

THE CHEMISTRY  
OF MOLECULES  
COORDINATED  
TO A METAL CENTER

Yu. N. KUKUSHKIN

*Free molecules (ligands) typically change their reactivity upon coordination to the metal center due to the redistribution of electron density. Factors governing the reactivity of coordinated species and unusual reactivity modes of ligands due to their coordination are discussed.*

**Свободные молекулы (лиганды) при координации ионами металлов обычно изменяют свойства в результате электронного перераспределения. Рассмотрены факторы, влияющие на реакционную способность координированных лигандов и типы реакций, проявляющихся вследствие координации.**

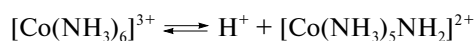
## ХИМИЯ МОЛЕКУЛ, КООРДИНИРОВАННЫХ ИОНАМИ МЕТАЛЛОВ

Ю. Н. КУКУШКИН

Санкт-Петербургский государственный  
технологический институт

### ВВЕДЕНИЕ

Наиболее лаконичное определение комплексных (координационных) соединений, хотя и не охватывающее всего их многообразия, следующее — это соединения, образованные из простых, способных к самостоятельному существованию. Например, способные к самостоятельному существованию хлорид кобальта(III) и аммиак образуют комплексное соединение  $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ . В 1893 году в Цюрихе Альфредом Вернером была разработана теория, описывающая строение этих соединений (см.: Харитонов Ю.Я. Комплексные соединения // Соросовский Образовательный Журнал. 1996. № 1. С. 48–56). В соответствии с этой теорией шесть молекул аммиака (лиганды) располагаются (координируются) около иона  $\text{Co}^{3+}$  (центрального атома). Лиганд — это ион (или молекула), имеющий атом с неподеленной электронной парой. Молекулы аммиака связаны с ионом кобальта посредством донорно-акцепторной связи, то есть они предоставляют для химической связи неподеленные (свободные) электронные пары, а ион кобальта — вакантную орбиталь. В комплексном соединении  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  молекула аммиака отличается от свободной, некоординированной молекулы. Поскольку электронная пара оказывается вовлеченной в химическую связь, то молекула аммиака утрачивает свойства основания и в результате координации переходит в другое состояние. Утратив основные свойства, молекула аммиака значительно усиливает кислотные свойства в соответствии с равновесием



В свободном состоянии кислотные свойства молекулы аммиака не проявляются, так как они скрыты на фоне более сильных основных свойств.

Поскольку электронная пара, часто участвующая в различных химических превращениях молекул, в координированном состоянии связана, эти превращения становятся затрудненными или вовсе исключаются. Кроме того, вследствие смещения электронной плотности от лиганда к центральному атому по  $\sigma$ -связи и обратного от центрального атома к лиганду по  $\pi$ -связи могут появиться новые реакционные центры в молекуле, что приводит к

принципиально новым реакциям. Таким образом, перераспределение электронной плотности при переходе молекулы из свободного состояния в координированное обязательно приводит к изменению ее реакционной способности. В зависимости от другого реагента, участвующего в химической реакции, реакционная способность координированной молекулы может ослабляться или усиливаться, но она не должна оставаться неизменной. Координация лиганда к иону металла приводит к особому состоянию молекулы, которое проявляется в изменении ее физических и химических свойств.

В настоящее время известно большое число реакций, в которых ионы металлов играют роль катализаторов. Оказалось, что во многих случаях ключевая стадия каталитических процессов протекает во внутренней сфере координационных соединений, образованных ионом металла. Причина ускорения реакции, а иногда и ее нового направления заключается в изменении реакционной способности молекулы при координации к иону металла. Таким образом, важная проблема современной химии — металлокомплексный катализ находится в тесной связи с проблемой реакционной способности координированных молекул.

Ионы металлов и их координационные соединения с успехом используют для синтеза сложных (часто макроциклических) органических соединений. Ионы металлов в этом случае играют роль матрицы, которая формирует расположение реагентов вокруг себя и тем самым способствует их запланированному взаимодействию. Данное направление в химии получило название “матричный синтез”. В зарубежной литературе этот синтез называют темплатным (от англ. *templet* — матрица). По существу же это тоже один из аспектов проблемы реакционной способности координированных лигандов.

