої комплексоутворення не міняється при дальшому розведенні їх у розчині утворюються тільки моноядерні комплекси. В аналітичних гідролізних реакціях концентрація вільного металу може бути дуже низькою через утворення осаду чи внаслідок того, що гідроксо-комплекси утворюються в присутності інших комплексоутворюючих реагентів. Тому утворенням поліядерних комплексів при розв'язанні аналітичних задач часто можна знехтувати.

Нижня концентраційна межа, після досягнення якої повинні утворюватися тільки моноядерні комплекси, залежить від загальної константи стійкості першого поліядерного комплексу, що утвориться, а саме біядерного, і від загальної константи стійкості комплексу, останнього в ряді моноядерних, що має однакове з біядерним число лігандів.

Щоб концентрація моноядерного комплексу $[M(OH)_n]$ була вищою від концентрації біядерного, повинна виконуватися наступна нерівність:

$$2\left[M_2(OH)_n\right] < \left[M(OH)_n\right]$$

Підставивши відповідні значення загальних констант стійкості, одержимо

$$2\left[M\right]^2\left[OH\right]^n \beta_{2,n} < \left[M\right]\left[OH\right]^n \beta_n \qquad (1.30)$$

Звідси видно, що

$$\left[M\right] < \frac{\beta_n}{2\beta_{2,n}}$$

або в логарифмічній формі

$$\lg\left[M\right] < \lg\beta_n - \lg\beta_{2,n} - 0.3 \quad (1.31)$$

Якщо, наприклад, різниця логарифмів загальних констант стійкості двох комплексів дорівнює -5, то для того щоб моноядерна форма переважала в розчині, необхідно, щоб концентрація іона металу була нижче чим $10^{-5,3}$

2. РОЛЬ КОНЦЕНТРАЦІЇ ВОДНЕВИХ ІОНІВ ПРИ КОМПЛЕСОУТВОРЕННІ

Концентрація водневих іонів відіграє найважливішу роль у комплесоутворенні. Оскільки ліганди звичайно являють собою досить сильні основи Бренстеда і, отже, легко протолізують, концентрація вільного ліганда залежить від pH. При відсутності комплесоутворюючих іонів металу виконується співвідношення:

$$[L] = \frac{C_L}{\alpha_{L(H)}} \qquad (1)$$

або

$$\lg[L] = \lg C_L - \lg\alpha_{L(H)}$$

Значення pH, вище якого ліганд протолізує менше чим на 1%, залежить від величини першої константи протолізу і визначається виразом:

$$pH \geq 2 + \lg K_1 \qquad (2)$$

При цих умовах $\alpha_{L(H)} \leq 1{,}01$.

У присутності іона металу, що утворює моноядерні комплекси, загальна концентрація ліганду визначається рівнянням

$$C_L = [L] + \beta_1[M][L] + \beta_2[M][L]^2 + \ldots + [H][L]K_1 + [H]^2[L]K_1K_2 + \ldots$$

або

$$C_L = [M]\sum_{i=1}^{i=N} i\beta_i[L]^i + [L]\alpha_{L(H)} \qquad (3)$$

Якщо $C_L >> C_M$(практично, якщо $C_L > 20C_M$), то першим членом правої частини рівняння (3) можна знехтувати і використовувати для розрахунку вільної концентрації ліганду рівняння (1).

Кількість ліганду, зв'язаного в комплекс, визначається першим членом правої частини рівняння (3). Діленням цього члена на загальну концентрацію іона металу можна одержати середнє лігандне число для одного іона металу

$$\bar{n} = \frac{C_L - [L]\alpha_{L(H)}}{C_M} \qquad (4)$$

Якщо врахувати протоліз ліганду, рівняння Бєррума ($\bar{n} = \frac{C_L - [L]}{C_M}$) перетвориться у рівняння (4).

При роботі з водними розчинами серед інших залежних від pH реакцій не слід забувати про утворення гідроксо-комплексів, яке можна розглядати як побічну реакцію іонів металу і варто враховувати при розрахунку умовних констант рівноваг. Лужні і лужноземельні метали не утворять стійких гідроксо-комплексів. З цієї групи металів найбільш стійкий гідроксо-комплекс утворює магній (lgK_1 ==2.6), але розчинність гідроксиду магнію дуже низька. Для іонів лужних і лужноземельних металів у широкому інтервалі pH $\alpha_{M(OH)} \cong 1$. Більшість інших іонів металів, однак, мають набагато більш яскраво виражену тенденцію до утворення гідроксо-комплексів, а багатозарядні іони металів навіть у кислих розчинах часто знаходяться у виді гідроксо-комплексів.

