

УДК 541(64+49):539.199

ПРИМЕНЕНИЕ МАТРИЧНОГО МЕТОДА ДЛЯ ВЫЧИСЛЕНИЯ ВНУТРЕННИХ КОНСТАНТ РАВНОВЕСИЯ И МИКРОКОНСТАНТ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

© 2019 г. А. Г. Кудрев*

Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб. 7–9, Санкт-Петербург, 199034 Россия
*e-mail: kudrevandrei@mail.ru

Поступило в Редакцию 12 марта 2019 г.

После доработки 12 марта 2019 г.

Принято к печати 15 марта 2019 г.

Настоящий обзор посвящен матричному методу моделирования комплексообразования в растворе. Показана применимость метода для интерпретации спектрометрических и калориметрических данных для систем, содержащих одновременно большое число форм комплексов. Проанализированы работы, где данный метод был использован для вычисления равновесных внутренних констант комплексообразования и для расчета констант *цис/транс*-изомеризации комплексов. С помощью матричного метода моделирования продемонстрирована кооперативность связывания аммиака ионами Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} и Ni^{2+} в водном растворе. Для галогенидных комплексов Pt(II), Pd(II) и Au(III), имеющих плоскоквадратное строение, показано различие между взаимовлиянием лигандов в *цис*- и *транс*-изомерах. Рассмотрен вопрос о верификации гипотезы о геометрии координационного полиэдра соединений Cu^{2+} , образующихся в процессах равновесного ступенчатого комплексообразования в смешанных растворителях.

Ключевые слова: матричный метод, матричная модель комплексообразования, внутренние константы

DOI: 10.1134/S0044460X19060075

К настоящему времени известно огромное число примеров систем, в которых ступенчато образуются моноядерные комплексы, содержащие разное число молекул растворителя и лигандов $M(Solv)_xL_m$. При традиционном подходе устойчивость и спектральные характеристики отдельных (молекулярных форм) комплексов вычисляются согласно стандартной модели ступенчатого комплексообразования. Однако присутствие одновременно большого числа смешанно-лигандных комплексов затрудняет полное термодинамическое описание равновесий в этих системах и часто вызывает модельную неопределенность.

Для газофазных систем характеристики комплексообразования можно получить с использованием квантово-химических расчетов, что позволяет полностью охарактеризовать образующиеся соединения. Однако для растворов такие расчеты пока не дают результатов, удовлетворительно совпадающих с экспериментом. Химические методы также непригодны для установления всех параметров сложных равновесий из-за

большого числа форм смешанолигандных комплексов. Как отмечено в работе М. Бека: «Совершенно очевидно, что обычные химические методы непригодны для определения всех составляющих равновесного раствора, а соответствующие константы равновесной реакции рассчитаны быть не могут» [1]. При применении традиционной модели ступенчатого присоединения для описания связывания лигандов с комплексообразователем, имеющим N эквивалентных сайтов, необходимо N ступенчатых констант устойчивости. Однако если сайты не эквивалентны, например в случае плоскоквадратной геометрии координационного полиэдра, необходимо определить четыре ступенчатые константы равновесия и еще одну из микроконстант (константу равновесного процесса, протекающего между различными структурными формами) для полного описания системы [1].

Матричный метод расчета параметров и верификации модели комплексообразования был первоначально разработан с целью упрощения

описания систем, в которых содержится большое число форм комплексов. Матричная модель комплексообразования позволила сократить число параметров, необходимых для вычисления равновесных концентраций, диаграмм распределения и функции образования.

Матричная модель комплексообразования. В данной модели в отличие от традиционной модели ступенчатого комплексообразования вместо независимых ступенчатых констант равновесия вычисляются внутренние равновесные константы связывания лиганда центральным ионом с фиксированными координационными вакансиями (сайтами). В матричная модель комплексообразования для описания связывания лигандов с комплексообразователем, имеющим эквивалентные сайты, например, когда образуется тетраэдрический комплекс достаточно двух независимых переменных, а именно внутренней константы связывания первого лиганда (K_{in}) и поправки на взаимное влияние (ω) вместо четырех ступенчатых констант. Матричная модель комплексообразования дает возможность полного описания равновесного образования плоскокватратного комплекса с помощью трех независимых параметров: K_{in} и двух поправок на взаимное влияние ω_{cis} и ω_{trans} вместо пяти констант в традиционном методе.

По математическому описанию равновесия матричная модель комплексообразования аналогична модели адсорбции, широко используемой для моделирования связывания маленьких молекул полимерами, макромолекулами и олигомерами различной длины [2–11]. Для таких систем применяют модели, в которых вычисляются усредненные константы связывания лиганда мультисайтовым комплексообразователем и учитывается взаимное влияние между связанными молекулами лигандов [12–18]. Эти методы обычно не используются для координационных соединений из-за существенного различия значений ступенчатых констант образования.

Ступенчатые формы комплексов (молекулярные формы) характеризуются числом связанных лигандов независимо от того, к каким координационным вакансиям (сайтам) они присоединены. Константа равновесия присоединения очередного лиганда известна как ступенчатая или стехиометрическая, макроскопическая константа [1]. Полный набор конфигураций (микросостояний,

микроформ), которые может иметь комплексообразователь со связанными лигандами, характеризуется микроконстантами. В концепции микроконстант расчет всегда основан на каком-либо очевидном предположении, но это предположение невозможно доказать в строгом термодинамическом смысле этого слова [1]. В матричной модели комплексообразования рассматривается система, в которой лиганд присоединяется к комплексообразователю, имеющему набор сайтов связывания. В публикациях по биофизике и молекулярной биологии по отношению к молекуле такого комплексообразователя используют термин «матрица», а модель комплексообразования называют матричной моделью. Очевидно, такие термины применимы и для координационных соединений, в которых комплексообразователем, как правило, является сольватированный ион металла. Параметрами матричной модели комплексообразования являются внутренние константы обратимого связывания лиганда центральным ионом с фиксированными сайтами ($\bar{K} \equiv K_{in}$). Согласно данной модели, в комплексах металлов сайты находятся в вершинах координационного полиэдра на определенных, расстояниях от центрального атома, не сильно меняющихся после присоединения очередного лиганда. В матричной модели комплексообразования не нарушаются представления о константах равновесия, характеризующих изменение свободной энергии в системе в ходе комплексообразования. Допущение о том, что присоединение очередной молекулы лиганда к центральному иону детерминировано тем, в каких положениях находятся ранее присоединившиеся лиганды, позволяет вычислить соотношение между ступенчатыми константами равновесия. В простейшем случае комплексообразование в инертных растворителях, как и в газовой фазе, сводится к «чистой ассоциации» [19]. В этом случае при координации первого лиганда изменение свободной энергии обусловлено энергетическими эффектами образования связи металл–лиганд. Последующее присоединение лигандов сопровождается таким же энергетическим эффектом в дополнение к изменению энергии связи M–L за счет взаимного влияния между лигандами. Разница констант присоединения первого и последующих лигандов в матричной модели учитывается в каждой конкретной конфигурации поправкой на взаимное влияние между входящими лигандами. Если

процесс идет в растворе, то при координации первого лиганда изменение свободной энергии обусловлено разницей в энергиях связи металл–лиганд, металл–связанный растворитель, а также изменением свободной энергии за счет пересольватации лиганда и комплекса.

$$\Delta G_1 = \Delta G_{M-L} + \Delta G_{\text{solv}} = -RT \ln \bar{K} \quad (1)$$

Логарифм константы устойчивости каждой микроформы является суммой логарифмов микроконстант равновесий присоединения лиганда к отдельным сайтам с поправкой (ω) на взаимное влияние, которая определяется геометрией координационного полиэдра (2).

$$\lg B_k = \sum_{i=1}^N \lg(\bar{K}_i \omega) \quad (2)$$

Сумма констант B_k устойчивости конфигураций (микросостояний) характеризует устойчивость комплекса с определенным числом и положением координированных лигандов. Когда сайты комплексообразователя эквивалентны по отношению друг к другу, параметры взаимного влияния подчиняются соотношению $\omega_n = \omega^{n(n-1)}$. Равновесные концентрации всех форм, присутствующих, например, в системе $[MeL_n]$ ($n = 1, 2 \dots N$) вычисляем в обобщенном виде по формуле (3).

$$c_{\text{form}} = \frac{\{(\bar{K}^s \omega)^T [X]^s\}^T}{\bar{K}^s \omega^T [X]^s} c_{Me} \quad (3)$$

где матрицы, входящие в формулу, имеют вид: $\bar{K}^s = [1, \bar{K}, \bar{K}^2 \dots \bar{K}^N]$; $[X]^s = (1, [X], [X]^2 \dots [X]^N)^T$; $w = [1, N \dots m_n \omega^{n(n-1)} \dots m_N \omega^{N(N-1)}]$. Общее число возможных вариантов (m) координации N лигандов к центральному иону, имеющему N мест для присоединения, связано с m_n и энтропиями S_n состояний с определенным числом координированных лигандов уравнением (4).

$$m = \sum_{n=0}^N m_n = \sum_{n=0}^N \frac{N!}{n!(N-n)!} = 1 + \sum \exp(S_n/k) = 2^N \quad (4)$$

Здесь k – постоянная Больцмана, n – число координированных лигандов. Изображая c_{form} как функцию концентрации лиганда в растворе, получаем диаграмму распределения иона комплексообразователя по формам комплексов. Функция образования с учетом определения константы устойчивости конфигурации может быть вычислена при заданных общих концентрациях металла и лиганда c_X и c_{Me} по формуле (5).

$$N_{\text{form}} = \frac{c_X - [X]}{c_{Me}} = \frac{[X]^s S B_k}{1 + [X]^s B_k} \quad (5)$$

Здесь S – сумма элементов строки матрицы $M(2^N, N)$; строка матрицы M отображает возможную конфигурацию комплекса с последовательностью нулей в положениях, где сайты свободны, и с последовательностью единиц в положениях, где сайты заняты лигандами.