#### **ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ИЗМЕНЕНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ЛИГАНДОВ ПРИ КООРДИНАЦИИ**

**Влияние заряда иона металла.** Уже было отмечено, что при координации молекулы аммиака около иона металла усиливаются ее кислотные свойства. Это справедливо для любой протонсодержащей молекулы. Усиление их кислотных свойств происходит вследствие кулоновского отталкивания положительно заряженного иона металла и протона. Чем выше заряд иона металла, тем ярче должны проявляться кислотные свойства координированной протонсодержащей молекулы.

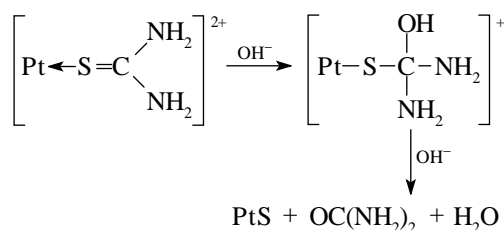
**Увеличение электрофильности координированного лиганда.** Координация к положительно заряженному иону металла, как правило, приводит к увеличению электрофильности лиганда, а следовательно, и к увеличению склонности его к взаимодействию с нуклеофильными реагентами. Причиной тому слу-

жит смещение электронной плотности лиганда к иону металла. Кроме  $\sigma$ - и  $\pi$ -донорных свойств лиганды могут обладать и  $\pi$ -электроноакцепторными свойствами. Все эти свойства проявляются в различной степени в зависимости от электронного строения иона металла. Учет всех видов электронных смещений не всегда легко поддается расчету, поэтому трудно дать количественную оценку увеличению электрофильности лиганда при координации к тому или иному иону металла. Качественное суждение об увеличении электрофильности обычно можно сделать сравнительно уверенно.

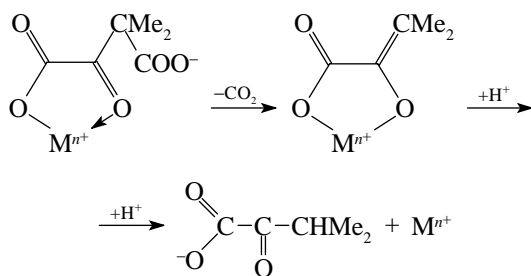
Ярким примером, свидетельствующим об увеличении электрофильности лигандов при координации, служат олефины. С точки зрения теории молекулярных орбиталей две атомные  $p$ -орбитали атомов углерода в олефинах образуют связывающую и разрыхляющую молекулярные орбитали.  $\pi$ -Электроны в меньшей степени участвуют в связывании двух ядер углерода, чем  $\sigma$ -электроны, и удерживаются они ядрами углерода менее прочно. Кроме того, электронные облака  $\pi$ -связывающей молекулярной орбитали весьма доступны для взаимодействия с электрофильными реагентами. Поэтому для олефинов весьма характерны реакции электрофильного присоединения, например реакции присоединения по двойной связи галогенов, галогеноводородов и др. При координации олефинов к положительно заряженному иону металла должна снижаться их склонность к электрофильному присоединению. Это происходит вследствие смещения электронной плотности с  $\pi$ -связывающих орбиталей на вакантную орбиталь иона металла. В результате атом углерода при двойной связи становится более положительным. На практике это выражается в проявлении способности координированных олефинов к взаимодействию с нуклеофильными реагентами.