Насправді гідроксо-комплекси утворяться при відщепленні протонів від відповідних аква-комплексів. Утворення гідроксо-комплексів Феруму(III) можна, наприклад, описати наступними реакціями:

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+} \overset{k_1}{\Leftrightarrow} [Fe(H_2O)_5OH]^{2+} + H^+$$

$$[Fe(H_2O)_6OH]^{2+} \overset{k_2}{\Leftrightarrow} [Fe(H_2O)_4(OH)_2]^{+} + H^+$$

$$2[Fe(H_2O)_6]^{3+} \overset{k_{2,2}}{\Leftrightarrow} [Fe_2(H_2O)_8(OH)_2]^{4+} + H^+ + 2H_2O$$

де Igk_1 = -3,0; Igk_2 =-3,3 і $Igk_{2,2}$ = -2,9. При розрахунках використовують тільки загальні константи стійкості:

$$Fe^{3+} + OH^- \overset{\beta_1}{\underset{\beta_2}{\Leftrightarrow}} Fe(OH)^{2+},$$

$$Fe^{3+} + 2OH^- \overset{\beta_2}{\Leftrightarrow} Fe(OH)_2^+,$$

$$2Fe^{3+} + 2OH^- \overset{\beta_{2,2}}{\Leftrightarrow} Fe_2(OH)_2^{4+},$$

де

$$lg\beta_1 = lgk_1 + 14 = 11,0,$$

$$lg\beta_2 = lgk_2 + lg\beta_1 + 14 = 21,7,$$

$$lg\beta_{2,2} = lgk_{2,2} + 2\cdot 14 = 25,1,$$

так як $\beta_1 = [Fe(OH)^{2+}] / [Fe^{3+}][OH^-] = k_1 / [H^+][OH^-]$ тощо.

У тих випадках, коли необхідно розглядати утворення тільки моноядерних комплексів, утворення гідроксо-комплексів можна врахувати, просто використовувавши α-функцію при розрахунку констант рівноваг. За літературними даними, у розведених розчинах двозарядних катіонів перехідних металів фактично утворяться тільки моноядерні комплекси. Однак ситуація ускладнюється під час обговорення поведінки іонів інших металів. При утворенні поліядерних комплексів розрахунки ускладнюються, тому що ступінь комплексутворення залежить не тільки від концентрації ліганду, але і від концентрації іона металу.

На щастя, в аналітичній хімії найчастіше мають справу з утворенням гідроксо-комплексів у присутності надлишку ефективних комплесо-утворюючих реагентів, що знижують концентрацію вільного іона металу до нижньої концентраційної межі утворення поліядерних комплексів, і, як

правило, необхідно враховувати тільки утворення моноядерних комплексів. Крім того, поліядерні комплекси звичайно утворяться у визначеній області pH, а в сильнокислих і лужних розчинах присутні тільки моноядерні комплекси.

Значення pH, нижче якого практично не утворяться гідроксо-комплекси, визначається константою стійкості першого комплексу, тому що звичайно вона має найбільше значення.

Для функції

$$\alpha_{M(OH)} = 1 + \beta_1[OH^-] + \dots$$

меншої, ніж 1,01, другий член повинний бути менший 10^{-2}. Таким чином,

$$\lg\beta_1 + \lg[OH^-] \leq -2,$$

і, отже,

$$pH \leq 14 - 2 - \lg\beta_1 \qquad (5)$$

При утворенні комплексів з полідендантними лігандами, крім побічної реакції утворення гідроксо-комплексів, можуть мати місце інші залежні від pH побічні реакції. Багатозарядні іони металів мають тенденцію до утворення протолізованих, основних і інших змішаних комплексів. Наприклад, Меркурій(II) з ЕДТА, крім «правильного, звичайного» комплексу сполуки HgL^{2-}, утворює також комплекси $HgHL^-$, $Hg(OH)L^{3-}$ і $Hg(NH_3)L^{2-}$.

При розрахунку умовних констант стійкості варто враховувати можливість утворення -протолізованих і змішаних комплексів, якщо константи стійкості комплексів такого типу відомі.

