

COORDINATION COMPOUNDS (COMPLEX COMPOUNDS)

V. P. VASIL'EV

The structure, properties and chemical equilibria in the solutions of the coordination compounds are discussed, as well as an exact definition of coordination compounds. The peculiarities of the formation of coordination compounds are also described. Applications for and the potentialities of coordination compounds are examined.

Рассмотрено строение, свойства и химические равновесия в растворах комплексов – органических хелатообразующих соединений, сочетающих в молекуле основные и кислотные центры. Отмечены особенности образования комплексов – продуктов взаимодействия комплексов с ионами металлов. Показаны области практического применения комплексов и комплексонатов и потенциальные возможности комплексов.

© Васильев В.П., 1996

КОМПЛЕКСОНЫ И КОМПЛЕКСОНАТЫ

В. П. ВАСИЛЬЕВ

Ивановская государственная химико-технологическая академия

НЕМНОГО ИСТОРИИ

Термин “комплексоны” предложен в 1945 году профессором Цюрихского университета Г. Шварценбахом (1904 – 1978) для органических лигандов группы полиаминополикарбоновых кислот (напомним, что лигандами в химии комплексных соединений называют нейтральные молекулы или анионы, которые координируются вокруг центрального атома).

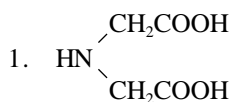
Синтез первых комплексонов относится к концу XIX в. В 20 – 30 годы нашего века методы их получения совершенствуются в связи с тем, что комплексоны нашли практическое применение. Началом промышленного производства комплексонов можно считать 1930 год, когда германская фирма “I.G. Farben Industry” выпустила на мировой рынок два комплексона для умягчения воды. Комплексоны были запатентованы и появились на рынке под стандартным названием “трилон” – трилон А, трилон Б. В 1940 – 1950 годы эти соединения интенсивно исследуются в лаборатории проф. Г. Шварценбаха, расширяется применение комплексонов в различных областях науки и техники. В 1940 – 1980 годы происходит бурный рост производства комплексонов, их выпуском занимается более 50 крупнейших фирм и компаний США, Швейцарии, Японии, Германии, Венгрии и других стран. Ассортимент ведущих фирм в настоящее время составляет более 200 наименований.

Работы по синтезу, изучению свойств и применению комплексонов в нашей стране были начаты в 1953 году в Институте химических реактивов и особо чистых химических веществ (Москва) в лаборатории проф. Н.М. Дятловой, проф. В.Я. Темкиной, впоследствии лауреатов Государственной премии СССР. В настоящее время комплексоны и их соединения интенсивно изучают во всех промышленно развитых странах мира. Отечественные работы занимают одно из ведущих мест.

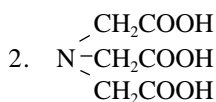
СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОНОВ И КОМПЛЕКСОНАТОВ

По координационной теории Вернера, комплексное соединение состоит из центрального атома (иона; обычно иона металла) и координированных, то есть расположенных вокруг него, молекул или ионов, называемых лигандами. Количество атомов или групп атомов, связанных с центральным

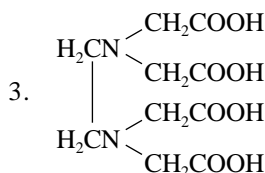
ионом, называют координационным числом комплекса, а количество координационных мест, которые может занять лиганд, — его координационной емкостью, или дентатностью (от лат. *dentatus* — имеющий зубы, зубчатый). Каждое координационное место, занимаемое лигандом, это его “зуб”, которым он связывается с центральным атомом. “Однозубчатый”, или монодентатный, лиганд занимает одно координационное место, бидентатный лиганд — два координационных места и т.д. Характерной особенностью комплексона как лиганда является его поли-, или мультидентатность. Молекула комплексона содержит несколько функциональных электронодонорных групп. Часть их имеет кислотную, а часть — основную природу, как это показывает молекула простейшего тридентатного комплексона — иминодиуксусной кислоты (ИДА) (рис. 1).



