

УДК 546.443; 547.979.

© 1991 г.

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ СОЛЬВАТОКОМПЛЕКСОВ СОЛЕЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Березин Б. Д.

Сделана попытка обобщить данные о реакционной способности комплексных соединений одного из важнейших и количественно почти не изученных классов — сольваатокомплексов. Сопоставлены различные подходы к изучению и описанию реакционной способности комплексных частиц с учетом сольватации реагентов и переходного состояния. Критически рассмотрены сложившиеся представления о механизме комплексообразования. Выявлены специфика и механизм реакции замещения лигандов в органических индивидуальных и смешанных растворителях. Подробно рассмотрена реакционная способность простых (монолигандных) и смешанных сольваатокомплексов в их реакциях с макроциклами, в качестве которых используются порфирины. Описано применение кинетического метода индикаторных реакций с порфиринами для изучения состояния солей переходных металлов в органических растворителях, стабильности координационных сфер ацидосолей (MX_n^{n-2}), ацидосольватосолей ($\text{MX}_2\text{S}_{n-2}$) и их переходных форм. Показано, что концентрационная зависимость константы скорости индикаторной реакции обусловлена изменением состояния внутренней координационной сферы и сдвигом равновесий, существующих в растворе между различными координационными формами.

Библиография — 38 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Общие представления о реакционной способности комплексов	1946
II. Особенности кинетики комплексообразования в органических растворителях	1955
III. Метод индикаторных реакций и стабильность координационных сфер комплексов d-металлов	1957

I. ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ КОМПЛЕКСОВ

Под реакционной способностью вещества понимают скорость, с которой данное вещество реагирует с другим. В качестве меры реакционной способности вещества в серии однотипных реакций используют константу скорости при 298 К k_v^{298} [1]. Число химических реакций, в которые вступает то или иное вещество, может быть практически бесконечным, а скорости взаимодействия очень сильно отличаются друг от друга. Поэтому реакционную способность любого вещества относят к конкретной реакции или по меньшей мере к конкретному типу реакций (кислотно-основного взаимодействия, комплексообразования, окислительно-восстановительного взаимодействия и т. д.). Константа скорости связана с величиной свободной энергии активации

$$\Delta G^\ddagger = -RT \ln k_v - RT \ln \frac{kT}{h}, \quad (1)$$

которая определяется характером энергетических и структурных измене-

ний, происходящих в ходе активации реагентов в переходном состоянии (рис. 1). Отсюда следует, что численные значения k_v^{298} и ΔG^{298} обусловлены тонким механизмом элементарной стадии реакции.

Свободная энергия активации включает две составляющие — энергетическую (энергия E или энтальпия активации ΔH^\ddagger) и структурную (энтропия активации ΔS^\ddagger)

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger. \quad (2)$$

Согласно основному уравнению теории абсолютных скоростей реакций [2]

$$k_v^{298} = \kappa \frac{\kappa T}{h} \exp(S_0/R) \exp(-\Delta H_0^\ddagger/RT). \quad (3)$$

Для сложных реакций, к которым относятся реакции замещения лигандов в сольватокompлексах, коэффициент перехода реагентами вершины потенциального барьера κ (трансмиссионный коэффициент) не может быть установлен и обычно принимается равным единице. Энтальпией активации пользуются в кинетических расчетах реже, чем энергией активации, которую обычно находят графически по уравнению Аррениуса. Величины ΔH^\ddagger и E взаимосвязаны

$$\Delta H^\ddagger = E - RT. \quad (4)$$

При 298 К разность между ΔH^\ddagger и E составляет 2,5 кДж/моль. Энтальпия активации сложной химической реакции в растворе определяется изменением энергии в результате исчезновения одних и образования других химических связей, разностью энергий электростатического отталкивания и притяжения и энергетическими изменениями, обусловленными потерей или присоединением молекул растворителя в переходном состоянии. Энтропия активации связана с вероятностью образования переходного состояния, т. е. со стерическим соответствием реакционных центров взаимодействующих реагентов. Если растворитель принимает активное участие в реакции (как реагент и как сильно сольватирующая частица), это отражается на значениях ΔS^\ddagger . Десольватация, как правило, благоприятствует переходу от переходного состояния к конечному, и увеличивает ΔS^\ddagger , а дополнительная сольватация, наоборот, снижает вероятность возникновения переходного состояния и понижает ΔS^\ddagger . Особенно сложные ситуации возникают в реакциях комплексообразования с участием макроциклов, когда проявляется макроциклический эффект [3]. При образовании комплексов с порфириновыми макроциклами величины ΔH^\ddagger и ΔS^\ddagger взаимосвязаны. Десольватация реагентов в переходном состоянии повышает энергетические затраты на их активацию, т. е. рост ΔS^\ddagger вызывает увеличение ΔH^\ddagger . Сольватация в переходном состоянии выгодна энергетически, но не выгодна структурно. Следовательно, понижение ΔS^\ddagger приводит к уменьшению ΔH^\ddagger . Это явление известно как кинетический компенсационный эффект [1], который математически описывается выражением

$$\Delta H^\ddagger = a + b\Delta S^\ddagger, \quad (5)$$

где a и b — коэффициенты. Переходное состояние служит проявлением химической формы движения материи [4], сложность этого движения на-

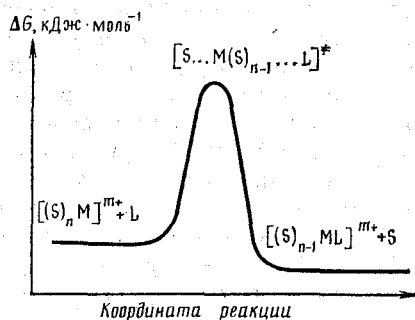
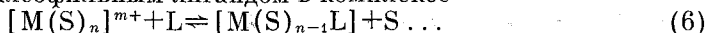


Рис. 1. Координата и переходное состояние $S_N2(I)$ реакции координации сольватокompлекса

ходит отражение в активационном механизме элементарной химической реакции.

Реакционной способности комплексных соединений посвящено много исследований, главные из которых цитированы в монографии [5]. При этом речь идет не о процессах замещения лигандов в комплексных соединениях, а об изменении химической природы координированных лигандов под влиянием частиц внутренней сферы. О реакционной способности координационных (комплексных) соединений в реакциях замещения одних лигандов другими, исключая случай $\text{вода} \rightleftharpoons \text{лиганд}$, обширных систематических сведений не имеется. Известные книги [6–8] содержат лишь отрывочные кинетические данные об этих реакциях. Замещение лигандов в сольватоккомплексах, по-видимому, подчиняется тем же закономерностям, что и замещение молекул воды в аквокомплексах. Их стехиометрические механизмы [8], по-видимому, также близки.

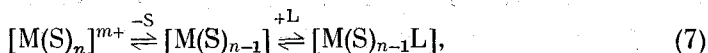
Рассмотрим в общем плане механизмы комплексообразования в растворах. Лимитирующие стадии реакций замещения лигандов принято классифицировать по их молекулярности. Различают мономолекулярные, бимолекулярные и тримолекулярные реакции по числу частиц, участвующих в элементарном акте формирования переходного состояния (и способствующих активации реагентов). Длительность элементарного акта составляет $\sim 10^{-13}$ с. Теория тримолекулярных реакций в растворах сложна и недостаточно разработана [2]. Бимолекулярные реакции наиболее многочисленны. Условно принимая за реагент лиганд (L или X^-), вступающий в координационную сферу комплекса, эти реакции обозначают символом S_N2 (по Ингольду-Хьюзу), что означает замещение (substitution) лиганда другим нуклеофильным лигандом в комплексе



В этом случае L должен быть донором электронов, т. е. иметь на атоме O, N, S, Г и т. д. отрицательный заряд, электронную пару или то и другое вместе. Поэтому H_2O , NH_3 и производные от них растворители, H_2S и все

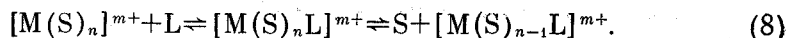
растворители со связями $-S-R$, $R-S-R$, $R_2S=O$, $R_2S \begin{smallmatrix} O \\ \parallel \\ O \end{smallmatrix}$ и некоторые

другие являются нуклеофилами. По классификации Лэнгфорда и Грея [8] различают три типа механизмов бимолекулярных реакций: D — диссоциативный, A — ассоциативный и I — взаимообменный (самосогласованный) механизмы. D -Механизм замещения включает две стадии и предполагает два возможных варианта его осуществления. Если стадия удаления молекулы растворителя является быстрой, а вторая стадия вхождения лиганда L или X^- — медленной



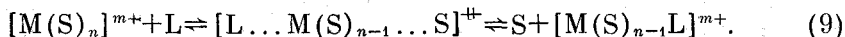
то реализуется механизм $S_N2(D)$. Если первая стадия является медленной, а вторая быстрой, то реакция будет мономолекулярной (ее скорость не зависит от концентрации L). Такой механизм обозначается как $S_N1(D)$. Оба механизма (D) равновероятны и реализация того или иного из них зависит от природы металла и растворителя. В обоих случаях на первой стадии образуется интермедиат $M(S)_{n-1}$ — сольватный комплекс с координационным числом на единицу меньше максимального.

Менее вероятен для сольватных комплексов ассоциативный механизм (A), который обусловлен деформацией исходной координационной сферы $[M(S)_n]^{m+}$ замещающим лигандом L



Если координационное число n не достигает в данном растворе максимальной величины, то происходит только перестройка одной устойчивой формы координационной сферы в другую и частица $[M(S)_{n-1}L]$ является не интермедиатом, а стабильным сольватом. В противном случае интермедиат $[M(S)_nL]^{m+}$ с сильно напряженной координационной сферой переходит в устойчивый сольват $[M(S)_{n-1}L]$. Это случай $S_N2(A)$ -механизма. Таким образом, в $S_N2(A)$ -механизме возможно образование интермедиатов различной устойчивости с координационным числом, превышающим n исходного сольвата.

Одним из очень распространенных является самосогласованный механизм или механизм взаимного обмена (I), когда при движении вдоль координаты реакции вступающий лиганд L претерпевает растяжение и последующий разрыв связи $M-S$, а в уходящем лиганде S происходит образование и упрочнение связи $M-L$, причем оба процесса осуществляются одновременно (рис. 1). Это $S_N2(I)$ -механизм



Реакции этого типа часто встречаются также в органической химии. Их протекание связано с сильной деформацией координационной сферы комплекса или же радикала органической молекулы, при котором происходит замещение. Лэнгфорд и Грей [8] допускают неточность, когда пишут, что в реакциях $S_N2(I)$ образуется интермедиат — внешнесферный комплекс (например, $[M(S)_n \dots L]^{m+}$). Внешнесферный комплекс заставляет реакцию идти по пути (D) или (A), но никак не по самосогласованному маршруту.