Увеличение электрофильности координированных лигандов различных классов ярко проявляется в усилении их гидролиза, под действием нуклеофильной атаки молекул воды или гидроксильного иона. В литературе описаны многочисленные случаи усиления гидролиза эфиров аминокислот, амидов карбоновых кислот, галогеналкиламинов, оснований Шиффа, тиоамидов, нитрилов и др. Например, известно, что тиомочевинные и тиоацетамидные комплексы платиновых металлов при нагревании в водных растворах разлагаются с выделением сульфидов. На этом основаны методы коллективного выделения и концентрирования платиновых металлов, а также методы их гравиметрического определения. Гидролиз тиомочевин или тиоацетамидов во внутренней сфере комплексов платины(II) ускоряется вследствие смещения электронной плотности от лиганда к иону металла и увеличения электрофильности атома углерода, связанного с серой. Схе-

матично этот процесс можно представить следующими уравнениями:



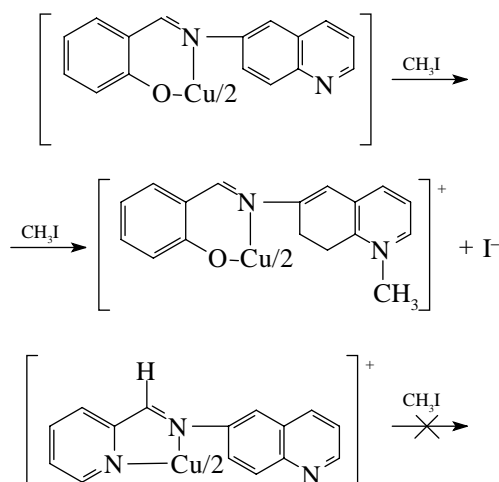
**Перераспределение электронной плотности внутри лиганда.** Примером изменения реакционной способности лиганда вследствие перераспределения электронной плотности могут служить реакции декарбоксилирования поликарбоновых кислот. Механизм их каталитического декарбоксилирования объясняют электроноакцепторными свойствами ионов металлов. Образование координационной связи с ионом металла одной карбоксильной группы приводит к смещению электронной плотности от карбоксильной группы, не участвующей в координации:



Данное электронное смещение и является причиной облегчения декарбоксилирования. Это объяснение позволяет понять отсутствие каталитического влияния тех же ионов металла на процесс декарбоксилирования монокарбоновых кислот.

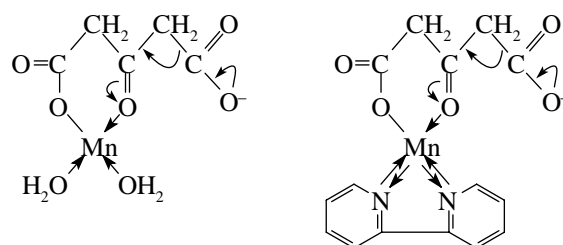
**Влияние заряда комплексного иона.** Нуклеофильной атаке координированных лигандов должен способствовать не только положительный заряд иона металла, но и положительный заряд комплексного иона. Заряд последнего регулируется введением во внутреннюю сферу комплекса нейтральных лигандов взамен отрицательно заряженных (анионов).

Заряд комплексного иона должен оказывать существенное влияние на скорость взаимодействия координированного лиганда, особенно в том случае, когда атакующий реагент также несет на себе заряд. В чистом виде этот фактор выделить трудно, однако ясно, что он является одним из наиболее важных. Примером может служить реакция алкилирования атома азота в хинолиновой группировке хелатного гетероциклического лиганда в комплексе меди(II):



Алкилирование третичного атома азота метилиодидом в нейтральном комплексе происходит сравнительно быстро. Близкий по характеру лиганд, содержащий хинолиновую группировку, но входящий в комплекс с зарядом +1, в тех же условиях реакции не подвергается. Несомненно, что карбокатиону  $\text{CH}_3^+$  труднее атаковать положительно заряженный комплекс, чем нейтральный.