Иминодиуксусная кислота (ida, ИДА)



Нитрилтриуксусная кислота (НТА)

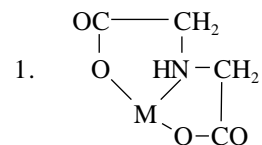


Этилендиаминтетрауксусная кислота (edta, ЭДТА)

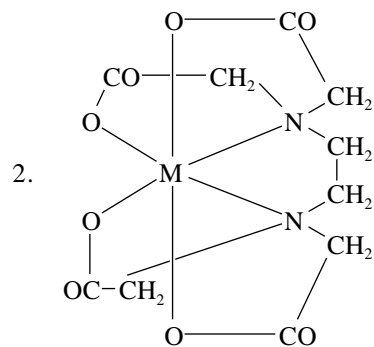
Рис. 1. Комплексоны.

С увеличением числа электронодонорных групп увеличивается и дентатность лиганда до четырех (нитрилтриуксусная кислота, НТА), шести (этилендиаминтетрауксусная кислота, ЭДТА) и выше (см. рис. 1). При взаимодействии с ионом металла полидентатный комплексон прочно захватывает ион металла своими “зубами”, как это можно видеть на примере даже простейшего комплексона ИДА. Еще прочнее захватывает ион металла гексадентатная ЭДТА (рис. 2).

Образующиеся соединения ионов металлов с комплексонами — комплексонаты — имеют в своей структуре несколько так называемых хелатных циклов. Термин хелат (англ. *chelate* от греческого $\chi\eta\lambda\eta$ — клешня) принят для обозначения циклических



Иминодиацетат Миды



Этилендиаминтетраацетат Медта

Рис. 2. Комплексонаты.

структур, которые образуются в результате присоединения катиона к двум или более донорным атомам, принадлежащим одной молекуле комплексона. В соответствии с термином хелат комплексон следует представлять в виде какого-то краба, который своими полидентатными клешнями прочно захватывает ион металла, и чем больше клешней, тем прочнее захват. Как буквальный перевод слова *chelate* в литературе до сравнительно недавнего времени для обозначения комплексных соединений с циклическими структурами использовался термин “клешневидные соединения”.

Замыкание циклов при образовании соединений является важным фактором, обуславливающим высокую устойчивость комплексонатов. Правило циклов, сформулированное Л.А. Чугаевым еще в 1906 году, задолго до появления комплексонов, имеет общий характер и проявляется в самых различных реакциях. В соответствии с этим правилом комплексные соединения, содержащие циклические группировки, отличаются более высокой прочностью, чем соединения, не содержащие циклов, а наибольшей устойчивостью обладают комплексы с пяти- и шестичленными циклами.

Устойчивость комплексного соединения в растворе характеризуется константой равновесия реакции образования комплексного соединения из центрального иона M и n лигандов L по схеме: $M + nL = ML_n$. Константу равновесия этого процесса называют константой устойчивости и обычно обозначают буквой β :

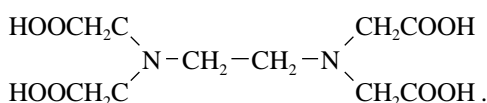
$$\beta = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n}$$

Для упрощения записи заряды ионов здесь опущены, в квадратных скобках указаны равновесные концентрации участников реакции комплексообразования.

Для определения констант равновесия разработаны различные экспериментальные методы. В литературе описано свыше 30 таких методов, уже нашедших практическое применение. Наиболее широко в химии комплексных соединений с комплексоном для этой цели используется потенциометрический (рН-метрический) метод, хотя в принципе может быть применен любой метод, позволяющий судить о равновесной концентрации хотя бы одного участника реакции по экспериментально измеренному свойству или характеристике раствора.

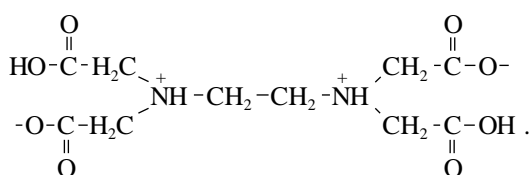
ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРАУКСУСНАЯ (ЭДТА), НИТРИЛТРИМЕТИЛЕНФОСФОНОВАЯ (НТФ) И ОКСИЭТИЛИДЕНДИФОСФОНОВАЯ (ОЭДФ) КИСЛОТЫ – СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА

Среди примерно 200 наименований комплексонов, выпускаемых промышленностью разных стран, ЭДТА, НТФ и ОЭДФ – наиболее характерные, хорошо изученные и широко применяемые соединения. ЭДТА – исторически первый комплексон – известен также под названием комплексон II, версен, хелатон II, секвестроил и др.