Уравнения (3) и (5) формально соответствуют простейшей схеме чистой ассоциации лиганда и центрального иона при условии, что число микросостояний вычисляем по уравнению (4). При выводе этих уравнений не учитывалось то, что при комплексообразовании в растворе лиганд замещает координированные молекулы растворителя. Как было отмечено выше, изменение свободной энергии при координации первого лиганда описывается уравнением (1). Допустим, что последующее присоединение лигандов сопровождается таким же энергетическим эффектом пересольватации плюс изменением энергии связи $M-L$ за счет взаимного влияния лигандов. Разница констант присоединения первого и последующих лигандов в рамках такого приближения, также как и в адсорбционной схеме, будет задаваться поправкой на взаимное влияние лигандов и координированным растворителем по аналогии с тем, как вводится поправка w .

Когда сайты эквивалентны и координационное число (КЧ) центрального иона не меняется в ходе замещения растворителя, то константу устойчивости комплекса определяет не только число связанных лигандов, но и число незамещенных молекул растворителя находящиеся во внутренней координационной сфере. Как было показано в работе [20], для центрального иона с КЧ = 4 физический смысл вычисляемых констант при этом будет определяться соотношениями $\bar{K} = K \omega_s^3$ и $\omega = \omega_l / \omega_s$, где \bar{K} – внутренняя константа с учетом влияния растворителя; ω_s – коэффициент взаимного влияния растворителя; ω_l – коэффициент взаимного влияния лигандов. В приведенном примере учет влияния растворителя меняет физико-химический смысл независимых параметров, но не меняет их число (см. табл. 1 в работе [20]).

Экспериментальная функция образования N_f^{exp} либо равновесные концентрации c_f^{exp} подходят для использования в качестве целевых функций для нахождения параметров матричной модели.

Указанные функции вычисляли по ступенчатым константам равновесия β_i , которые обычно приводятся в справочниках. Матричная модель, так же как и модель ступенчатого комплексообразования, позволяет для произвольной концентрации лиганда и металла вычислить значение функции образования и распределение центрального иона между комплексами, образующимися в условиях равновесия. Параметры матричная модель комплексообразования, вычисленные путем подгонки к построенным по константам равновесия диаграммам, эквивалентны параметрам, найденным непосредственно из результатов измерений в пределах погрешности эксперимента. Зная модель комплексообразования, в принципе, можно построить диаграмму при любых концентрациях компонентов раствора. Если математическая модель (в нашем случае набор констант равный числу образующихся комплексов) адекватно описывает экспериментальные данные, то расхождение их с результатом решения обратной задачи должно лежать в пределах погрешности.

В рассмотренных ниже работах набор констант, использованный для построения функции образования и диаграмм распределения, считается исходной моделью, а профили, вычисленные исходя из этой модели ступенчатого присоединения – восстановленными профилями. Параметры модели соответствуют минимуму суммы квадратов отклонений всех экспериментальных значений N_f^{exp} или c_f^{exp} (F_{exp}) от соответствующих значений, рассчитываемых по уравнениям (3) и (5) на очередном итерационном шаге (F_{calc}). Согласно принципу максимального правдоподобия, при условии однородности значений дисперсии параметры, соответствующие минимуму среднеквадратичного отклонения, отвечают максимально правдоподобной модели системы. Проверка адекватности модели проводилась путем анализа однородности дисперсий [21]. При многократном воспроизведении матрицы N_f^{exp} , также как и c_f^{exp} , имеем набор F_i матриц. Каждую экспериментальную матрицу можно представить в виде матрицы нормально распределенных случайных величин (6).

$$F_i = F_{\text{exp}} + \Delta_{Fi}. \quad (6)$$

Здесь Δ_{Fi} – матрица случайных погрешностей. Для каждой j -ой концентрации лиганда эксперимент воспроизводится Nr раз. Рассчитывалась внутри-

групповая дисперсия (чистая ошибка) для функции образования для каждой отдельно взятой формы комплекса (7).

$$\sigma_{\text{PE}}^2 = \frac{1}{Np \cdot Nr - 1} \sum_j^{Np} \sum_i^{Nr} (\bar{y}_j - F_{ij})^2. \quad (7)$$

Здесь Np – число концентрации лиганда. Групповая дисперсия имеет следующий вид (8).

$$\sigma_{\text{LOF}}^2 = \frac{1}{Np - 1} \sum_j^{Np} (\bar{y}_j - \hat{y}_j)^2. \quad (8)$$

Здесь \bar{y}_j – среднее из Nr значений Y_{ij} для j -ой концентрации $[X]$, \bar{y}_j – значения, лежащие на линиях, рассчитанных по уравнениям (3) или (5) и соответствующие j -ой концентрации $[X]$. Расчет вышеприведенных дисперсий позволяет проверить расхождение рассчитанной и экспериментальной величины в пределах изменений вызванных случайной ошибкой параметров исходной модели. Модель принимается, если выполняется условие (9).

$$F_{\text{tabl}} < \sigma_{\text{LOF}}^2 / \sigma_{\text{PE}}^2. \quad (9)$$

Здесь F_{tabl} табличное значение критерия Фишера [22]. Выполнение условия (9) говорит о том, что в исследованном интервале концентраций объект отвечает матричной модели с внутренней константой \bar{K} и поправками на взаимное влияние между лигандами w . В качестве критерия соответствия, рассчитанных и теоретических концентрационных профилей, был использован фактор Гамильтона (PE). Как правило, соответствие считалось приемлемым, если PE < 4%.

Экспериментальные примеры. Галогенидные комплексы Cu(II) в метаноле. Для координационных соединений Cu(II) с бромид- и хлорид-ионами в метаноле была использована упрощенная модель эквивалентных сайтов [23, 24]. Как показали проведенные расчеты, процесс последовательного замещения молекул координированного спирта на анион имеет антикооперативный характер. Такое поведение было объяснено проявлением электростатического отталкивания, возникающего между координированными анионами, что приводит к эффекту, аналогичному эффекту полиэлектролита [23, 24]. При образовании комплексов Cu(II) с галогенид-ионами в этом растворителе образуются тетраэдрические комплексы. Присоединение хлорид-иона к центральному иону меди соответствует простей-

шей аддитивной схеме связывания лиганда с эквивалентными координационными вакансиями. Возникает вопрос: можно ли с помощью матричной модели комплексообразования увидеть стереоселективное взаимное влияние лигандов из термодинамических данных о процессе заполнения внутренней координационной сферы? Для ответа на этот вопрос были изучены плоскоквадратные комплексы Pt(II) и Pd(II) и Au(III).

Галогенидные комплексы Pt(II) и Pd(II). Для галогенидных комплексов Pt(II) и Pd(II) верифицирована гипотеза о возможности описания распределения центрального иона по комплексным формам с учетом неэквивалентности координации лигандов [20].

Образование галогенидных комплексов Pt(II) и Pd(II) в водном растворе рассмотрено в работе [20]. Для этих соединений присоединение лиганда идет с эффектом, значительно отклоняющимся от аддитивной схемы с эквивалентными сайтами. Была поставлена задача выяснить устойчивость *цис*- и *транс*-изомеров $M(\text{Solv})_2L_2$ в растворе [20]. В случае D_{4h} -геометрии при присоединении очередного лиганда в *цис*-положение к уже координированному в экваториальной плоскости лиганду внутренняя константа для обоих сайтов умножается на величину ω_{cis} , а в случае присоединения лиганда в *транс*-положение по отношению к занятому сайту внутренняя константа умножается на величину ω_{trans} . Для учета этого в матричном уравнении (3) необходимо заменить матрицу w на матрицу, рассчитанную по уравнению (10).

$$w = [1, 4, 2\omega_{trans}^2 + 4\omega_{cis}^2, 4\omega_{trans}^2\omega_{cis}^4, \omega_{trans}^4\omega_{cis}^8]. \quad (10)$$

На основе матричной модели комплексообразования с использованием уравнения (10) были проанализированы экспериментальные данные по комплексообразованию в системе $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}-\text{Cl}^-$, опубликованные в работах [25–31]. По известным ступенчатым константам устойчивости были восстановлены концентрационные зависимости c_f^{exp} , соответствующие распределению Pt(II) между формами комплексов, образованных при присоединении лиганда Cl^- во внутреннюю координационную сферу металла. Зависимости долей комплексов от логарифма равновесной концентрации лиганда показаны на рис. 1. Была проверена возможность описания системы в рамках модели, допускающей эквивалентное взаимное влияние лигандов, характе-

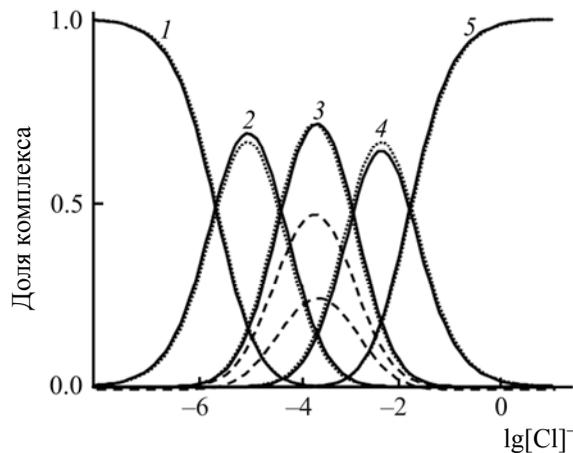


Рис. 1. Диаграмма распределения хлоридных комплексов платины в зависимости от логарифма равновесной концентрации хлорид-иона в водном растворе, рассчитанная в соответствии с моделью ступенчатого процесса $\lg K_1 = 5.61$, $\lg \beta_2 = 9.92$, $\lg \beta_3 = 12.82$, $\lg \beta_4 = 14.61$. 1 – $\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$, 2 – $\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}^+$, 3 – $\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2$, 4 – $\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3$, 5 – PtCl_4^{2-} . Точками обозначены доли равновесных форм, рассчитанных с использованием матричной модели комплексообразования ($\lg K = 4.96$, $\omega_{cis} = 0.29$, $\omega_{trans} = 0.57$), пунктиром показано содержание *цис*- и *транс*-форм $\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2$.