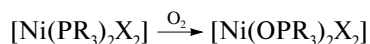
**Влияние других внутрисферных лигандов.** Координированные лиганды могут оказывать влияние на реакционную способность других внутрисферных молекул или ионов двумя способами. Во-первых, они влияют на заряд комплексного иона, поскольку бывают нейтральными или заряженными. Во-вторых, большое значение имеют их электронные свойства. Особенно это относится к  $\sigma$ -донорным и  $\pi$ -акцепторным свойствам. Например, было установлено, что *o*-фенантролиновые комплексы марганца(II) характеризуются гораздо более высокой каталитической активностью при декарбоксилировании дикарбоновых кислот, чем гидратированный ион марганца. Точно так же декарбоксилирование ацетондикарбоновой кислоты в 2,2'-дипиридилном комплексе марганца(II) происходит быстрее (примерно в 10 раз), чем в соответствующем аквакомплексе:



Считают, что увеличение скорости этих реакций вызвано образованием  $\pi$ -дативной связи иона марганца(II) с *o*-фенантролином или 2,2'-дипиридилем. Образование этой связи увеличивает положитель-

ный эффективный заряд центрального иона и, следовательно, способствует декарбоксилированию.

**Влияние природы центрального атома.** Несомненно, реакционная способность лиганда в комплексе зависит от природы иона металла даже в ряду электронных аналогов. Например, для фосфиновых комплексов никеля(II) весьма характерна твердофазная экзотермическая реакция окисления кислородом воздуха внутрисферного фосфина до фосфиноксида. Схематично она выражается уравнением



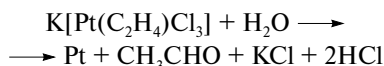
где R – алкил или арил, X – ацидолиганды.

В отличие от соединений никеля(II) аналогичные фосфиновые комплексы палладия(II) и платины(II) типа  $[\text{M}(\text{PR}_3)_2\text{X}_2]$  такой реакции не подвергаются.

Возможно, окисление фосфина и протекает, но при столь высокой температуре, что на него накладывается процесс разложения комплекса. Однако замещение хлоридного лиганда в палладиевых комплексах  $[\text{Pd}(\text{PR}_3)_2\text{Cl}_2]$  на лиганд  $\text{SnCl}_3^-$  с образованием  $[\text{Pd}(\text{PR}_3)_2(\text{SnCl}_3)\text{Cl}]$  способствует окислению внутрисферного фосфина. В аналогичном платиновом комплексе  $[\text{Pt}(\text{PR}_3)_2(\text{SnCl}_3)\text{Cl}]$  окисления фосфина не наблюдается. Введение в комплекс палладия(II) двух лигандов  $\text{SnCl}_3^-$  с образованием  $[\text{Pd}(\text{PR}_3)_2(\text{SnCl}_3)_2]$  приводит к снижению температуры окисления фосфинов по сравнению с  $[\text{Pd}(\text{PR}_3)_2(\text{SnCl}_3)\text{Cl}]$ . Важно, что при наличии во внутренней сфере двух лигандов  $\text{SnCl}_3^-$   $[\text{Pt}(\text{PR}_3)_2(\text{SnCl}_3)_2]$  окисление происходит и в платиновых комплексах. Эти примеры еще раз свидетельствуют о важном факторе – влиянии на реакционную способность других внутрисферных лигандов.

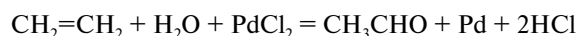
## ТИПЫ РЕАКЦИЙ, ПРОЯВЛЯЮЩИЕСЯ ВСЛЕДСТВИЕ КООРДИНАЦИИ ЛИГАНДОВ

**Окислительно-восстановительное взаимодействие между лигандом и центральным атомом.** Координация лиганда создает хорошие условия для его окислительно-восстановительного взаимодействия в комплексе с центральным атомом. Например, координированная молекула этилена в комплексе  $\text{K}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]$ , находящемся в водном растворе при температуре около 90°C, окисляется платиной(II) до уксусного альдегида:

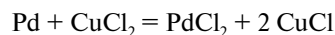


На основе аналогичной реакции, в которой комплекс платины(II) заменен на менее устойчивый комплекс палладия(II), практически одновременно Я. Шмидт и В. Хафнер в ФРГ, а также Я.К. Сыркин и И.И. Моисеев в СССР разработали промышленный каталитический способ производства ацеталь-

дегида из этилена. Каталитический цикл замыкается вследствие последовательных стадий



При наличии в растворе  $\text{CuCl}_2$  палладий(II) регенерируется в соответствии с уравнением

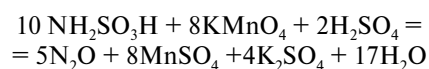


Медь(I) окисляется кислородом воздуха



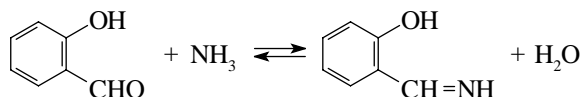
Производство ацетальдегида осуществляется в одну операцию путем пропускания смеси этилена и кислорода в реактор, содержащий  $\text{PdCl}_2$  и  $\text{CuCl}_2$ .

