

14. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Цель занятия: изучить строение, изомерию, номенклатуру, устойчивость комплексных соединений, как основу для понимания их физиологического действия и применения в медицине, уяснить строение и природу химической связи в комплексных соединениях; уметь давать название комплексным соединениям; знать пространственное строение и типы изомерии комплексов; интерпретировать особенности строения комплексных соединений, как основу для их применения в хелатотерапии.

Значимость темы. Роль комплексных соединений в жизнедеятельности живых организмов огромна. Организм представляет систему, состоящую из множества комплексообразователей и лигандов, с определенным соотношением между ними. Нарушение баланса компонентов (металло-лигандного гомеостаза) приводит к развитию патологических состояний. Поэтому изучение процессов взаимодействия «металл–лиганд» является ключом к поиску новых лекарственных средств. В процессах обмена веществ фундаментальную роль играет биокатализ, в котором принимают участие металлоферменты, представляющие собой биокомплексы Fe, Co, Mn, Zn, Mo, Mg, Cu.

Вопросы к занятию:

1. Комплексные соединения и их строение. Зависимость значений координационных чисел от номера периода и типы гибридизации.
2. Комплексоны в медицине.
3. Классификация комплексных соединений.
4. Свойства комплексных соединений. Устойчивость комплексных соединений в растворе (диссоциация).
5. Изомерия и окраска комплексных соединений.
6. Кислотно-основные свойства комплексных соединений.

14.1. Комплексные соединения и их строение

Комплексные соединения – химические соединения, кристаллические решетки которых состоят из комплексных групп, образовавшихся в результате взаимодействия ионов или молекул, способных существовать самостоятельно.

В свою очередь, комплексные соединения – молекулярные соединения, образование которых из более простых соединений не связано с возникновением новых электронных пар.

В 1893 г. швейцарский химик Альфред Вернер создал теорию, объяснившую особенности строения комплексных (координационных) соединений. В честь автора теорию назвали координационной теорией Вернера.

В соответствии с этой теорией, в каждом комплексном соединении есть центральный атом (ион), или комплексообразователь (центральный атом или центральный ион). Вокруг центрального атома, центрального иона расположены (координированы) в определенном порядке другие ионы, атомы или молекулы, которые называют лигандами (аддендами).

Центральный атом (центральный ион), комплексообразователь, связан с лигандами полярной ковалентной связью по донорно-акцепторному механизму и образует внутреннюю сферу комплекса. При этом центральный атом – акцептор электронной пары, лиганды – доноры электронной пары. Внутреннюю сферу в формулах комплексных соединений записывают в квадратных скобках. Внутренняя сфера комплекса может быть нейтральной либо иметь положительный или отрицательный заряд. В большинстве случаев вокруг внутренней сферы образуется еще и внешняя сфера – из ионов, несвязанных непосредственно с центральным атомом или центральным ионом. Между внутренней и внешней сферами комплекса существует, как правило, ионная связь.

Число лигандов, координирующихся вокруг центрального атома-комплексообразователя, определяет его *координационное число (к.ч.)*.

Число связей, с помощью которых лиганды непосредственно соединены с центральным атомом, называется координационным числом центрального атома.

Исходя из этого, строение комплексных соединений можно изобразить так: $K_4[Fe(CN)_6]$. Согласно теории Вернера, Fe^{2+} - центральный ион, или комплексообразователь; CN^- - лиганды; $[Fe(CN)_6]^{4-}$ - внутренняя сфера, ее заряд -4; K^+ - внешняя сфера; координационное число Fe^{2+} - 6.

Заряд комплексного иона (внутренней сферы) определяется двумя путями. Он равен:

- а) Алгебраической сумме зарядов частиц, его образующих: $+2 + (-6) = -4$;
- б) Заряду внешней сферы с противоположным знаком (-4).

Центральными атомами могут быть практически все элементы периодической системы Д.И. Менделеева. Наиболее активными комплексообразователями являются платиновые металлы (Pt, Pd), элементы семейства железа (Fe, Co, Ni), подгруппы меди (Cu, Ag, Au), цинка (Zn, Cd, Hg), т.е. элементы с незавершенным или 18-электронным внешним энергетическим уровнем. Наименьшую способность к комплексообразованию проявляют щелочные и щелочноземельные металлы.

Центральными атомами в комплексных соединениях могут быть также неметаллы, например бор ($K[BF_4]$), кремний ($K_2[SiF_6]$), фосфор ($K[PF_6]$) и др.