ризирующей октаэдрическое строение комплекса. Концентрационные зависимости c_{form} , рассчитанные с помощью уравнения (3) путем варьирования \bar{K} и w также приведены на рис. 1. Отношение дисперсий, вычисленное для каждой из форм, имеет следующие значения: $\sigma_{\text{LOF}}^2/\sigma_{\text{PE}}^2 = [0.31, 0.14, 2.22, 3.12, 1.07]$, $F_{\text{tabl}} = 1.38$ ($\alpha = 0.01$). Как видно, для двух форм отношение дисперсий превосходит предельно допустимое табличное значение. Таким образом, модель, в которой использованы только два параметра комплексообразования \bar{K} и ω , при заданной доверительной вероятности попадает в критическую область. Такой результат дал основание для проверки взаимного влияния лигандов. При оптимизации в пространстве трех переменных экспериментальные диаграммы распределения Pt(II) между комплексами в растворе описываются лучше, чем при оптимизации в пространстве двух независимых переменных. Оптимизация с учетом различного взаимного влияния между лигандами в *цис*- и *транс*-положениях позволяет уменьшить расхождение между c_f^{exp} и рассчитанными концентрациями C_{form} . Погрешность описания c_f^{exp} также как и функции образования составляет $\sim 3\%$. Отношение дисперсий, для отдельных форм $\sigma_{\text{LOF}}^2/\sigma_{\text{PE}}^2 = [0.93, 0.92, 0.47, 0.73, 0.47]$, меньше

критического значения табличного параметра $F_{\text{tabl}} = 1.38$ ($\alpha = 0.01$). Следовательно, исходя из статистического критерия, модель, построенная в предположении, что связывание лиганда определяется внутренней константой \bar{K} и параметрами взаимного влияния ω_{cis} и ω_{trans} , адекватно описывает экспериментальные диаграммы для системы $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}-\text{Cl}^-$ в растворе. Проведенные расчеты показывают возможность распознавания тетраэдрического и плоскоквадратного строения координационного полиэдра комплексообразователя.

Была рассчитана константа *цис/транс*-изомеризации ($K_{\text{ct}} = 1.89$) и поправки на взаимное влияние ($\omega_{\text{cis}} = 0.29$, $\omega_{\text{trans}} = 0.57$). Величина найденной в работе [20] константы *цис/транс*-изомеризации достаточно близка к величине $K_{\text{ct}} = 1.2 \pm 0.1$, вычисленной по кинетике замещения воды хлорид ионом в координационной сфере $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ в растворе при различных температурах [30].

Аналогичным способом была установлена неэквивалентность образования *цис*- или *транс*-конфигураций хлоридных комплексов в системе $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}-\text{Cl}^-$ [20] по экспериментальным значениям ступенчатых констант равновесия, приведенным в работах [32–36]. Можно заметить, что поведение системы $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}-\text{Cl}^-$ очень похоже на поведение платиновой системы. Для проверки гипотезы о возможности описания кривых титрования без учета неэквивалентности координации в *цис*- и *транс*-положение учитывались две независимых переменных K_{in} и ω . Однако отношение дисперсий для одной из форм превосходит предельно допустимое табличное значение, $\sigma_{\text{LOF}}^2/\sigma_{\text{PE}}^2 = [1.10, 1.71, 0.42, 0.79, 0.41]$, $F_{\text{tabl}} = 1.43$ ($\alpha = 0.01$). Таким образом, модель, в которой использованы только два параметра комплексообразования, при заданной доверительной вероятности попадает в критическую область.

Чтобы добиться адекватного описания данных эксперимента для системы $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}-\text{Cl}^-$ при варьировании концентрации ацидолиганда в растворе проведена оптимизация в пространстве трех независимых переменных. В этом случае вычисленные и экспериментальные диаграммы распределения Pd(II) между комплексами в растворе практически совпадают. Погрешность описания концентрационных профилей составляет ~0.2%, что ниже обычной погрешности эксперимента. Отношения дисперсий для отдельных форм $\sigma_{\text{LOF}}^2/\sigma_{\text{PE}}^2 = [0.88, 1.25, 0.46, 0.70, 0.28]$ меньше

значения критического табличного параметра $F_{\text{tabl}} = 1.43$ ($\alpha = 0.01$). Параметрами модели в данном случае являются внутренняя константа $\lg K_{\text{in}} = 3.28$ и поправки на взаимное влияние $\omega_{\text{cis}} = 0.53$ и $\omega_{\text{trans}} = 0.76$. Значение константы *цис/транс*-изомеризации, найденное из кинетики процесса замещения воды хлорид-ионом в координационной сфере акваиона Pd(II) (2.1 ± 0.3) [30], близко к тому, что было вычислено с помощью матричной модели комплексообразования ($K_{\text{ct}} = 1.5$).

При образовании хлорокомплексов Pt(II) и Pd(II) из аквакомплексов наблюдается антикооперативность присоединения хлорид-иона как в *цис*-, так и в *транс*-положение. Возникает вопрос, проявляется ли стереоселективное взаимное влияние при замещении одного галогенид-иона другим. Внутрисферное замещение одного ацидолиганда на другой формально отличается от замещения молекулы растворителя во внутренней координационной сфере сольватированного иона металла при ступенчатом комплексообразовании только тем, что константы равновесия не имеют размерности. При этом равновесная концентрация ацидолиганда заменяется отношением входящего и замещаемого лигандов. Оптимизация ступенчатой модели системы Pd(II)–Cl⁻–Br⁻ ($K_1 = 1.55$, $\beta_2 = 2.64$, $\beta_3 = 3.58$, $\beta_4 = 4.13$ [31]) проводилась в пространстве переменных \bar{K} , ω_{cis} и ω_{trans} . Расхождение профилей рассчитанных исходя из матричной модели комплексообразования и экспериментальных зависимостей незначительно и однородно во всех точках. Проведенные расчеты показали, что расхождение составляет менее 3%, что находится в пределах обычной погрешности эксперимента. Отношения дисперсий, рассчитанные по уравнению (9) для отдельных форм $\sigma_{\text{LOF}}^2/\sigma_{\text{PE}}^2 = [0.13, 0.83, 1.56, 0.05, 0.008]$, $F_{\text{tabl}} = 1.60$ ($\alpha = 0.01$), при заданном уровне значимости не попадают в критическую область. Однако проведенный расчет с оптимизацией в пространстве двух независимых переменных показал, что диаграммы распределения Pd(II) между комплексами для обеих моделей практически полностью совпадают. Следовательно, координацию хлорид-иона невозможно отличить от координации бромид-иона при образовании смешанно-лигандных галогенидных комплексов Pd(II) в растворе.

Приведенные в работе [20] примеры показывают возможность применения матричной модели комплексообразования в качестве альтернативы

традиционной модели в тех случаях, когда погрешность описания концентрационных профилей с помощью матричного метода находится в пределах обычной экспериментальной погрешности. Используя матричную модель комплексообразования, удается вычислить микроконстанту *цис/транс*-изомеризации. Вычисленные значения микроконстант *цис/транс*-изомеризации аквагалогенидных комплексов Pt(II) и Pd(II) близки к значениям, найденным экспериментально в независимых кинетических исследованиях. Из анализа диаграмм распределения и функции образования галогенидных комплексов $[Me(H_2O)_{4-n}Cl_n]^{2-n}$ ($Me = Pt(II), Pd(II)$) и $[PdCl_{4-n}Br_n]^{2-}$ ($n = 0-4$) в растворе можно сделать вывод, что процесс замещения воды хлорид-ионом в координационной сфере Pt(II) и Pd(II) носит антикооперативный характер. Замещение хлорид-иона бромид-ионом в координационной сфере $[PdCl_4]^{2-}$ носит слабо кооперативный характер.