Как видно, молекула ЭДТА содержит 4 кислотных и 2 основных центра. Удачное сочетание и взаимное расположение этих центров сделало ЭДТА одним из наиболее эффективных действующих и универсальных комплексонов, нашедших весьма широкое и разнообразное применение.

Рентгеноструктурные и другие физические методы исследования показали, что ЭДТА имеет бетаиновое (цивтеррионное) строение



В кислом растворе ЭДТА протонируется, образуя катион – кислоты H_3edta^+ и $\text{H}_6\text{edta}^{2+}$, если edta^{4-} – анион четырехосновной кислоты. Формула комплексона показывает, что анион edta^{4-} является потенциально декадентатным: координация может осуществляться через два атома азота и восемь атомов кислорода, считая четыре “карбоксильных” и четыре “карбонильных”. Однако пространственная структура соединения такова, что дентатность не может быть выше шести – в координации могут

участвовать два атома азота и четыре “карбоксильных” атома кислорода. При этом образуются пять пятичленных металлоциклов, что приводит к исключительно высокой устойчивости комплексонатов. Отличительной чертой молекулы ЭДТА как лиганда является также ее высокая гибкость и широкое варьирование межатомных расстояний М–О и М–N в комплексах различных металлов, что снимает многие геометрические ограничения и обеспечивает достаточную универсальность действия комплексона.

Катионы щелочных металлов образуют комплексы с ЭДТА только в сильнощелочных растворах, и их устойчивость невелика. При 25°C $\lg \beta(\text{LiL}^{3-}) = 2,8$, у остальных катионов этой группы устойчивость еще меньше. Взаимодействие ЭДТА с катионами главной подгруппы второй группы Периодической системы Д.И. Менделеева приводит к образованию растворимых в воде комплексов в широком интервале рН – от 4,0 до 12,0.

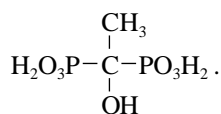
Наиболее широко и всесторонне изучены комплексные соединения ЭДТА с катионами переходных металлов. Двухзарядные катионы 3d-металлов образуют с ЭДТА устойчивые растворимые комплексонаты состава ML^{2-} . Максимальную устойчивость среди них имеет комплекс меди ($\lg \beta(\text{CuL}^{2-}) = 18,8$), а устойчивость остальных уменьшается в следующем порядке: $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Zn} > \text{Co} > \text{Fe} > \text{Mn} > \text{Cr} > \text{V}$ ($\lg \beta(\text{VL}^{2-}) = 12,7$). При $\text{pH} < 3$ они образуют протонированные комплексонаты состава MHL . В степени окисления +3 элементы середины IV периода образуют комплексонаты состава ML^- , устойчивость которых примерно на 10 порядков превышает устойчивость комплексонатов тех же металлов в степени окисления +2. Комплексонат кобальта (III) CoL^- отличается самой высокой среди этилендиаминтетраацетатов термодинамической устойчивостью – он имеет $\lg \beta = 40,7$.

Существенной модификацией молекул классических комплексонов является замена карбоксильных групп на фосфоновые. Фрагмент $\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$ имеет форму искаженного тетраэдра и обладает более высокой дентатностью по сравнению с карбоксилатом, имеющим плоскую координацию.

Среди комплексонов с фосфоновыми группами наиболее полно охарактеризована нитрилтриметиленфосфоновая кислота $\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2)_3$ (НТФ). Она хорошо растворима в воде (примерно до 3 моль/л) и образует прочные комплексы. Так же как и ЭДТА, она имеет бетаиновое строение. Замена карбоксильной группы на фосфоновую приводит к повышению устойчивости комплексов.