Якщо розглядається утворення тільки звичайних метал-лігандних комплексів, а всі інші реакції вважаються побічними, то утворення протолізованих і змішаних комплексів враховується використанням відповідних функцій

$$\alpha_{M(OH)} = 1 + [H][L]\beta_{MHL} \qquad (6)$$

$$\alpha_{M(OH)} = 1 + [Y][L]\,\beta_{MYL} \qquad (7)$$

де Y-другий ліганд (гідроксид-іон, молекула аміаку і т.д.). Відповідна величина α додається до величини α інших побічних реакцій іона металу

$$\alpha_M = \alpha_{M(X)} + \alpha_{M(Y)} + \dots - (i-1).$$

З таким випадком зіштовхуються в спектрофотометричних методах визначення, якщо при обраній довжині хвилі поглинає тільки звичайний комплекс металу з лігандом.

З аналогічною ситуацією часто буває також у тому випадку, якщо дійсна сполука комплексу не має значення доти, поки молярне відношення M до L зберігається постійним, наприклад рівним 1:1. Тоді значення умовної

$$\frac{[ML']}{[ML]} = \frac{[ML]+[MHL]+\dots+[MYL]}{[ML]} = 1+[H]K_{MHL}+\dots+[Y]K_{MYL} \qquad (8)$$

константи стійкості залежить від ступеня утворення всіх комплексів сполуки 1:1 і не залежить від їхньої щирої сполуки. Відношення загальної концентрації комплексів складу 1:1 до концентрації звичайного комплексу дорівнює

Справедливі наступні співвідношення між константами стійкості, що

$$K_{MHL} = \frac{\beta_{MHL}}{K_{ML}} = \frac{[MHL]}{[ML][H]} \qquad (9)$$

використовуються в рівнянні (8) і в рівняннях (6) і (7):

$$K_{MYL} = \frac{\beta_{MYL}}{K_{ML}} = \frac{[MYL]}{[ML][Y]} \qquad (10)$$

При розрахунках умовні константи стійкості множаться , а не діляться на α_{ML}:

$$K'_{ML} = \frac{\alpha_{ML}}{\alpha_M \alpha_L} K_{ML} \qquad \mathbf{(11)}$$

або

$$\mathbf{\lg K'_{ML} = \lg K_{ML} + \lg\alpha_{ML} - \lg\alpha_M - \lg\alpha_L}$$

На рис. 1.6 показана залежність від pH умовних констант стійкості комплексів іонів різних металів з ЕДТА. Графіки залежності для всіх металів проходять через максимум. Спочатку протоліз ліганду зменшується з підвищенням pH, що сприяє комплексоутворенню і приводить до підвищення умовних констант стійкості. При більш високих значеннях pH утворення гідроксо-комплексів металів, тобто побічна реакція, навпаки, знижує умовні константи стійкості комплексів. Вплив утворення гідроксо-комплексів особливо великий у випадку Алюмінію (III) і ртуті (II). Максимальні значення умовних констант нижче термодинамічних констант стійкості, за винятком практично рівні термодинамічними, тому що значення α_M і α_L наближаються до 1. Форма кривої для Купруму (II) пояснюється утворенням основних комплексів.

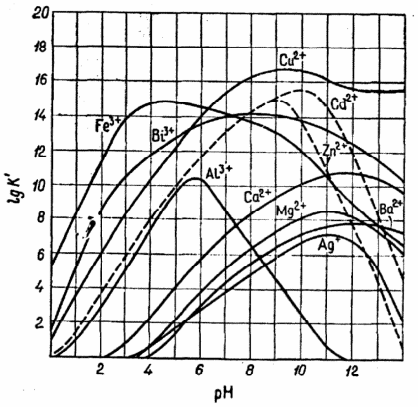


Рис. 1.6 Залежність умовних констант стійкості комплексів різних металів з ЕДТА від pH розчину

3. ФАКТОРИ, ЩО ВИЗНАЧАЮТЬ УТВОРЕННЯ КОМПЛЕКСІВ

Іони металів з різними комплексоутворюючими лігандами утворюють комплекси різного складу, структури і стійкості. Аналітику важливо знати, який комплекс утворюється в тих або інших умовах і наскільки цей комплекс буде стійким. Оскільки у свою чергу селективність реакцій комплексоутворення залежить від стійкості комплексів, що утворюються, то відповідно важливо знати умови, що впливають на утворення комплексів.