Проверка выводов, сделанных на основе матричной модели комплексообразования с помощью квантово-химических расчетов (см. рис. 2.3 в работе [20]) показала, что *цис*-изомеры комплексов Pt(II) и Pd(II) в газовой фазе термодинамически менее устойчивы, чем *транс*-изомеры [20]. Величины констант *цис/транс*-изомеризации в газовой фазе, вычисленные методом DFT и найденные для растворов с помощью матричной модели комплексообразования, имеют одинаковый порядок. По данным квантово-химических расчетов, распределение $[PdCl_2Br_2]^{2-}$ между *цис*- и *транс*-формой в газовой фазе несколько отличается от ожидаемого при отсутствии неэквивалентности сайтов, но оно ближе к статистическому, чем при замещении галогенид-ионом молекул воды. Квантово-химический расчет показал, что распределение $[Pt(H_2O)_2Cl_2]$ между *цис*- и *транс*-изомерами существенно отличается от чисто статистического распределения. В газовой фазе равновесие сдвинуто в сторону образования *транс*-формы. С такой схемой согласуется соотношение параметров взаимного влияния $\omega_{cis} < \omega_{trans}$, подтвержденное матричной моделью комплексообразования. DFT-Расчет для комплекса $[Pd(H_2O)_2Cl_2]$ показал, что равновесие в газовой фазе также сдвинуто в сторону образования *транс*-формы. Интересно отметить, что величины констант *цис/транс*-изомеризации в газовой фазе, вычисленные методом DFT, и найденные для

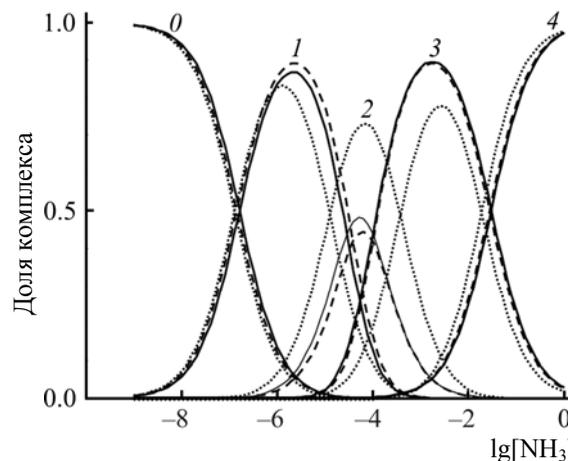


Рис. 2. Диаграмма распределения аммиачных комплексов магния в зависимости от $\lg[NH_3]$, рассчитанная в соответствии с моделью ступенчатого процесса ($K_1 = 1.7, \beta_2 = 1.2, \beta_3 = 0.44, \beta_4 = 0.08$). 0 – Mg^{2+} , 1 – $Mg(NH_3)^{2+}$, 2 – $Mg(NH_3)_2^+$, 3 – $Mg(NH_3)_3^+$, 4 – $Mg(NH_3)_4^{2+}$. Пунктиром обозначены доли равновесных форм, рассчитанных с использованием матричной модели ($K_{in} = 0.41, \omega = 1.09$).

растворов с помощью матричной модели комплексообразования весьма близки между собой.

Аммиачные комплексы катионов Mg, Ca, Zn, Cd, Hg, Ni в растворе. Матричный метод был применен для изучения связывания аммиака в водном растворе катионами ряда металлов с целью выявления взаимного влияния в аммиачных комплексах [37, 38].

Для систем $[M]_{aq}^{2+}-NH_3$ ($M = Mg, Ca, Zn, Cd, Hg, Ni$) комплексообразование обычно описываются формами комплексов $[M(NH_3)_n]^{2+}$ ($n = 1... N$) [39, 40]. Исходя из известных значений ступенчатых констант устойчивости комплексов Mg^{2+} с NH_3 , были восстановлены концентрационные зависимости c_f^{exp} . Как видно из рис. 2, расхождение графиков, рассчитанных исходя из матричной модели комплексообразования и восстановленных экспериментальных зависимостей, очень незначительно и однородно во всех точках. Значения параметров матричной модели комплексообразования, рассчитанных из восстановленной функции образования, практически не отличаются. Погрешность описания концентрационных профилей и функции образования составляет около 1%, что значительно меньше обычной погрешности эксперимента. Следовательно, модель адекватно описывает процесс присоединения аммиака во внутреннюю сферу

иона магния. Оптимальные параметры модели: $K_{in} = 0.41$ и $w = 1.09$.

Анализируя найденные значения констант, любопытно отметить, что присоединение первого лиганда к свободному сайту термодинамически невыгодно. Параметр взаимного влияния немного больше единицы. Таким образом, процесс связывания первой молекулы аммиака хоть и слабо, но способствует последующему комплексообразованию. Согласно модели ступенчатого процесса константы последовательно уменьшаются: $K_1 = 1.70$, $K_2 = 0.71$, $K_3 = 0.36$, $K_4 = 0.18$. Однако влияние предыдущей ступени на последующее характеризует не абсолютные значения ступенчатых констант, а их отношения. Отношение ступенчатых констант K_1/K_2 , K_2/K_3 , K_3/K_4 (2.4:2.0:2.0) меньше статистического (2.7:2.2:2.7). Это означает, что «заполнение некоторых координационных мест иона металла увеличивает возможность вступления следующего лиганда» [1]. При построении матричной модели для данной системы использовано предположение о том, что все сайты эквивалентны. Логично было бы считать, что найденное соответствие восстановленных экспериментальных зависимостей и зависимостей, найденных с помощью матричной модели, указывает на тетраэдрическое строение акваиона и тетрааминового комплекса в растворе. В кристаллических кристаллогидратах ион Mg^{2+} окружен 6 молекулами H_2O . Известен гексааммин магния $Mg(NH_3)_6Cl_2$, имеющий в кристаллическом состоянии структуру флюорита. Очевидно, полученный результат указывает на то, что при образовании очень непрочных комплексов стереоселективность практически не проявляется. Либо замещение воды на аммиак при образовании тетрааминового комплекса идет с тетрагональным искажением структуры, приближающей позиции лигандов в растворе к тетраэдрической геометрии.

Взаимодействие аммиака с акваионом Ca^{2+} очень похоже на комплексообразование с Mg^{2+} . Диаграмма относительного содержания аммиачных комплексов в зависимости от логарифма равновесной концентрации лиганда для этой системы, вычисленная методом матричной модели комплексообразования, хорошо совпадает с диаграммой, построенной в соответствии со справочными значениями констант. Такое решение наряду с положительным результатом F-теста полностью подтверждает корректность гипотезы о возможности применения двухпараметрической

модели для описания изученных профилей. Параметр взаимного влияния $w = 1.15$ между лигандами для системы $Ca^{2+}-NH_3$ немного больше единицы. Следовательно, процесс связывания аммиака имеет кооперативный характер. Отношение ступенчатых констант K_1/K_2 , K_2/K_3 , K_3/K_4 (2.4:1.9:2.0) меньше статистического, что соответствует найденной матричным методом кооперативности присоединения аммиака к Ca^{2+} . В соответствии с матричной моделью комплексообразования, замещение воды на аммиак при образовании тетрааминового комплекса в растворе идет в тетраэдрических или близких к ним позициях. Это не противоречит строению известных кристаллогидратов. В кристаллическом состоянии в кристаллогидратах координационное число меняется в зависимости от состава от 6 для $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ до 9 для $CaCl_2 \cdot 6H_2O$. Координационный полиэдр в кристаллогидратах не имеет жестко закрепленной геометрии [41].

В работах [37, 38] было показано, что при образовании прочных комплексов с аммиаком характер взаимного влияния существенно зависит от природы центрального иона. Для иона Zn^{2+} отношение ступенчатых констант K_1/K_2 , K_2/K_3 , K_3/K_4 (0.85:0.87:2.24) значительно меньше статистического ожидаемого. Гипотетически это происходит за счет кооперативности комплексообразования. Предположение подтверждается результатом расчета в рамках матричной модели комплексообразования. Модель комплексообразования в предположении тетраэдрического строения тетрааминового комплекса цинка определяется внутренней константой $K_{in} \sim 60$ и параметром взаимного влияния $\omega = 1.45$. Аналогичное строение приводится для $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$ [42]. Поэтому в качестве первоначальной матричной модели заполнения координационных сайтов была выбрана модель тетраэдрической геометрии координационного окружения центрального иона T_d с константами устойчивости, взятыми из базы данных [31] для четырех комплексов кадмия. Однако оказалось, что если взять в качестве целевой функции матрицу равновесных концентраций, то наблюдается значимое расхождение экспериментальных и рассчитываемых значений. Наибольшее отклонение наблюдается в области первой и второй форм. Такое поведение однозначно свидетельствует о дополнительном специфическом взаимовлиянии, проявляющемся при координации второго лиганда. Специфическое

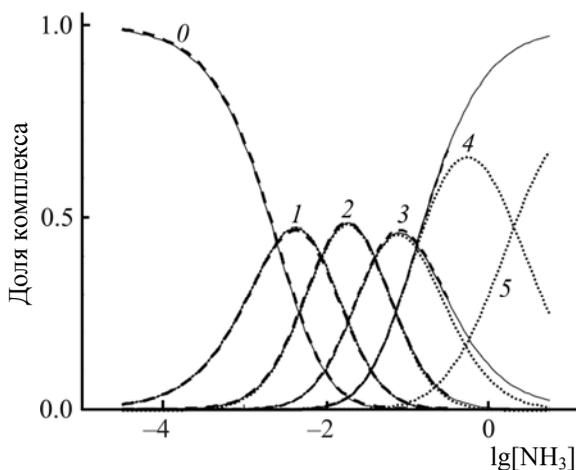


Рис. 3. Относительное содержание аммиачных комплексов кадмия в соответствии с моделями ступенчатого процесса: $K_1 = 398$, $\beta_2 = 4.47 \times 10^4$, $\beta_3 = 1.1 \times 10^6$, $\beta_4 = 8.3 \times 10^6$ (сплошная линия) и $K_1 = 398$, $\beta_2 = 4.47 \times 10^4$, $\beta_3 = 1.1 \cdot 10^6$, $\beta_4 = 8.3 \times 10^6$, $\beta_5 = 3.98 \times 10^6$, $\beta_6 = 7.9 \times 10^4$ (точки). 0 – Cd^{2+} , 1 – $\text{Cd}(\text{NH}_3)^{2+}$, 2 – $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2^{2+}$, 3 – $\text{Cd}(\text{NH}_3)_3^{2+}$, 4 – $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, 5 – $\text{Cd}(\text{NH}_3)_5^{2+}$. Пунктиром обозначены доли равновесных форм, рассчитанных с использованием матричной модели ($K_{in} = 97.7$, $\omega_{cis} = 0.68$, $\omega_{trans} = 1.18$).

