

Яценко А. В.

Лекции по общей химии

Комплексные соединения

Для студентов второго курса физического факультета

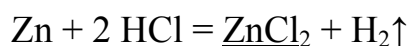
Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова
2005 г.
Chemnet.ru

Происхождение терминов "комплексный" и "координационный"	2
Некоторые определения. Изомерия.....	3
Химическая связь в σ -комплексах переходных металлов. Спектрохимический ряд.....	4
Устойчивость комплексов	7
Хелаты, комплексоны и макроциклические лиганды	9
π -Комплексы	13
Комплексы с лигандами π -акцепторного типа.....	15
Кластеры	16
Реакции комплексных соединений с изменением степени окисления центрального атома	18
Реакции комплексных соединений: замещение лигандов	19
Реакции лигандов в комплексных соединениях и темплатный синтез	22
Комплексные соединения в катализе	24
Комплексные соединения в биологических системах	25

Происхождение терминов "комплексный" и "координационный"

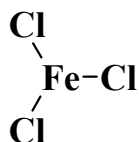
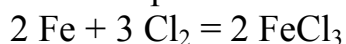
Словосочетание "комплексное соединение" возникло в конце XIX века, когда, собственно, и закладывались основы современной химии. В предыдущих темах (строение молекул, растворы) говорилось, что в это же время Фишер синтезировал углеводы, а Аррениус изучал растворы электролитов. Самое главное, что тогда уже сложилась почти современная система химических представлений. Поэтому когда современный химик читает научную статью того времени, ему в основном все понятно, и ему понятна логика, которой руководствовался автор. А вот если читать труды каких-нибудь алхимиков, то нужен специальный перевод понятий, причем историки науки часто спорят, правильно ли мы понимаем алхимические тексты.

Итак, в конце XIX века химики выстроили учение о валентности, то есть о способности атомов образовывать определенное число связей. Какова же валентность атомов металлов в их солях? Допустим, мы растворили цинк в соляной кислоте и упарили получившийся раствор.



Получился хлорид цинка, ZnCl_2 . Валентность хлора равна 1, следовательно, валентность цинка в такой молекуле должна быть равна 2 и она должна быть построена так : Cl-Zn-Cl.

Или же мы нагреваем железо в атмосфере хлора.



Получается FeCl_3 , в молекуле которого железо трехвалентно. Химикам того времени было понятно, как построены молекулы этих веществ.

Однако обнаружилось, что если к раствору одного хорошо понятного вещества – соли металла – добавить раствор другого хорошо понятного вещества – например, аммиака, то эти вещества могут соединиться и образуется что-то новое и малопонятное. Например, если к розовому раствору хлорида кобальта добавить раствор соляной кислоты, то цвет раствора изменится на синий, а если туда еще добавить хлорид натрия, то при упаривании можно получить вещество состава (определять состав тогда уже умели довольно точно) Na_2CoCl_4 . Это вещество химикам того времени было непонятно – оно не вписывалось в учение о валентности.



Можно было записать эту формулу в виде совокупности двух молекул NaCl и одной молекулы CoCl_2 ($2\text{NaCl} \cdot \text{CoCl}_2$). Но такая запись многих не удовлетворяла, так как всем было ясно, что в новом веществе нет молекул NaCl и CoCl_2 . Можно было записать формулу так: $\text{Na}_2[\text{CoCl}_4]$, с образовани-

ем сложного аниона. Однако тогда становилось непонятно, а какова здесь валентность кобальта? 4? Такая валентность была неизвестна.

Поэтому был предложен такой выход: соединения, в которых атом металла превышает свою обычную валентность, выделить в особый класс и именовать их **комплексными**. Далее, число связей, которые центральный атом образует со своими соседями, именовать не валентностью, а **координационным числом**. А самих этих соседей называть **лигандами**. И наконец, связь, образуемую между центральным атомом и лигандом, стали называть **координационной связью** – в отличие от обычной ковалентной. Так химикам удалось примирить теорию и реальность.

С современной точки зрения валентность - устаревшее понятие, и никакой принципиальной разницы между комплексными и некомплексными (симплексными) соединениями нет. В самом деле, $ZnCl_2$ существует в виде молекул такого строения только в газовой фазе. В кристалле отдельных молекул нет, и каждый атом Zn окружен 4 атомами Cl, а в растворе происходит электролитическая диссоциация, и ионы сольватируются, причем каждый ион цинка непосредственно окружен 6 молекулами воды, а каждый ион хлора – 8. Таким образом, превышение формальной валентности – это скорее правило, чем исключение. Однако термин комплексные или, что то же самое, координационные соединения сохранился, и существуют, например, такие журналы, как "Координационная химия" и "Coordination Chemistry Reviews", хотя граница между комплексными и некомплексными соединениями не всегда ясна и отчетлива. Например, весьма условна разница между комплексными и металлорганическими соединениями (то есть соединениями, содержащими связи металл-углерод).

Итак, понятия комплексный и координационный – почти точные синонимы, но некоторая филологическая разница все-таки есть. Например, химик никогда не скажет "комплексная связь" – только "координационная связь". Никогда не скажет "координационный ион" – только "комплексный ион". Понять эту разницу почти невозможно, а можно только запомнить.

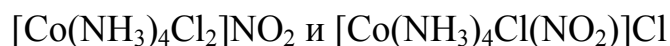
Некоторые определения. Изомерия

Понятия лиганд и координационное число уже были введены. Ион (иногда нейтральный атом), находящийся в центре комплексной частицы, называют **ионом (атомом)-комплексообразователем**. Саму комплексную частицу принято записывать в квадратных скобках. Комплексная частица может быть нейтральной, может быть положительно или отрицательно заряженной. В этом случае говорят о комплексном катионе и комплексном анионе. Может быть и так, что и катион, и анион – оба являются комплексными.

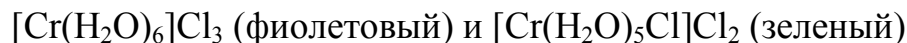
$[ML_n]$, $[ML_n]^{m+}X_m^-$, $K_m^+[ML_n]^{m-}$, $[ML_n][M'L'_m]$ (M – металл-комплексообразователь, L – лиганд)

Изомеры, как вы помните, это вещества одинакового состава, но имеющие разное строение. У комплексных соединений существуют особые виды изомерии. Изомерия комплексных соединений может быть вызвана тем, что

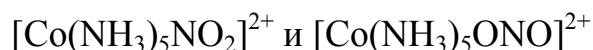
часть анионов может входить в состав комплекса, а часть – выполнять роль противоионов – это **ионизационная изомерия**.



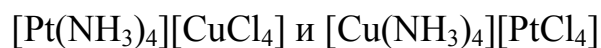
Частный случай ионизационной изомерии – **гидратная изомерия**



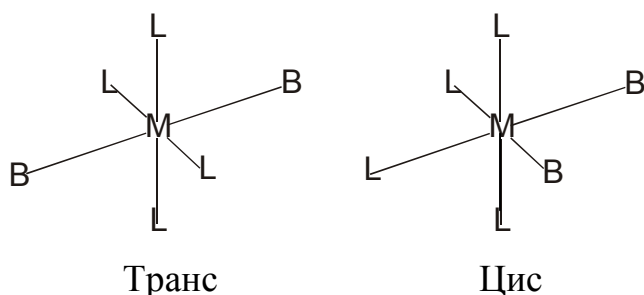
Далее, сложный лиганд может по-разному присоединяться к комплексообразователю. Например, нитрит-ион может присоединяться к атому кобальта либо через атом азота, либо через атом кислорода. Это пример **солевой изомерии**.



Пример **координационной изомерии** – в первом случае атом платины входит в состав катиона, во втором – в состав аниона.



Наконец, **геометрическая изомерия**. Введем два важных обозначения изомеров - **цис** и **транс**. Комплекс имеет транс-строение, если 2 одинаковых лиганда находятся напротив друг друга, и цис-строение, если они расположены по соседству.



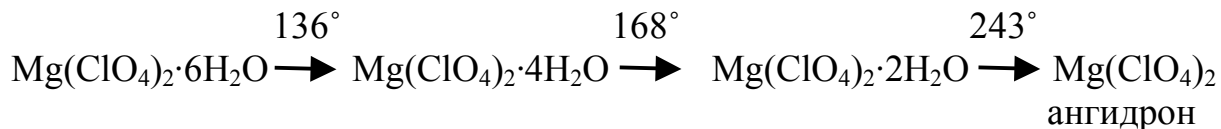
Химическая связь в σ -комплексах переходных металлов.

Спектрохимический ряд

Какие же силы связывают лиганды и ионы-комплексообразователи? Мы уже обсуждали сольватацию ионов при электролитической диссоциации и можем поэтому предположить, что тут важную роль играют электростатические взаимодействия. По-видимому, кристаллогидраты солей щелочных и щелочно-земельных металлов действительно образуются в основном по электростатическому механизму: молекула воды представляет из себя диполь ($\mu=1,45$ Д), и энергии ион-дипольного взаимодействия может быть достаточно для того, чтобы связать молекулы воды с катионами. По мере увеличения размера катиона разрушение кристаллогидрата происходит легче: сульфат лития теряет воду при температуре почти на 200° выше, чем сульфат натрия, перхлорат магния – тоже при более высокой температуре, чем хлорид кальция. Все это подтверждает идею об электростатической природе взаимодействий.

