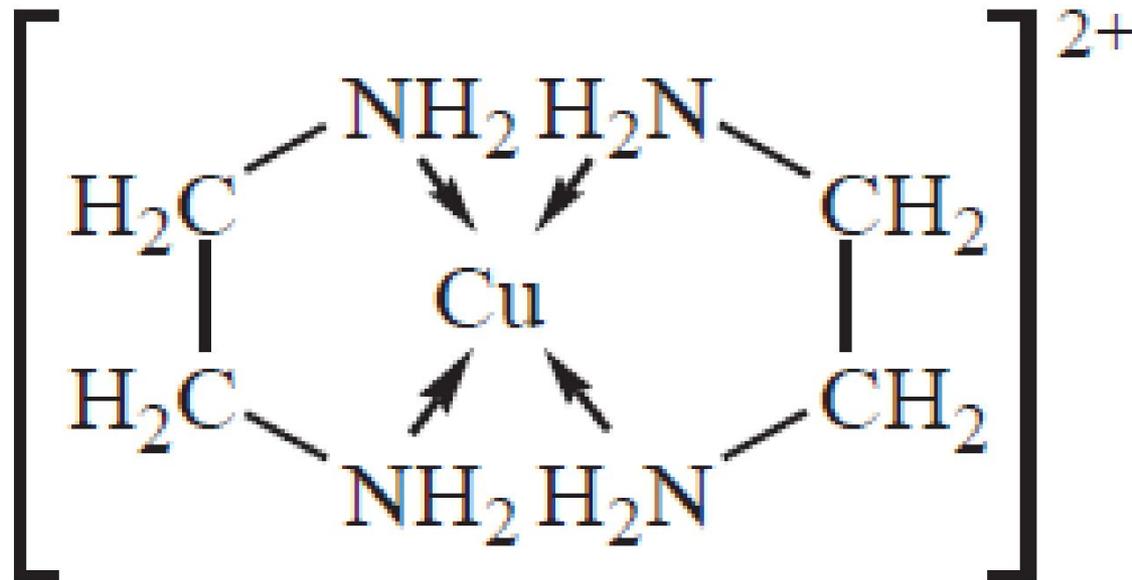


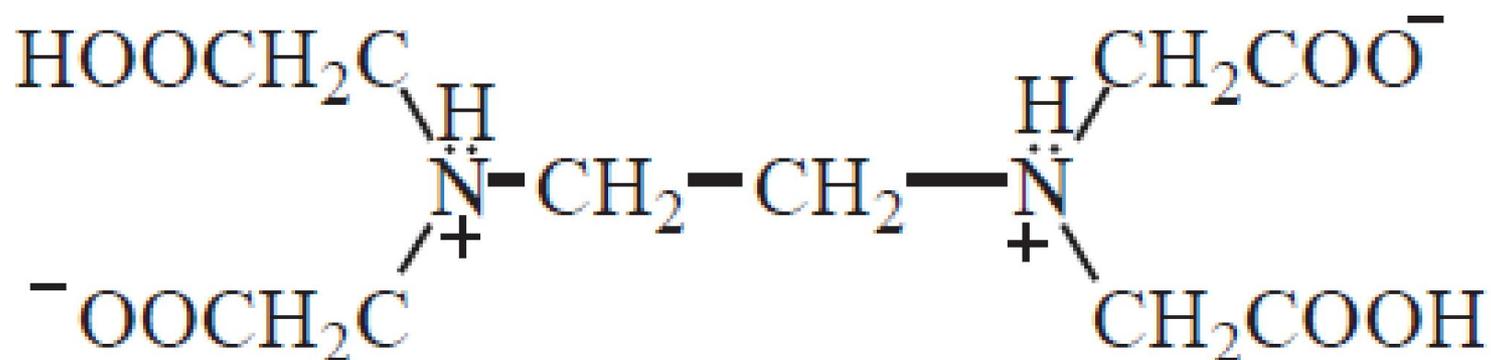
Катионные хелаты

Наиболее распространенными хелатами этой группы являются комплексы полиаминов с ионами металлов: Пример — этилендиамин (en).