**Индукцированное окисление лигандов.** Координация лиганда около центрального атома часто влияет на глубину протекания его окисления, а следовательно, и на характер продуктов окисления. Иногда же соединение, неспособное к окислению в свободном состоянии, легко окисляется в координированном. Например, известно, что свободная сульфаминовая кислота  $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$  не окисляется перманганатом калия. Однако в комплексе  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NH}_2\text{SO}_3)\text{Cl}]$  сульфаминатный лиганд окисляется со скоростью обычного титрования. Установлено, что продуктом окисления сульфаминатного иона в комплексах платины(II) является оксид азота(I):



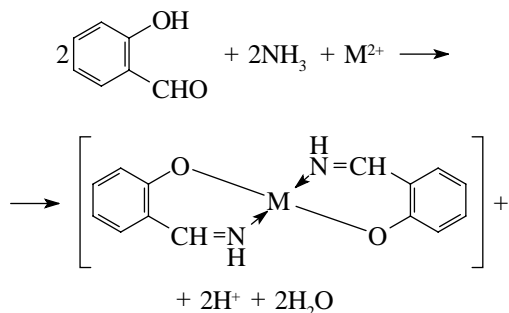
При изучении механизма этой реакции оказалось, что на первой стадии окислению подвергается платина(II) до платины(III) и вслед за этим происходит перенос электрона с координированного сульфаминатного лиганда на центральный атом и платина(III) восстанавливается до платины(II). Таким образом центральный атом индуцирует окисление лиганда. Примеров таких индуцированных реакций в литературе накопилось много. По существу этот тип реакций сводится к первому, то есть к окислительно-восстановительному, взаимодействию между лигандом и центральным атомом.

**Стабилизация в комплексе молекул, неустойчивых в свободном состоянии.** Основания Шиффа легко получают из альдегидов (кетонов) и аминов. Обычно они довольно устойчивы, и синтез их не вызывает больших затруднений. Однако основание, получаемое из салицилового альдегида и амиака, крайне нестабильно. Равновесие

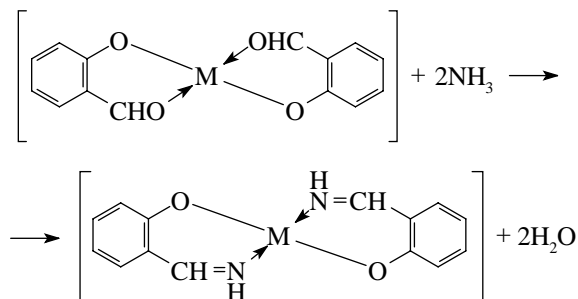


сильно смещено влево. Оказалось, что в комплексах переходных металлов этот альдимин вполне устойчив. Соединения такого типа синтезируют двумя способами.

По первому берут смесь компонентов и проводят реакцию

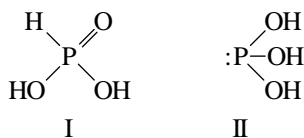


По второму способу исходят из салицилатного комплекса. Альдимин получается в результате внутрисферной реакции:



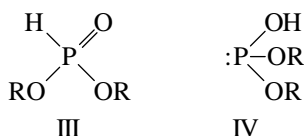
Естественно, что стабилизация молекул во внутренней сфере комплексов не ограничивается только этим примером.