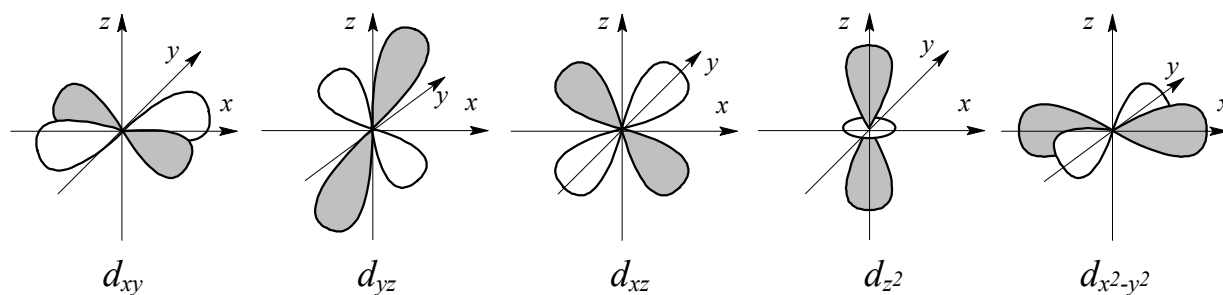


$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – Т. разл. 233°C ; $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Глауберова соль) – Т. разл. 32°C



$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (гипс) Т. разл. 110°C

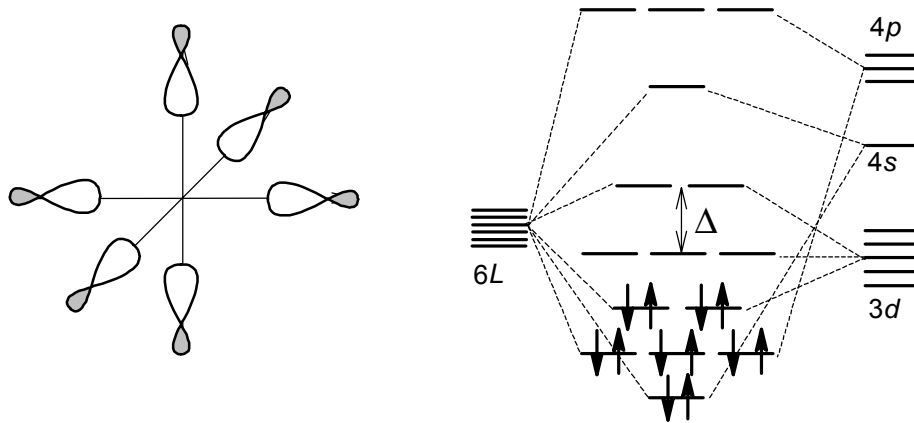
Однако комплексные соединения переходных металлов, то есть металлов с незаполненными d-оболочками, намного более стабильны. Это означает, что связи металл-лиганд в них являются хотя бы отчасти ковалентными. Современная теория химической связи построена на методе молекулярных орбиталей. Посмотрим, как она может объяснить электронное строение комплексов в случае октаэдрического комплекса, когда центральный атом окружен 6 лигандами. Этот случай довольно типичный – координационное число 6 очень распространено. Чуть менее распространенным является координационное число 4. Ему соответствует тетраэдрическое или квадратное строение комплексной частицы. Сначала рассмотрим комплексообразование с участием лигандов σ -типа – это молекулы воды, аммиака, галогенид-анионы и прочие частицы, которые имеют неподеленную электронную пару.



У иона переходного металла есть s и p-орбитали. Они перекрываются с σ -орбиталями лигандов, и при этом образуются связывающие и разрыхляющие орбитали. Далее, у иона переходного металла есть 5 d-орбиталей. Лепестки 2 из них направлены вдоль координатных направлений – это d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$. Остальные 3 орбитали – d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} – ориентированы в бисекториальных направлениях. В октаэдрических комплексах лиганды подходят к центральному атому вдоль координатных осей, поэтому орбитали d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ участвуют в образовании связей, при этом образуются две связывающие и две разрыхляющие орбитали, а d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} – не участвуют и остаются несвязывающими.

Итак, 6 электронных пар лигандов всегда заполняют 6 нижних молекулярных орбиталей. Они обозначены на рисунке как заполненные, не представляют для нас интереса и не будут обсуждаться в дальнейшем. Почти все свойства комплексов определяются характером заполнения пяти МО (три

несвязывающих и две разрыхляющих) электронами комплексообразователя.

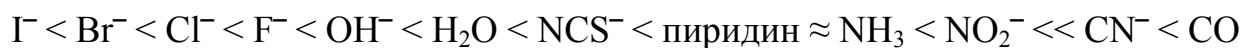


Порядок заполнения определяется, с одной стороны, правилом Хунда, а с другой – расстоянием между орбиталями на энергетической диаграмме (величиной расщепления) Δ . Например, в октаэдрическом комплексе с конфигурацией центрального иона d^1 , d^2 или d^3 заполняются три нижние орбитали. Если величина расщепления больше, чем энергия спин-спаривания, то четвертый, пятый и шестой электроны тоже разместятся на несвязывающих орбиталях, а заполнение двух верхних орбиталей начнется только с конфигурации d^7 . Если же величина расщепления невелика, то сначала каждая из пяти орбиталей заполнится одним электроном, а уже потом начнется их спаривание.

Электронные конфигурации ионов переходных металлов:

	0	+1	+2	+3	+4
Ti	$3d^2 4s^2$		d^2	d^1	d^0
V	$3d^3 4s^2$		d^3	d^2	d^1
Cr	$3d^5 4s^1$		d^4	d^3	
Mn	$3d^5 4s^2$		d^5		
Fe	$3d^6 4s^2$		d^6	d^5	
Co	$3d^7 4s^2$		d^7	d^6	
Ni	$3d^8 4s^2$		d^8		
Cu	$3d^{10} 4s^1$	d^{10}	d^9		

Энергия спин-спаривания индивидуальна для каждого иона и незначительно зависит от природы лигандов. Например, для ионов Fe^{2+} эта величина составляет 17600 см^{-1} , а для ионов Fe^{3+} - 30000 см^{-1} . Величина расщепления Δ , наоборот, в основном определяется природой лигандов. По своей способности вызывать расщепление лиганды образуют ряд, называемый **спектрохимическим**. Ряд этот приблизительный, и может немного меняться в зависимости от иона-комплексообразователя. Лиганды, стоящие в начале ряда, называются лигандами **слабого поля** и вызывают наименьшее расщепление, а лиганды, стоящие в конце ряда, называются лигандами **сильного поля**. Граница между ними проходит примерно по аммиаку. Аммиак в разных книгах относят либо к лигандам сильного поля, либо к лигандам среднего поля.



Вернемся к комплексам ионов с конфигурацией d^6 . Если комплекс образован лигандами сильного поля, суммарный спин комплекса будет равен 0. Если же комплекс образован лигандами слабого поля, то он содержит 4 неспаренных электрона и его спин равен 2. В первом случае комплекс является диамагнитным и называется **низкоспиновым**. Во втором – комплекс парамагнитный и **высокоспиновый**. Следовательно, магнитные измерения позволяют определять электронную структуру комплекса, и наоборот, зная место лиганда в спектрохимическом ряду, можно предсказать магнитные свойства комплекса.

Электронную структуру тетраэдрических и квадратных комплексов тоже можно описать методом МО. В тетраэдрических комплексах величина расщепления примерно в 2 раза меньше, чем в аналогичных по составу октаэдрических, поэтому тетраэдрические комплексы всегда высокоспиновые.

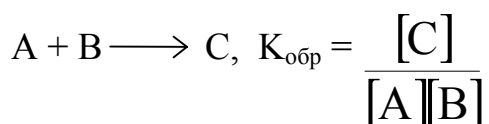
Спектры поглощения комплексных соединений в видимой области возникают в результате переноса электрона с верхней занятой на нижнюю вакантную МО, то есть длина волны поглощения тоже определяется величиной Δ .

ДЕМО: комплексы кобальта с разными лигандами.

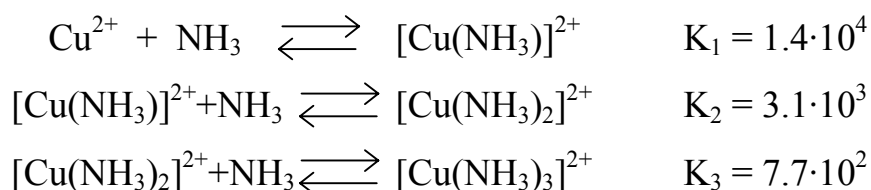
Например, комплексы кобальта образуют ряд цветов – от синего (тетраэдрический хлоридный комплекс) до морковно-оранжевого (нитритный комплекс).

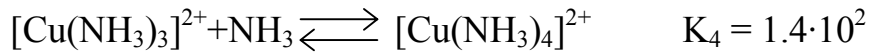
Устойчивость комплексов

В растворах, содержащих ионы-комплексобразователи и молекулы (или ионы) лиганда, устанавливается ступенчатое равновесие. Для каждой стадии можно записать константу равновесия, тогда как суммарная константа – это произведение всех ступенчатых констант. Константы равновесия реакций комплексообразования называют **константами образования комплекса**. В литературе часто используют и обратную величину – так называемую константу нестойкости, которая является константой равновесия реакции распада комплексной частицы.

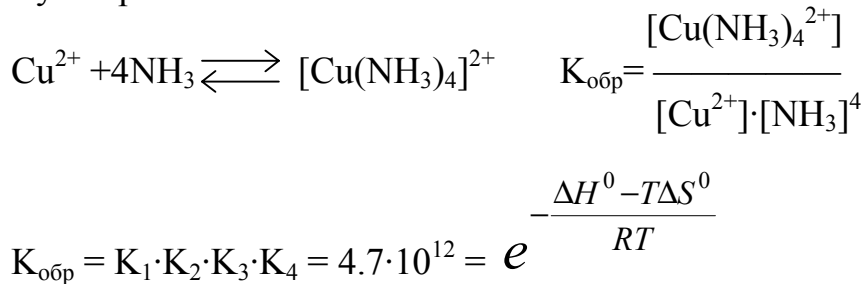


В качестве примера рассмотрим образование аммиачного комплекса Cu^{2+} :



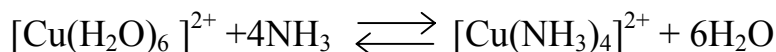


Обратите внимание, что первая ступенчатая константа является наибольшей. Суммарно:



Из величины константы можно определить энергию Гиббса реакции комплексообразования – это -72 кДж/моль, то есть на каждую из 4 координационных связей приходится по 18 кДж/моль. Это существенно меньше, чем у типичной ковалентной связи – там изменение свободной энергии составляет порядка 100 и более кДж/моль, но намного больше энергии Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий. Существуют однако комплексы с намного более прочными координационными связями, практически не уступающими ковалентным связям.

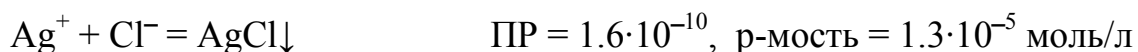
Какова же термодинамика комплексообразования? При комплексообразовании образуется новая связь – связь металл-лиганд – поэтому всегда происходит уменьшение энтальпии. Глядя на суммарное уравнение, можно предположить, что раз в системе уменьшается число частиц, то энтропия должна сильно уменьшиться. Однако это не так. Дело в том, что это уравнение сокращенное. Мы с вами обсуждали в предыдущей теме, что "голых" ионов в растворах, а в особенности – в водных растворах, не существует – все они сольватированы, то есть связаны с молекулами растворителя. Поэтому правильнее было бы записать реакцию комплексообразования с участием молекул воды. Из приводимого ниже уравнения видно, что на самом деле в данном случае число частиц даже увеличивается.