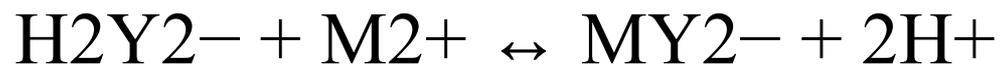


Анионные хелаты

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

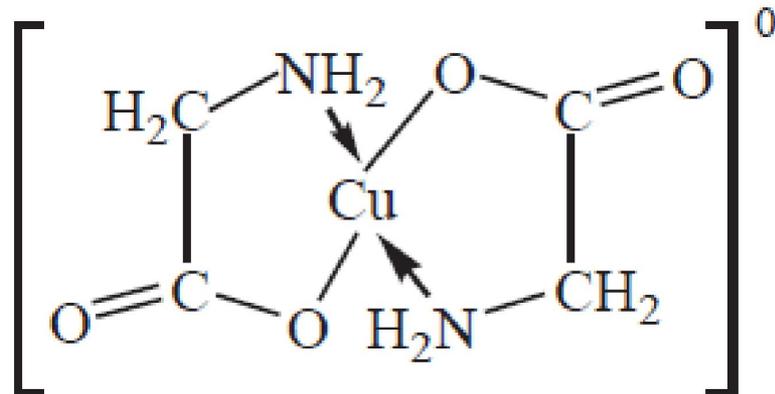


При рН 8–10 реагент присутствует в растворе в форме иона H_2Y^{2-} , реакция образования комплекса с двухзарядным ионом металла можно записать следующим образом:



Нейтральные хелаты (внутрикомплексные соединения)

Понятие «внутрикомплексное соединение» введено Леем в 1904 г. При образовании хелата положительный заряд центрального атома нейтрализуется присоединением равного числа отрицательно заряженных лигандов с образованием «внутреннего комплекса». Пример: гликолят меди:



Положительный заряд меди нейтрализуется ацетатными группами хелатообразующего реагента, незаряженные аминогруппы координационно связаны с медью.

В целом частица координационного соединения электронейтральна.

Внутрикомплексные соединения (ВКС) обычно плохо растворимы в воде, хорошо растворимы в малополярных органических растворителях. Их используют в экстракции, гравиметрии, экстракционной хроматографии.

Эфирные хелаты

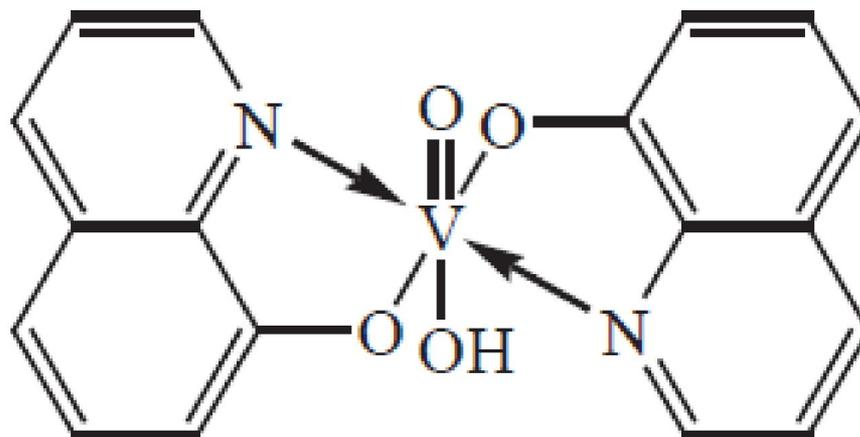
При образовании хелата аквалиганды гидратированного иона металла вытесняются донорными атомами лиганда. Однако для высокозарядных катионов небольшого размера, которые в водных растворах находятся в виде оксо- и гидроксокомплексы такое поведение не характерно:



Хелаты такого типа устойчивы только в сильноокислых растворах, часто образуются даже в концентрированных кислотах и быстро разрушаются в щелочных растворах.

Образование хелатов в этом случае представляют как образование эфира недиссоциированной гидроксокислоты со спиртовыми или фенольными ОН - группами хелатного лиганда.

Например, для ванадия (V) образование эфирного хелата с 8-оксихинолином - взаимодействие с соответствующей ортокислотой.