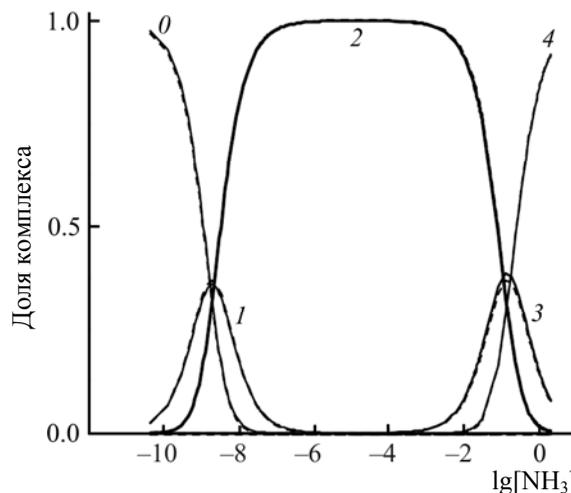


Рис. 4. Относительное содержание аммиачных комплексов ртути как функция $\lg[\text{NH}_3]$ в соответствии с моделью ступенчатого процесса ($K_1 = 5.89 \times 10^8$, $\beta_2 = 2.75 \times 10^{17}$, $\beta_3 = 2.57 \times 10^{18}$, $\beta_4 = 1.51 \times 10^{19}$). 0 – Hg^{2+} , 1 – $\text{Hg}(\text{NH}_3)^{2+}$, 2 – $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2^{2+}$, 3 – $\text{Hg}(\text{NH}_3)_3^{2+}$, 4 – $\text{Hg}(\text{NH}_3)_4^{2+}$. Пунктиром обозначены доли равновесных форм, рассчитанных с использованием матричной модели комплексообразования ($K_{in} = 1.5 \times 10^8$, $\omega_{cis} = 0.013$, $\omega_{trans} = 2.45$).

поведение при координации проявляется и в ступенчатой модели. Согласно этой модели отношение первых двух ступенчатых констант меньше статистического, а отношение второй и третьей больше статистического K_1/K_2 , K_2/K_3 , K_3/K_4 (2.51:6.31:1.99), указывающее на то, что при заполнении внутренней координационной сферы есть стерическая неэквивалентность координированных лигандов. Учет *цис*- и *транс*-влияния позволяет оптимизировать расхождение между рассчитанными и экспериментальными целевыми функциями (оптимальные параметры: $K_{in} = 94.8$, $\omega_{cis} = 0.66$, $\omega_{trans} = 1.64$).

Рассмотренный выше пример показывает чувствительность матричной модели к строению координационного полиэдра. Недостаточно хорошее описание с помощью модели T_d указывает на необходимость применения более гибкой модели D_{4h} . Это очень важная особенность рассматриваемой модели. Модель D_{4h} может также описывать заполнение экваториальной плоскости октаэдрического комплекса. Такая возможность вполне очевидна с точки зрения электронного строения. Если при координации в экваториальной плоскости и в аксиальных позиции участвуют разные орбитали атома металла, то внутренняя константа связывания лиганда сайтами, располо-

женными в экваториальной плоскости и в аксиальных позициях будут существенно различаться. В случае иона Cd^{2+} пятый и шестой лиганды связываются значительно слабее, чем предыдущие четыре. Присоединение первых четырех лигандов можно считать независимым процессом, идущим в области высоких концентраций. Диаграммы распределения без учета комплексообразования по 5-ой и 6-ой ступеням и с их учетом показаны на рис. 3. Как видно из рисунка, профили, построенные исходя из модели [32], учитывающей образование 4 или 6 комплексов почти совпадают в интервале концентраций лиганда $-4.5 < \lg[X] < -0.5$. При расчете в соответствии с матричной моделью комплексообразования присоединение лиганда в *транс*-положение к уже занятому сайту можно описать как кооперативный процесс, а присоединение в *цис*-положение как антикооперативный процесс. Это говорит о термодинамически более предпочтительном образовании *транс*-конфигурации комплекса. Известно, что в кристаллическом состоянии в комплексах кадмия $[\text{Cd}(\text{H}_3\text{O})_4(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ молекулы аммиака координированы в *транс*-положение относительно друг друга [41]. В соответствии с этим можно полагать, что в растворе преобладал *транс*-изомер комплекса.

Для акваиона Ni^{2+} применение матричной модели комплексообразования подтверждает октаэдрическое строение комплексов $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_{6-n}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$ в водном растворе. Входящие лиганды равновероятно присоединяются в экваториальной плоскости и в аксиальных позициях. Для описания такой схемы образования октаэдрического комплекса с помощью матричной модели комплексообразования достаточно два параметра вместо шести независимых ступенчатых констант в классической модели [22]. Наилучшее согласие экспериментальных профилей и расчета достигается при параметрах матричной модели комплексообразования $K_{\text{in}} = 100$, $w = 0.76$ (см. приложение к работе [38]). Процесс комплексообразования имеет слабо выраженную антикооперативность.

Вид функции образования и диаграмма концентрационных профилей (рис. 4) при образовании комплексов Hg^{2+} с аммиаком резко отличаются от рассмотренных выше примеров. Для иона этого металла присоединение первых двух лигандов идет в области низкой концентраций. Различие в константах присоединения первых и последующих лигандов и отношение констант K_1/K_2 , K_2/K_3 , K_3/K_4 ($1.26:5.01 \cdot 10^7:1.58$) говорит о том, что модель T_d не может быть правильной. Как следует из анализа дисперсией, данная модель попадает в критическую область и должна быть отвергнута. Наибольшее несоответствие наблюдается в области форм $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ и $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$. В кристаллической решетке комплексов ртути с аммиаком в ионах $[(\text{NH}_3)\text{Hg}(\text{NH}_3)]^{2+}$ одноименные лиганды координированы в *транс*-положение относительно друг друга [41]. Этой химической особенности Hg^{2+} соответствует модель кооперативного присоединения NH_3 в *транс*-положение и антикооперативности присоединения в *цис*-положение ($K_{\text{in}} = 1.5 \times 10^8$, $\omega_{\text{trans}} = 2.45$, $\omega_{\text{cis}} = 0.013$).

Смешанно-лигандные комплексы Cu(II) в неводных растворителях. Как отмечалось выше, в некоторых растворителях присоединение хлорид-иона к $\text{Cu}(\text{II})$ возможно аппроксимировать схемой чистой ассоциации. Однако экспериментальные исследования показывают, что в зависимости от природы растворителя меняется не только прочность, но и строение образующихся в них комплексных соединений Cu^{2+} . Традиционная ступенчатая модель не рассматривает пространственное строение, что затрудняет понимание

механизма формирования внутренней координационной сферы. Поэтому была разработана особая модель – матричная модель комплексообразования, позволяющая описывать изменения геометрии координационного полиэдра при заполнении внутренней координационной сферы иона комплексообразователя в растворах [38, 43].

Отклонение от закономерного изменения концентраций форм комплексов в растворе было интерпретировано как следствие изменения КЧ центрального иона или изменения строения координационной сферы в ходе ступенчатого процесса [38, 43]. В матричной модели комплексообразования при трансформации геометрии и КЧ необходимо учитывать изменение числа микросостояний m_n , а также изменение показателей степеней при коэффициентах взаимного влияния ω_s и ω_l . Для описания замещения растворителя с изменением координационного числа в математической модели нужно добавить коэффициент, учитывающий энергетический эффект изменения числа замещаемых молекул растворителя ω_r , и заменить матрицу w на матрицу, в которой коэффициенты взаимного влияния будут определяться произведениями ω_l и ω_s в степенях, соответствующих строению комплекса [43].