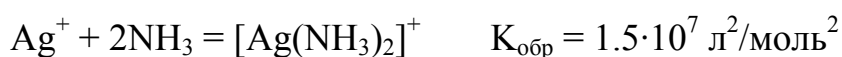
При образовании шестикоординационного комплекса на каждый присоединенный лиганд приходится одна высвободившаяся молекула воды, поэтому изменение энтропии обычно невелико.

Благодаря образованию комплексов можно растворять малорастворимые соединения: благодаря образованию комплекса произведение растворимости не достигается. Чем меньше растворимость вещества, тем более прочный комплекс должен использоваться для его растворения.

ДЕМО: соли и комплексы серебра.

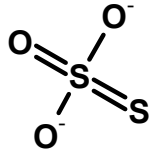
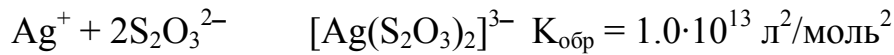


Малорастворимый хлорид серебра выпадает в осадок



Этот осадок растворяется в избытке аммиака.

$\text{Ag}^+ + \Gamma = \text{AgI} \downarrow$ $\text{ПР} = 1.5 \cdot 10^{-16}$, $\text{p-мость} = 1.2 \cdot 10^{-8}$ моль/л
 ПР AgI существенно меньше, чем AgCl , поэтому добавление в раствор комплекса иодид-ионов снова приводит к выпадению осадка.



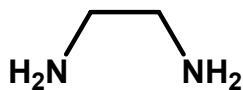
Однако если использовать более сильный комплексообразователь – тиосульфат-ион – то осадок AgI тоже можно растворить.

$2\text{Ag}^+ + \text{S}^{2-} = \text{Ag}_2\text{S} \downarrow$ $\text{ПР} = 1.6 \cdot 10^{-49}$, $\text{p-мость} = 5.4 \cdot 10^{-17}$ моль/л
 При добавлении сульфид-ионов тиосульфатный комплекс разрушается и выпадает черный осадок сульфида серебра. Его растворимость чрезвычайно мала.

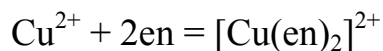
Помните, что такое произведение растворимости? Это константа равновесия процесса растворения малорастворимого электролита, то есть произведение концентраций ионов в степенях стехиометрических коэффициентов. Для AgCl – это просто произведение концентраций ионов серебра и хлора, а для сульфида серебра – это произведение концентрации сульфид-ионов на квадрат концентрации ионов серебра.

Хелаты, комплексоны и макроциклические лиганды

Лиганды, которые могут образовывать сразу несколько координационных связей, называют **полидентатными**, то есть многозубыми. Простейший пример бидентатного лиганда – этилендиамин (en), в котором два атома азота связаны этиленовым мостиком.



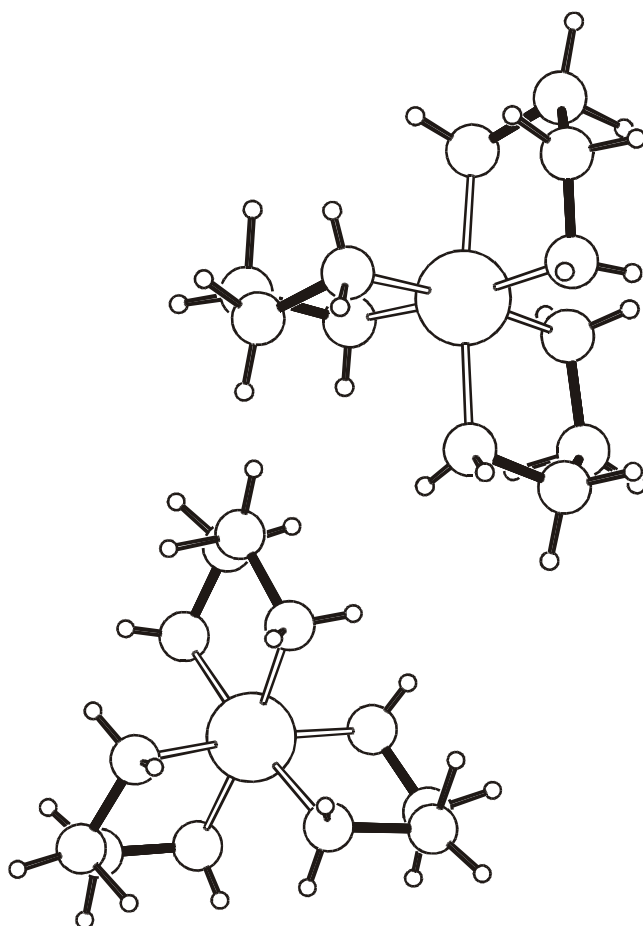
При комплексообразовании такой лиганд заменяет две молекулы аммиака.



$$K_1 = 3.6 \cdot 10^{10}, K_2 = 1.1 \cdot 10^9, K_{\text{обр}} = 4.0 \cdot 10^{19}$$

При этом из трех частиц – иона меди в гидратной оболочке и двух молекул этилендиамина – образуется 5 частиц – комплексная молекула и 6 молекул воды, то есть число энтропия системы значительно возрастает. По сравнению с аммиачным комплексом, энтальпия реакции комплексообразования почти не изменяется, так как не изменяется природа донорных центров. Однако благодаря энтропийному слагаемому ΔG реакции возрастает примерно в полтора раза и комплекс оказывается намного более прочным.

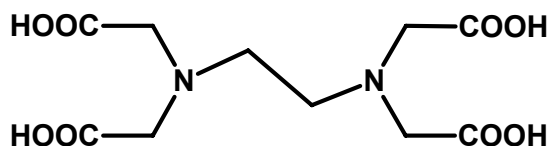
Повышение устойчивости комплексов при замене монодентатных лигандов на аналогичные по своей химической природе полидентатные лиганды называется **хелатным эффектом**, то есть эффектом клешни. Комплексы с такими лигандами называют хелатными комплексами. Ниже изображен в разных проекциях хелатный комплекс трехвалентного кобальта с этилендиамином. Он имеет структуру немного искаженного октаэдра: углы N-Co-N в хелатных циклах немного меньше 90° (84°), а между циклами – немного больше (92 - 93°).



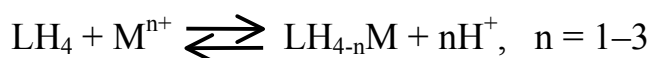
На самом деле, во многих случаях хелатный эффект обусловлен не только энтропийным, но и энтальпийным слагаемым. Энтальпийный выигрыш достигается благодаря тому, что при образовании координационной сферы из монодентатных лигандов им при сближении приходится преодолевать силы отталкивания, а в полидентатном лиганде донорные центры уже находятся на подходящем расстоянии и на их сближение тратить энергию не приходится.

Ясно, что чем выше дентатность лиганда, тем сильнее сказывается хелатный эффект и тем выше устойчивость комплексов. Разработано целое семейство полидентатных лигандов, называемых **комплексонами**. Помимо донорных центров, таких как атомы азота, молекулы комплексонов содержат кислотные группы. В водном растворе кислотные группы диссоциируют и лигандами являются анионы. Это повышает прочность комплексов, так как ионы металлов связывается с комплексоном еще и благодаря электростати-

ческим взаимодействиям. Образующиеся комплексы называют **комплексонами**. Особенность комплексонов в том, что они способны образовывать прочные комплексы с катионами щелочноземельных металлов, которые с обычными монодентатными лигандами устойчивых комплексов не образуют. Пример самого распространенного комплексона – этилендиаминтетрауксусная кислота, техническое название – Трилон Б.

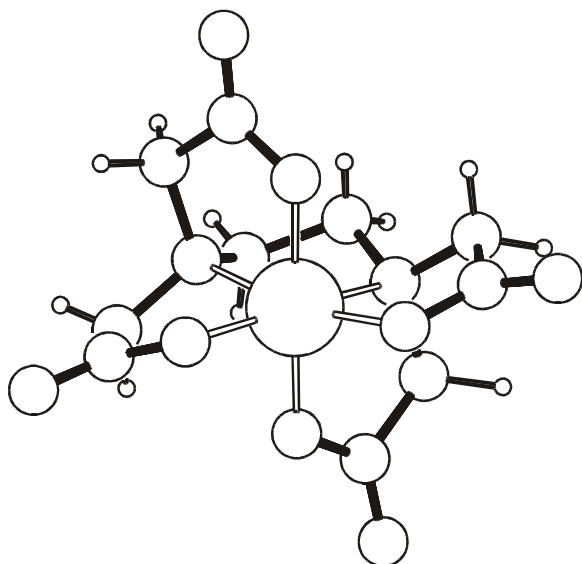


Из приводимой ниже таблицы видно, как велика прочность комплексов с участием этого комплексона.



M^{n+}	Li^+	Ca^{2+}	Al^{3+}	Cu^{2+}	Co^{3+}
$K_{\text{обp}}$	617	$5.0 \cdot 10^{10}$	$2.0 \cdot 10^{16}$	$6.3 \cdot 10^{18}$	$5.0 \cdot 10^{40}$

Ниже приводится структура комплексного аниона в соли $\text{K}[\text{Al}(\text{Edta})]$ (Edta – этилендиаминтетраацетат, образующийся при диссоциации всех четырех кислотных групп молекулы этилендиаминтетрауксусной кислоты. В образовании координационных связей принимают участие два атома азота и четыре атома кислорода карбоксильных групп. Координационный полиэдр – искаженный октаэдр (углы – от 83° до 110°).



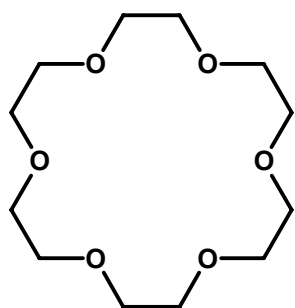
Комплексоны применяются в химическом анализе; по количеству комплексона, израсходованного для полного связывания катионов металла, можно определить количество этих катионов.

ДЕМО: комплексонометрическое титрование

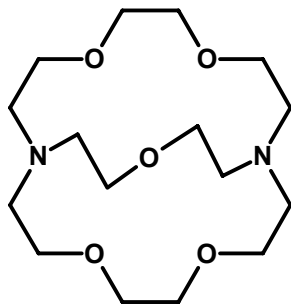
Еще один интересный класс лигандов, важный как с теоретической, так и с практической точки зрения – это **макроциклические лиганды**. В этом

классе есть два основных подкласса: так называемые **краун-эфиры** и **криптан-ды**. Краун-эфиры называются так потому, что молекула такого циклического эфира напоминает по форме корону – она почти плоская, и атомы, чередуясь, выходят из плоскости то вверх, то вниз. Название криптан-д происходит от греческого слова крипта – потаенное место. Дело в том, что ион металла, попавший во внутреннюю полость молекулы криптана, оказывается практически изолированным и от противоионов, и от молекул растворителя.