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

Хелатный эффект

Это понятие введено Г. Шварценбахом в 1952 г. и отражает устойчивость хелата металла по сравнению с аналогичными комплексами ионов металлов с монодентатными лигандами или с хелатообразующими реагентами, но с меньшим числом хелатных циклов.

Мерой хелатного эффекта служит разность логарифмов общих констант устойчивости хелатного комплекса ML_n и его нециклического аналога



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

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

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

где β_n — общая константа устойчивости комплекса ML_n ,
 $\beta_{n/m}$ — константа устойчивости комплекса и $n > m$,
Сравнивают хелатный эффект только для таких хелатов,
где отношение m/n имеет целочисленные значения.

Для корректности результата сравниваемые лиганды должны иметь одинаковые донорные атомы и близкую структуру (например, L — алифатический полиамин, L' — аммиак или алифатический одноатомный амин).

Наличие хелатного эффекта можно подтвердить следующими экспериментальными данными:

Константы устойчивости и хелатный эффект комплексов с этилендиамином (en) и аммиаком

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

Природа хелатного эффекта

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

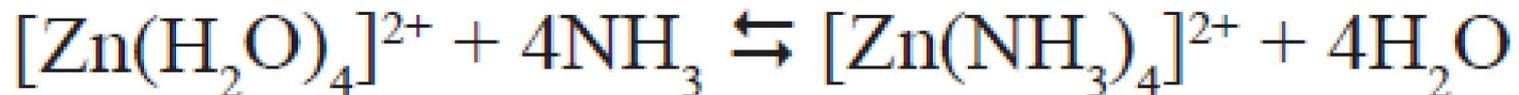
Общий вывод состоит в том, что чем выше величина константы равновесия, тем больше отрицательная величина ΔG^0 , т. е. тем больше движущая сила реакции комплексообразования.

Изменение стандартной свободной энергии определяется выражением

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

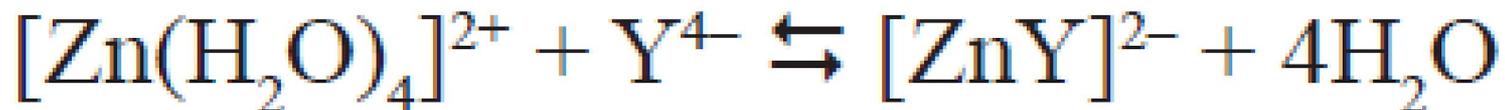
где ΔH^0 — изменение энтальпии; ΔS^0 — изменение энтропии.

Согласно Шварценбаху высокая устойчивость хелатов связана с увеличением энтропийного вклада в свободную энергию образования комплекса. Изменение энтропии определяется изменением числа частиц. Увеличение числа частиц (возрастание степени беспорядка) означает увеличение энтропии. Для реакций в растворах необходимо учитывать сольватацию. В случае обмена лигандами между гидратированным ионом и монодентатным лигандом изменения суммарного числа частиц в результате комплексообразования не происходит:



Поэтому величина ΔS равна нулю.

Если же в реакции обмена лигандами участвует полидентатный лиганд, (депротонированный анион ЭДТА), то суммарное число частиц в ходе реакции увеличивается:



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

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

Лиганды (многоатомные молекулы) находятся в растворах в нескольких пространственных формах. Связываясь в комплекс, они теряют часть степеней свободы, т.е. комплексообразование фиксирует какую-либо одну форму лиганда. При этом происходит в результате реакции комплексообразования уменьшение энтропии в системе.

Следовательно, пространственно жесткие лиганды, находящиеся в комплексе в такой же форме, как и в растворе, образуют более устойчивые комплексы.

Вклад энтальпийной составляющей хелатного эффекта, - изменение стандартной энтальпии системы ΔH , можно разделить на две составляющие:

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

Первая составляющая ΔH_1^0 — энергия образования координационных связей центрального атома с донорными атомами лиганда, ее значение — меньше нуля, т.к. образование связей металл — лиганд сопровождается выигрышем энергии. Вторая составляющая () обусловлена изменением энергии лигандов за счет стерических факторов (ориентация вокруг центрального атома, взаимное отталкивание, деформация и т. д.).