Существенный интерес представляют алкилди-фосфоновые кислоты, проявляющие высокую специфичность взаимодействия с рядом важных катионов. Важным представителем этих кислот является оксиэтилендифосфоновая кислота (ОЭДФ), содержащая две фосфоновые группы, способные к

комплексообразованию в сильнокислой среде, и оксиэтильную группу:



Комплексон образует устойчивые комплексы практически со всеми катионами, включая катионы щелочных и щелочноземельных металлов. Уникальна устойчивость комплексоната бериллия, более чем на 6 порядков превышающая устойчивость соответствующих соединений щелочноземельных металлов.

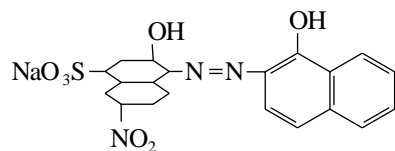
ПРИМЕНЕНИЕ КОМПЛЕКСОНОВ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Комплексоны имеют в аналитической химии широкое и многостороннее применение. Наиболее важное значение имеет их применение в титриметрическом (объемном) анализе, где на основе комплексонов возник и успешно развивается большой раздел аналитической химии, получивший название “комплексометрии” или “хелатометрии”. Комплексы эффективно используются также в фотометрическом, полярографическом, хроматографическом и других физико-химических методах анализа, в гравиметрическом анализе. Комплексоны применяются для маскировки мешающих ионов, растворения малорастворимых соединений, изменения редокс-потенциалов системы и для многих других целей.

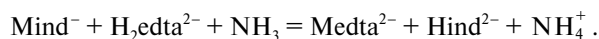
Исторически первым аналитическим методом, использующим способность ЭДТА образовывать прочные комплексы с ионами Mg^{2+} и Ca^{2+} , было определение жесткости воды. Однако настоящий расцвет комплексометрических методов в титриметрии начался после открытия металлохромных индикаторов — веществ, образующих окрашенные соединения с ионами металлов. Окраска этих индикаторов изменяется также в зависимости от pH раствора. Открытие металлоиндикаторов произошло в результате случайного наблюдения в лаборатории проф. Г. Шварценбаха. Наряду с другими соединениями там исследовали урамилдиуксусную кислоту. Когда после работы с урамилдиуксусной кислотой посуду мыли обычной водопроводной водой, то наблюдалось резкое изменение окраски. Оказалось, что в результате окисления исследуемой кислоты кислородом воздуха происходит образование небольших количеств мурексида, который с ионами кальция в водопроводной воде дает ярко окрашенное соединение. В настоящее время он применяется при комплексометрическом определении кальция, кобальта, никеля, меди и др.

Одним из наиболее популярных индикаторов стал эриохромовый черный Т, с которым определяют очень многие катионы. В кислом растворе индикатор окрашивается в красный цвет, в аммиачном —

в синий, а с ионами магния, кадмия, цинка, марганца и другими образует ярко окрашенные комплексы красного цвета. По химической природе это натриевая соль (1-окси-2-нафтилазо)-6-нитро-2-нафтол-4-сульфонокислоты



С ионами металла индикатор образует связи через атомы азота и атомы кислорода гидроксильных групп. До точки эквивалентности взаимодействие трилона Б (титранта) с ионом металла не вызывает каких-либо внешних изменений раствора — он остается красным, что обусловлено цветом комплекса иона металла с индикатором Mind^- , если Ind^{3-} — условное обозначение депротонированной молекулы индикатора. В области точки эквивалентности в реакцию с трилоном Б вступает окрашенный комплекс, и после добавления эквивалентного количества комплексона цвет раствора резко меняется от красного к синему:



красный б/цв б/цв синий

Однако многие металлы (кобальт, медь, свинец, ртуть и др.) образуют с индикатором очень прочные комплексы, намного превышающие прочность комплексов с комплексоном. Поэтому прочные металл-индикаторные комплексы с комплексоном не реагируют, и изменения цвета в точке эквивалентности не происходит (как говорят, индикатор “блокирован”). В этих случаях используют известный в аналитической химии прием обратного титрования (титрования по остатку). К анализируемому раствору добавляется заведомый избыток титрованного раствора комплексона, а затем не вступившее в реакцию количество комплексона оттитровывается раствором соли магния или цинка. При таком титровании цвет раствора изменяется от синего к красному. Кроме мурексида и эриохромового черного, в комплексометрии применяются многие другие индикаторы — ксиленоловый оранжевый, пирокатехиновый фиолетовый и др., а также реактивы, дающие цветную реакцию с определяемым ионом (например, железо (III) можно титровать, используя в качестве индикатора сульфосалициловую кислоту).