Розчинність, здатність поглинати світло і магнітні властивості комплексів залежать від природи металу і ліганду, структури комплексу і природи хімічних зв'язків. Звично іони металів і ліганди класифікують, виходячи з природи утворюваних ними комплексів. Такий принцип класифікації і властивості комплексів можуть бути інтерпретовані на основі сучасних теорій хімічного зв'язку.

Згідно *теорії валентних зв'язків Полінга,* зв'язки в комплексах утворюються в результаті взаємодії вільних електронних пар лігандів з вакантними орбіталями іона металу. Гібридизація зайнятих орбіталей приводить до еквівалентності зв'язків з лігандами в комплексах, що містять більш ніж один ліганд. Геометрію, магнітні властивості і реакційну здатність комплексів можна пояснити теоретично. Сполуки, що містять неспарені електрони, парамагнітні, тоді як сполуки, що містять тільки спарені електрони, діамагнітні.

Теорії кристалічного поля і поля лігандів допомагають пояснити поведінку комплексів, а також кількісно описати їх деякі фізико-хімічні властивості. Теорія кристалічного поля зручна для опису властивостей таких комплексів, в яких взаємодія між лігандами і металами носить в основному електростатичний характер, тоді як теорія поля лігандів розглядає зв'язки тільки ковалентними і заснована на методі молекулярних орбіталей. Метод утворення молекулярних орбіталей як комбінації атомних (ЛКАО-МО) незручний для кількісного обговорення структури і властивостей складних комплексів, хоча можна вважати, що це найбільш точна теорія зв'язків в даний час.

Згідно теорії кристалічного поля, електростатичний зв'язок утворюється між позитивно зарядженим іоном металу і негативно зарядженими лігандами або лігандами з негативною полярністю. Хімічні і фізичні властивості комплексів і спектри поглинання їх в розчинах перш за все залежать від змін енергетичних електронних рівнів центральних атомів металів, що викликаються лігандами. У випадку перехідних металів розщеплювання *d*-орбіталей супроводжується зміною енергії, що стабілізує комплекс, що утворюється. Це зміна енергії дозволяє розрахувати довжину хвилі максимуму поглинання комплексу, або, навпаки, виходячи із зміщення смуг поглинання, можна розрахувати енергію розщеплювання орбіталей і енергію зв'язку. За підвищенням сили електростатичного поля або здатністю до розщеплювання орбіталей ліганди можна розташувати в наступний ряд:

$$J^- < Br^- < Cl^- < F^- < OH^- < H_2O < SCN^- < NH_3 < CN^-$$

При підвищенні здатності лігандів до розщеплювання смуг спектральні смуги зміщуються в область вищих енергій, тобто в більш короткохвильову область спектру. Магнітні властивості комплексів можна пояснити в рамках теорії кристалічного поля, так само як і в рамках теорії валентних зв'язків. Зовнішньо- і внутрішньосферні електронні конфігурації в теорії валентних зв'язків відповідають «високоспіновим і низькоспіновим» станам в теорії кристалічного поля або теорії поля лігандів. В деяких випадках енергії координаційних зв'язків настільки високі, що не можуть бути пояснені на основі простої електростатичної взаємодії. У цих випадках передбачається, що заповнені орбіталі лігандів проникають в область вакантних *p*- або *d*-орбіталей металу або, навпаки, заповнені орбіталі металу перекриваються з вакантними або частково заповненими орбіталями ліганду. Завдяки такій зворотній дативній взаємодії утворюються л-зв'язки.

3.1. Природа центрального атома

Залежно від здатності до комплексоутворення іони металів можна розділити на три групи.

До першої відносяться іони металів з електронною структурою інертного газу, тобто лужні і лужноземельні, актиноїди і лантаноїди. Поведінка всіх цих металів подібна. Всі вони загалом слабкі комплексоутворюючі іони, що утворюють комплекси із зв'язками електростатичного характеру. Оскільки ці метали не мають вакантних або частково заповнених енергетично низько розташованих *d*-орбіталей, то до комплексів цих металів не можна застосувати теорію кристалічного поля. Іони цих металів перш за все взаємодіють з аніонами невеликого розміру, особливо з фторид-іонами, і утворюють комплекси з лігандами, що містять як донорні атоми атоми кисню. Ці іони, отже, мають тенденцію утворювати у водних розчинах аква-комплекси і не утворюють комплексів з аміаком. Аналогічно вони не утворюють комплексів і не осаджуються у вигляді сульфідів. При взаємодії з реагентами типу ЕДТА вони зв'язуються також і з азотовмісними групами. Оскільки зв'язки цих металів перш за все носять іонний характер, то стійкість утворюваних ними комплексів тим вища, чим більша електронна густина на іоні металу. Стійкість комплексів металів, розташованих в одній групі періодичної системи, звичайно змінюється в наступній послідовності:

$$Li > Na > K > Rb > Cs; \qquad Mg > Ca > Sr > Ba;$$
$$Lu > Tm > Er > Ho > Dy > Tb > Gd > Sm > Ce > La,$$