**Молекулярные перегруппировки, индуцируемые координацией.** Хорошо известно, что свободная фосфористая кислота двухосновна и ее строение соответствует формуле I:



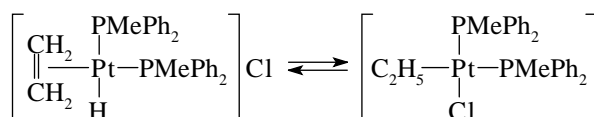
Атом фосфора в фосфористой кислоте пятивалентен и, следовательно, не имеет неподеленных электронных пар. В координационных соединениях фосфористая кислота трехосновна, и ее строение соответствует формуле II. Таким образом, при переходе фосфористой кислоты из координированного состояния в свободное (и наоборот) кардинально перестраивается ее структура.

Аналогичное явление наблюдается для диалкилфосфористых кислот. В свободном состоянии они существуют преимущественно в форме III:

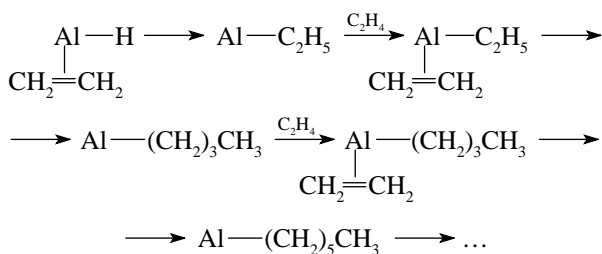


Поскольку у атома фосфора в данной форме нет неподеленных электронных пар, то такие молекулы не могут выступать в роли лигандов. Эти свойства они приобретают в форме IV. Диалкилфосфористые кислоты во внутренней сфере координационных соединений обладают гораздо более сильными кислотными свойствами по сравнению со свободными. Это является следствием не только влияния центрального атома, но главным образом и результатом изменения строения молекулы.

**Взаимодействие внутрисферных лигандов.** Координация обеспечивает благоприятные условия для взаимодействия между внутрисферными лигандами. Примером может служить взаимодействие гидридного и этиленового лигандов во внутренней сфере комплекса  $[\text{Pt}(\text{H})\text{C}_2\text{H}_4(\text{PMePh}_2)_2]\text{Cl}$

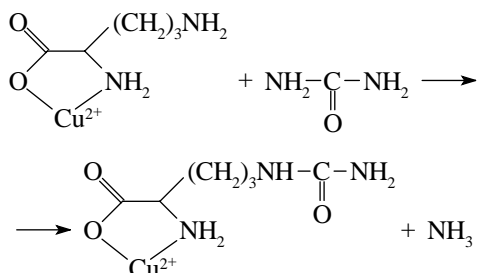


Процесс протекает в обоих направлениях. Считают, что он играет важную роль в реакциях гидрирования и изомеризации олефиновых комплексов. Внутрисферные превращения такого типа выполняют ключевые стадии в процессах полимеризации олефинов, и в частности полимеризации этилена в полиэтилен. Последний можно выразить схемой реакции



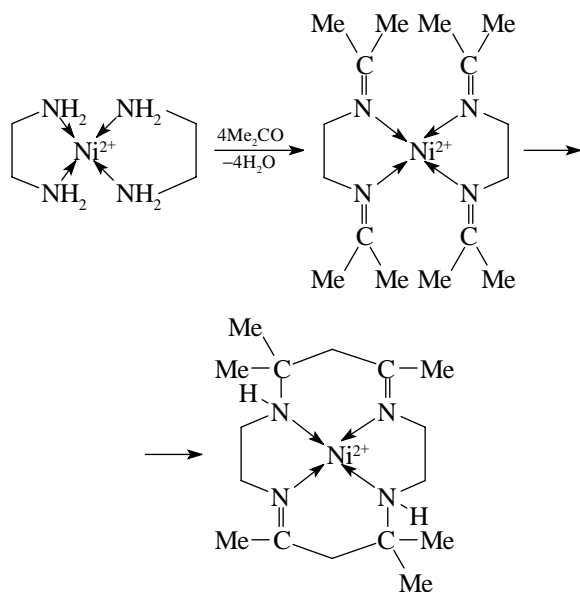
**Маскировка лигандов или их отдельных функциональных групп.** Существенным следствием координации лиганда к иону металла часто считают повышение его реакционной способности. Иногда бывает важно наоборот снизить реакционную способность лиганда в целом или отдельной функциональной группы. В последнем случае говорят о "маскировке" функциональной группы. В органической химии такой прием называют защитой. Например, для предохранения аминогруппы от окисления ее алкилируют, а после проведения целевого процесса проводят деалкилирование. В координационной химии вместо алкилирования можно вовлечь аминогруппу в координационную связь с ионом металла. Так, с помощью комплексообразования с ионом меди(II) была замаскирована α-аминогруппа в диаминокарбоновой кислоте и далее осуществлена ре-