Наиболее важное значение имеют механизмы активации реагирующих частиц или их отдельных фрагментов. Авторы [8] предлагают различать два механизма активации: с ассоциативной активацией (обозначается « a ») и с диссоциативной активацией (« d »). Символика « a » и « d » совпадает с символикой (A) и (D). Очевидно, что в стехиометрических процессах A основной вклад в активацию вносит входящая группа L , а в процессах D — уходящая группа S . Вместе с тем в процессах $S_N2(I)$ следует различать самосогласованные механизмы с ассоциативной активацией I_a и механизмы с диссоциативной активацией I_d , когда основной вклад в активацию вносит уходящая группа S .

Мы обнаружили и изучили [9] большую группу реакций $I_{a,d}$ — с ассоциативно-диссоциативной активацией, когда одинаково существенный вклад в активацию реагентов вносят и входящая, и уходящая группы. Для того чтобы установить стехиометрический механизм реакции (S_N1 , S_N2 , S_E1 , S_E2 , A , D , I), необходимо изучить кинетику замещения, найти кинетические уравнения, исследовать влияние природы и концентрации входящих и уходящих групп на тип кинетического уравнения. Выполнение кинетического уравнения первого порядка

$$-\frac{dC_{c.к.}}{dt} = k_v C_{c.к.} \quad (10)$$

позволяет предполагать, что реакция замещения является мономолекулярной, диссоциативной и имеет механизм $S_N1(D)$. При выполнении кинетического уравнения второго порядка

$$-\frac{dC_{c.к.}}{dt} = k_v C_{c.к.} C_L \quad (11)$$

можно ожидать осуществления бимолекулярного ассоциативного $S_N2(A)$ или самосогласованного $S_N2(I)$ механизмов.

Для установления тонкого механизма, называемого также «интимным»

[8] или активационным (этот последний термин является наиболее определенным), необходимо изучить температурную зависимость в серии реакций замещения с участием входящего и уходящего лигандов разной природы. Наличие или отсутствие зависимости энтальпии активации (ΔH)^{*} от природы L и S позволит определить активационный механизм (I_a , I_d или $I_{a,d}$) реакций с самосогласованным замещением лигандов. Авторы [8] из-за отсутствия экспериментальных данных не рассматривали случай, когда вклад в активацию вносят сопутствующие лиганды (X^-) в смешанной координационной сфере комплексов $[MX_m(S)_{n-m}]$ и им подобных, а также внутрикомплексных и макроциклических соединений. Здесь возможны случаи сложных механизмов с многоцентровыми взаимодействиями в переходном состоянии.

Установления стехиометрического и активационного вкладов в механизм реакции еще недостаточно для его глубокого изучения. Необходимо построить модель переходного состояния и, изменяя структуру отдельных ее частей, природу среды, определить характер реакционных центров, орбиталей, вовлеченных в химическое взаимодействие, участия растворителя в формировании переходного состояния (сольватация переходного состояния), выполнить квантовохимические расчеты поверхности потенциальной энергии и т. д.

Таким образом, под механизмом реакции следует понимать сложный процесс постепенного перехода исходных реагентов в конечные продукты, рассматриваемый на молекулярном и атомно-электронном уровне.

Экспериментальный материал по образованию в водных растворах комплексов с участием солей металлов и лигандов огромен. Он представлен почти во всех монографиях по координационной химии в водных растворах [6–8, 10–15].

Устойчивость комплексов определяется динамикой двух противоположных процессов — замещения молекул H_2O на лиганды (прямой процесс) и замещения лигандов на H_2O (обратный процесс) в состоянии равновесия. Константа устойчивости комплекса K_y позволяет судить, какой из процессов, прямой или обратный, преобладает. Если $K_y > 1$, то преобладает реакция образования, если $K_y < 1$, то преобладает диссоциация. В случае, когда $K_y = 1$, $k_v^{обp} = k_v^{дисс}$ [16]. Очень важно получить сведения о механизме и переходном состоянии обеих стадий комплексообразования. Поскольку реакции комплексообразования (если это истинное комплексообразование) обратимы, то при движении реагирующей системы по координате реакции в прямом и обратном направлениях она проходит через одно и то же переходное состояние.

Сложнее протекает комплексообразование в смешанных растворителях. В этом случае возможно появление смешанных сольватных и лигандных координационных сфер $[MX_mS_1S_2]$, $[MX_{m-p}L_pS_1S_2]^{m-p}$, $[ML_mS_1S_2]^{m+}$, $[MS_{1m}S_{2n-m}]$, $[M(S_1)_n]^{m+}$, $[M(S_2)_m]^{m+}$ и всех переходных форм между ними. В бинарных растворителях (а в тройных системах ситуация еще сложнее) величина K_y определяется одновременно протеканием очень многих реакций, находящихся в равновесии друг с другом. Чаще всего по зависимости K_y от состава растворителя в этих сложных системах о характере взаимодействия нельзя сказать ничего определенного. Для этого необходимо изучить кинетику всех сосуществующих реакций. Такой плодотворный подход использован в работе [17] и во многих цитированных в ней исследованиях.

Рассмотрим замещение воды в аквакомплексах на другие лиганды. Анализ табл. 1 [8], содержащей опытные величины констант скорости (k_H^{298} , c^{-1}) замещения молекулы H_2O в $[Pt(Dien)OH]^{2+}$, показывает, что замещение ускоряется, когда возрастает химическое сродство лиганда к Pt^{2+} .

Таблица 1

Скорость замещения H_2O в $[\text{Pt}(\text{Dien})\text{OH}_2]^{2+}$ на лиганды в водном растворе
при 298 К * [8]
 $[\text{Pt}(\text{Dien})\text{OH}_2]^{2+} + \text{X}^- \rightleftharpoons [\text{Pt}(\text{Dien})\text{X}]^{++} + \text{H}_2\text{O}$

Лиганд	$k_{\text{H}}^{298} \cdot 10^2, \text{c}^{-1}$	Лиганд	$k_{\text{H}}^{298} \cdot 10^2, \text{c}^{-1}$	Лиганд	$k_{\text{H}}^{298} \cdot 10^2, \text{c}^{-1}$
Cl^-	0,52	NO_2^-	0,090	OH^-	очень быстро
I^-	3,9	SCN^-	1,45	Py	0,19

* Константы скорости, приводимые здесь и ниже, получены с погрешностью от 5 до 20%.

Таблица 2

Влияние растворителя на скорость обмена Cl^- в *транс*- $[\text{Pt}(\text{Py})_2\text{Cl}_2]$
при 298 К [8]

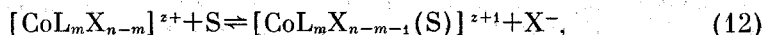
Растворитель	$k_{\text{H}} \cdot 10^3, \text{c}^{-1}$	Растворитель	$k_{\text{H}} \cdot 10^3, \text{c}^{-1}$
H_2O	3,5	ДМФА	10^{-3}
ДМСО	380	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	10^{-2}
CH_3NO_2	3,2	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	10^{-2}
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	1,3	<i>m</i> - $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{OH}$	10^{-1}
<i>n</i> - $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	0,42	C_6H_6	10^2
<i>транс</i> - $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	0,10	CCl_4	10^4

Большая скорость «замещения» на OH^- обусловлена не химическим сродством гидроксидов к платине (оно не велико в сравнении с другими лигандами [11]), а высокой внутрисферной ионизацией H_2O . Что это действительно так, можно заключить из полной независимости скорости обмена Cl^- , Br^- и I^- на X^- от присутствия OH^- в растворе [8].

В табл. 2 приведены данные о влиянии природы растворителя на скорость замещения $^{35}\text{Cl}^-$ на $^{36}\text{Cl}^-$ в комплексе *транс*- $[\text{Pt}(\text{Py})_2\text{Cl}_2]$. Замещение включает стадию образования двух сольватоккомплексов $\text{транс}-[\text{Pt}(\text{Py})_2\text{S}(\text{Cl})_2] \rightleftharpoons [\text{Pt}(\text{Py})_2\text{S}(\text{Cl})]^+ + \text{превращение последнего в } [\text{Pt}(\text{Py})_2\text{Cl}^{(36)}\text{Cl}]$. Из табл. 2 видно, что образование сольватов $[\text{PtPy}(\text{Cl})_2\text{S}]$ или $[\text{Pt}(\text{Py})_2(\text{Cl})_2(\text{S})_2]$ и их превращение в $[\text{Pt}(\text{Py})_2\text{S}(\text{Cl})]^+$ сильно влияют на скорость реакции и изменяет ее механизм. Скорость обмена лиганда особенно высока тогда, когда такие сольваты не образуются (в C_6H_6 , CCl_4) или когда растворитель может сольватировать уходящий лиганд (ДМСО, H_2O , CH_3NO_2 , ROH). Если растворитель может образовать сольватоккомплексы с Pt(II) , но не способен заметно сольватировать уходящий лиганд (ДМФА, $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$), скорости замещения лигандов минимальны.

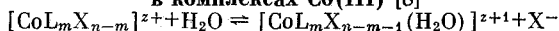
В комплексах, центральный атом которых координационно насыщен и не способен к дополнительной сольватации, например в $[\text{CoEn}_2\text{X}_2]^+$, скорость замещения лиганда зависит в основном от сольватации уходящего лиганда X^- (табл. 3).