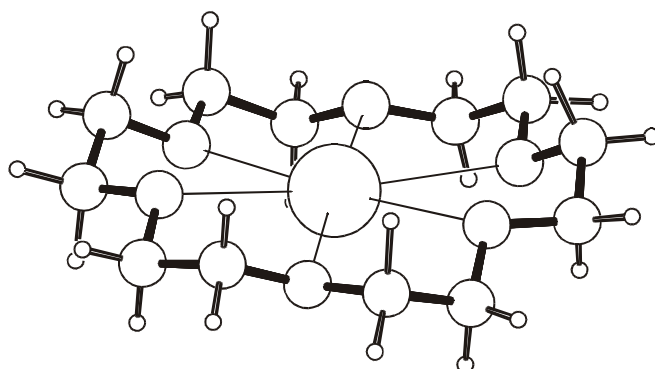
Название краун-эфира содержит указание на то, сколько всего атомов образует макроцикл (в данном случае – 18) и сколько из них донорных центров (в данном случае – 6 атомов кислорода).



18-краун-6



криптан-д [2.2.1]



Комплекс $[K(18\text{-crown-}6)]^+$, сумма углов O-K-O = 363°

Константы образования комплексов краун-эфиров и криптан-дов (в воде):

	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺
15-краун-5	5.0	5.5	-	89
18-краун-6	6.3	107	3.2	525
[2.1.1]	$1.2 \cdot 10^6$	182	$2.2 \cdot 10^4$	794
[2.2.2]	$1.6 \cdot 10^7$	$5.6 \cdot 10^9$	$4.0 \cdot 10^7$	$3.2 \cdot 10^{11}$

Название криптана указывает, сколько донорных центров содержится в каждой из трех ветвей, связывающих атомы азота.

Особенностью макроциклических лигандов является то, что они образуют комплексы не с любыми катионами, а преимущественно с теми, которые имеют подходящий размер, то есть хорошо вписываются во внутреннюю полость молекулы. Например, 18-краун-6 относительно слабо связывает маленькие катионы натрия и кальция и значительно прочнее – более крупные

катионы калия и стронция. Значит, если в раствор, содержащий смесь катионов кальция и стронция, которые вообще-то по химическим свойствам весьма близки, добавить этот краун-эфир, то ионы стронция свяжутся в комплекс, а ионы кальция в большинстве своем останутся свободными.

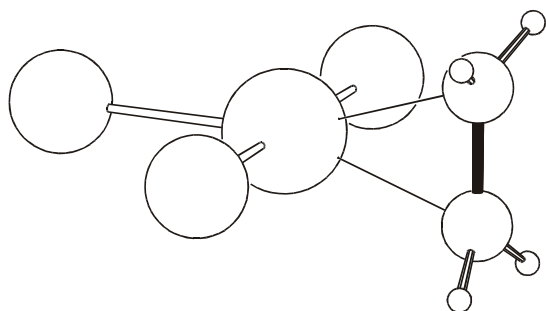
У криптандов эта способность селективно связывать катионы выражена еще сильнее. Криптанд с маленькой полостью прочно связывает ионы натрия, а ионы калия в нем не умещаются. При увеличении размера полости способность удерживать ионы калия резко повышается.

Галогениды щелочных металлов хорошо растворимы только в воде, а в неполярных растворителях они практически нерастворимы. Это понятно – неполярные растворители не сольватируют ионы и, следовательно, нечем компенсировать энергию, затрачиваемую на разрушение кристаллической решетки. А вот в присутствии макроциклических лигандов галогениды щелочных металлов можно растворять и в неполярных растворителях, так как комплексообразование с участием катионов дает необходимый выигрыш энергии. При этом в растворе появляются несольватированные галогенид-ионы, и они вступают во всякие реакции совсем не так, как в водных растворах.

Создатели макроциклических лигандов получили в 1987 г. Нобелевскую премию (Крам, Педерсен, Лен).

π -Комплексы

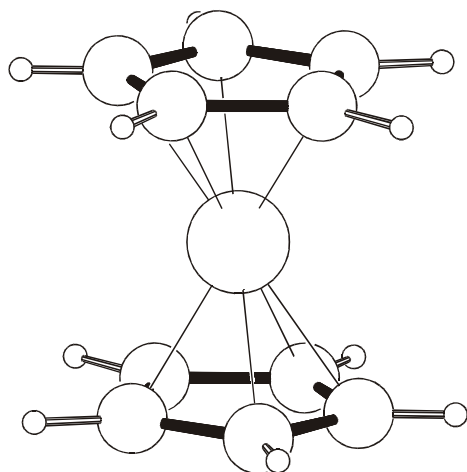
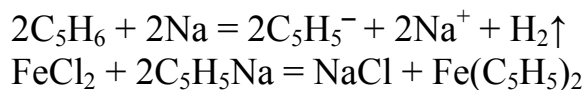
π -Комплексы образуются в тех случаях, когда лиганд предоставляет для образования координационной связи электронную пару, лежащую на π -орбитали. Первый π -комплекс был получен в 1827 г. датским аптекарем Цейзе. Цейзе кипятил спиртовой раствор тетрахлороплатината калия K_2PtCl_4 . Возможно, он хотел перекристаллизовать эту соль. Однако в итоге вместо винно-красного K_2PtCl_4 из раствора выделился желтый осадок. То, что это π -комплекс, и каково его строение стало известно лишь много лет спустя. При кипячении происходит дегидратация этилового спирта с образованием этилена, который и вытесняет из координационной сферы один хлорид-ион. Образующийся комплекс получил название **соль Цейзе**.



Как мы помним, молекула этилена плоская, а π -орбиталь лежит вне плоскости молекулы. Именно так, вне плоскости, и происходит присоединение этой молекулы к иону платины. При образовании комплекса электронная пара

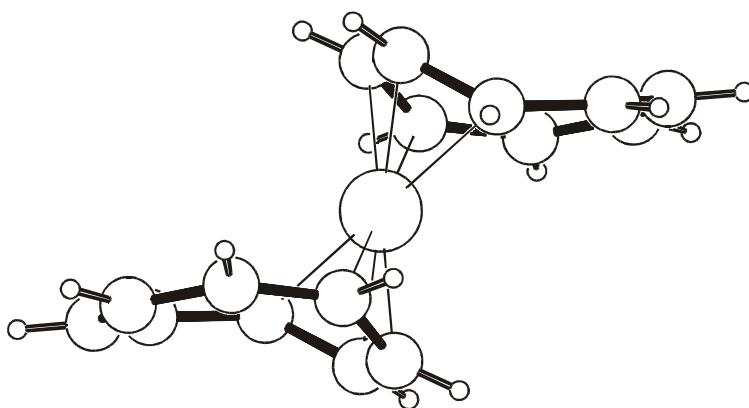
этилена частично переходит к платине, что должно приводить к понижению порядка связи углерод-углерод. Действительно, длина связи С-С в комплексе равна \AA , тогда как в свободной молекуле этилена - 1.337\AA , а в молекуле бензола (полуторная связь) - 1.397\AA .

Другой пример π -комплекса – ферроцен. В теме "строение молекул" говорилось о том, что при отщеплении H^+ от молекулы цикlopentadiена получается ароматический цикlopentadiенил-анион. При попытке получить соль этого аниона с катионом двухвалентного железа образуется π -комплекс.



Все 10 расстояний Fe-C примерно одинаковы и составляют от 2.01 до 2.05\AA . Никаких свойств, типичных для солей, ферроцен не имеет. Это молекулярное соединение (то есть и в растворах, и в кристаллах он существует в виде отдельных молекул $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$), он легко плавится и легко возгоняется.

Другой пример неароматического углеводорода, способного образовывать ароматический анион – это циклооктатетраен. Дианион, получающийся в результате присоединения двух электронов, тоже может образовывать π -комплексы.

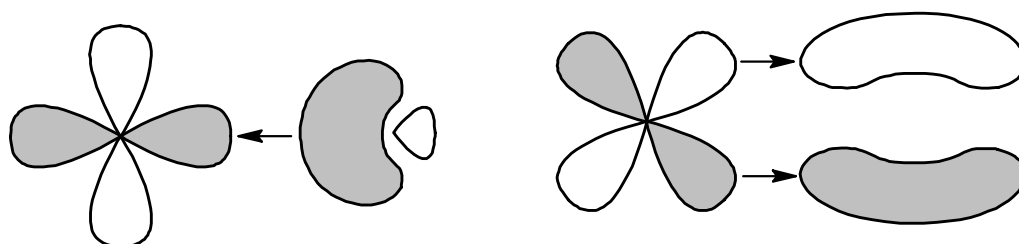


Этот дианион по размерам намного больше, чем цикlopentadiенил, поэтому

атом кобальта не может образовать связи со всеми 8 атомами углерода. Четыре кратчайших расстояния Co-C составляют от 1.99 до 2.20 Å.

Комплексы с лигандами π -акцепторного типа

Вернемся к диаграмме МО октаэдрического комплекса. Представим себе, что лиганд имеет помимо заполненной орбитали, перекрывающейся с d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ -орбиталями центрального атома, еще и низколежащую незаполненную (вакантную) орбиталь π -типа. Тогда эта орбиталь может перекрываться с заполненными несвязывающими АО центрального атома (d_{xy} , d_{xz} и d_{yz}). При этом помимо σ -связывания металл-лиганд с переносом заряда от лиганда к атому металла осуществляется также и π -связывание с переносом заряда от металла на вакантную π -орбиталь лиганда. Комплексы такого типа называются π -акцепторными.



σ -связывание (лиганд \rightarrow металл) π -связывание (металл \rightarrow лиганд)

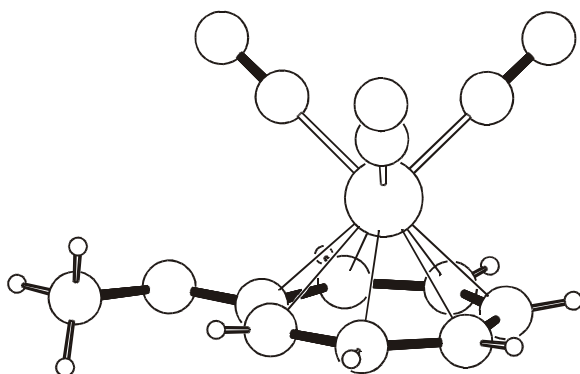
Наиболее распространенными лигандами π -акцепторного типа являются цианид-ион (CN^-) и карбонил (CO). Обратите внимание, что эти лиганды стоят в самом конце спектрохимического ряда, то есть вызывают наибольшее расщепление d-орбиталей. Этот факт легко объяснить, если учесть, что в результате π -связывания орбитали d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} перестают быть несвязывающими и их энергия понижается.

