

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Комплексные соединения – это важнейший класс химических веществ. Комплексные соединения чрезвычайно многообразны. Число известных в настоящее время комплексных соединений значительно больше числа всех других неорганических веществ. Эти соединения образуют собственный раздел химии.

Определить, что же такое есть комплексные соединения, трудно. В этом вопросе до сих пор нет единства взглядов, что связано с исключительным многообразием комплексных соединений и многообразием их характерных свойств. Комплексными соединениями называются такие соединения, в узлах кристаллов которых находятся сложные частицы (комплексы), способные к самостоятельному существованию не только в кристалле, но и в растворах. Например, в узлах кристалла комплексного соединения $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ находятся ионы Cl^- и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, эти же частицы существуют и в растворе.

Следует однако сказать, что данное здесь определение понятия «комплексные соединения», отражая существенные признаки соединений этого типа, далеко неисчерпывающее и применимо лишь в определенных пределах.

Структурные единицы комплексного соединения

В структуре комплексного соединения различают следующие структурные единицы:

1. **Центральный атом или комплексообразователь** – в качестве такой частицы может служить ион или нейтральный атом;
2. **лиганды** – это атомы, группы атомов или ионы, связанные с комплексообразователем;
3. число лигандов, связанных с комплексообразователем, называется **координационным числом**. Координационное число характеризует координационную ёмкость комплексообразователя;
4. центральный атом (комплексообразователь) и лиганды образуют **внутреннюю сферу**. Внутренняя сфера заключается обычно при записи комплексного соединения в квадратные скобки;
5. частицы вне внутренней сферы образуют **внешнюю сферу** и представляют собой катионы или анионы.

Рассмотрим пример: $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Fe^{2+} - комплексообразователь;

CN^- - лиганды, их 6;

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ - внутренняя сфера или комплекс, имеет заряд 4-;

6 – координационное число (к. ч. = 6);

ионы K^+ - внешняя сфера.

Как уже говорилось, в качестве комплексообразователя могут выступать или катион, как в приведенном примере, или нейтральный атом, как, например, в карбонилах металлов: $[\text{Fe}^0(\text{CO})_5]$, $[\text{Ni}^0(\text{CO})_4]$.

Комплексообразование (способность выполнять роль центрального атома) особенно характерно для d-элементов, но в этом качестве способны выступать практически все элементы таблицы Д.И.Менделеева. По комплексообразующей способности элементы располагаются в следующий ряд: d, f > p > s.

Самой низкой комплексообразующей способностью обладают s-элементы. Примеры комплексных соединений d, p, s-элементов: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$, $\text{K}[\text{BH}_4]$, $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$, $\text{K}_2[\text{Be}(\text{OH})_4]$.

Лигандами в комплексах могут выступать анионы (Cl^- , I^- , CN^- , OH^- и др.) и нейтральные молекулы (H_2O , NH_3 , N_2H_4 и др.). Общим для всех этих частиц является присутствие в них атома с неподелённой электронной парой, способного по этой причине проявлять электронодонорные свойства.

Лиганды, содержащие только один электронодонорный атом и поэтому образующие с комплексообразователем только одну σ – связь (например, NH_3 , CN^- и др.), называются **монодентатными** (буквально, «однозацепными»).

Лиганды, которые имеют два донорных атома (например, этилендиамин $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) называются бидентатными. Известны также лиганды и с большим числом донорных атомов.

Координационное число характеризует координационную ёмкость комплексообразователя и определяется природой как комплексообразователя, так и лигандов. Под природой подразумевается, прежде всего, заряд этих частиц и их размеры: чем больше заряд комплексообразователя и его ионный или атомный радиус, тем больше его координационная ёмкость. Известно, что с возрастанием порядкового номера элемента в группе периодической системы Менделеева Д.И. ионный и атомный радиус элементов возрастает. В этом же направлении возрастают и координационные числа элементов. Так, для d-металлов четвертого периода наиболее характерны координационные числа 4, 6, а для их аналогов шестого периода становятся обычными координационные числа 8, 9 и 10.