хоча у випадку лужноземельних металів є і винятки, наприклад, стійкість комплексів з ЕДТА змінюється у ряді $Ca > Sr > Ba \sqcup Mg$.

До другої, невеликої групи відносяться іони перехідних металів з d^{10}- або d^8-електронною конфігурацією: Купруму(1), Аргентуму(1), Ауруму(1), Меркурію(11), Платини(П) і Паладію(П). Іони цих металів, що легко деформуються, схильні до утворення ковалентних зв'язків. На відміну від іонів металів першої групи вони утворюють дуже стійкі комплекси. Якщо при комплексоутворенні

металів першої групи велике значення має заряд і іонний радіус, то для іонів металів цієї групи перш за все важлива електронегативність.

Зв'язки, що утворюються металами другої групи, тим міцніші, чим нижча електронегативність донорного атома ліганду. Метали цієї групи утворюють стійкі комплекси з лігандами, що містять як донорні атоми Сульфуру(П), Арсену(Ш) і Фосфору (III). Серед галогенідів найменш міцні зв'язки утворюються з фторидом. У найбільш стійких комплексах можливо утворення л-зв'язків, і якщо *d*-орбіталі металу заповнені, то електронна густина металу переходить на вакантні *p*- або й *d* -орбіталі ліганду. Ліганди відповідно повинні мати такі орбіталі. Наприклад, фторид не має енергетично доступних *d* -орбіталей, а його *p*-орбіталі заповнені, і тому він не утворює π-донорних зв'язків. Навпаки, π-донорні зв'язки утворюються в ціано- і хлоро- комплексах Купруму(1), Цинку(П) і Галію(Ш).

До третьої, найбільшої групи відносяться іони перехідних металів з частково заповненими *d*-орбіталями. Залежно від числа *d*-електронів властивості цих іонів в більшій чи меншій мірі нагадують властивості іонів двох попередніх груп. Стійкість комплексів іонів цієї групи істотно залежить як від заряду і радіусу іонів, так і від стабілізації, обумовленої розщеплюванням *d*-орбіталей. Ковалентність зв'язків і стійкість комплексів з однотипними лігандами звичайно підвищуються при підвищенні ступеня окислення іона металу. Наприклад, гексаціанофераат(III) стійкіший, чим аналогічний за будовою гексаціанофераат(II). Виняток становлять спін-спарені комплекси металів з низьким ступенем окислення, які виявляються стійкішими в порівнянні з високоспіновими комплексами цих же металів. Наприклад, низкоспіновий комплекс заліза (II) з 1,10-фенантроліном стійкіший, чим відповідний високоспіновий комплекс заліза (III). Іони металів цієї групи перш за все утворюють комплекси з азот- і кисневмісними лігандами. Ірвінг і Уїльямс показали, що стійкість комплексів двовалентних металів звичайно змінюється в ряду

Mn < Fe < Co < Ni < Cu > Zn

Ця послідовність може бути пояснена тим, що при переході від Mn до Zn зменшується іонний радіус металу і від Fe до Co підвищується енергія стабілізації кристалічного поля. У випадку цинку π-орбіталі повністю заповнені, так що при утворенні комплексів вони не стабілізуються. Саме тому порядок послідовності змінюється після міді. Правило Ірвінга — Уїльямса звичайно виконується для комплексів з донорними атомами азоту або кисню і при утворенні комплексів з координаційним числом чотири, але порушується при переході до лігандів, які можуть утворювати π-донорні зв'язки, як, наприклад, при комплексоутворенні цинку з хлорид-іоном.

Якщо реакцію комплексоутворення розглядати як реакцію кислот і основ Люїса, то, за Пірсоном, іони металів першої групи є жорсткими кислотами, тоді як іони металів другої групи — м'які кислоти. Жорсткі кислоти характеризуються високою електронегативністю і низькою поляризованістю, для м'яких кислот ці властивості протилежні. Найбільш стійкі комплекси утворюються при взаємодії жорстких кислот і основ, з одного боку, і м'яких кислот і основ — з іншого. Властивості іонів металів третьої групи займають проміжне положення між властивостями першої і другої груп.