Можно предположить (и это предположение будет верным), что наибольшую склонность к образованию π -акцепторных комплексов будут проявлять атомы и ионы-комплексобразователи, на d-орбиталях которых имеется много электронов, то есть это будут металлы конца переходного ряда в низких степенях окисления.

Некоторые примеры комплексов π -акцепторного типа:

- карбонилы металлов в нулевой степени окисления: $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (октаэдр), $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (тетраэдр), $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (тригональная бипирамида)
- так называемая "Берлинская лазурь" – $\text{KFe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$. В кристаллической структуре катионы двухвалентного железа и трехвалентного железа связаны друг с другом цианидными мостиками, причем катионы Fe^{3+} находятся в октаэдрическом окружении из 6 атомов азота (σ -доноры), а катионы Fe^{2+} - в окружении из 6 атомов углерода (π -акцепторы)
- комплексы, в которых присутствуют как карбонильные лиганды, так и ароматические лиганды π -акцепторного типа. Например, в приводимом ниже примере комплексного катиона $[\eta\text{-(C}_7\text{H}_6\text{OCH}_3\text{)Cr}(\text{CO})_3]^+$ атом хрома координирован тремя карбонильными группами и катионом тропилия (ароматиче-

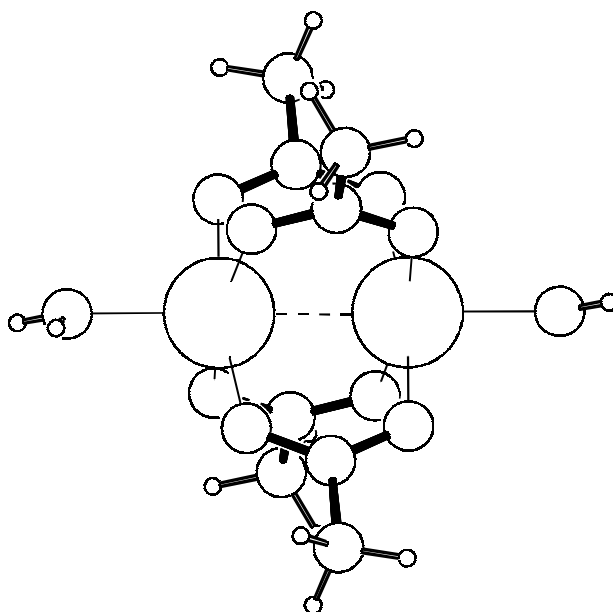
ская система, образующаяся из циклогептатриена, но обладающая не π -донорными, как циклопентадиенил, а π -акцепторными свойствами).



Кластеры

Кластерами называют соединения со связями металл-металл. Как получают кластеры и как они построены? В свое время мы договорились, что систематически изучать химические реакции мы не будем. Поэтому данный раздел лишь содержит несколько примеров, цель которых - показать, что к образованию кластеров могут приводить самые разные реакции.

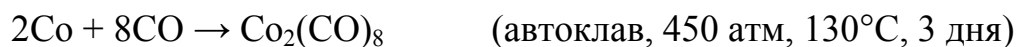
Самый простой пример – димерный гидрат ацетата двухвалентной меди $\text{Cu}_2(\text{OOCCH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2$. Не надо ничего синтезировать, достаточно перекристаллизовать из воды.



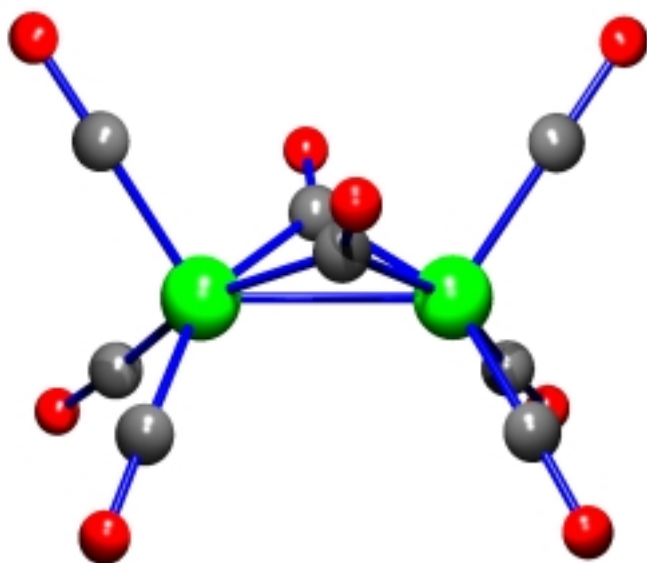
Ионы Cu^{2+} имеют электронную конфигурацию d^9 и, следовательно, соли, содержащие такой катион, должны быть парамагнитными. Однако ацетат меди диамагнитен. Следовательно, в изображенном димере должно существовать прямое взаимодействие металл-металл, которое приводит к спин-спариванию электронов. Это взаимодействие слабое: расстояние $\text{Cu}\dots\text{Cu}$ равно $2,61 \text{ \AA}$, что значительно больше, чем в молекуле Cu_2 ($2,22 \text{ \AA}$) и даже больше, чем в ме-

таллической меди (2,56 Å), а энергия связи Cu...Cu составляет лишь около 4 кДж/моль.

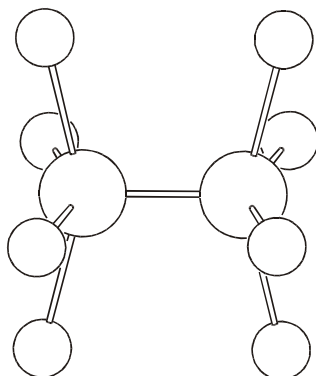
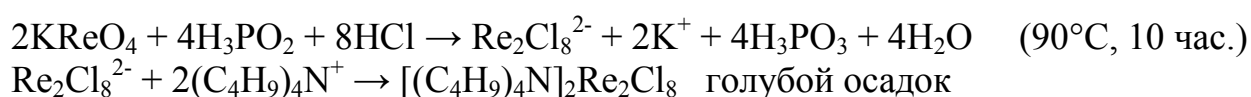
Другой пример - получение в лоб: на кобальт действуем окисью углерода и получаем карбонильный кластер кобальта состава $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.



Метод синтеза не самый удобный для лабораторных условий – нужно высокое давление, а окись углерода – сильный яд. Взаимодействие металл-металл здесь тоже не очень сильное: расстояние Co-Co равно 2,52 Å, что практически равно расстоянию в металлическом кобальте (2,50 Å)



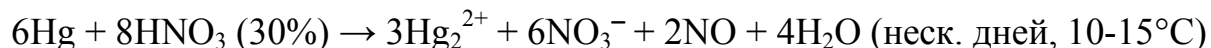
Третий пример – кластерный анион $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ получают восстановлением перрената калия фосфорноватистой кислотой.



Для того, чтобы осадить соль, добавляют тетрабутиламмоний. Анион $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ легко подвергается гидролизу, поэтому в реакционной среде все время должна находиться концентрированная соляная кислота. Связь Re-Re в этом анионе исключительно короткая: 2,22 Å, тогда как в металлическом рении – 2,74

Å. Анализ электронного строения этого аниона методом молекулярных орбиталей показывает, что порядок связи Re-Re равен 4: здесь есть σ -связь, 2 π -связи и 1 δ -связь.

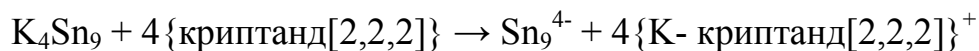
Четвертый пример – кластер одновалентной ртути. Никакие другие катионы не димеризуются, а катионы одновалентной ртути существуют не в виде Hg^+ , а в виде Hg_2^{2+} – гантелеобразного кластера (расстояние Hg-Hg 2,51 Å), который в водных растворах еще и гидратируется. Реакцию окисления ртути до одновалентной проводят при низкой температуре, так как при нагревании может образоваться двухвалентная ртуть.



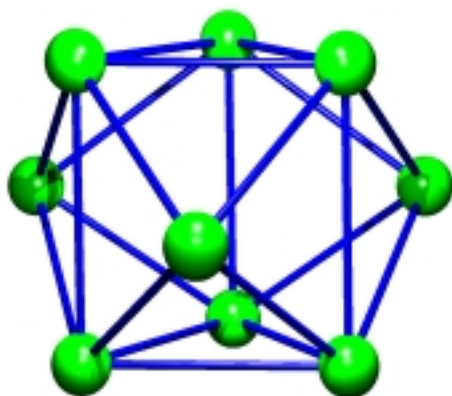
Наконец, очень интересен пятый пример. При сплавлении щелочных металлов с оловом, сурьмой, свинцом и германием образуются так называемые фазы Цинтля. Это интерметаллиды, то есть химические соединения, состоящие из разных металлов. Тут приводится только одна реакция, но могут получаться и соединения другого состава.



Все фазы Цинтля устойчивы только в абсолютно сухой и бескислородной атмосфере. Если на этот интерметаллид подействовать этилендиамином, или, лучше, смесью этилендиамина и криптана, то катионы калия свяжутся в прочные хелатные комплексы, а анионы Sn_9^{4-} тоже перейдут в раствор.



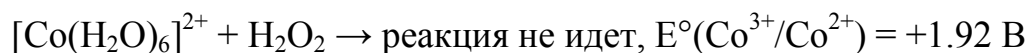
Полиэдр, который описывает строение кластерного аниона, называется трехшапочная тригональная призма. Над каждой из боковых граней тригональной призмы располагается дополнительная вершина – шапка



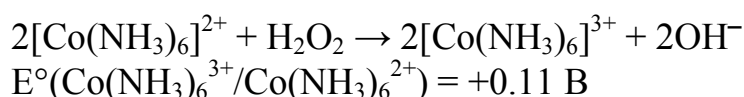
Реакции комплексных соединений с изменением степени окисления центрального атома

ДЕМО: окисление аммиачного комплекса Co^{2+} перекисью водорода.