Трансформация полиэдра при последовательном замещении растворителя наблюдается в системах $\text{Cu}(\text{II})\text{-Solv-Cl}^-$ ($\text{Solv} =$ диметилформамид, диметилсульфоксид, триметилфосфат). В ДМФА переход от октаэдра к тетраэдру сопровождается скачкообразным увеличением энтропии за счет выхода трех молекул растворителя из внутренней сферы в толщу раствора [1]. Эта гипотеза была протестирована с помощью матричной модели комплексообразования. На рис. 5 показано изменение долей образующихся комплексов в зависимости от $\lg[\text{Cl}^-]$, вычисленное по матричной модели комплексообразования исходя из предположения, что изменение КЧ с 6 до 4 происходит на второй ступени процесса. Вычисленные профили отличаются от экспериментальных [44] на 24%, что намного превосходит обычную экспериментальную погрешность. Профили, соответствующие изменению КЧ с 6 до 4 на третьей ступени процесса, также отличаются от экспериментальных более чем на 20%. Обе протестированные модели попадают в критическую область. Оптимизация достигается, если считать коэффициенты m_n , как независимые

переменные. Расчеты показали, что m_1 , m_3 , m_4 близки к значениям, заданным уравнением (4). Отличается от значения, рассчитанного по уравнению (4) только параметр m_2 . Второй лиганд присоединяется с антикооперативным эффектом значительно превышающим эффект ожидаемый из аддитивной схемы. Найденное значение параметра m_2 возможно интерпретировать как уменьшение числа реализующихся микросостояний из-за очень сильного антикооперативного *цис*-влияния. Уменьшение числа микросостояний соответствует тому, что дихлоридный комплекс практически не образует *цис*-формы. Наблюдаемое поведение представляется возможным для такого лабильного соединения, в котором сильное электростатическое отталкивание между отрицательно заряженными лигандами приводит к *цис/транс*-изомеризации. Очевидно, сильное антикооперативное *цис*-влияние является также причиной того, что три лиганда не могут быть координированы в одной плоскости. На третьей ступени система вынуждена находить энергетически более выгодный путь изменения геометрии координационного полиэдра с координацией трех лигандов в эквивалентные положения. Поскольку замещение растворителя на анион при образовании высших комплексов идет с искажением структуры, приближающей позиции лигандов в растворе к тетраэдрической геометрии происходит изменение первоначального КЧ при образовании комплекса $[\text{Cu}(\text{Solv})\text{Cl}_3]^-$. Присоединение третьего и четвертого лигандов соответствуют ситуации, когда сайты эквивалентны для входящих лигандов. Найденные значения параметров составляют: $\lg K_{\text{in}} = 6.15$, $\omega_s = 0.17$ и $\omega_l = 0.82$. Установленная схема подтверждается с достоверными данным спектрофотометрии и рентгеновской дифракции. Во внутренней сфере сольватированного иона $\text{Cu}(\text{II})$ находятся шесть молекул ДМФА (D_{4h}) [45]. На первой ступени комплексообразования образуется монохлоридный комплекс $[\text{Cu}(\text{ДМФА})_5\text{Cl}]^+$. В комплексе $[\text{Cu}(\text{ДМФА})\text{Cl}_3]^-$, по данным рентгеновской дифракции [45], центральный ион связан только с одной молекулой растворителя. Комплекс $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ не содержит молекул растворителя во внутренней сфере и имеет геометрию несколько искаженного тетраэдра T_d .

Данные спектрофотометрических исследований взаимодействия Cu^{2+} с хлорид-ионом в триметилфосфате и ДМСО, опубликованные в работах [46, 47], показывают, что особенности комплексо-

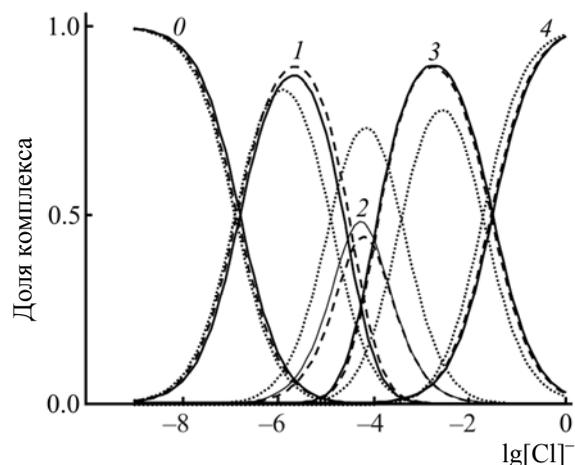


Рис. 5. Диаграмма распределения комплексов $\text{Cu}(\text{Solv})_{4-n}\text{Cl}_n^{2-n}$ ($n = 0-4$) в зависимости от концентрации лиганда в растворе, соответствующих модели $\lg \beta_{1-4} = [6.79, 11.33, 15.33, 16.85]$. (ДМФА, 25°C). 0 – $\text{Cu}(\text{Solv})_5^{2+}$, 1 – $\text{Cu}(\text{Solv})_5\text{Cl}^+$, 2 – $\text{Cu}(\text{Solv})_4\text{Cl}_2$, 3 – $\text{Cu}(\text{Solv})\text{Cl}_3$, 4 – CuCl_4^{2-} . Пунктиром обозначены доли равновесных форм, рассчитанных согласно матричной модели комплексообразования ($\lg K_{\text{in}} = 6.51$, $\omega_1 = 0.17$, $\omega_s = 0.82$, $\omega_r = 1$, $m_2 = 3$). Точками обозначены доли форм, вычисленные для той же схемы комплексообразования, но с коэффициентами m_n по аддитивной схеме.

образования в этих двух растворителях совпадают с описанными выше для ДМФА. Также как и в растворе ДМФА, диаграммы распределения меди по формам комплексов описывает модель, учитывающая переход от октаэдрической геометрии сольвата к тетраэдрическому окружению меди в тетрахлоридном комплексе.

Несколько отличается схема связывания лиганда Cl^- металлом в пропиленкарбонате (PC). Вычисления проведены с использованием констант равновесия, опубликованных в работе [45]. Второй лиганд присоединяется к иону Cu^{2+} с эффектом, значительно отличающимся от аддитивной схемы с эквивалентными сайтами. Наблюдаемое поведение нельзя объяснить изменением КЧ. Максимальное согласование получается для матричной модели комплексообразования замещения растворителя без изменения КЧ с образованием устойчивых *цис*- и *транс*-форм комплекса $[\text{CuS}_2\text{Cl}_2]$. Для учета этого в математической модели (3) необходимо заменить матрицу w на матрицу, рассчитываемую по уравнению (10). Данная подстановка соответствует модели связывания лиганда, определяемой внутренней константой и параметрами взаимного влияния ω_{cis} и ω_{trans} . Комплекс $[\text{Cu}(\text{PC})_2\text{Cl}_2]$ имеет плоскочетырёхугольное строение, но в отличие от

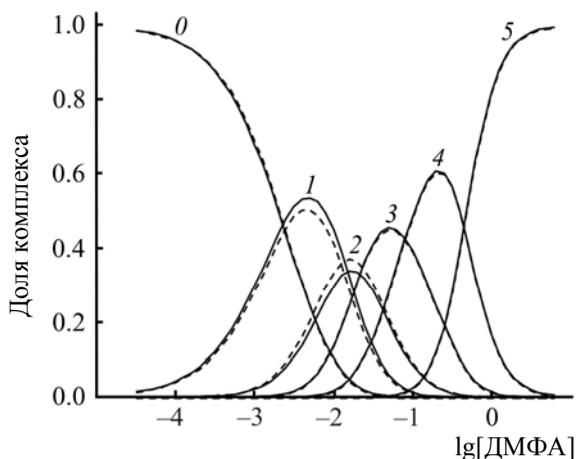


Рис. 6. Диаграмма распределения комплексов Cu(II) в растворе CH_3CN в зависимости от равновесной концентрации добавляемого растворителя $\lg[\text{DMFA}]$, соответствующих общим константам устойчивости $\lg\beta_{1-4,6} = [2.64, 4.46, 6.12, 7.21, 7.9]$. 0 – $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_6^{2+}$, 1 – $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_5(\text{DMFA})^{2+}$, 2 – $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{DMFA})_2^{2+}$, 3 – $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{DMFA})_3^{2+}$, 4 – $\text{Cu}(\text{DMFA})_4^{2+}$, 5 – $\text{Cu}(\text{DMFA})_6^{2+}$. Пунктиром обозначены доли равновесных форм, рассчитанных в соответствии с матричной моделью комплексообразования ($\lg K_{\text{in}} = 3.37$, $\omega_1 = 0.41$, $\omega_s = 0.56$, $\omega_r = 0.07$).

DMFA в растворе присутствуют как *цис*-, так и *транс*-изомеры.

Показанная в работе [43] возможность применения матричной модели комплексообразования для детектирования изменения геометрии координационного полиэдра комплексообразователя, открывает перспективы данного метода для использования в химии координационных соединений. Но для того, чтобы убедиться в неслучайном характере обнаруженных совпадений, экспериментальных и рассчитанных концентрационных диаграмм, необходимо тестирование модели на широком круге объектов. С этой целью была изучена пересольватация Cu^{2+} в неводных растворах [38].

Для вычисления параметров матричной модели комплексообразования замещения координированного растворителя CH_3CN молекулами более сильного донора DMFA использованы результаты калориметрических измерений, опубликованные в [48] (значения ступенчатых констант равновесия $\lg\beta_{1-4,6} = [2.64, 4.46, 6.12, 7.21, 7.9]$). Расчет показал, что изменение долей образующихся комплексов в зависимости от $\lg[L]$, вычисленное в соответствии с моделью чистой ассоциации, заметно отличается от данных эксперимента. Расхождение составляет

более 27%, что намного превосходит обычную экспериментальную погрешность. Для учета роли растворителя для рассматриваемого случая в математической модели в уравнении (3) необходимо заменить матрицу w на матрицу, определяемую уравнением (11).

$$w = [1, m_1\omega_s^5, m_2\omega_s^4\omega_1^2, m_3\omega_r\omega_s^3\omega_1^6, m_4\omega_r\omega_1^{12}, \omega_1^{30}]. \quad (11)$$

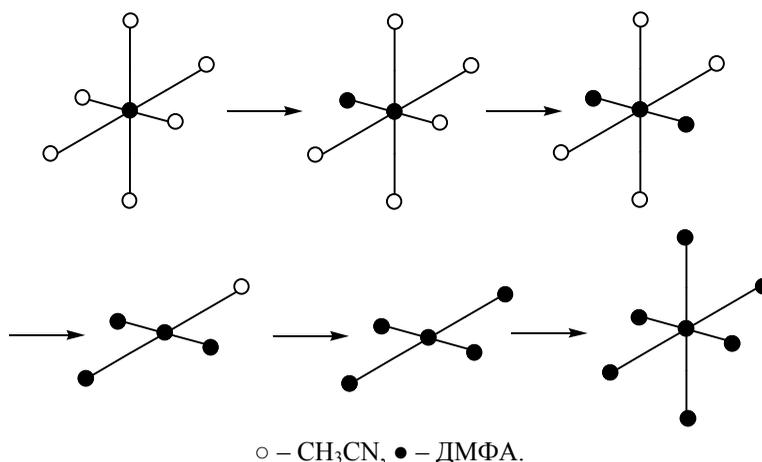
Здесь ω_r – коэффициент, учитывающий вытеснение дополнительных молекул растворителя при связывании 3 и 4 лигандов.