3.2 Властивості лігандів

Стійкість комплексів перш за все визначається природою донорного атома ліганду. В ролі донорних атомів лігандів виступають наступні елементи правої частини періодичної таблиці (розташовані в послідовності підвищення електронегативності):

As, P < C, Se, S, I < Br < N, C1 < O < F

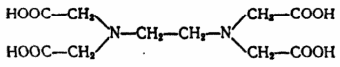
Іони металів першої групи (жорсткі кислоти за Пірсоном) переважно взаємодіють з донорними атомами правої частини цього ряду, тоді як іони металів другої — з допорними атомами лівої частини ряду. Стійкість галогенідних комплексів іонів металів першої групи міняється в ряду **F > C1 > Br > I**, тоді як для іонів металів другої групи вона міняється на зворотню. Як випливає з пра-

вила Пірсона, іони металів першої групи утворюють стійкі комплекси з жорсткими основами (F^-, OH^-, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, Cl^-, CO_3^{2-}, NH_3 N_2H_4, R_2O, ROH тощо) і, навпаки, іони металів другої групи утворюють стійкі комплекси з м'якими основами (R_2S, RS^-, I^-, SCN^-, R_3P, CN^-, CO, C_2H_4 тощо).

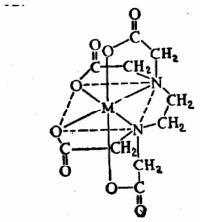
Є також кореляція між здатністю до утворення комплексів і силою лігандів як основ Бренстеда за умови, що порівнюються ліганди близької структури, що містять один і той же донорний атом. Чим менша константа дисоціації зв'язаної кислоти, тим сильніша основність ліганду і, як правило, тим вище здатність ліганду до утворення комплексів. Наприклад, перхлорат є дуже слабкою основою і відповідно має дуже низьку комплексоутворюючу здатність. Відповідність між силою основи і комплексоутворюючою здатністю порушується при порівнянні лігандів з різною структурою, що містять різні донорні атоми. Наприклад, Купрум(II) утворює стійкіший комплекс з фталатом, чим з менш основним 3-нітрофталатом, не дивлячись на близькість структур. Алюміній утворює стійкіший комплекс з менш основним фторид-іоном, а не з основнішим ціанід-іоном.

Особливо стійкі комплекси утворюють хелатоутворюючі ліганди. Хелати утворюються при взаємодії металів з лігандами, які містять не менше двох донорних атомів, що приводить до появи циклічної структури при координації. Слід підкреслити, проте, що іон Аргентуму (I) з координаційним числом два стійкіші комплекси утворює з монодентатними, а не з полідентатними лігандами. Це пояснюється лінійною конфігурацією комплексів з монодентатними лігандами.

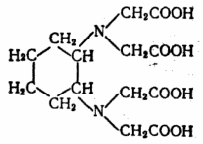
Амінополікарбонові кислоти є особливо хороші хелатоутворюючі агенти. Класичним прикладом реагенту цього класу є етилендіамінтетраоцтова кислота (ЕДТА) — гексадентатний ліганд з донорними атомами кисню і азоту:



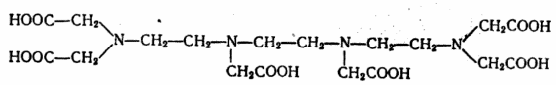
ЕДТА утворює октаедричні хелати з двох- і трьохвалентними іонами металів



Ще стійкіші комплекси утворює ДЦТА. Декадентатним комплексоутворюючим лігандом є ТТГА, але



1.2-диаміноциклогексантетраоцтова кислота (ДЦТА)



триетилентетрамінгексаоцтова кислота (ТТГА)

для того, щоб всі десять груп цього реагенту брали участь в комплексоутворенні, розчин повинен бути достатньо лужним, оскільки із-за великого числа кислотних груп спорідненість до протону у цієї сполуки вища, ніж у інших сполук.

Сульфурвмісні хелатоутворюючі реагенти більш селективні по відношенню до іонів металів другої групи.