Прежде чем комментировать табл. 3, следует еще раз обратить внимание на весьма неудачную терминологию, сложившуюся по неизвестной причине в координационной химии реакций замещения лигандов [6–8]. Речь идет о реакциях сольволитической диссоциации ацидокомплексов, например:



в которых происходит ионная диссоциация связи $\text{Co}-\text{X}$ под влиянием молекул растворителя. Если в качестве S выступает H_2O , то реакция (12)

Скорость гидролитической диссоциации связи Co-X при 298 К
в комплексах Co(III) [8]



Тип комплекса	Сопутствующий лиганд (L)	Уходящий лиганд (X ⁻)	Константа скорости, $k_v \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$
$[\text{Co}(\text{L})_2\text{Cl}_2]^+$	En	Cl ⁻	0,32
$[\text{Co}(\text{L})_2\text{Cl}_2]^+$	1,2-Pn	Cl ⁻	0,62
$[\text{Co}(\text{L})_2\text{Cl}_2]^+$	2,3-Bn (<i>d, l</i>)	Cl ⁻	1,5
$[\text{Co}(\text{L})_2\text{Cl}_2]^+$	2,3-Bn (<i>мезо</i>)	Cl ⁻	4,2
$[\text{Co}(\text{L})_2\text{Cl}_2]^+$	$\text{H}_2\text{N}-[\text{C}(\text{CH}_3)_2]_2-\text{NH}_2$	Cl ⁻	330
$[\text{CoL}_4\text{L}'\text{X}]^{2+}$	$\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$	Cl ⁻	$2,2 \cdot 10^{-2} *$
<i>транс</i> - $[\text{CoL}_4\text{X}_2]^+$	NH_3	Cl ⁻	18
<i>цис</i> - $[\text{CoL}_4\text{X}_2]^+$	NH_3	Cl ⁻	очень быстро
$[\text{CoL}_5\text{X}]^{2+}$	NH_3	Br ⁻	$6,3 \cdot 10^{-2}$
<i>транс</i> - $[\text{CoL}_2\text{L}'\text{X}_2]^+$	En, NH_3	Br ⁻	$1,2 \cdot 10^{-2}$
<i>транс</i> - $[\text{CoL}_2\text{X}_2]^+$	En	Br ⁻	1,4
<i>транс</i> - $[\text{CoL}_2\text{XX}']^+$	En	Br ⁻ , NO_2^-	40
<i>цис</i> - $[\text{CoL}_2\text{X}_2]^+$	En	Cl ⁻	2,5
<i>цис</i> - $[\text{CoL}_2\text{L}'\text{X}]^{2+}$	En, NH_3	Cl ⁻	$1,4 \cdot 10^{-2} **$
<i>транс</i> - $[\text{CoL}_2\text{L}'\text{X}]^{2+}$	En, NH_3	Cl ⁻	$4,0 \cdot 10^{-3}$
<i>цис</i> - $[\text{CoL}_2\text{XX}']^+$	En	Cl ⁻ , NO_2^-	1,1
<i>транс</i> - $[\text{CoL}_2\text{XX}']^+$	En	Cl ⁻ , N_3^-	2,5
$[\text{CoL}_5\text{X}]^{2+}$	NH_3	NO_3^-	0,27
$[\text{CoL}_5\text{X}]^{2+}$	NH_3	I ⁻	0,083
$[\text{CoL}_5\text{X}]^{2+}$	NH_3	Br ⁻	0,063
$[\text{CoL}_5\text{X}]^{2+}$	NH_3	Cl ⁻	0,017
$[\text{CoL}_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$	$\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$	NH_3	0,058
$[\text{CoL}_5\text{X}]^{2+}$	NH_3	SO_4^{2-}	0,012
$[\text{CoL}_5\text{X}]^{2+}$	NH_3	H_2PO_4^-	$2,6 \cdot 10^{-3}$
$[\text{CoL}_5\text{X}]^{2+}$	NH_3	CH_3COO^-	$1,2 \cdot 10^{-3}$
$[\text{CoL}_6]^{3+}$	NH_3	NH_3	10^{-6}
$[\text{CoL}_5\text{X}]^{2+}$	NH_3	F ⁻	$8,6 \cdot 10^{-4}$
$[\text{CoL}_5\text{X}]^{2+}$	NH_3	SCN ⁻	$5,0 \cdot 10^{-6}$
$[\text{CoL}_5\text{X}]^{2+}$	NH_3	N_3^-	$2,1 \cdot 10^{-5}$
$[\text{CoL}_5\text{X}]^{2+}$	NH_3	NO_2^-	очень медленно
$[\text{CoL}_5\text{X}]^{2+}$	NH_3, OH^-	NH_3	очень медленно
$[\text{CoL}_5\text{X}]^{2+}$	NH_3	PO_4^{3-}	очень медленно
$[\text{CoL}_4\text{L}'\text{X}]^{2+}$	$\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$	Cl ⁻	0,035
$[\text{CoX}_5\text{X}']^{3-}$	X=CN ⁻	X= N_3^-	$5,8 \cdot 10^{-4}$
$[\text{CoX}_5\text{X}']^{3-}$	X=CN ⁻	X=SCN ⁻	$2,7 \cdot 10^{-4}$

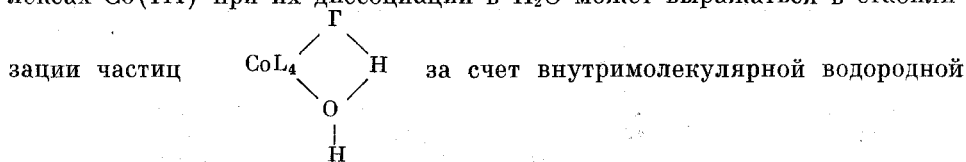
* T=293 К; ** T=308 К.

представляет собой гидролитическую диссоциацию. Реакции типа (12) некорректно называть «сольволизом» или «гидролизом», как это делается в [6–8], так как в общей химии под гидролизом (сольволизом) понимают процесс расщепления молекул воды (растворителя) на ионы, с их последующим связыванием катионом, анионом или нейтральной молекулой. Поэтому термин «кислотный гидролиз» в том смысле, в котором он используется в [6, 8], не соответствует сущности процесса. Не слишком корректен также термин «основной гидролиз» [6, 8].

Исследование замещения лигандов (Cl⁻, Br⁻) в комплексах Co(III) со смешанной координационной сферой, содержащих ковалентно связанные и трудно обмениваемые молекулярные лиганды (NH_3 , En= $=\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$; 1,2-Pn= $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CH}_2\text{NH}_2$; 2,3-Bn= $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CH}_3$) и относительно легко замещаемые ацидолиганды, позволяет сделать несколько полезных выводов (табл. 3). Хелатирующие сопутствующие лиганды (диамины) замедляют диссоциацию связи $\text{Co}^{\text{III}}-\text{Г}$ (где Г – галоген) в большей степени, чем NH_3 . Однако усложнение диамина повышает скорость диссоциации за счет ослабления связи Co–Г и создания стерических помех, стабилизирующих части-

цу $[\text{CoL}_2\text{G}]^{2+}$ с координационным числом 5. Это приводит к тому, что константа скорости удаления Cl^- у комплекса тетраметилэтилендиамина на три порядка больше, чем у комплекса этилендиамина. Очевидно, что диссоциация идет по единственному маршруту — *D* — с предварительной потерей $\text{Cl}^-(\text{Br}^-)$ в результате его сольватации и замещения на H_2O . В соединениях $[\text{Co}_2\text{L}_2\text{X}_2]^+$ и $[\text{CoL}_4\text{X}_2]^+$, в которых L — диамин или NH_3 , соответственно, заметно проявляются эффекты *транс*- и *цис*-влияния. Наличие NO_2^- , N_3^- в *транс*-положении к Cl^- ускоряет диссоциацию связи $\text{Co}-\text{Cl}$ в 4–8 раз. Аналогично действует Br^- на *транс*-связь $\text{Co}-\text{Br}$. Замещение NH_3 на Br^- в *транс*-положении к Br^- в *транс*- $[\text{CoEn}_2\text{LX}]^{2+}$ ускоряет реакцию почти на два порядка.

В аналогичной ситуации Cl^- ослабляет связь $\text{Co}-\text{Cl}$ почти в 200 раз. Неожиданно большим в комплексах Co(III) оказался *цис*-эффект. *цис*-Эффект в этих комплексах Co(III) , по-видимому, даже сильнее, чем *транс*-эффект. Вероятно, все изменения скорости диссоциации нельзя приписать только электронному влиянию *транс*- или *цис*-партнера на связь $\text{Co}-\text{G}$. Анализ табл. 3 не оставляет сомнений в большой роли других факторов, особенно сольватации. Так, например, *цис*-влияние в комплексах Co(III) при их диссоциации в H_2O может выражаться в стабили-



связи.

Для установления роли сольватации в реакциях сольволитической диссоциации комплексов Co(III) недостает сведений о структурно-энергетических параметрах активации и систематических исследований кинетики в неводных и смешанных растворителях.

Механизм замещения аниона X^- на воду или молекулу другого растворителя, по-видимому, очень сложен [6]. Роль водородной связи $\text{X}^- \dots \text{H}_2\text{O}$, которая должна была бы быть велика, не просматривается. Скорость расщепления $\text{Co}-\text{X}$ в $[\text{CoL}_5\text{X}]^{2+}$ возрастает в ряду галогенидов от F^- к I^- (для F , Cl , Br и I константа k_v составляет $8,6 \cdot 10^{-4}$; $1,7 \cdot 10^{-2}$; $6,3 \cdot 10^{-2}$ и $8,3 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ соответственно). На кинетике диссоциации сказывается понижение прочности связи $\text{Co}-\text{X}$ в этом ряду. По скорости диссоциации другие анионы в водном растворе располагаются в ряд $\text{NO}_3^- (0,27) > \text{SO}_4^{2-} (0,012) > \text{H}_2\text{PO}_4^- (2,6 \cdot 10^{-3}) > \text{CH}_3\text{COO}^- (1,2 \cdot 10^{-3}) > \text{N}_3^- (2,1 \cdot 10^{-5}) > \text{SCN}^- (5 \cdot 10^{-6})$, что тоже наглядно демонстрирует роль упрочения химической связи $\text{Co}-\text{X}$ в диссоциативном механизме *D*. По-видимому, убывание скорости в основном [6] соответствует росту констант устойчивости комплексов $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$.

Константы устойчивости этих комплексов, заимствованные из [6], приведены в табл. 4. Сравнение k_v и K_v показывает, что имеется известное соответствие между легкостью диссоциации связи $\text{Co}-\text{X}$ и устойчивостью комплекса $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$.