Если сравниваются центральные частицы (комплексообразователи) близкого радиуса, то решающее значение приобретает их заряд. Найдена такая зависимость между степенью окисления центральной частицы и координационным числом:

с.о.	к.ч.	П р и м е р
+1	2	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$
+2	4, 6	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$
+3	6, 4	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{AuCl}_4]^-$

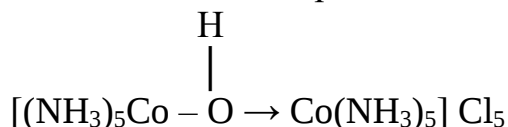
+4	6, 8	$[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^{2+}$
----	------	---

Классификация комплексных соединений

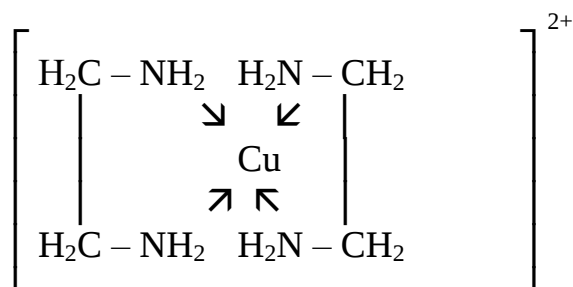
По характеру электрического заряда различают катионные, анионные и нейтральные комплексы. Например: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^0$.

По природе лигандов различают следующие комплексные соединения:

- 1) аквакомплексы – (лиганды – молекулы воды) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$; $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$.
- 2) аммиакаты – (лиганды – молекулы аммиака) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$; $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$.
- 3) гидроксокомплексы – (лиганды – ионы OH^-) $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$; $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$.
- 4) ацидокомплексы – (лиганды – кислотные остатки, то есть анионы) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_2[\text{HgJ}_4]$.
- 5) комплексные соединения смешанного типа – (в одном комплексе различные лиганды) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$.
- 6) отдельный класс комплексных соединений составляют многоядерные комплексы, которые имеют более одного центрального атома:



- 7) хелатные (клешневидные) комплексные соединения. Если оба донорных атома бидентатного лиганда связаны с одним и тем же центральным атомом и образуют таким образом замкнутую систему, то такое комплексное соединение называется **хелатом** (от греческого chela – клешня). Например:



Координационное число Cu^{+2} равно 4.

Номенклатура комплексных соединений

Названия комплексных соединений образуются аналогично названиям простых солей, кислот и оснований с той лишь разницей, что указывают лиганды и степень окисления комплексообразователя. При этом лиганды называют:

H_2O – «аква»	OH^- - «гидроксо»	SO_4^{2-} - «сульфато»
NH_3 – «аммин»	Cl^- - «хлоро»	NO_3^- - «нитрато»
CO – «карбонил»	CN^- - «циано»	NO_2^- - «нитрито»

В названии большинства лигандов окончанием служит буква «о». Исключений из этого правила немного. Например, «аммин», «карбонил», «аква».

Основные правила номенклатуры комплексных соединений следующие:

- 1) в первую очередь называют катион (комплексный или простой); затем – анион (комплексный или простой);
- 2) название комплексной частицы начинается с лигандов, при этом указывается их число – ди-, три-, тетра-, пента-, гекса- и т.д. Затем называют комплексообразователь (русское или латинское название) и указывается в скобках римскими цифрами его степень окисления;
- 3) если комплексная частица является анионом, то к названию комплексообразователя добавляется окончание – ат.

Примеры: $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$ – натрий гексахлороплатинат (IV);
 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ – гексааквахром(III) хлорид.

Природа химической связи в комплексных соединениях

Для объяснения и расчета химической связи в комплексных соединениях используется несколько методов – метод валентных связей, метод молекулярных орбиталей и теория поля лигандов. Каждый из этих методов имеет свои достоинства и недостатки.

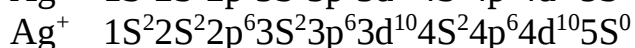
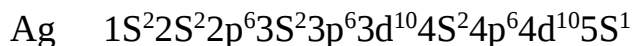
Рассмотрим химическую связь в комплексных соединениях только с позиций метода валентных связей. Основные положения этого метода:

- 1) химическая связь образуется при перекрывании электронных облаков с образованием обобществленной пары электронов;
- 2) химическая связь тем прочнее, чем больше перекрывание электронных облаков. При этом при образовании соединения происходит гибридизация атомных орбиталей, способствующая более сильному перекрыванию электронных облаков;
- 3) тип гибридизации центрального атома (комплексообразователя) определяет геометрию комплексного соединения.

В комплексных соединениях химические связи между комплексообразователем и лигандами и ионами внешней сферы различны. Взаимодействие комплексообразователь – внешняя сфера имеет преимущественно электростатический (ионный) характер. Взаимодействие комплексообразователя с лигандами осуществляется по донорно – акцепторному механизму, образованная химическая связь имеет преимущественно ковалентный характер. Именно поэтому комплексные

соединения легко диссоциируют на внутреннюю и внешнюю сферу, но внутренняя сфера диссоциирует лишь незначительно.