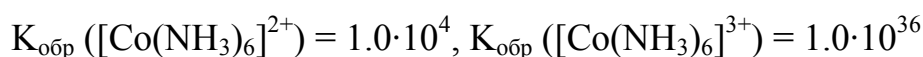
При растворении солей кобальта в воде образуются аква-комплексы кобальта. Аква-комплекс двухвалентного кобальта перекисью водорода не окисляется. Более того, если получить простую соль трехвалентного кобальта, например, фторид CoF_3 , и растворить его в воде, то ионы Co^{3+} являются настолько сильным окислителем, что будут разлагать воду.



Если же мы будем окислять аммиачный комплекс Co^{2+} , то реакция проходит легко и быстро и образуется аммиачный комплекс трехвалентного кобальта темно-желтого. Этот комплекс вполне устойчив и не обладает окислительной способностью.

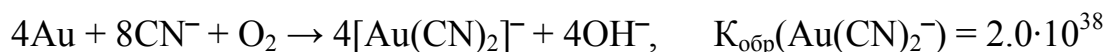


В чем причина устойчивости иона Co^{3+} в составе комплекса? Дело в том, что аммиачный комплекс трехвалентного кобальта намного прочнее, чем аммиачный комплекс двухвалентного кобальта, его константа образования намного больше.



Поэтому в растворе аква-комплексов ионов Co^{3+} практически нет – все они связаны в аммиачный комплекс. Таким образом, образование прочного комплекса может стабилизировать неустойчивую степень окисления металла.

Технически важный пример влияния комплексообразования на протекание окислительно-восстановительной реакции:



С кислородом золото не взаимодействует. Однако в водных растворах цианидов при доступе кислорода золото растворяется с образованием комплекса – дицианоаурат-аниона. Эта реакция используется для извлечения золота из руд.

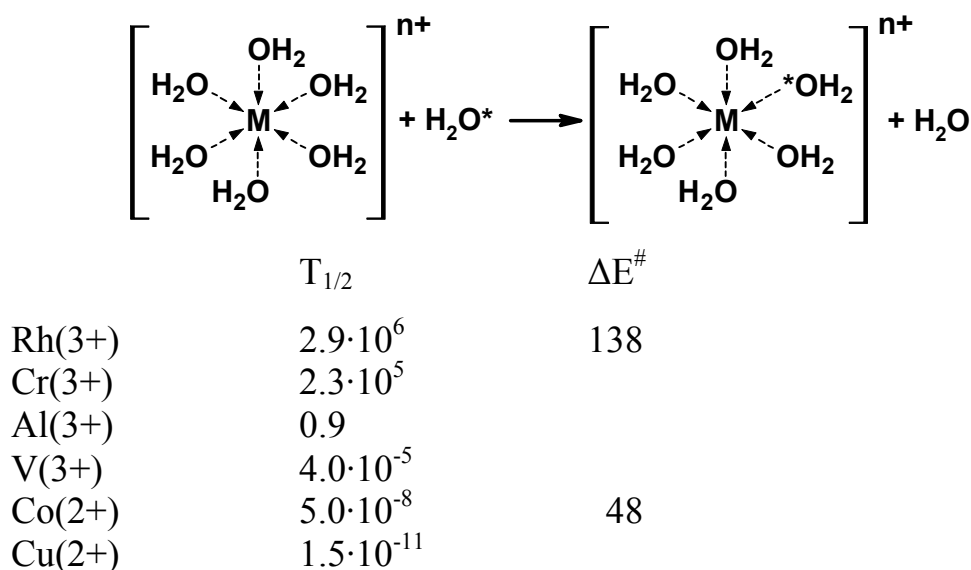
Реакции комплексных соединений: замещение лигандов

Оказывается, что реакции замещения очень сильно различаются по скорости. Пример – октаэдрические аквакомплексы различных переходных металлов. Изучалась скорость замещения одной из молекул воды на изотопно-меченую, содержащую изотоп ^{17}O . Время полуобмена очень сильно зависит от природы центрального атома. Комплексы, в которых реакции замещения проходят быстро, называют **лабильными**, а комплексы, в которых реакции замещения проходят медленно – **инертными**.

Можно было бы предположить, что скорость замещения будет связана с прочностью комплексов: чем выше прочность, тем ниже скорость. Однако это не так. Пример: хлоридный $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ и цианидный $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ комплексы двухвалентной платины. Цианидный комплекс намного прочнее ($K_{\text{обр}} = 10^{41}$ против $4 \cdot 10^{16}$ у хлоридного), однако реакция обмена лиганда в нем проходит

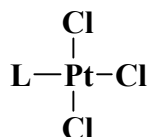
за время смешения реагентов, а в хлоридном время полуобмена составляет 14 часов.

Время полуобмена ($T_{1/2}$, с) и энергия активации (ΔE^\ddagger , кДж/моль) в высокспиновых комплексах $[M(H_2O)_6]^{n+}$



На сегодняшний день не существует полной теории, которая позволяла бы делать предсказания об инертности или лабильности комплексов. Однако существуют эмпирические закономерности, применимые к тем или иным частным случаям.

Одно из таких закономерностей – это **транс-влияние**. Оно было открыто в 1927 г. Черняевым при исследовании реакций замещения лигандов в комплексах двухвалентной платины, имеющих квадратное строение. Оно применимо и к комплексам других переходных металлов, но наиболее важно для химии платиновых металлов. Скорость замещения лиганда в комплексе сильно зависит от того, какой лиганд находится в транс-положении к нему. Пусть, например, три лиганда – ионы хлора, а четвертый лиганд – переменный, обозначим его как L. Оказывается, что при смене этого лиганда L будет меняться скорость обмена хлорид-ионов в транс-положении, то есть по направлению L-Pt-Cl и в цис-положении, то есть по направлению Cl-Pt-Cl. Возьмем в качестве репера комплекс, где L – это Cl, то есть где все 4 лиганда одинаковы, и примем скорость реакции обмена хлора в этом комплексе за 1.

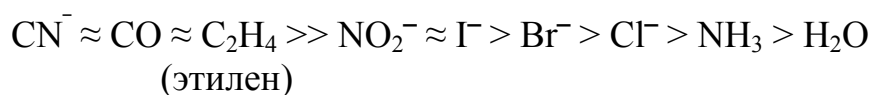


Если заменить один из хлорид-ионов на азотсодержащий лиганд – пиридин или аммиак – то скорость обмена хлорида в транс-положении к этому лиганду уменьшится в 2,5-3 раза, а скорость обмена хлорид-ионов в цис-положении возрастет. Если в качестве L взять диметилсульфоксид (DMSO), то скорость реакции в транс-положении возрастет в сто раз, а скорость реакции

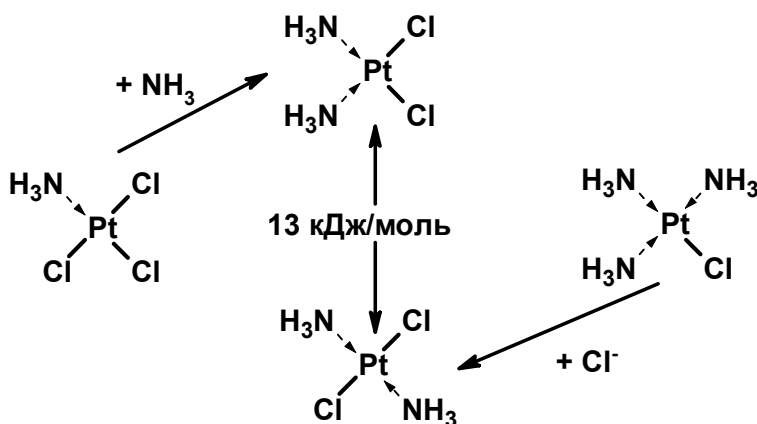
в цис-положении тоже увеличится, но только в 16 раз. Если же в качестве лиганда L взять молекулу этилена – (а что это такое? это соль Цейзе) – то тогда скорость замещения в транс-положении тоже вырастет в сто раз, а вот скорость замещения в цис-положении уменьшится.

L	Скорость обмена Cl:	
	L-Pt-Cl	Cl-Pt-Cl
Cl ⁻	1.0	1.0
Пиридин	0.28	3.7
NH ₃	0.4	2.8
DMSO	~100	16
C ₂ H ₂	~100	0.47

По способности вызывать транс-влияние лиганды образуют такой ряд:



Обратите внимание, что самое сильное транс-влияние оказывают те лиганды, которые способны к π-акцепторному взаимодействию с орбиталями центрального атома.



Использование закономерности транс-влияния позволяют химикам получать комплексы нужного строения. Возьмем в качестве примера комплекс, содержащий два хлора и две молекулы аммиака – дихлородиамминплатину. Этот комплекс может существовать в виде двух изомеров – цис- и транс. Цис-изомер ценен – это препарат, который используется в химиотерапии рака. Противоопухолевой активностью обладают многие тысячи химических соединений, но далеко не все из них пригодны для клинических применений. Реально с этой целью используется порядка 25 веществ, и цис-изомер дихлородиамминплатины – одно из них.

Однако цис-изомер термодинамически неустойчив – при установлении равновесия он переходит в более устойчивый транс-изомер, который физиологической активностью не обладает. Тем не менее, его можно получить в условиях так называемого кинетического контроля. Кинетический контроль

– это значит, что продуктом является не то вещество, которое устойчивее, а то вещество, которое быстрее образуется.

Если исходить из тетраамминплатины и действовать на нее хлорид-ионами, то на первом этапе мы получим комплексный катион хлоротриамминплатины. Хлорид-ион обладает более сильным транс-влиянием, чем молекула аммиака, поэтому молекула аммиака в транс-положении к нему будет легче замещаться, чем молекулы аммиака в цис-положении и реакция приведет к транс-комплексу.

Если же исходить из тетрахлороплатинат-аниона и действовать на него аммиаком, то на первом этапе образуется трихлороамминплатина, в которой наиболее реакционноспособными будут два хлорид-иона в цис-положении к молекуле аммиака, и дальнейшее замещение хлора на аммиак даст преимущественно цис-комплекс. Как следует из приведенной выше таблицы, скорость замещения в цис-положении будет примерно в 7 раз выше, чем в транс-положении, а учитывая, что в цис-положении находится 2 хлорид-иона, то соотношение молекул цис- и транс-изомеров будет примерно 14:1, то есть выход цис-изомера составит около 93%.

Реакции лигандов в комплексных соединениях и темплатный синтез

В реакциях такого типа ион-комплексообразователь непосредственно не участвует - он играет роль активатора реакции, то есть со свободным, незакомплексованным лигандом такая реакция либо не идет вообще, либо идет по-другому.