Необходимость введения дополнительного коэффициента обусловлена тем, что третий и четвертый лиганды присоединяются с антикооперативным эффектом, значительно превышающим эффект ожидаемый из аддитивной схемы. Найденное отклонение от аддитивной схемы говорит о том, что на третьей ступени лиганд замещает три молекулы связанного растворителя. Число микросостояний первого и второго комплекса соответствуют координации лиганда только в экваториальной плоскости. При подстановке числа микросостояний, соответствующих координации по всем 6 вакансиям, модель попадает в критическую область ($PE = 7.4\%$). Следует отметить, что, согласно модели, у комплекса $[\text{Cu}(\text{DMFA})_4]^{2+}$ все четыре лиганда эквивалентны. Совпадение экспериментального и рассчитанного распределения говорит о тетраэдрическом или сильно искаженном плоскоквадратном строении комплекса.

На рис. 6 показано изменение долей образующихся комплексов в зависимости от равновесной концентрации лиганда, вычисленное из данных эксперимента и с использованием матричной модели комплексообразования ($\lg K_{\text{in}} = 3.37$, $\omega_1 = 0.41$, $\omega_s = 0.56$, $\omega_r = 0.07$). Отклонение вычисленных профилей от экспериментальных составляет 3.5%, что укладывается в допустимую погрешность эксперимента. Следовательно, исходя из статистического критерия, модель адекватно описывает экспериментальные диаграммы для системы Cu^{2+} – CH_3CN –DMFA при варьировании концентрации лиганда в растворе. В целом процесс пересольватации можно представить в виде схемы 1.

Предполагается, что на третьей и пятой ступенях меняется КЧ и происходит изменение симметрии лигандного окружения. Описанная схема структурных превращений соответствует экспериментальным исследованиям. По данным

Схема 1.



рентгеновской дифракции [49], молекула ацетонитрила в экваториальной плоскости $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_6]^{2+}$ замещается одной молекулой ДМФА. На второй ступени реакция, по-видимому, протекает аналогично, но данные о строении образующегося комплекса отсутствуют. На третьей ступени из внутренней координационной сферы вытесняются также молекулы растворителя, находившиеся на аксиальной оси. Четыре молекулы ДМФА замещают первоначально координированный растворитель в экваториальной плоскости, при этом на аксиальной оси не детектируются ни CH_3CN , ни ДМФА. При дальнейшем увеличении доли ДМФА в растворе образуется комплекс $[\text{Cu}(\text{ДМФА})_6]^{2+}$.

Как было показано в работе [38], структурные превращения при замещении CH_3CN на ДМСО в сольвате Cu^{2+} совпадают с описанными выше для ДМФА. Экспериментальные диаграммы распределения меди по формам комплексов [50] описывает матричная модель комплексообразования, учитывающая отклонение от аддитивной схемы присоединения лигандов. Замещение первоначально координированного растворителя идет с понижением КЧ на третьей ступени процесса. Параметры матричной модели комплексообразования: $\lg K_{\text{in}} = 3.82$, $\omega_1 = 0.37$, $\omega_s = 0.50$, $\omega_r = 0.06$. В отличие от системы $\text{Cu}^{2+}-\text{CH}_3\text{CN}-\text{ДМФА}$ для системы $\text{Cu}^{2+}-\text{CH}_3\text{CN}-\text{ДМСО}$ наилучшее совпадение с данными калориметрии [50] достигается для модели, учитывающей образование всех 6 комплексов $[\text{Cu}(\text{DMSO})_n]^{2+}$ ($n = 1-6$). Точность описания калориметрической кривой титрования для моделей 1-6 и 1-4, 6 практически одинакова.

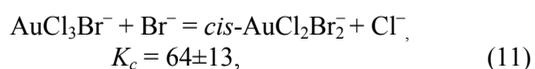
Возникает вопрос, является ли введение дополнительной формы статистически оправданным. Проверка показывает, что матричная модель комплексообразования, учитывающая образование 6 комплексов попадает в критическую область, $\text{PE} = 19\%$. Таким образом, можно сделать вывод, что дополнительная форма является избыточной, т. е. схема замещения CH_3CN одинакова в случае ДМФА и ДМСО.

Смешанно-лигандные комплексы Au(III). Успешное применение матричной модели комплексообразования для получения информации, дополняющей традиционную ступенчатую модель комплексообразования, было продемонстрировано на примере вычисления параметров взаимного влияния лигандов при комплексообразовании в системе $\text{Au}^{3+}-\text{Cl}^--\text{Br}^-$ по данным спектрофотометрического титрования [51, 52]. Выбранная в качестве объекта исследования система $\text{Au}^{3+}-\text{Cl}^--\text{Br}^-$ имеет не только теоретический, но и практический интерес, обусловленный тем, что галогенидные комплексы золота выступают в качестве активных катализаторов при гомогенном катализе, а также применяются для приготовления нанесенных катализаторов, при этом важную роль играет природа форм комплексов в растворе [53-55].

По данным УФ спектроскопии, в системе $\text{Au}^{3+}-\text{Cl}^--\text{Br}^-$ детектируются 5 спектральных форм, которым, исходя из химических соображений, отвечают комплексы AuBr_4^- , AuBr_3Cl^- , $\text{AuBr}_2\text{Cl}_2^-$, AuBrCl_3^- , AuCl_4^- . Используя ступенчатую схему комплексообразования, были вычислены значения констант равновесия [51]. Обращает на себя

внимание тот факт, что отношение констант заметно отличается от статистических ожидаемых значений при отсутствии взаимного влияния между координированными лигандами ($K_0/K_1:K_1/K_2:K_2/K_3 = 2.7:2.2:2.7$). Данный факт свидетельствует о наличии специфических взаимодействий между координированными лигандами одного вида. Практически все известные комплексы золота(III) имеют плоскоквадратное строение. В случае этой геометрии сайты неэквивалентны по отношению друг к другу. Следовательно, справедливо предположение, что связывание лиганда определяется внутренней константой и двумя параметрами взаимного влияния. Погрешность ($PE = 1.0\%$), возникающая при описании экспериментальных данных с использованием матричной модели комплексообразования, адекватно описывает наблюдаемые изменения спектров поглощения в данной системе и не превышает погрешность, возникающую в результате применения традиционной модели ступенчатого комплексообразования. Согласно матричной модели комплексообразования, функция образования и равновесные концентрации химических форм будут определяться параметрами: $K_{in} = 50$, $\omega_{cis} = 1.3$ и $\omega_{trans} = 0.7$.

Особенность рассматриваемой системы состоит в том, что образование *цис*- и *транс*-конфигураций имеет разные скорости. Это позволило по кинетическим измерениям определить микроконстанты для реакций образования изомеров (11, 12) [55].



Отношение приведенных констант немного отличается от статистически ожидаемой величины 2, что означает более выгодное образование *цис*-изомера. С такой схемой согласуется соотношение параметров взаимного влияния. В рассматриваемом случае замещение хлорид-иона бромид-ионом в *цис*-положении носит слабокооперативный ($\omega_{cis} > 1$) характер, а замещение в *транс*-положении является слабоантикооперативным ($\omega_{trans} < 1$) процессом. Установленное с помощью матричной модели комплексообразования сочетание одновременно кооперативности и антикооперативности при комплексообразовании стоит отметить как интересную особенность

образования смешанно-галогенидных комплексов золота(III).

Таким образом, на примере аммиачных комплексов Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} , галогенидных комплексов Pt(II), Pd(II), Au(III) и смешанно-лигандных комплексов Cu^{2+} показано, что с помощью модели матричной модели комплексообразования можно количественно учитывать взаимное влияние лигандов и определять наиболее вероятную геометрию координационных полиэдров, что открывает возможность для альтернативной интерпретации данных спектрометрического и калориметрического изучения ступенчатого комплексообразования и позволяет раскрыть тонкие детали процесса этого процесса.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бек М., Надьнал И. Исследование комплексообразования новейшими методами. М.: Мир, 1989. 411 с.
2. McGhee, J.D., von Hippel, P.H. // J. Mol. Biol. 1974. Vol. 86. P. 469.
3. Klotz I.M. // Science. 1982. Vol. 217. P. 1247. doi 10.1126/science.6287580
4. Кудрев А.Г. // ЖОХ. 2018. Т. 88. Вып. 12. С. 2063; Kudrev A.G. // Russ. J. Gen. Chem. 2018. Vol. 88. P. 2578. doi 10.1134/S1070363218120198
5. Кудрев А.Г. // ЖОХ. 2016. Т. 86. Вып. 6. С. 1024; Kudrev A.G. // Russ. J. Gen. Chem. 2016. Vol. 86. P. 1353. doi 10.1134/S1070363216060219
6. Kudrev A. // J. Anal. Meth. Chem. 2017. Vol. 2017. Article ID 6780521. doi 10.1155/2017/6780521
7. Кудрев А.Г. // ЖОХ. 2014. Т. 84. Вып. 3. С. 364; Kudrev A.G. // Russ. J. Gen. Chem. 2014. Vol. 84. N 3. P. 424. doi 10.1134/S1070363214030037
8. Kudrev A.G. // Talanta. 2013. Vol. 116. P. 541. doi 10.1016/j.talanta.2013.07.012
9. Кудрев А.Г. // Высокомогл. соед. 2013. Т. 55. № 10. С. 1245. doi 10.7868/S0507547513090055; Kudrev A.G. // Polym. Sci. (A). 2013. Vol. 55. P. 586. doi 10.1134/S0965545X13090022
10. Кудрев А.Г. // ЖОХ. 2006. Т. 76. Вып. 11. С. 1865; Kudrev A.G. // Russ. J. Gen. Chem. 2006. Vol. 76. P. 1782. doi 10.1134/S107036320611020X
11. Кудрев А.Г. // ЖОХ. 2002. Т. 72. Вып. 10. С. 1591; Kudrev A.G. // Russ. J. Gen. Chem. 2002. Vol. 72. P. 1501. doi 10.1023/A:1023315112622