Однако относительные величины скорости диссоциации и K_v не совпадают. Следует помнить, что K_v не является мерой прочности связи $\text{M}-\text{X}$, так как процесс образования комплекса в растворе связан с десольватацией реагентов. Результаты, представленные в табл. 3, не позволяют полностью исключить возможность диссоциации комплексов Co(III) и других металлов M(III) по согласованному механизму $\text{S}_\text{N}2(\text{I}_{a,d})$. Константы скорости диссоциации комплексов $[\text{CoL}_4\text{Cl}_2]^+$ могут в несколько сотен раз превышать k_v^{298} комплексов $[\text{CoL}_5\text{Cl}]^{2+}$, тогда как соответствующие комплексы Rh(III) в этом отношении не различаются. Это

Таблица 4

Константы устойчивости комплексов $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$ при 298 К в водном растворе [6]
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+} + \text{X}^- \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+} + \text{H}_2\text{O}$

Анион	K_y^{298}	Анион	K_y^{293}	Анион	K_y^{298}
NO_3^-	0,018	SO_4^{2-}	12,4	NO_2^-	10^{10}
Br^-	0,37	F^-	25	H_2O	0,018
Cl^-	1,25	CNS^-	470	NH_3	$2,5 \cdot 10^4$
H_2PO_4^-	7,4	OH^-	$2 \cdot 10^8$	—	—

Таблица 5

Кинетические параметры замещения молекулы H_2O в координационной сфере $[\text{CoL}_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$, где $\text{L}=\text{NH}_3$, при 298 К в водных растворах [6]
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+} + \text{X}^- \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+} + \text{H}_2\text{O}$

X^-	k_v , л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	Константа внешней сферной ассоциации *, с ⁻¹	Константа конверсии ВСК во внутрисферный комплекс **, с ⁻¹
Cl^-	$2,1 \cdot 10^{-6}$	—	—
Br^-	$2,5 \cdot 10^{-6}$	—	—
NO_3^-	$2,3 \cdot 10^{-6}$	—	—
CNS^-	$1,3 \cdot 10^{-6}$	4,5	$2,9 \cdot 10^{-7}$
H_2PO_4^-	$2,0 \cdot 10^{-6}$	2,75	$7,3 \cdot 10^{-7}$
SO_4^{2-}	$1,5 \cdot 10^{-5}$	11,2	$1,3 \cdot 10^{-6}$
NH_3	$2 \cdot 10^{-6}$	—	—
H_2O	$6,6 \cdot 10^{-6}$	—	$6,6 \cdot 10^{-6}$

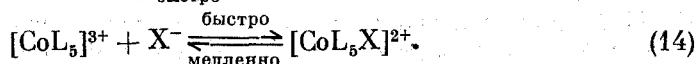
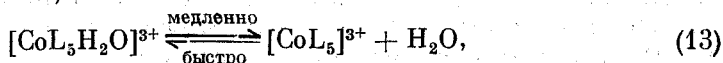
* Константа образования ассоциата комплекса с X^- .

** Конверсия с вытеснением молекулы H_2O .

позволяет сделать вывод о возможности бимолекулярной *цис*-атаки реагента (в том числе молекул растворителей) на центральный атом, находящийся вблизи от связи $\text{Co}-\text{X}$ [6]. В случае сильно ковалентных хлоридных комплексов $\text{Rh}(\text{III})$ вклад атакующих молекул при активации системы, реагирующей по механизму S_N2 , недостаточен для реализации этого механизма.

Большой интерес для химии сольваток комплексов представляют кинетические данные, относящиеся к реакциям замещения молекулы воды в октаэдрических комплексах $\text{Co}(\text{III})$, а также в комплексах других $\text{M}(\text{III})$ и $\text{M}(\text{II})$.

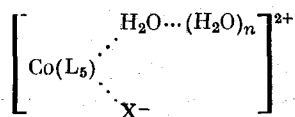
В табл. 5 приведены константы скорости замещения H_2O в $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$. Видно, что скорость замещения H_2O на ацидолиганд в октаэдрических моносолеватах в пределах ошибки эксперимента и расчета не зависит от природы X^- и в среднем $k_v \approx 2 \cdot 10^{-6}$ моль⁻¹·л·с⁻¹. Столь малая величина констант скорости указывает на достаточно высокую ковалентность связи $\text{Co}^{\text{III}}-\text{H}_2\text{O}$. Даже для NH_3 константа скорости замещения H_2O имеет такое же значение. Скорость обмена H_2O на SO_4^{2-} немного выше. Нет оснований сомневаться в том, что реакция замещения H_2O в октаэдрических комплексах $\text{Co}(\text{III})$ отвечает диссоциативному механизму S_N1 (или D)



Таким образом, механизм здесь иной, чем в случае $[\text{ML}_5\text{H}_2\text{O}]^{2+}$, где $\text{M}=\text{Pt}(\text{II})$ и др.

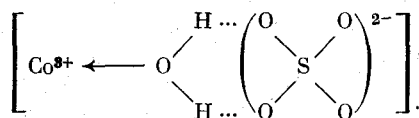
Предполагается [6], что реакция (13) проходит через стадию образования внешнесферного ассоциата и анион X^- вступает во внутреннюю сферу из внешней. Однако это можно отнести к не очень существенным деталям механизма, так как внешнесферные ассоциаты (комплексы) присутствуют практически во всех растворах комплексных соединений и участвуют практически во всех реакциях. В процессе реакции $[CoL_5(H_2O)]^{3+} + X^-$ интермедиат $[CoL_5]^{3+}$, по-видимому, не накапливается (вероятность его образования очень невелика). Он представляет собой сильно реакционноспособную частицу и подвергается мгновенному превращению. Этому способствует наличие высокого заряда центрального атома. В аквакомплексах двухзарядных ионов M^{2+} скорость обмена воды, т. е. диссоциации связи $M-OH_2$ в $[M(H_2O)_6]^{2+}$, очень велика [17] (величины k составляют, s^{-1} : для Cr^{2+} $7 \cdot 10^9$, Mn^{2+} $3 \cdot 10^7$, Fe^{2+} $3 \cdot 10^6$, Co^{2+} 10^6 , Ni^{2+} $3 \cdot 10^4$, Cu^{2+} $8 \cdot 10^9$).

В связи с низкой ковалентностью связей $M^{II}-H_2O$ в октаэдрических комплексах вероятность удаления одной молекулы H_2O из координационной сферы $[M(H_2O)_6]^{2+}$ очень велика и интермедиаты $[M(H_2O)_5]^{2+}$ в той или иной концентрации образуются при координации аквасольватов с лигандами различной природы. Иная картина наблюдается в случае сольватов M^{3+} . Переходное состояние, возникающее при обмене сольватной молекулы на лиганд X^- в стерически экранированных лигандами октаэдрических комплексах, можно себе представить как систему



со связью $Co \cdots OH_2$, из которой H_2O мигрирует в массу растворителя (на вакансию во второй координационной сфере), в результате чего возникает очень слабая связь с X^- . Реакция, протекающая по такому маршруту, имеет второй порядок, и k_2 в этом случае не зависит от природы X^- , так как энергетические затраты на активацию при любом X^- определяются одним и тем же процессом — разрывом связи $Co^{III}-OH_2$ и удалением H_2O . Вступление SO_4^{2-} (табл. 5) в аквасольват $Co(III)$ вносит в этот процесс существенные коррективы, связанные с облегчением удаления H_2O под действием SO_4^{2-} .

Имеется вероятность образования ассоциата



II. ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Перейдем к рассмотрению реакционной способности комплексов в неводных растворителях, не затрагивая обширную область водно-органических растворов, где, как правило, состав сольваток комплексов неизвестен. В монографии [6] справедливо отмечается, что возможности исследования кинетики и механизмов реакции с участием комплексных соединений в неводных средах ограничиваются очень низкой растворимостью в них многих комплексов.

Важнейшей особенностью реакций комплексообразования в органических растворителях [16] является более слабая сольватация простых ацидодолганов и сильная сольватация сложных органических ацидодол-

Таблица 6

Константы скорости диссоциации связей $\text{Co}-\text{X}$ в органических растворителях
(k_d , с^{-1}) при 303 К [6]

Растворитель	Комплекс		
	$\text{транс-}[\text{Co}(\text{En})_2\text{Cl}_2]^+$	$\text{транс-}[\text{Co}(\text{En})_2\text{NO}_2(\text{Cl})]^+$	$\text{транс-}[\text{Co}(\text{En})_2\text{NO}_2(\text{Br})]^+$
H_2O	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$4,2 \cdot 10^{-3}$
ДМСО	$3,7 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$8,0 \cdot 10^{-4}$
ДМФА	$5,8 \cdot 10^{-6}$	$5,4 \cdot 10^{-5}$	$6,9 \cdot 10^{-4}$
Метанол	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	—

гандов, особенно лигандов внутрикомплексного типа. Вода хорошо сольватирует простые неорганические ацидолиганды (F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , ClO_4^- , SO_4^{2-} и т. д.), способствует сольволитической диссоциации комплексов с этими лигандами и образованию простых сольваток комплексов. Если ацидолиганд содержит углеводородный остаток, то вода его не сольватирует. Такой анион в водном растворе нестабилен и остается в составе комплекса или в твердой фазе в составе соли. Противоположная картина может наблюдаться во многих органических растворителях.

Катионы переходных металлов могут сольватироваться в неводных растворителях как сильнее, чем в воде (например, в ДМСО, ДМФА, NH_3 , аминах, цепных простых полиэфирах — «глимах», краун-эфирах, их азот- и серосодержащих производных и др. [18]), так и слабее (в спиртах, простых моноэфирах, кетонах, сложных эфирах карбоновых кислот, алкилсульфидах, алкилфосфинах и др.). Сольватация может практически совсем не протекать (в алканах, циклоалканах) или быть очень слабо выраженной (в алкенах, аренах).

В связи с этим вклад частичной или полной потери сольватной оболочки сольватосоли при комплексообразовании в среде органического растворителя в энергию и энтропию активации может быть больше или меньше, чем в водной среде.

Обычно более слабая, чем у H_2O , структурированность органических растворителей может существенно отразиться на реакционной способности сольваток комплексов. Резко снижены возможности внешнесферного комплексообразования и замещения лигандов X^- в октаэдрических комплексах (табл. 6) с перемещением их во внешнюю сферу.

Скорость сольволитической диссоциации комплекса по связи $\text{Co}^{\text{III}}-\text{Г}$ уменьшается в ряду $\text{H}_2\text{O} > \text{ДМСО}$, $\text{CH}_3\text{OH} > \text{ДМФА}$, вероятно, в результате уменьшения суммарного химического сродства растворителя к аниону Г^- и катиону $\text{Co}(\text{III})$.

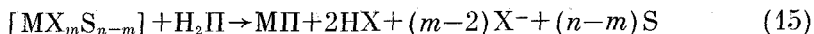
Способность катионных комплексов $\text{Co}(\text{III})$ к образованию внешнесферных ассоциатов с X^- зависит от *цис*- или *транс*-конфигурации $[\text{CoL}_4\text{XY}]^+$ и определяется величиной дипольного момента комплексов, диэлектрической проницаемости растворителя и степенью сольватации X^- [6]. Внешнесферные комплексы (ионные пары) легче образуются в случае *цис*-комплексов и труднее в случае *транс*-комплексов.