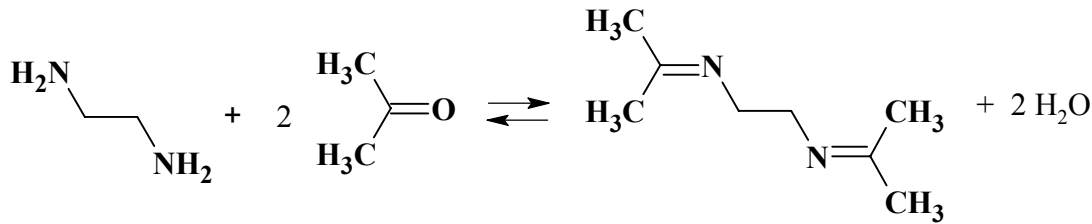
DEMO: $\text{CoCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Mg}$.

Чистая вода с магнием не реагирует. Однако если молекула воды входит в состав аква-комплекса, то ее кислотные свойства повышаются и идет реакция с выделением водорода. Почему? При комплексообразовании неподеленная пара атома кислорода смещается к иону-комплексообразователю. Чтобы компенсировать убыль электронной плотности на атоме кислорода, в сторону кислорода смещается электронная плотность на связях О-Н, что приводит к появлению на атомах водорода избыточного положительного заряда. Можно сказать, что в итоге часть положительного заряда центрального иона переносится на атомы водорода. Повышение полярности связи О-Н приводит к повышению кислотных свойств координированных молекул воды, что мы и наблюдаем. Таким образом, аква-комплекс ведет себя как слабая кислота.

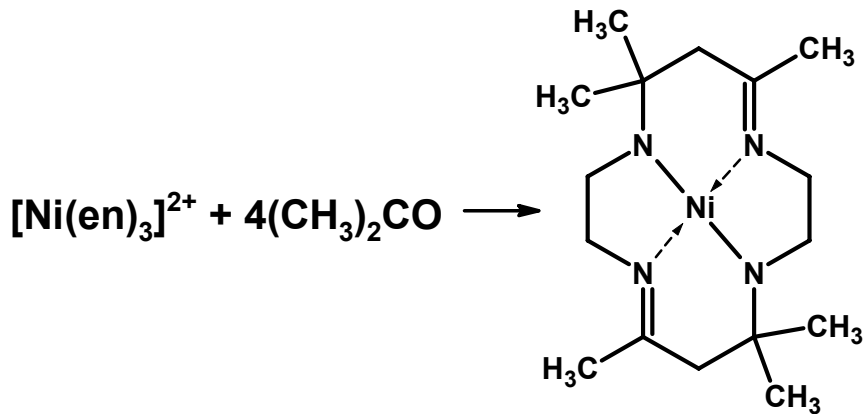
А теперь более интересные с практической точки зрения примеры. Комплексообразование приводит к тому, что молекулы лиганда оказываются закрепленными в пространстве, и поэтому реакции с их участием идут по-особому, не так, как если бы реагировали отдельные незакрепленные молекулы. Это так называемые реакции **темплатного синтеза**, то есть синтеза на шаблоне.

Первый пример – реакция этилендиаминного комплекса никеля с ацетоном. Если бы ацетон реагировал со свободным этилендиамином, то реак-

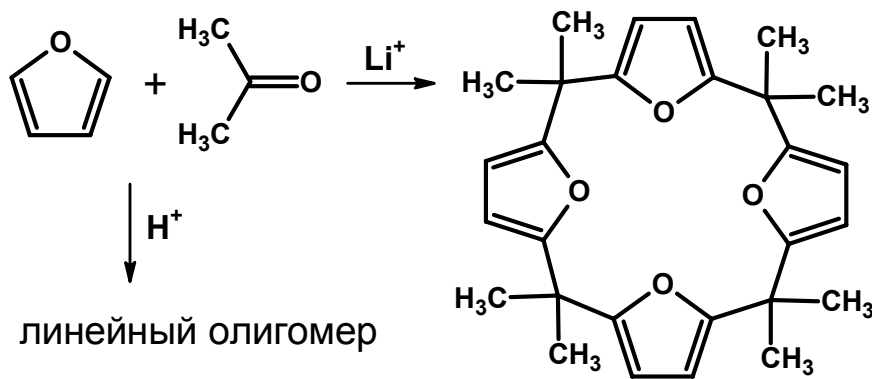
ция приводила бы к продукту линейного строения, так называемому азометину, причем реакция была бы обратимой, то есть при добавлении воды продукт разлагался бы на исходные вещества.



Если же в реакцию вступает комплекс, то образуется макроцикл.



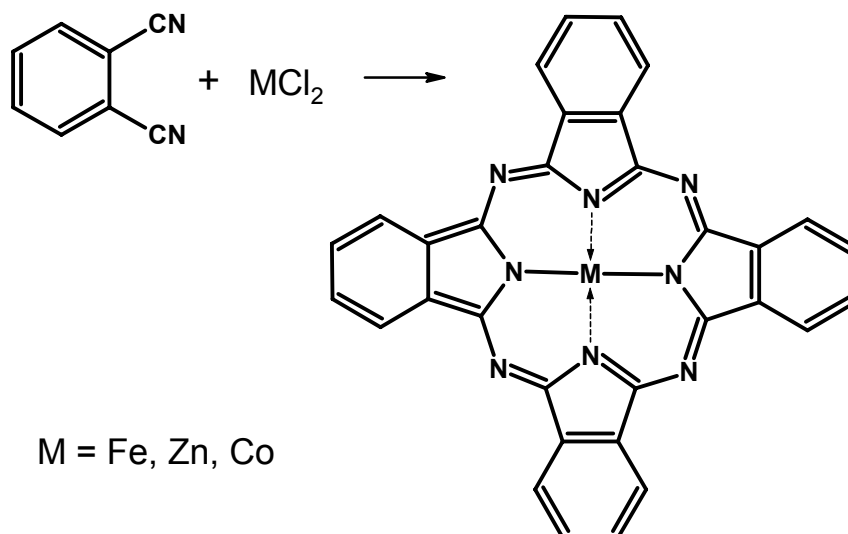
Другой пример. Когда фуран реагирует с ацетоном в присутствии ионов лития, то образуется макроцикл. Если же реакцию проводить без лития, а просто в подкисленном растворе, то цикл не получается, а получается линейный олигомер.



Те, кто помнит школьный курс органической химии, легко могут увидеть сходство этой реакции с реакцией образования фенолформальдегидной смолы. В чем тут роль катионов лития? По-видимому, реакция проходит через стадию образования комплекса Li^+ с несколькими молекулами фурана, которые потом сшиваются друг с другом молекулами ацетона.

Третий пример – образование фталоцианинов при нагревании фтало-нитрила (нитрила фталевой кислоты) с солями некоторых переходных металлов. Фталоцианины – это очень ценные красители, яркие, светостойкие и химически инертные. У них есть еще одно интересное свойство. В кристаллах молекулы фталоцианинов упакованы таким образом, что образуют стопки –

вроде стопки тарелок. При облучении светом эти вещества становятся одномерными (вдоль оси стопки) проводниками электричества.



Комплексные соединения в катализе

Многие каталитические процессы включают в себя образование комплексных соединений, то есть комплексы являются для этих реакций промежуточными состояниями. Пример такого процесса – окисление этилена до уксусного альдегида в присутствии хлорида палладия и хлорида меди. Эта реакция уже много лет используется в химической промышленности. Ниже приводится схема, отражающая ее основные стадии.

$\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{PdCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{CHO} + \text{Pd}^0 + 2\text{HCl}$ – суммарное уравнение

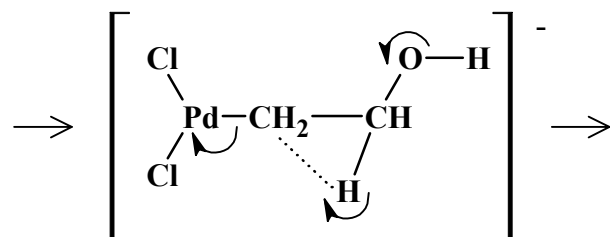
→ 1. $\text{Pd} + 4 \text{HCl} + 1/2\text{O}_2 = [\text{PdCl}_4]^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$ (в присутствии CuCl_2)

2. $[\text{PdCl}_4]^{2-} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightleftharpoons [\text{PdCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^- + \text{Cl}^-$

3. $[\text{PdCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{PdCl}_2(\text{H}_2\text{O})\text{C}_2\text{H}_4] + \text{Cl}^-$

4. $[\text{PdCl}_2(\text{H}_2\text{O})\text{C}_2\text{H}_4] + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{PdCl}_2(\text{OH})\text{C}_2\text{H}_4]^- + \text{H}_3\text{O}^+$

5. $[\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{OH})\text{C}_2\text{H}_4]^- \rightleftharpoons [\text{Cl}_2\text{Pd}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}]^- \rightarrow$



→ $\text{PdCl}_2^{2-} + \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}^+$

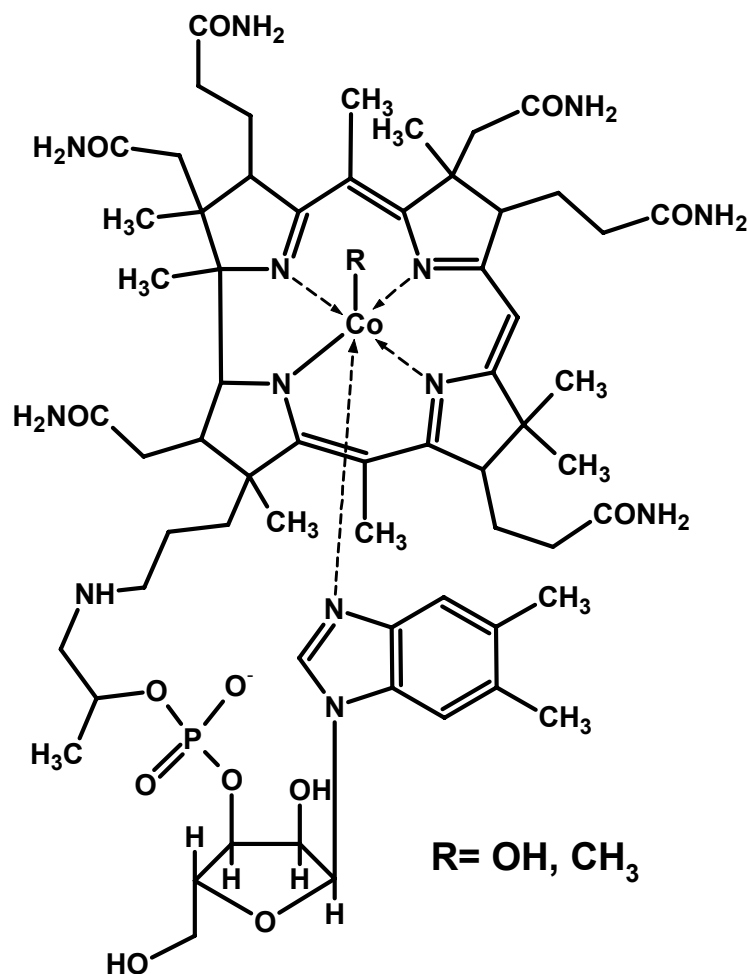
↓
 $\text{Pd}^0 + 2\text{Cl}^-$

Вы видите, что все начинается с тетрахлорпалладат-аниона. Сначала происходит образование π -комплекса палладия с этиленом. По-видимому, этот комплекс похож на соль Цейзе. Затем еще один ион хлора в несколько стадий замещается гидроксид-ионом. Затем π -комплекс перегруппировывается в σ -комплекс, который распадается на металлический палладий, хлорид-ионы и молекулу уксусного альдегида. Металлический палладий снова окисляется до PdCl_2 , и катализатором тут служит двухвалентная медь.