Примеры: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$. Молекулы лигандов NH_3 – доноры электронов, комплексообразователь Ag^+ предоставляет свободные орбитали:



В образовании связи принимают участие 5S и одна 5p орбитали иона Ag^+ , которые образуют две sp- гибридные орбитали. Конфигурация комплекса $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ – линейная.

$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ $\text{Ni}^{2+} \quad 1\text{S}^2 2\text{S}^2 2\text{p}^6 3\text{S}^2 3\text{p}^6 3\text{d}^8 4\text{S}^0 4\text{p}^0 4\text{d}^0$. В образовании шести ковалентных связей с шестью молекулами NH_3 принимают участие 4S, 4p, две 4d – орбитали иона Ni^{2+} , которые в результате sp^3d^2 -гибридизации образуют шесть равноценных гибридных орбиталей. Такому типу гибридизации соответствует октаэдрическая структура комплекса $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$.

Диссоциация комплексных соединений.

Константа образования и константа нестойкости комплексов

Как уже сказано выше, химические связи комплексообразователя с лигандами и ионами внешней сферы различны. В первом случае химическая связь имеет преимущественно ковалентный, а во втором – ионный характер. Вследствие этого в водных растворах комплексные соединения легко диссоциируют с отщеплением внешней сферы.

1) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl} = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Cl}^-$ – первичная диссоциация комплексного соединения (как сильного электролита).

В то же время диссоциация комплексного иона идет в сравнении с первичной диссоциацией в незначительной степени, то есть комплексный ион диссоциирует обратимо как слабый электролит: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \leftrightarrow \text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3$ – вторичная диссоциация комплекса. Вторичная диссоциация комплекса может быть охарактеризована константой равновесия, называемой константой нестойкости (K_H):

$$K_H = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2}{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]}$$

Константа нестойкости характеризует устойчивость комплекса: чем больше значение K_H , то есть чем больше концентрация в растворе ионов, на которые диссоциирует комплекс, тем слабее, более неустойчив комплекс, и наоборот.

Например, сравним K_H следующих комплексов:

Комплекс	K_H
$[\text{Ag}(\text{NO}_3)_2]^+$	$1,3 \cdot 10^{-2}$
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$6,8 \cdot 10^{-8}$

$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$1 \cdot 10^{-21}$
------------------------------	--------------------

Самый прочный комплекс – $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, поскольку его константа нестойкости самая маленькая.

При изучении комплексных соединений используют также величину, обратную константе нестойкости. Эта величина называется константой устойчивости (K_y) или константой образования ($K_{\text{обр}}$) комплекса:

$$K_y = \frac{1}{K_H} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2}.$$

Чем больше значение K_y , тем более устойчив данный комплекс. Значения K_H и K_y комплексов приводятся в справочниках при 25°C.

Биологическая роль и применение в медицине комплексных соединений

Роль комплексных соединений в биологических процессах чрезвычайно велика, так как они лежат в основе живой природы. Два вещества, без которых не возможна жизнь высших животных и растений (гемоглобин и хлорофилл) являются комплексными соединениями. Многие ферменты для проявления своей максимальной активности требовали либо добавления иона металла, либо эти ферменты уже содержали ион металла, то есть являлись металлоферментами. Активным центром в металлоферментах, которые являются комплексными соединениями, является ион металла (комплексообразователь), участвующий в каталитическом процессе. Так, ферменты каталаза и пероксидаза, которые катализируют реакции окисления пероксидом водорода, имеют в своей структуре гем (как в гемоглобине), в центре которого находится ион железа.

Молибденсодержащие ферменты участвуют в организме в окислительно-восстановительных реакциях. Важное значение имеют ферменты, содержащие марганец Mn^{2+} или Mn^{3+} и др..

В медицине применяются комплексоны – это полидентатные лиганды (этилендиаминтетрауксусная кислота и др.), которые образуют с токсичными ионами металлов растворимые в воде комплексы и этим способствуют выведению этих ионов металлов из организма (ионы свинца, ртути, цинка, а также избыток ионов меди и железа). Применяя комплексоны, лечат лучевую болезнь и болезни, связанные с отложением в организме малорастворимых солей.

Было также установлено, что некоторые комплексы платины обладают противоопухолевой активностью, например, цис – $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$.