12. Job P. // Ann. Chim. 1928. Vol. 9. P. 113.
13. Scatchard G. // Ann. NY Acad. Sci. 1949. Vol. 51. P. 660.
14. Cera E. Thermodynamic Theory of Site-Specific Binding Processes in Biological Macromolecules. Cambridge: Cambridge University Press, 1995. 296 p.
15. Nechipurenko Yu.D. // Biophysics. 2014. Vol. 59. P. 12.
16. Chaires J.B. // Methods in Enzymology. 2001. Vol. 340. P. 3.
17. Le Vu H., Buscaglia R., Chaires J.B., Lewis E.A. // Analyt. Biochem. 2013. Vol. 434. P. 233. doi 10.1016/j.ab.2012.11.030
18. Bhattacharjee A.J., Ahluwalia K., Taylor S., Jin O., Nicoludis J.M., Buscaglia R., Chaires J.B., Kornfilt D.J.P., Marquardt D.G.S., Yatsunyk L.A. // Biochimie. 2011. Vol. 93. P. 1297. doi 10.1016/j.biochi.2011.05.038
19. Костромина Н.А., Кумок В.Н., Скорик Н.А. Химия координационных соединений М.: ВШ, 1990. 432 с.
20. Тимошкин А.Ю., Кудрев А.Г. // ЖНХ. 2012. Т. 57. № 10. С. 1447; Timoshkin A.Yu., Kudrev A.G. // Russ. J. Inorg. Chem. 2012. Vol. 57. N 10 P. 1362. doi 10.1134/S0036023612100142
21. Massart D.L., Vandeginste B.G.M., Deming S.N., Michotte, Y., Kaufman L. Chemometrics: A Textbook. Amsterdam; New York: Elsevier Publ., 1988. 488 p.
22. Бронштейн И.Н., Семендяев К.А. Справочник по математике. М.: Наука, 1986. 544 с.
23. Кудрев А.Г. // Коорд. хим. 2008. Т. 34. № 1. С. 37; Kudrev A.G. // Russ. J. Coord. Chem. 2008. Vol. 34. P. 34. doi 10.1134/S1070328408010065
24. Кудрев А.Г. // ЖНХ. 2010. Т. 55 № 5. С. 874; Kudrev A.G. // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. Vol. 55. N 5. P. 814. doi 10.1134/S0036023610050268
25. Гринберг А.А., Гелфман М.И. // Докл. АН СССР. 1961. Т. 137. С. 87.
26. Latimer W. Oxidation potentials. New York: Prentice Hall, 1952. P. 206.
27. Ginstrup O., Leden I. // Acta Chem. Scand. 1967. Vol. 21. P. 2689. doi 10.3891/acta.chem.scand.21-2689
28. Ginstrup O., Leden I. // Acta Chem. Scand. 1968. Vol. 22. P. 1163. doi 10.3891/acta.chem.scand.22-1163
29. Elding L.I. // Acta Chem. Scand. 1970. Vol. 24. P. 1331. doi 10.3891/acta.chem.scand.24-1331
30. Elding L.I. // Acta Chem. Scand. 1970. Vol. 24. P. 1527. doi 10.3891/acta.chem.scand.24-1527
31. Equilibrium-constants Database 2001 Meduza. www.kemi.kth.se/medusa
32. Инценди Я. Применение комплексов в аналитической химии. М.: Мир, 1979. 376 с.
33. Burger K., Dyrssen D. // Acta Chem. Scand. 1963. Vol. 17. N 2. P. 1489. doi 10.3891/acta.chem.scand.17-1489
34. Шукарев С.А., Лобанева О.А., Иванова М.А., Кононова М.А. // Вестн. ЛГУ. 1961. Т. 10. Вып. 1. С. 152.
35. Cosen J. // Geochim. Cosmochim. Acta. 2003. Vol. 63. N 7. P. 1331. doi 10.1016/S0016-7037(02)01271-1
36. Kragten J. // Talanta. 1980. Vol. 27. P. 375. doi 10.1016/0039-9140(80)80100-7
37. Кудрев А.Г. // ЖОХ. 2009. Т. 79. Вып. 10. С. 1591; Kudrev A.G. // Russ. J. Gen. Chem. 2009. Vol. 79. N 10. P. 2087. doi 10.1134/S1070363209100028
38. Kudrev A.G. // Talanta. 2012. Vol. 101. P. 157. doi 10.1016/j.talanta.2012.09.014
39. NIST Standard Reference Database 46. Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes Database / Eds R.M. Smith, A.E. Martell, R.J. Motekaitis. Version 7.0 for Windows. 2003. US National Institute of Standards and Technology Standard Reference Data Program, Gaithersburg, MD 20899. <http://www.acadsoft.co.uk>
40. Бьеррум Я. Образование аминов металлов в водном растворе. Теория обратимых ступенчатых реакций. М.: ИЛ, 1961. 140 с.; Bjerrum J. Metal Ammine Formation in Aqueous Solution: Theory of the Reversible Step Reactions. Copenhagen: Naase, 1957.
41. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. М.: Мир, 1987. Т. 3 С. 308.
42. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. М.: Мир, 1969. Т. 2. С. 475.
43. Кудрев А.Г. // Коорд. хим. 2010. Т. 36. № 9. С. 710; Kudrev A.G. // Russ. J. Coord. Chem. 2010. Vol. 36. P. 704. doi 10.1134/S1070328410090113
44. Ishiguro S., Jeliaskova B.G., Ohtaki H. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1985. Vol. 58. N 6. P. 1749. doi 10.1246/bcsj.58.1749
45. Ozutsumi K., Ishiguro S., Ohtaki H. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1988. Vol. 61. N 1. P. 715. doi 10.1246/bcsj.61.715
46. Amuli C., Elleb M., Meullemeestre J., Schwing M.J., Vierling F. // Inorg. Chem. 1986. Vol. 25. P. 856. doi 10.1021/ic00226a027
47. Ishiguro S., Jeliaskova B.G., Ohtaki H. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1985. Vol. 58. P. 1143. doi 10.1246/bcsj.58.1143
48. Ishiguro S., Jeliaskova B.G., Ohtaki H. // J. Solution Chem. 1987. Vol. 16. N 1. P. 1. doi 10.1007/BF00647009
49. Ozutsumi K., Ishiguro S., Ohtaki H. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1988. Vol. 61. N 3. P. 945. doi 10.1246/bcsj.61.945
50. Ishiguro S., Jeliaskova B.G., Ohtaki H. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1989. Vol. 62. N 1. P. 39. doi 10.1246/bcsj.62.39
51. Kudrev A.G. // Talanta. 2008. Vol. 75. P. 380. doi 10.1016/j.talanta.2007.11.034

52. *Кудрев А.Г.* // ЖОХ. 2008. Т. 79. Вып. 4. С. 529; *Kudrev A.G.* // Russ. J. Gen. Chem. 2008. Vol. 78. N 4. P. 513. doi 10.1134/S1070363208040014 j.gca.2009.01.036
53. *Usher A., McPhail D.C., Brugger J.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 2009. Vol. 73. P. 3359. doi 10.1016/
54. *Hashmi A.S.K., Hutchings G.J.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2006. Vol. 45. P. 7896. doi 10.1002/anie.200602454
55. *Elding L.I., Groning A.-B.* // Acta Chem. Scand. (A). 1978. Vol. 32. N 9. P. 867. doi 10.3891/acta.chem.scand.32a-0867

Application of The Matrix Method for Calculating Internal Equilibrium Constants and Complex Formation Microconstants

A. G. Kudrev*

St. Petersburg State University, Universitetskaya nab. 7–9, St. Petersburg, 199034 Russia

**e-mail: kudrevandrei@mail.ru*

Received March 12, 2019; revised March 12, 2019; accepted March 15, 2019

This review is devoted to the matrix method of modeling complexation in solution. The applicability of the method for the interpretation of spectrometric and calorimetric data for systems containing simultaneously a large number of complex forms is shown. The works where this method was used to calculate the internal equilibrium constants and *cis/trans* isomerization constants were analyzed. Using the matrix modeling method, the cooperativity of ammonia binding with Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} and Ni^{2+} ions in aqueous solution was demonstrated. For halide complexes of Pt(II), Pd(II) and Au(III), having a square-planar structure, the difference between the interaction of ligands in the *cis* and *trans* isomers is shown. The question of verifying the hypothesis about the geometry of the coordination polyhedron of Cu^{2+} compounds formed in the processes of equilibrium step complexing in mixed solvents is considered.

Keywords: matrix method, matrix model of complexation, internal constants