Для определения точки эквивалентности используют также различные физико-химические методы — потенциометрию, полярографию, термометрию и т.д. Многие катионы образуют с ЭДТА яркоокрашенные соединения, что используется в фотометрических методах анализа (для определения Cr(III) , Co(III) , Cu(II) и др.).

ПРИМЕНЕНИЕ КОМПЛЕКСОНОВ В НЕФТЯНОЙ И ГАЗОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Отложение минеральных солей в нефте- и газопромышленном оборудовании существенно уменьшает дебит скважин, требует частого ремонта насосно-компрессорного оборудования, вызывает аварии и простои, выход из строя аппаратуры и загрязнение окружающей среды. По химическому составу отложения солей разнообразны, но в основном представляют собой карбонат кальция, сульфат магния, сульфат бария. Эффективным способом борьбы с минеральными отложениями является использование химических реагентов, препятствующих кристаллизации малорастворимых солей. Наибольшей эффективностью из них обладают фосфорсодержащие комплексоны. Применение их в количествах, значительно меньших стехиометрических $((1 - 5) \cdot 10^{-3} \text{ г/л})$, позволяет практически полностью предотвратить образование солейотложений.

Фосфорсодержащие комплексоны (ОЭДФ, НТФ и др.) препятствуют зародышеобразованию в пересыщенных растворах и способны эффективно тормозить процесс роста кристаллов. Установлено, что высокая ингибирующая способность фосфорсодержащих комплексонов связана с блокированием только активных центров кристаллов. Это приводит к малым расходам комплексона и применяется очень широко. Так, например, на установке по подготовке нефти к переработке теплообменники очищали через 10 суток, а с применением комплексона-ингибитора стали очищать только через 4 – 5 месяцев. Широкое распространение для удаления осадков в скважинах и трубах получают полиаминополикарбонатовые комплексоны. Осадки растворяются за счет образования устойчивых комплексонатов кальция и др. металлов.

Одна из острых проблем нефтедобывающей промышленности – совместная добыча, транспортировка и подготовка (обезвоживание и обессоливание) железо- и сероводородсодержащих нефтей. Во избежание образования FeS для транспортировки и подготовки строят два нефтепровода. При добавке ЭДТА в железосодержащую нефть образуется прочный комплексонат железа, и при смешивании с сероводородсодержащей нефтью осадок уже не образуется, что значительно уменьшает затраты и упрощает технологию переработки нефти.

ХИМИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА ТЕПЛОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ И СТАБИЛИЗАЦИОННАЯ ОБРАБОТКА ВОДЫ С ПОМОЩЬЮ КОМПЛЕКСОНОВ

Многочисленное использование ограниченных объемов воды и использование сточных вод в контурах охлаждения вызывает загрязнение систем теплообмена отложениями малорастворимых солей и продуктами коррозии. Солейотложение на поверхности теплообменников приводит к значительному

перерасходу топливных и водных ресурсов. Применение комплексонов, растворяющих солейотложения, позволяет проводить периодическую химическую очистку оборудования, а добавка фосфорсодержащих комплексонов ингибирует солейотложение. Уникальная способность фосфорсодержащих комплексонов проявлять эффект субстехиометрии позволяет путем введения микродоз предотвращать образование осадков даже в пересыщенных растворах. Обработанная комплексоном вода может длительное время эксплуатироваться в водооборотных системах охлаждения в безотмывочном режиме, сокращая расход топлива, воды, металла и объем сточных вод. Эффективной оказалась такая обработка воды в теплообменниках надводных и подводных судов с атомными реакторами, тепловых и атомных электростанций и в других областях.