Примеров протекания каталитических реакций через стадию образования комплексных соединений очень много, но механизмы этих реакций очень сложны и мало изучены. Например, катализаторы Циглера-Натты – а это смесь галогенидов титана и алкильных производных алюминия – используются для получения полиэтилена уже больше 50 лет, а механизм реакции полимеризации с их участием до сих пор детально не известен.

Комплексные соединения в биологических системах

11 металлов – Na, K, Mg, Ca, V, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Mo – несколько высокопарно называют металлами жизни. Суть такого названия в том, что они играют в организмах определенную физиологическую роль. Как видите, 7 из них – это переходные металлы, для которых характерно комплексообразование. Приведем несколько примеров физиологически активных комплексов переходных металлов.

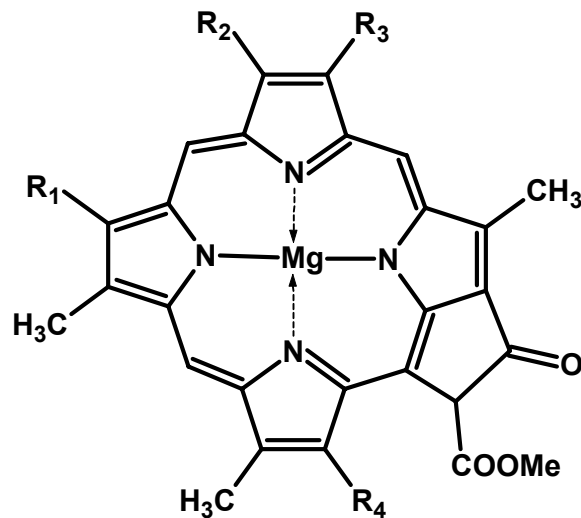


Витамин В₁₂ является коферментом в ряде ферментов (что такое кофермент – говорится в теме "кинетика"). В частности, он входит в состав фермента, ответственного за синтез метионина – одной из аминокислот. Этот витамин синтезируется только микроорганизмами. Человек и другие высшие животные получают его 1) с продуктами питания животного происхождения 2) в поливитаминах в виде синтетического препарата – цианкобаламина 3) в результате жизнедеятельности микрофлоры нашего пищеварительного тракта.

Молекула витамина В₁₂ содержит ион двухвалентного кобальта, который координирован 6 лигандами:

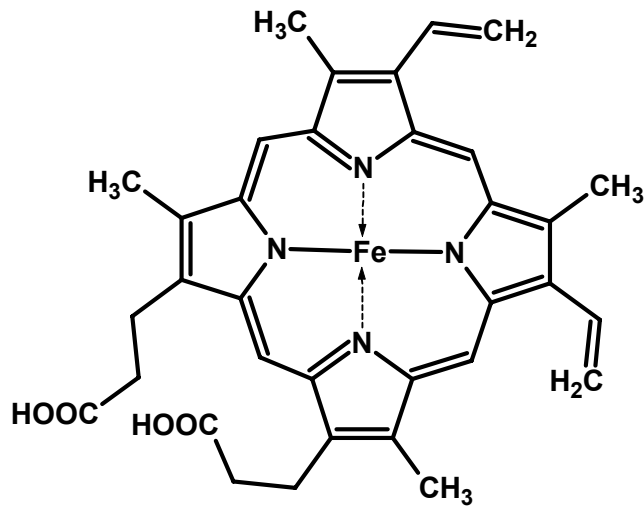
- 4 атомами азота макроцикла;
- анионом ОН⁻ или метильной группой – в организме или анионом CN⁻ в синтетическом препарате (на рисунке – R);
- атомом азота бензимидазола.

Полный химический синтез осуществлен Р. Вудвордом в 1972 г. В промышленности для получения В₁₂ используют микробиологический синтез.

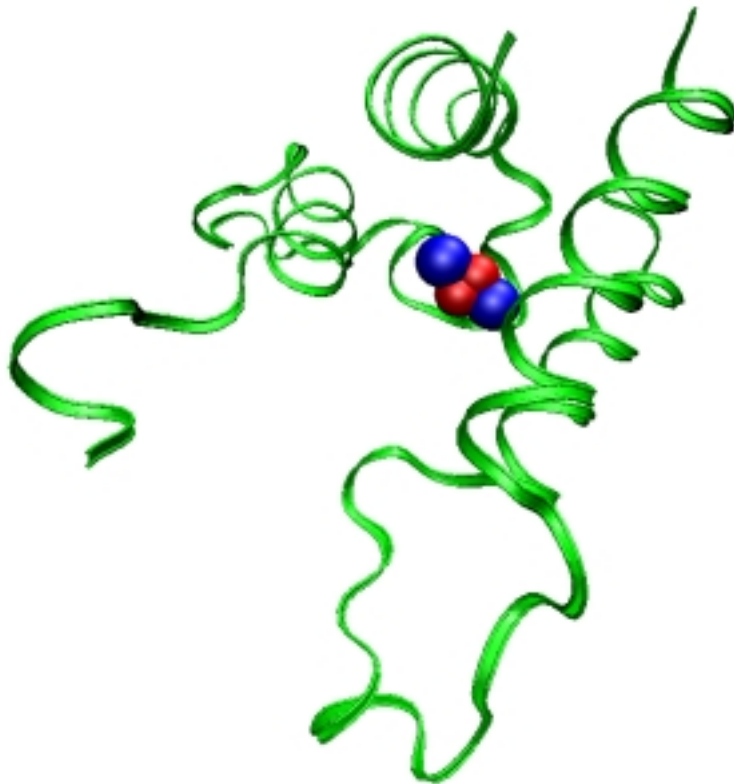


Хлорофилл – это комплекс Mg²⁺ с видоизмененным **порфирином** – макроциклом, включающим в себя 4 пиррольных кольца. В растениях встречается несколько видов хлорофилла (хлорофиллы *a*, *b*, *c*₁, *c*₂, *c*₃, *d*), которые немного отличаются друг от друга по строению молекулы (разные R₁₋₄). Существуют еще и бактериохлорофиллы (*a*, *b*, *c*, *d*, *e*, *g*), которые встречаются только в бактериях. Полный синтез хлорофилла *a*, включающий 46 стадий, осуществлен Р. Вудвордом в 1960 г. Вы видите, что ион Mg²⁺ координационно ненасыщен – он образует 4 координационных связи, тогда как может образовать 6. В организме за счет образования еще 2 связей молекула порфирина прикрепляется к молекулам белка.

В молекуле **гема** порфириновая система видна особенно хорошо. Гем тоже является коферментом в ряде ферментов, но его главная функция – это перенос кислорода в составе гемоглобина или миоглобина – комплексов гема с молекулами белка. В гемоглобине и миоглобине ион Fe²⁺ образует еще одну координационную связь для связывания с молекулой белка, а шестое координационное место в оксигенированной форме (то есть в форме, содержащей связанную молекулу O₂) заполняется молекулой кислорода.

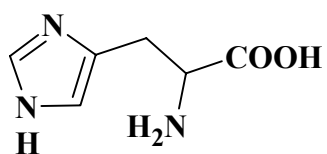


У некоторых низших животных (моллюсков, членистоногих) переносчиком кислорода является **гемоцианин**.

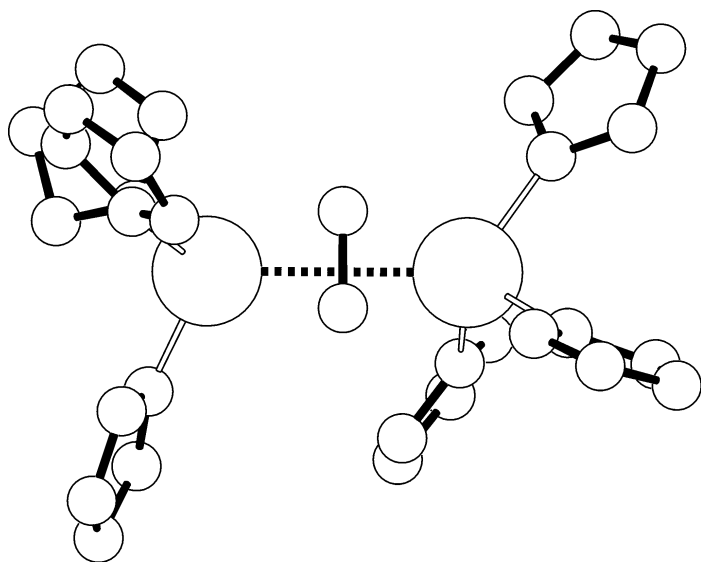


На рисунке изображен фрагмент молекулы оксигенированной формы гемоцианина краба *Limulus Polyphemus*. С белковой молекулой связаны 2 иона Cu^+ . Между ними внедряется молекула кислорода, образуя π -комплекс. При внедрении молекулы O_2 ионы меди сближаются друг с другом: расстояние Cu-Cu в оксигенированной форме составляет $3,62 \text{ \AA}$, а в бескислородной форме – $4,61 \text{ \AA}$. Каждый из ионов меди соединен с белковой частью тремя координационными связями с участием атомов азота имидазольных циклов,

входящих в состав остатков гистидина. Здесь изображено строение этой аминокислоты.



А так построен сам π -комплекс: ионы меди, молекула кислорода и 6 имидазольных циклов гистидиновых остатков:



Еще один пример физиологически активного комплекса – активный центр фермента карбоангидразы – приводился в теме "кинетика".