Значительный экспериментальный материал накоплен по реакциям сольваток комплексов *d*-металлов с порфиринами [9, 19]. Порфирины оказались едва ли не единственными лигандами, использование которых позволило эффективно изучить комплексообразующую реакционную способность сольваток комплексов *d*-металлов.

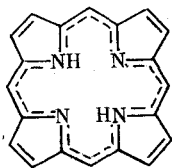
Разработанный метод получил название кинетического метода индикаторных реакций порфиринов.

III. МЕТОД ИНДИКАТОРНЫХ РЕАКЦИЙ И СТАБИЛЬНОСТЬ КООРДИНАЦИОННЫХ СФЕР КОМПЛЕКСОВ d -МЕТАЛЛОВ

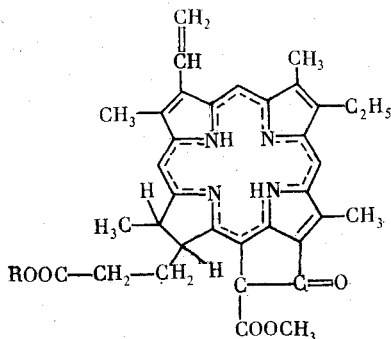
Индикаторная реакция образования комплексов порфиринов (МП) из сольваток комплексов и порфирина ($H_2\Pi$) (I)



представляет собой уникальный инструмент для изучения различных сольватных координационных сфер, в том числе для установления их состава у различных солей, относительной устойчивости связи $M-S$, изменчивости состава в зависимости от природы растворителя [9, 19, 20].



(I)
Простейший порфирин —
порфин



(II)

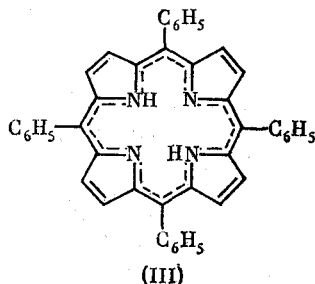
Лиганд хлорофилла ($R = C_{20}H_{39}$)

В серии работ [21–28], в которых изучалось влияние природы органических растворителей и структуры координационной сферы ионов переходных металлов на кинетику образования комплексов с важнейшим природным порфирином — лигандом хлорофилла (II), было установлено, что состав внутренней координационной сферы металла определяет скорость, а также энергию и энтропию активации реакций координации. Поэтому реакции координации $H_2\Pi$ солями металлов были названы [20] кинетическими индикаторными реакциями порфиринов. Кинетические параметры этих реакций очень чувствительны к составу сольватной координационной сферы соли металла, т. е. к числу и природе лигандов S и X^- .

Индикаторные реакции порфиринов могут составить основу кинетического метода исследования структуры и свойств сольватосолей. По-видимому, существует очень немного лигандов, которые позволяют успешно изучать изменение состава, структуры и свойств сольватосолей металлов в зависимости от концентрационных условий, растворителя, температуры, наличия силовых полей и т. д., так как к кинетическим индикаторным реакциям предъявляются очень жесткие требования [20]. Кинетическая индикаторная реакция (15) должна иметь простую стехиометрию, т. е. ее продуктом должен быть комплекс состава 1:1 (на один ион металла приходится один лиганд). Комплексы с лигандом-индикатором должны обладать высокой кинетической и термодинамической устойчивостью [9], сохранять свой состав и геометрическую конфигурацию во всей области изменения концентрации координирующих растворителей S и ацидолигандов X^- . Реакция должна протекать умеренно медленно, т. е. быть легко контролируемой методами обычной химической кинетики. Один из реагентов должен обладать специфическим, точно идентифицируемым свойством, например типичным электронным спектром поглощения (ЭСП) с полосами поглощения большой интенсивности.

Всем этим требованиям идеально отвечают лиганды порфиринов. Они образуют сверхустойчивые комплексы МП состава 1:1, и скорость их образования легко измерима. Металлопорфирины имеют типичные ЭСП и характеризуются максимально большими молярными коэффициентами поглощения (ϵ), достигающими 200 000. Поэтому реакция образования комплексов солей металлов с порфиринами является идеальной индикаторной реакцией, позволяющей легко и быстро фиксировать сохранение или изменение координационной сферы сольватосолей $[MX_m(S)_{n-m}]$.

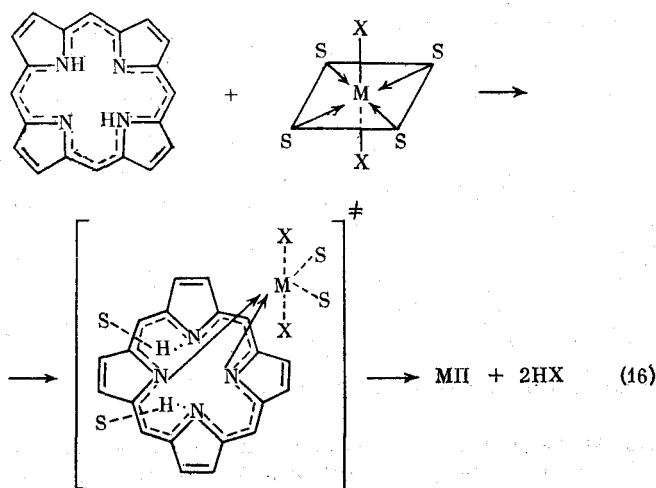
С помощью индикаторной реакции (15) с использованием лиганда хлорофилла(II) и тетрафенилпорфина(III) в качестве лигандов были изучены этанольные гомосольваты солей MCl_2 ($M=Fe, Co, Cd, Hg, Pd$), $M(NO_3)_2$ ($M=Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Ag$), $M(CH_3COO)_2$ ($M=Co, Ni, Cu, Zn$), MI_2 ($M=Cd, Hg$) [21–26], гомосольваты $Cu(CH_3CO_2)_2$ с одноатомными спиртами, ацетоном, этилацетатом, диоксаном, CH_3COOH , ДМФА, Pu и XL [27–29], бинарные гетеросольваты $Cu(CH_3CO_2)_2$ и $Zn(CH_3CO_2)_2$ в системах растворителей $CH_3COOH-ROH$ ($R=CH_3, C_2H_5, C_5H_{11}$), $CH_3COOH-Pu$, CH_3COOH –диоксан, CH_3COOH –ацетон [20, 30], бинарные гетеросольваты ацетатов $Co(II)$ и $Zn(II)$ в системах CH_3COOH –этилацетат, CH_3COOH –этиленгликоль, CH_3COOH –моноэтанолламин, $CH_3COOH-CH_3OH$, CH_3COOH –ДМФА, CH_3COOH –ДМСО, $CH_3COOH-Pu$, $CH_3COOH-H_2O$, $CH_3COOH-n-C_4H_9OH$ [31] и другие сольваты. Как показали систематические исследования, проведенные в лаборатории автора и обобщенные в [9, 20, 31, 32], сольваток комплексы катионов 3d-металлов M^{2+} взаимодействуют с лигандами порфиринов в среде органических растворителей по очень сложным кинетическим законам.



Скорость образования комплексов солей 3d-металлов MX_2 с хлорофилл-лигандом(II), тетрафенилпорфином(III) и другими порфиринами, а также энергия и энтропия активации реакции (15) определяются прежде всего стерическим соответствием обоих реагентов, т. е. макроциклическим эффектом [3], электронным состоянием реакционного центра (H_2N_4) порфиринов, характером химической связи $M^{2+} \leftarrow S$, т. е. природой M и S , наличием во внутренней сфере сольватосолей ацидолигандов X^- , их числом и природой, совместимостью молекул различных растворителей S_1, S_2 и т. д. во внутренней сфере гетеросольватов, т. е. их взаимным влиянием друг на друга, полярностью и донорно-акцепторной природой растворителей $S_1, S_2 \dots$ как среды, в которой происходит активация реагентов, сольватация или десольватация переходного состояния $[MX_2 \cdot H_2II]^*$, удаление ионов H^+ и X^- после преодоления потенциального барьера и образование металлопорфиринов МП или их экстракомплексов $(S)_iMP$ [33].

Индикаторная реакция (15) в сравнении со всеми другими известными реакциями комплексобразования протекает чрезвычайно медленно. Обычно скорость ее в 10^6 раз ниже скорости других реакций. Это обусловлено протеканием реакции (15) по бимолекулярному многоцентровому механизму, который обозначается как $S_{EN}2$ по классификации Ингольда-Хьюза, или как I_{ca} по классификации Лэнгфорда-Грэй. Формирование

переходного состояния происходит в результате потери двух молекул растворителя (S) из внутренней сферы сольвата, слабого координационного взаимодействия $M \leftarrow \Pi$ и растяжения двух связей $N-H \dots S$ в порфирине:



Оказалось, что координационно насыщенные комплексные ионы, например $HgCl_4^{2-}$ или HgI_4^{2-} , не содержащие молекул растворителя, также взаимодействуют с порфирином по бимолекулярному механизму [9]. В этом случае потеря частиц из координационной сферы до подхода системы к переходному состоянию не происходит. В переходном состоянии комплексные ионы MX_4^{2-} , вероятно, испытывают только деформацию координационной сферы, в результате чего последняя вместо тетраэдрической конфигурации приобретает конфигурацию искаженного октаэдра, имеющего два пустых координационных места, необходимых для контакта с двумя третичными N-атомами порфирина. Механизм взаимодействия также обозначается как $S_{EN}2$. У октаэдрических ацидокомплексов $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_5H_2O]^{2-}$ или ковалентных молекулярно-лигандных комплексов $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Co(NH_3)_5H_2O]^{3+}$ нет необходимого числа (двух или более) молекул растворителя и не существует возможности сжатия координационной сферы. Поэтому перечисленные соли не могут взаимодействовать с порфирином даже в самых жестких условиях.

Порфирин является молекулярным лигандом, который в ходе образования комплекса теряет два иона H^+ . Поэтому реакция комплексообразования (15) имеет механизм $S_{EN}2$, откуда следует, что лиганд $H_2\Pi$ является одновременно и электрофильным, и нуклеофильным реагентом.