ПРИМЕНЕНИЕ КОМПЛЕКСОНОВ И КОМПЛЕКСОНАТОВ МЕТАЛЛОВ В СЕЛЬСКОМ ХОЗЯЙСТВЕ И ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Хотя для нормального безболезненного протекания процессов жизнедеятельности необходимы, по утверждению специалистов, все элементы Периодической системы, все же роль некоторых из них особенно заметна. Это так называемые металлы жизни, или биометаллы, – натрий, калий, магний, кальций, цинк, марганец, железо, кобальт, медь и молибден – всего 10 элементов. При недостаточном поступлении биометаллов в организм растений снижается урожай, возникают болезни и т.д. Большое значение имеют металлы жизни и для животных. Микроэлементы, особенно кобальт, медь, цинк, марганец, участвуя в образовании ферментов, определяют рост, развитие, размножение и другие процессы, протекающие в организме.

Одно из наиболее тяжелых и часто встречающихся заболеваний растений – хлороз. Болезнь проявляется в пожелтении листьев, ослаблении роста и снижении урожая. Основной причиной болезни является недостаток железа в почвах, отмеченный почти на 30% площадей, используемых в сельском хозяйстве. Внесение солей железа в почву и известное еще с XIX века опрыскивание растений разбавленными растворами солей железа оказалось малоэффективным. Реальные успехи в борьбе с хлорозом появились при использовании комплексонатов железа и различных композиций на их основе. В результате сложных физико-химических процессов взаимодействия малорастворимого комплексоната железа с компонентами почвы и корневой системой растений создаются условия для равномерного и достаточного поступления железа к растению, что ликвидирует хлороз и повышает урожай. Длительность последнего действия комплексоната составляет не менее трех лет, что дает значительный экономический эффект.

Широко практикуется введение в рацион сельскохозяйственных животных комплексонов металлов как источников макро- и микроэлементов, витаминов и других биологически активных соединений. Например, в качестве источника железа для гемоглобина используется этилендиаминтетраацетат железа, успешно применяющийся при лечении анемии. Весьма перспективным оказалось применение комплексонов для увеличения сроков хранения пищевого сырья и продуктов питания. Порча масла, мяса, рыбы, соков и вин при хранении в значительной степени связана с процессами их окисления, которое катализируется катионами тяжелых металлов. Комплексоны связывают ионы катализаторов в каталитически неактивные комплексы, что приводит к стабилизации пищевых продуктов.

Известно, что основной причиной помутнения вин и коньяков является повышенное содержание катионов металлов, чаще всего железа. Для его удаления раньше использовали $K_4Fe(CN)_6$. Это был сложный процесс, так как не всегда удавалось провести полную деме­таллизацию напитка, в отдельных случаях выделялась высокотоксичная синильная кислота, трудно было утилизировать или уничтожить осадок.

Обработка напитков фосфорилированными комплексонами (НТФ) решила многие из этих проблем — комплексон не токсичен, полнота выделения железа гарантируется, а полученный осадок представляет собой эффективный стимулятор роста.

ПРИМЕНЕНИЕ КОМПЛЕКСОНОВ И КОМПЛЕКСОНАТОВ В МЕДИЦИНЕ

Комплексоны занимают важное место в разработке лекарственных и диагностических средств. Установлена их способность проникать сквозь кле-

точные мембраны, проявлять функции биокатализаторов, имитировать функции некоторых ферментов и т.п. На основе комплексонов изготовлены регуляторы минерального обмена, бактерицидные и противовирусные препараты, противоаллергенные вещества, диагностические препараты и т.п. Простой перечень используемых препаратов составил бы солидный список. Можно назвать, например, ксидифон — дикалийдинатриевую соль ОЭДФ. Этот препарат прошел клинические испытания и разрешен к применению при лечении мочекаменной болезни, отложения солей, заболеваниях почек, спазмах гладких мышц и т.д.

Химия комплексонов переживает период интенсивного развития. Высокими темпами идут процессы накопления информации о составе, строении и свойствах комплексонов, условиях их существования, реальных и потенциальных областях их практического использования. Изучение уникальных свойств комплексонов еще далеко не закончено, и новые крупные открытия еще впереди.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексо­наты металлов. М.: Химия, 1988.
2. Журнал ВХО им. Д.И. Менделеева. 1984. Т. 29. В. 3. (Номер посвящен комплексонам и их применению.)
3. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высшая школа, 1982.

* * *

Владимир Павлович Васильев, доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой аналитической химии, руководитель отдела проблемной лаборатории термодинамики химических реакций, лауреат Государственной премии. Автор более 600 научных работ.