Эта величина положительна, т. е. сопряжена с затратами энергии.

Если монодентатный и полидентатный лиганды близки по своей природе, то энергия образования связей для нециклического и хелатного комплексов (ΔH_1^0) равны. Стерические составляющие (ΔH_2^0) метно различаются.

Для ориентации монодентатных лигандов вокруг центрального атома надо затратить больше энергии, чем для ориентации полидентатных лигандов, т.к. в полидентатном лиганде функциональные группы уже ориентированы относительно друг друга изначально. Выигрыш энергии при переходе от монодентатного лиганда к полидентатному может быть значителен.

Термодинамическая выгода комплексообразования с полидентатными лигандами подтверждается экспериментально. Хелатный эффект является общей закономерностью реакций комплексообразования.

Хелатный эффект различают :
энтальпийный и энтропийный.

Энтальпийный эффект является дополнительным по отношению к энтропийному и проявляется при комплексообразовании катионов группы Б и ионов переходных металлов, образующих очень прочные координационные связи

Энтальпийный эффект не проявляется при комплексообразовании ионов щелочно-земельных металлов (катионы группы А). Характер их связей с лигандами ближе к ионному взаимодействию. В этом случае хелатный эффект практически полностью обусловлен энтропийным фактором.

Энтропийный вклад в величину хелатного эффекта определяется:

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

Энтальпийный вклад в величину хелатного эффекта определяется:

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

Влияние размера хелатных циклов на величину хелатного эффекта

Образование связей между полидентатным лигандом и ионом металла всегда приводит к изменению углов связей в молекуле лиганда, т. е. сопряжено с дополнительными энергетическими затратами, которые препятствуют образованию хелатного комплекса.

Искажения структуры лигандов минимальны при образовании пяти- и шестичленных циклов.

Правило циклов Чугаева:

Пятичленные циклы наиболее устойчивы в отсутствие кратных связей, а шестичленные — при наличии двойных связей .

A-катионы (или жесткие кислоты) небольшого размера предпочтительно образуют шестичленные хелатные циклы, содержащие двойные связи.

Это могут быть реагенты, содержащие донорные атомы O,O; N,O и реже N,N.

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

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

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

Константы устойчивости комплексов никеля (II) и меди (II) с этилендиамином, (пятичленные хелатные циклы), выше, чем константы устойчивости комплексов пропилендиамина ($C_3H_6(NH_2)_2$) (шестичленные хелатные циклы в отсутствие двойных связей).

Закономерность изменения устойчивости комплексов от размера образующегося в молекуле комплекса хелатного цикла можно проследить на другом примере.

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

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

Хелатный эффект убывает с увеличением количества метиленовых групп в мостике между атомами азота, хотя общее количество донорных атомов в реагенте не изменяется.

При этом не изменяется и размер цикла с участием карбоксильных групп и донорных атомов азота. При образовании семичленного центрального хелатного цикла хелатный эффект практически равен нулю.

Однако из этого правила существуют исключения. Ag^+ (КЧ = 2), для которого необходимо линейное расположение донорных атомов (*sp*-гибридизация), образует более устойчивые комплексы с пропилендиамином по сравнению с этилендиамином.

Влияние количества образующихся циклов на величину хелатного эффекта

Из определения понятия «хелатный эффект» следует, что устойчивость хелатов должна возрастать при увеличении числа сопряженных хелатных циклов.

Увеличение числа хелатных

циклов приводит к возрастанию устойчивости хелата, только если все донорные атомы объединены в одну молекулу.

Устойчивость комплексов возрастает при переходе от бидентатного к тридентатным, тетрадентатным и шестидентатному аминам.

Влияние пространственных факторов на устойчивость комплексов: структура пропиленetriамина (ptn) такова, что реагент может занять только три соседних угла октаэдра. Поэтому повышение устойчивости при переходе от этилендиаминa к пропиленetriамину наблюдается только для кобальта, никеля и кадмия, которые с данными аминами образуют октаэдрические структуры. Для комплексов с тетраэдрической (цинк) или плоской квадратной структурой (медь) изменение устойчивости меньше.