Из рассмотрения механизма индикаторной реакции со всей очевидностью следует, что ее скорость и активационные параметры должны зависеть от структуры и стабильности внутренней координационной сферы вообще и от структуры и стабильности ее сольватной части в особенности. В табл. 7 приведены скорости образования комплексов с участием гомосольватов ацетата меди $[CuAc_2(S)_4]$ в растворителях различной природы. Константы устойчивости гомосольватов солей не определены. Об относительной устойчивости сольватной оболочки ацетата меди можно судить качественно по донорным числам (DN). Из табл. 7 видно, что просматривается тенденция снижения скорости реакции и одновременно роста энергии активации по мере увеличения DN , т. е. прочности связи $Cu-S$ и упрочения сольватной оболочки соли. Однако имеется несколько исключений из этого правила. Метанол образует более прочный сольват, а реагирует быстрее, чем этанол и особенно пропанол. Здесь следует

Таблица 7

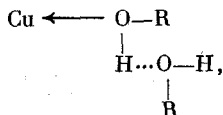
Кинетика образования хлорофилла меди из гомосольватов ацетата меди $[\text{CuAc}_2(\text{S})_4]$ и лиганда хлорофилла в среде органических растворителей (S) [9]

S	k_v^{293} , л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	E, кДж/моль	ΔS^\ddagger , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	DN *
CH_3OH	4,45	58	-17	(30)
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	1,65	44	-96	(32)
<i>n</i> - $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$	0,555	113	126	(25)
CH_3COCH_3	0,905	46	-67	17
$\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$	0,046	72	-25	14,8
CH_3COOH	5,30	44	-79	20
$(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$	0,036	79	-8	26,6
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	0,0092	96	37	33,1
$\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$	0,028	100	+63	32
$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	0,515	61	-63	17,1

* В скобках приведены оценочные значения DN.

обратить внимание на донорные числа, приведенные в табл. 7 в скобках. В спиртовых растворах SbCl_5 весьма заметно протекает сольволиз этой молекулы, поэтому точно определить электронодонорную способность спиртов относительно SbCl_5 затруднительно.

Оценивая изменение электронодонорных свойств различных спиртов по отношению к солям металлов, следует принимать во внимание их строение и известные свойства. Метанол должен давать с солями более прочные сольваток комплексы, чем этанол, во-первых, потому что в его сольватах имеются благоприятные условия для создания второй сольватной оболочки. Эта вторая оболочка стабилизирует первую благодаря образованию водородных связей координированных молекул CH_3OH . По мере удлинения углеродной цепи алкила создаются стерические помехи взаимодействию



способствующему формированию второй и последующих спиртовых сольватных оболочек. Во-вторых, электронодонорная способность электронной пары спиртов $\text{H}-\ddot{\text{O}}-\text{R}$ мало зависит от размера алкила, т. е. от его индукционного электронного эффекта. Поэтому электроно- и протондонорные свойства некоординированных молекул CH_3OH и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ почти одинаковы. Более высокие значения ΔS^\ddagger и E при использовании метанола обусловлены наличием у него второй сольватной оболочки.

На скорость координации сольватосоей порфиринами влияют условия обмена координированных молекул растворителя со средой. В случае спиртов с ростом длины углеродной цепи алкила и других крупных молекул условия обмена ухудшаются и скорость этого процесса существенно снижается. Эта особенность сольватов, образованных крупными молекулами, была названа [9] стерическими помехами сольватной оболочки. Они создаются на пути атаки сольватной координационной сферой такого громоздкого реагента, каким является порфирин. Мы склонны приписать рост энергии и энтропии активации и снижение скорости реакции сольватов CuAs_2 с пентанолом, диоксаном, ДМФА, Ру и хинолином именно стерическим помехам сольватной оболочки. Такие помехи приводят, как мы полагаем, не только к отрыву двух молекул растворителя, но и к деформации остаточной сферы сопутствующих лигандов [34]. Нет сомне-

Стабильность координационной сферы сольватов солей
и концентрационная зависимость константы скорости (k_v)
образования металлопорфиринов — аналогов хлорофилла (МХл)
в этаноле при 298 К [9]
 $\text{MX}_2 + \text{H}_2\text{Xл} \rightarrow \text{МХл} + 2\text{НХ}$

MX_2	$C_{\text{MX}_2}, \cdot 10^4$ моль/л	Истинная k_v , л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	E , кДж/моль	ΔS^\ddagger , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
CdAc_2	1,25	1,55	13	-62
	3,75	1,55	—	—
	25	0,75	—	—
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	2,5	0,415	59	-67
	25	0,0720	59	-52
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	25	0,00295	100	44
	250	0,00189	75	-44
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	2,5	0,0394	99	60
	25	0,0095	65	-64
CuAc_2	2,5	1,64	44	-109
	25	1,60	44	-109

ния, что стерические помехи, создаваемые громоздкой координационной сферой, будут отражаться на кинетике реакций с многими крупными лигандами, имеющими экранированный реакционный центр.

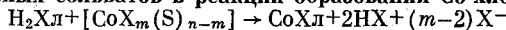
Важным свойством индикаторной реакции (15) является зависимость ее скорости от концентрации соли $3d$ -металла (так называемая «концентрационная» зависимость констант скорости), а также от концентрации координирующего или некоординирующего солевого фона [25, 26, 35], когда природа порфирина не меняется, а изменяется структура координационной сферы соли $3d$ -металла. В табл. 8 приведены результаты, характеризующие концентрационное воздействие соли $3d$ -металла на скорость образования металлоаналогов хлорофилла с Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} .

Видно, что координационные сферы сольвата $[\text{CuAc}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_4]$ довольно стабильны при изменении в концентрации соли в пределах $2,5 \cdot 10^{-4} \div 25 \cdot 10^{-4}$ моль/л, так как концентрационная зависимость k_v очень мала. Зависимость k_v от концентрации соли-реагента возрастает в ряду $\text{CdAc}_2 < \text{Co}(\text{NO}_3)_2 < \text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Эта последовательность, по-видимому, отвечает той легкости, с которой изменяется состав и структура координационной сферы и возрастает число форм сольватосоединений, т. е. снижается стабильность координационной сферы солей $[\text{MX}_2(\text{S})_4]$.

Поэтому кинетический метод индикаторных реакций порфиринов дает возможность судить об однообразии или, наоборот, многообразии координационных сфер сольватов солей. Из табл. 8 следует, что этанольные сольваты Ni^{2+} и особенно Co^{2+} по сравнению с сольватами Cu^{2+} и Cd^{2+} обладают существенно более низкой комплексообразующей способностью относительно порфиринов. Однако реакционная способность сольватов солей может сильно зависеть от природы порфирина и растворителя. Важно, что при изменении состава сольватосоединений изменяется не только k_v , но чаще всего также E и ΔS^\ddagger [9, 19, 26, 35].

Метанольный сольват CoCl_2 (табл. 9) имеет в растворе много форм, поэтому концентрационная зависимость k_v очень велика. Рост концентрации CoCl_2 в метаноле сдвигает равновесие в сторону стабильных форм,

Действие фоновой соли на стабильность координационной сферы
метанольных сольватов в реакции образования Со-хлорофилла [20]

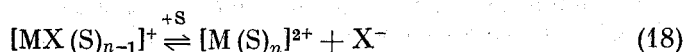
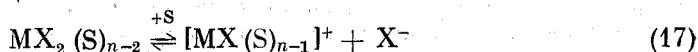


Соль-реагент MX_2	Фоновая соль $\text{M}'\text{X}$	Концентра- ция соли-реа- гента, с $\cdot 10^3$ моль/л	k_v^{298} , л \cdot моль $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$	E , кДж/моль	ΔS^\ddagger , Дж \cdot моль $^{-1} \cdot$ К $^{-1}$
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	—	2,5	$2,56 \cdot 10^{-3}$	43	-161
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	3M LiNO_3	2,5	$2,40 \cdot 10^{-2}$	56	-87
CoCl_2	—	2,5	$1,78 \cdot 10^{-3}$	65	-93
CoCl_2	—	25	$3,10 \cdot 10^{-4}$	67	-87
CoCl_2	2M LiCl	2,5	$4,90 \cdot 10^{-3}$	52	-114
CoCl_2	2M LiCl	25	$1,89 \cdot 10^{-3}$	50	-128
CoAc_2	—	2,5	$1,32 \cdot 10^{-2}$	99	+52
CoAc_2	—	25	$3,40 \cdot 10^{-3}$	83	-15
CoAc_2	2M LiAc	2,5	$1,11 \cdot 10^{-3}$	—	—
CoAc_2	2M LiAc	25	$1,13 \cdot 10^{-3}$	86	-12

обладающих малой реакционной способностью. Аналогичная картина наблюдается в метанольном растворе CoAc_2 .

Введение LiAc стабилизирует одну форму соли $[\text{CoAc}_4]^{2-}$, при этом исчезает зависимость k_v от концентрации CoAc_2 .

Детальный анализ кинетических данных показал, что зависимость k_v (а также E и ΔS^\ddagger) от концентрации солей $3d$ -металлов определяется, главным образом, изменением свойств сольвата $\text{MX}_2(\text{S})_{n-2}$. В водных растворах подобные изменения k_v издавна приписывают изменению коэффициента активности соли. В данном случае, когда речь идет о солях $3d$ -металлов в органических растворителях, не способствующих сольво-литической диссоциации



реакция проходит без участия ионов, т. е. с малым изменением коэффициентов активности соли в их классической интерпретации.

С ростом концентрации соли может изменяться геометрическая структура сольвата в результате сдвига равновесий автокомплексобразования, изомеризации *цис*-октаэдр \rightleftharpoons *транс*-октаэдр, изменения степени сольватации



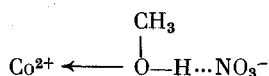
потери второй сольватной оболочки соли, понижения сольватирующей способности растворителя, димеризации соли и т. д.

При этом отсутствие «концентрационной» зависимости k_v (а также ΔS^\ddagger и E) свидетельствует о стабильности координационной сферы соли в пределах заданных концентраций. Наоборот, наличие такой зависимости означает, что исходная координационная сфера нестабильна и подвергается изменениям.

Из кинетических данных об индикаторной реакции (15), протекающей в присутствии солевого фона (табл. 9), можно сделать вывод, стабильна ли координационная сфера комплексов, и найти условия такой стабилизации.

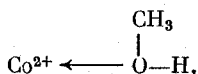
Из табл. 9 следует, что инертный (некоординирующий) солевой фон LiNO_3 по своему действию существенно отличается от координирующего солевого фона (LiCl , LiAc), который является источником неорганических лигандов (Cl^- , Ac^-) по отношению к сольвату $\text{Co}(\text{II})$.

Нитрат лития не изменяет электронного спектра поглощения $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$. На основании ЭСП [35] можно заключить, что в метаноле $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ находится в виде октаэдрических комплексов $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{OH})_6]^{2+}$. В присутствии фона LiNO_3 возможно образование ионных пар типа



и частично $\text{Co}^{2+} \leftarrow \text{NO}_3^-$.