Стійкість хелатів залежить також від числа атомів, що утворюють цикл. Найбільш стійкі хелати з 5- і 6-членними циклами. Стійкість хелатів залежить також від числа циклів. Наприклад, комплекс Купруму(II) з етилендіаміном менш стійкий, чим комплекс з диетилентриаміном, а останній менш стійкий в порівнянні з комплексом триетилентетраміну. Число циклів, що

утворюються лігандом, відповідно зростає при переході від етилендиаміну до триетилентетраміну.

Утворення комплексів визначається також стеричними факторами. Іноді із-за стеричних перешкод утворення циклів утруднюється або просто стає неможливим, і тому, не дивлячись на те що ліганд має необхідне число донорних атомів, хелат не утворюється зовсім або хелат, що утворюється, дуже нестійкий. Наприклад, алкільований етилендиамін сильніша основа в порівнянні з самим етилендиаміном, але це сполука утворює менш стійкі комплекси, оскільки алкільні групи уповільнюють утворення циклу.

Хелатоутворюючі реагенти розрізняються залежно від жорсткості молекули. Наприклад, молекула ЕДТА рухлива, тоді як молекула 1,10-фенантроліну — жорстка.

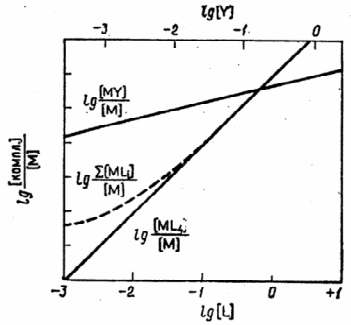


Рис. 1.7 Залежність ступеня комплексоутворення від логарифму концентрації ліганду для випадку утворення простого комплексу і хелату. L—монодентатний ліганд; Y—тетрадентатний ліганд; $\lg \beta_{ML_4} = \lg K_{MY} = 12$

Хелатоутворюючі реагенти з жорсткою структурою більш вибіркові. Саме жорсткістю структури хелатоутвороючих реагентів пояснюється високий ентропійний ефект відповідних реакцій, оскільки в цьому випадку при утворенні комплексів зниження конфігураційної ентропії порівняно мале. Стійкість хелатів, що утворюються полідентатними лігандами, звичайно на декілька порядків вища за стійкість комплексів з монодентатними лігандами близької структури.

Проте при порівнянні констант стійкості комплексів, утворених моно- і полідентатними лігандами, потрібна деяка обережність. Причина цього полягає в тому, що зв'язок між ступенем комплексоутворення і концентрацією вільного ліганду в обох цих випадках різний.

Припустимо, наприклад, що логарифми загальних констант стійкості комплексів іона металу з чотирма монодентатними лігандами L рівні: $\lg\beta_1 = 6$, $\lg\beta_2 = 8$, $\lg\beta_3 = 10$ і $\lg\beta_4 = 12$, а логарифм константи стійкості хелату цього металу з тетрадентатним лігандом Y lgK =12. Розрахуємо відношення концентрацій зв'язаного в комплекс металу до концентрації вільного іона металу для різних концентрацій вільного ліганду; одержані залежності в логарифмічному вигляді приведені на мал. 1.7. Штрихова лінія показує відношення загальної концентрації іона металу в сполуках ML, ML_2, ML_3 і ML_4 до концентрації вільного металу при заданій концентраціях вільного ліганду

$$\frac{\sum_{i=4}^{i=4}[ML_i]}{[M]} = [L]\beta_1 + [L]^2\beta_2 + [L]^3\beta_3 + [L]^4\beta_4$$

Одна з суцільних ліній представляє відношення концентрації металу у формі сполуки ML_4 до концентрації вільного іона металу:

$$\frac{[ML_4]}{[M]} = [L]^4\beta_4$$

Якщо іон металу утворює комплекс з тетрадентантним лігандом з координаційним числом чотири, тобто одна молекула Y еквівалентна чотирьом молекулам L, то відношення концентрації комплексу MY до концентрації вільного металу визначається виразом

$$\frac{[MY]}{[M]} = [Y]K$$

Якщо тепер побудувати графічну залежність відношення [MY]/[M] (у логарифмічному масштабі) від відношення lg[Y] = lg[L] +0.6, то порівняння кривих показує, що при концентрації вільного ліганду менш $\sim 1\cdot 10^{-1}$ М (тобто за

умови, що lg[L] і lg[Y]< -1) велика частина металу зв'язуватиметься в хелат, а не в комплекс з монодентатними лігандами.