акция конденсации с мочевиной в соответствии с уравнением



После удаления иона меди из комплекса действием сероводорода был выделен цитруллин.

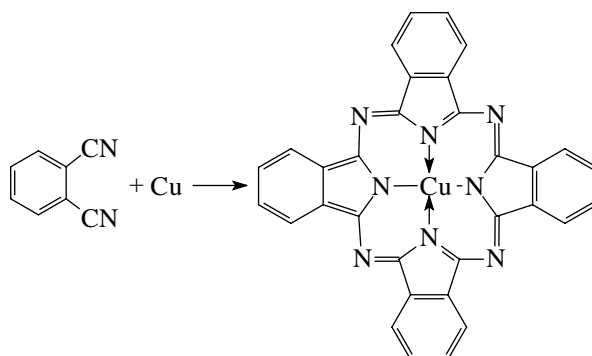
**Синтез органической молекулы на матрице.** Исключительно важная для синтеза макроциклических соединений реакция была открыта Н. Куртисом с сотрудниками. Они установили, что внутрисферные молекулы этилендиамина в комплексе никеля  $[\text{NiEn}_2]^{2+}$  при взаимодействии с ацетоном вступают в реакцию конденсации. Образующееся вначале основание Шиффа подвергается внутрисферной перегруппировке с образованием макроциклического лиганда:



Из свободного этилендиамина и ацетона это макроциклическое соединение получить не удастся. Данное превращение внутрисферных лигандов открыло большие возможности для синтеза различных макроциклических соединений. Ион металла в этих синтезах играет роль матрицы или лекала, на котором формируется макроцикл. После проведения реакции ион металла может быть легко удален из соединения.

В качестве классического примера темплатного синтеза можно также привести получение металлсодержащих фталоцианинов, образующихся из ме-

талла и динитрила фталевой кислоты. Реакция описывается схемой



Фталоцианины ряда переходных металлов являются прочными и яркими красителями. Их широко применяют для окрашивания искусственных волокон, бумаги, резины, пластмасс, используют в цветной печати.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Уже сегодня ясно, что выявление закономерностей в изменении реакционной способности молекул при координации к ионам металлов – это важнейшая проблема химии. Несомненно, что на пути разработки будущей теории металлокомплексного катализа и ферментативной активности важную роль сыграют обобщения, вытекающие из исследований реакционной способности координированных лигандов.

## РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. М.: Высш. шк., 1985.
2. Хенрици-Оливэ Г., Оливэ С. Координация и катализ. М.: Мир, 1980.
3. Кукушкин Ю.Н. Реакционная способность координационных соединений. Л.: Химия, 1987.
4. Неорганическая биохимия / Под ред. Г. Эйхгорна. М.: Мир, 1978. Т. 1, 2.
5. Reactions of Coordinated Ligands. N.Y.; L.: Plenum Press. Vol. 2 / Ed. P.S. Braterman, 1989.

\* \* \*

Юрий Николаевич Кукушкин, доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой неорганической химии Санкт-Петербургского государственного технологического института, заслуженный деятель науки РФ, академик РАЕН, лауреат премии им. Л.А. Чугаева Академии наук СССР. Область научных интересов: координационная химия и химия платиновых металлов. Автор и соавтор более 600 научных статей, 14 монографий, учебников и научно-популярных книг.