Поэтому ионы NO_3^- понижают стабильность сольвата. Скорость образования CoXл при добавке LiNO_3 увеличивается почти в 10 раз, существенно возрастают также энергия и энтропия. В системе $3\text{M}-\text{LiNO}_3$ свободные молекулы метанола в растворе практически отсутствуют. Поэтому ускорение индикаторной реакции можно приписать ослаблению связей фрагментов



ассоциированных с NO_3^- , а также уменьшению сольватации в переходном состоянии (ΔS^\ddagger возрастает на $74 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, а энергия активации на $13 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$). Уменьшение сольватации в переходном состоянии, по-видимому, приводит к дестабилизации последнего.

В присутствии координирующего солевого фона сольват $\text{Co}(\text{II})$ преобразуется в комплексные ацидо-ионы $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, $[\text{CoCl}_5]^{3-}$ и др. Ускоряющее действие фоновой соли ослабляется (LiCl) или переходит в тормозящее (LiAc) в результате стабилизации сольватных координационных сфер у $[\text{CoX}_n]^{2-n}$.

Существование концентрационной зависимости в системе $\text{H}_2\text{Xл} + \text{CoCl}_2 + \text{LiCl}$ не оставляет сомнений в том, что в присутствии фона LiCl в метаноле существует набор ацидокомплексов $[\text{CoCl}_3]^-$, $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, $[\text{CoCl}_5]^{3-}$, которые мало отличаются друг от друга по энтропийно-энтальпийным характеристикам активации. Ацетат лития переводит сольват CoAc_3 в единственную стабильную координационную форму $[\text{CoAc}_4]^{2-}$, которая кинетически в 10 раз менее активна в индикаторной реакции образования CoXл . Об отсутствии других координационных форм CoAc_2 в метанольных растворах LiAc свидетельствует отсутствие концентрационной зависимости константы скорости k_2^{298} .

Однако влияние фоновых солей на стабильность сольватов солей $3d$ -металлов сильно зависит от природы органического растворителя. В работе [25] установлено, что в *n*-пентаноле, в отличие от метанола, LiCl тормозит реакцию координации сольвата CoX_2 с $\text{H}_2\text{Xл}$, тогда как LiAc наоборот, ее ускоряет. Это открывает большие возможности для изучения действия растворителя, содержащего солевые добавки, на состояние сольватов соли-реагента методом индикаторных реакций. Еще лучше перспективы использования этого метода при исследовании смешанных сольватов $3d$ -металлов в бинарных органических растворителях.

Образование аналогов хлорофилла CuXл и ZnXл в системах уксусная кислота — координирующий растворитель и пиридин — координирующий растворитель изучено в [30]. В интервале от концентраций координирующего растворителя в CH_3COOH от 0 до 100% были получены кинетические кривые «состав — свойство». На кривых «состав — скорость индикаторной реакции» (рис. 2, 3), «состав — энергия активации» (энергетические кривые) и «состав — энтропия активации» (структурные кривые) (рис. 4) были обнаружены экстремальные точки.

На рис. 2 и 3 приведены концентрационные зависимости скорости образования CuXл из CuAc_2 и $\text{H}_2\text{Xл}$ в системах уксусная кислота — пиридин

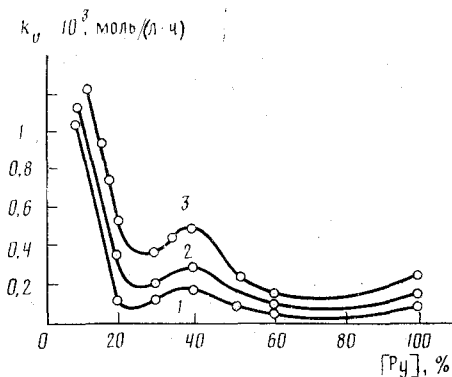


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость константы скорости образования хлорофилла меди CuXл в $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{Py}$ от состава среды при температурах, К: 1 – 298, 2 – 318, 3 – 328 [30]

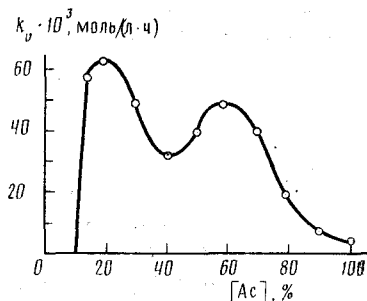


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость константы скорости реакции образования CuXл в $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{CH}_3\text{COSCH}_3$ от состава среды при 298 К [30]

и уксусная кислота — ацетон соответственно. В этих данных находят отражение изменение свойств бинарного растворителя (его сольватирующей способности) изменение стабильности сольватоккомплекса Cu(II) в зависимости от состава среды. Введение сильно координирующего компонента (Py , RON , ацетон, диоксан и др.) в раствор уксусной кислоты вызывает постепенное разрушение ее димерной структуры $(\text{HAc})_2$ и накопление сольватов $\text{CH}_3\text{COOH} \dots \text{S}$ с последующим переходом к структуре растворителя $\text{S} \dots \text{S}$ с изменением состава среды смешанная сольватная оболочка соли $[\text{MX}_2(\text{CH}_3\text{COOH})_4]$ последовательно превращается в оболочку, «смешанную по растворителю» $[\text{MX}_2(\text{CH}_3\text{COOH})_{4-m}\text{S}_m]^1$, и далее в

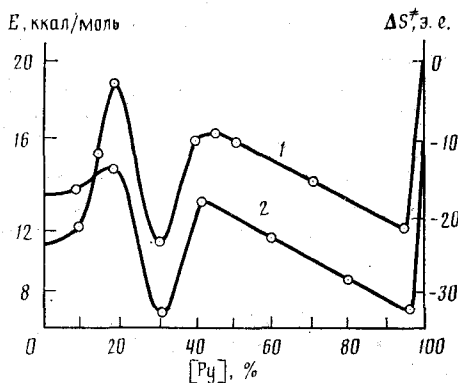


Рис. 4. Зависимость энергии (1) и энтропии активации (2) образования CuXл в $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{Py}$ от состава среды при 298 К [20]

$[\text{MX}_2(\text{S})_{n-2}]$. Возможно также образование $[\text{MX}(\text{S})_{n-1}]^+$ и $[\text{M}(\text{S})_n]^{2+}$.

Отметим, что здесь рассматриваются только сольваты солей двухзарядных катионов MX_2 . Сольваты солей MX_3 , MX_4 в реакцию координации с порфиринами при обычных условиях не вступают и в настоящее время не могут исследоваться методом индикаторных реакций с порфиринами.

Показано [36], что небольшие добавки второго компонента к чистому растворителю существенно изменяют структуру последнего, вызывая либо

¹ В квадратных скобках представлена внутренняя координационная сфера, внешняя сфера не указывается.

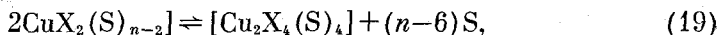
его деструктурирование (дестабилизацию), либо еще более сильное структурирование (стабилизацию). Дестабилизация собственной структуры растворителя приводит к росту его сольватирующей способности, тогда как стабилизация ее понижает.

Наблюдающийся в большинстве случаев рост скорости реакции (15) в уксусной кислоте при малых добавках сильно координирующего растворителя, по нашему мнению, обусловлен разрушением димеров $(\text{CH}_3\text{COOH})_2$ и ростом сольватации переходного состояния (см. уравнение (16)), а также дестабилизацией связи катиона соли с CH_3COOH , которая благоприятствует реакции (16).

Можно утверждать, что, когда в координационную сферу d -металлов входят две или большее число молекул слабо координирующего растворителя, они плохо совмещаются друг с другом. При вступлении во внутреннюю сферу соли MX_2 сильно координирующего растворителя (S_k) понижается эффективный заряд на ионе металла, исходные связи $\text{M}-\text{S}$ со слабо координирующим растворителем дестабилизируются и повышается способность к замещению S . Подобного рода конкуренция за координационное место, по всей вероятности, возникает между любой парой растворителей, различающихся донорно-акцепторными числами.

Изменение кинетических параметров реакции при значительных добавках координирующего компонента [20], как показано в [31] и цитированных там работах, обусловлено замещением HAc на S_k в первой сольватной оболочке соли. При этом все смешанные $(\text{HAc}-\text{Py})$ сольваты соли CuAc_2 менее активны, чем чисто уксуснокислые. Достижение максимальной скорости комплексообразования при содержании 40% Py можно отнести к особым свойствам ассоциата $\text{CH}_3\text{COOH} \dots \text{Py}$, составляющего структурную основу растворителя в этой области. Накоплению ассоциата в растворе отвечает второй максимум на кривой, т. е. максимум E и ΔS^\ddagger (рис. 4). Первый максимум, соответствующий концентрации 20% Py , отвечает полному замещению очень слабого лиганда CH_3COOH на сильно координирующий Py . Известно [31], что CuAc_2 в растворах уксусной кислоты и спиртов находится в состоянии димерного ассоциата. Установлено, что Cu_2Ac_4 в реакции с порфиринами химически не активен.

Добавление в раствор HAc сильно координирующего растворителя сдвигает равновесие димерной ассоциации



где X^- — любой карбоксилат-ион, в сторону моносольвата. Процесс дезагрегации сопровождается накоплением в растворе моносольвата $[\text{CuX}_2(\text{S})_{n-2-m}(\text{HAc})_m]$, т. е. вытеснением молекул CH_3COOH из внутренней сферы соли. Этот процесс идет параллельно с изменением состава сольватной оболочки моносольвата, находящегося в растворе HAc и спиртов в малых количествах (в HAc около 0,1%), и точно ему соответствует.

Наличие димерных ассоциатов и их распад под влиянием больших добавок S_k , безусловно, влияет на константу скорости k_v , однако он не изменяет характера зависимости k_v от состава растворителя (рис. 2) и тем более характера структурно-кинетических кривых (рис. 3), так как не влияет на энергию и энтропию активации.

Это заключение подтверждается также полной идентичностью вида кривых, приведенных на рис. 2 и 3, при изменении общей концентрации соли CuAc_2 в 10–100 раз.

Особый интерес представляют экспериментальные данные о кинетике комплексообразования в смешанном растворителе HAc — ацетон. Уже 1%-ная добавка ацетона в раствор HAc резко ускоряет реакцию, константа скорости возрастает в 3 раза. Ввиду слабой основности и небольших размеров молекул $\text{CO}(\text{CH}_3)_2$ такое действие ацетона нельзя связать

**Индивидуальные константы скорости координации тетрафенилпорфина
сольватами $ZnAc_2$ и $CoAc_2$ состава $MAc_2(HAc)_4$, $MAc_2(HAc)_3(S)$
и $MAc_2(HAc)_2(S)_2$ при 298 К [31]**

Соль-реагент	Координирующий растворитель (S_k)	Константы скорости, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹		
		k_v	k_2	k_1
$ZnAc_2$	HAc	38,5	—	—
	Ру	39,0	26,8	6,4
	ДМСО	37,8	18,8	2,3
	ДМФА	39,5	14,1	—
	Бутанол-1	39,0	19,1	8,2
	H ₂ O	18,7	10,9	5,0
$CoAc_2$	HAc	0,100	—	—
	Ру	0,095	0,478	0,670
	ДМСО	0,109	0,199	1,21
	ДМФА	0,079	0,71	—
	Бутанол-1	0,105	0,111	—
	H ₂ O	0,083	0,064	0,043
	Метанол	0,096	0,096	0,096
	Этанол	0,106	0,110	—
	Этиленгликоль	0,105	0,090	0,037
	Моноэтаноламин	0,100	0,97	—

с изменением свойств уксусной кислоты как растворителя. Активность первого смешанного ацетон-уксуснокислого сольвата в реакции (15) настолько велика, что появление его даже в следовых количествах дает большой эффект. Можно допустить, что ацетон (кетон) обладает высокой координирующей способностью по отношению к солям меди, так как возможно образование обратной дативной π -связи.

Ход кривой «состав — скорость» позволяет заключить, что все смешанные ацетоновые сольваты $CuAc_2$ имеют более высокую активность, чем уксуснокислый сольват, принадлежащий к числу наиболее реакционноспособных сольватов (табл. 7). Предполагается, что первый максимум на кривой 1 (рис. 2) отвечает первому смешанному сольвату $[CuAc_2(C_2H_5CO)(HAc)_3]$, минимум — второму $[CuAc_2(C_2H_5CO)_2(HAc)_2]$, а второй максимум — третьему сольвату $[CuAc_2(C_2H_5CO)_3(HAc)]$. Сольват $[CuAc_2(C_2H_5CO)_4]$ в 6 раз пассивнее, чем $[CuAc_2(HAc)_4]$.

Повышенную реакционную способность смешанных ацетоновых сольватов мы склонны приписать *транс*-влиянию ацетона как лиганда в октаэдрических комплексах меди и его лабилизирующему воздействию на связанные молекулы HAc [20]. Каталитическое действие ацетона наблюдалось также на солях Co (II). Можно предполагать, что *транс*-эффект проявляется в смешанных уксуснокислых сольватах $CoAc_2$ с Ру, ДМСО и ДМФА. *транс*-Эффект может проявляться в стабилизации переходного состояния индикаторной реакции.

В присутствии всех смешанных ацетон-уксуснокислых сольватов $ZnAc_2$ скорость координации тетрафенилпорфина ($H_2TФП$) ниже, чем при использовании чисто уксуснокислого сольвата, и на кривых «состав растворителя — скорость» экстремальные точки отсутствуют. Максимальному накоплению смешанных ацетон-уксуснокислых сольватов $CoAc_2$ отвечают минимальные значения энергии и энтропии на кривых «состав растворителя — энергия (энтропия) активации».

В работах, цитированных в [31], впервые получены индивидуальные константы скорости реакций с участием смешанных сольватов $ZnAc_2$ и $CoAc_2$, в которых на координирующий растворитель замещена одна

(k_1) или две (k_2) молекулы HAc во внутренней координационной сфере. Из соответствующих данных, приведенных в табл. 10, следует, что вступление в сольватную оболочку ZnAc_2 вместо слабо связанной CH_3COOH одной молекулы растворителя любой природы уменьшает координирующую способность примерно в 2 раза, а замещение двух молекул в 4–15 раз. В аналогичных условиях CoAc_2 в растворителях, не имеющих л-связей (исключая моноэтаноламин), мало изменяет свою реакционную способность. В Ru , ДМСО и ДМФА проявляется сильный каталитический эффект, обусловленный, возможно, *транс*-влиянием. Моноэтаноламин образует хелатный моносолеват $[\text{CoAc}_2(\text{HAc})_2(\text{NH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH})]$, в котором лиганд прочно связан с Co (II) своей NH_2 -группой и слабо связан ОН-группой. Ускорение реакции координации с моноэтаноламином в 10 раз объясняется, по нашему мнению, взаимодействием ОН-группы этаноламина в переходном состоянии либо с уходящим лигандом HAc , либо с сопутствующим лигандом Ac^- , что благоприятствует химическому акту.

Исследование реакционной способности индивидуальных форм сольваток комплексов кинетическим методом с помощью индикаторных реакций порфиринов особенно эффективно в сочетании с термодинамическим методом. Недавно такой способ был успешно использован для исследования состояния, в том числе димеров, карбоксилатов меди (II) в бинарных растворителях (состоящих из координирующего и слабо координирующего растворителей [37, 38]).

В заключение необходимо подчеркнуть особую роль сольваток комплексов в координационной химии растворов. С этих комплексов, которые образуются в ходе растворения солей металлов в водных и неводных растворителях, собственно и начинается химия комплексных соединений. Способы получения комплексов в растворах основываются на замещении лигандов-растворителей лигандами любых других типов (молекулярные, ацидолиганды, внутрикомплексобразующие, макроциклические лиганды и т. д.). Отсутствие достаточных сведений о структуре, устойчивости и реакционной способности сольваток комплексов не позволяет развить многие представления теории замещения лигандов, теории их устойчивости в растворах и оптимальных методов синтеза. С учетом большой роли сольваток комплексов в электрохимии, гидрометаллургии, аналитической химии неводных растворов, в гомогенном и гетерогенном катализе, биохимии и других практически важных областях становится очевидной необходимость сосредоточить усилия на их систематическом исследовании.

ЛИТЕРАТУРА

1. Крестов Г. А., Березин Б. Д. Основные понятия современной химии. Л.: Химия, 1985. 102 с.
2. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М.: Высш. шк., 1974. 400 с.
3. Березин Б. Д., Березин М. Б. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. С. 3166.
4. Жданов Ю. А. // Вопросы философии. 1980. № 2. С. 59.
5. Кукушкин Ю. Н. Реакционная способность координационных соединений. Л.: Химия, 1987. 288 с.
6. Басоло Ф., Пирсон Р. Механизмы неорганических реакций/Пер. с англ. под ред. А. Н. Ермакова. М.: Мир, 1971. 592 с.
7. Таубе М. Механизмы неорганических реакций. М.: Мир, 1975. 275 с.
8. Ленгфорд К., Грей Г. Процессы замещения лигандов/Пер. с англ. под ред. К. Б. Яцимирского. М.: Мир, 1969. 157 с.
9. Березин Б. Д. Координационные соединения порфиринов и фталоцианина. М.: Наука, 1978. 180 с.
10. Яцимирский К. Б. Термохимия комплексных соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1951. 250 с.
11. Кукушкин Ю. Н. Химия координационных соединений. М.: Высш. шк., 1985. 454 с.

12. Гринберг А. А. Введение в химию комплексных соединений. М.: Госхимиздат, 1951. 465 с.
13. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. М.: Мир, 1969. 1307 с.
14. Устойчивость смешанных комплексных соединений в растворах/Под ред. Я. Д. Фридмана. Фрунзе: Илим, 1971. 180 с.
15. Бек М. Химия равновесий реакций комплексообразования. М.: Мир, 1973. 360 с.
16. Березин Б. Д. // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 1984. Т. 29. № 5. С. 34.
17. Шорманов В. А. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Иваново: ИХНР АН СССР, 1988. 31 с.
18. Гутман В. Химия координационных соединений в неводных растворах/Под ред. К. Б. Яцимирского. М.: Мир, 1971. 220 с.
19. Березин Б. Д., Ениколопан Н. С. Металлопорфирины. М.: Наука, 1988. 158 с.
20. Березин Б. Д. // Проблемы сольватации и комплексообразования. Иваново: ИХТИ, 1980. С. 20.
21. Березин Б. Д., Сосникова Н. И. // Журн. физ. химии. 1965. Т. 39. С. 1348.
22. Березин Б. Д., Сосникова Н. И. // Кинетика и катализ. 1966. Т. 7. С. 248.
23. Березин Б. Д., Сосникова Н. И. // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. 1967. № 11. С. 1216.
24. Волкова Н. И., Березин Б. Д. // Журн. неорган. химии. 1970. Т. 15. С. 961.
25. Березин Б. Д., Волкова Н. И. // Там же. 1971. Т. 16. С. 3073; 1973. Т. 18. С. 1285.
26. Березин Б. Д., Волкова Н. И., Караваева Е. Б. // Там же. 1974. Т. 19. С. 3053.
27. Березин Б. Д., Смирнова Г. И. // Журн. физ. химии. 1967. Т. 42. С. 2008.
28. Березин Б. Д., Смирнова Г. И. // Там же. 1967. Т. 42. С. 2359.
29. Смирнова Г. И. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХТИ, 1968. 29 с.
30. Березин Б. Д., Клопова Л. В. // Журн. физ. химии. 1971. Т. 45. С. 1679; С. 2193; 1972. Т. 46. С. 2258; 1974. Т. 48. С. 312; С. 2917; 1977. Т. 51. С. 1712; С. 2157.
31. Голубчиков О. А. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Иваново: ИХНР АН СССР, 1985. 48 с.
32. Голубчиков О. А., Березин Б. Д. // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. С. 2133.
33. Березин Б. Д., Койфман О. И. // Успехи химии. 1980. Т. 49. С. 2389.
34. Березин Б. Д. // Теор. эксп. химия. 1978. Т. 9. С. 500.
35. Березин Б. Д., Волкова Н. И. // Журн. неорган. химии. 1979. Т. 24. С. 2162.
36. Крестов Г. А. Термодинамика ионных процессов в растворе. Л.: Химия, 1984. 302 с.
37. Агеева Т. А., Пономарева Е. Л., Голубчиков О. А., Березин Б. Д. // Коорд. химия. 1987. Т. 13. С. 886.
38. Голубчиков О. А., Агеева Т. А., Пономарева Е. Л., Березин Б. Д. // Там же. 1987. Т. 13. С. 37.

Институт химии неводных растворов АН СССР, Иваново