Лигандами могут быть:

1. Анионы (Cl^- , OH^- , F^- , CN^- , NO_2^- , NCS^- и др.).
2. Полярные молекулы (H_2O , NH_3 , CO , NO и др.).
3. неполярные, но хорошо поляризующиеся молекулы органических соединений ($NH_2-CH_2-CH_2-NH_2$ - этилендиамин, $CO(NH_2)_2$ - мочеви́на и др.).
4. неполярные, но плохо поляризующиеся молекулы органических соединений (бензол).

Лиганды могут занимать в координационной сфере одно или несколько мест, т.е. соединяться с комплексообразователем посредством одного, двух или нескольких атомов.

Дентатность лиганда определяется числом донорных центров лигандов, участвующих в координации. По этому признаку лиганды делятся на моно-, ди-, ..., полидентатные.

Координационное число центрального атома (иона) – важнейшая характеристика координационных соединений. Это переменная величина, определяемая природой центрального иона, лигандов, внешней сферой соединения, природой растворителя и внешними условиями, в которых образуются соединения.

Координационные числа в различных комплексных соединениях изменяются периодически от 2 до 12 (таблица 1.).

Таблица 1.

Зависимость значений координационных чисел от номера периода

Период	Координационное число
I	2
II	2, 3, 4
III	2, 3, 4, 5, 6
IV	2, 3, 4, 5, 6, 7
V	2, 3, 4, 5, 6, 7, 8
VI	2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9
VII	2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10

Таблица 2.

Типы гибридизации и конфигураций комплексов

к.ч.	Тип гибридизации	Геометрия комплекса	Примеры
2	<i>sp</i>	Линейная	$[Ag(NH_3)_2]^+$

4	sp^3	Тетраэдр	$[Ni(Cl)_4]^{2-}$, $[Zn(OH)_4]^{2-}$
4	dsp^2	Квадрат	$[Pt(Cl)_4]^{2-}$, $[Ni(CN)_4]^{2-}$
5	dsp^3	Тригональная бипирамида	$[Fe(CO)_5]$, $[SiF_5]^-$
6	d^2sp^3 , sp^3d^2	Октаэдр Тригональная-призматическая	$[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$

14.2. Классификация комплексных соединений

I. По принадлежности к определенному классу соединений:

1. комплексные кислоты – $H_2[SiF_6]$, $H[AuCl_4]$;
2. комплексные основания – $[Ag(NH_3)_2]OH$;
3. комплексные соли – $K_4[Fe(CN)_6]$, $K_2[HgI_4]$, $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$.

II. В зависимости от знака электрического заряда внутренней сферы все известные координационные соединения можно разделить на три класса:

1. Катионные комплексы (внутренняя сфера имеет положительный заряд). Например, $[Zn(NH_3)_4]Cl_2$ – хлорид тетраамминцинка (II)
2. Анионные комплексы (внутренняя сфера имеет отрицательный заряд). Например, $K_3[Al(OH)_6]$ – гексагидроксоалюминат (III) калия.
3. Нейтральные комплексы. Например, $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ – дихлородиамминплатина (II).

III. В зависимости от природы лигандов комплексные соединения классифицируют так:

1. Соединения, лигандами которых являются кислотные остатки, относят к ацидокомплексам. Например, $K_4[Fe(CN)_6]$ – гексацианоферрат (II) калия.
2. Соединения, лигандами которых является вода, относят к аквакомплексам. Например, $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ – хлорид гексааквахрома (III).

3. Соединения, лигандами которых являются гидроксид-ионы, относят к гидроксокомплексам. Например, $K_2[Zn(OH)_4]$ – тетрагидроксоцинкат (II) калия.

4. Соединения, лигандами которых является аммиак и его производные, относят к амминокомплексам. Например, $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ – сульфат тетраамминмеди (II).

Рассмотрим также классификацию лигандов:

1. монодентатные: CN^- , OH^- , Cl^- , H_2O и др; (цианид- и галогенид-ионы могут быть бидентатными лигандами, например в мостиковых комплексах);

2. бидентатные: $NH_2-CH_2-CH_2-NH_2$, $C_2O_4^{2-}$, CO_3^{2-} , SO_4^{2-} ,
 $NH_2-CH_2-CH_2-OH$;

3. полидентатные, например, этилендиаминтетраацетат (ЭДТА):
 $(HOOCCH_2)_2N(CH_2)_2N(CH_2COOH)_2$

Биоорганические молекулы являются полидентатными лигандами. Это в первую очередь белки, в частности ферменты, и нуклеиновые кислоты.

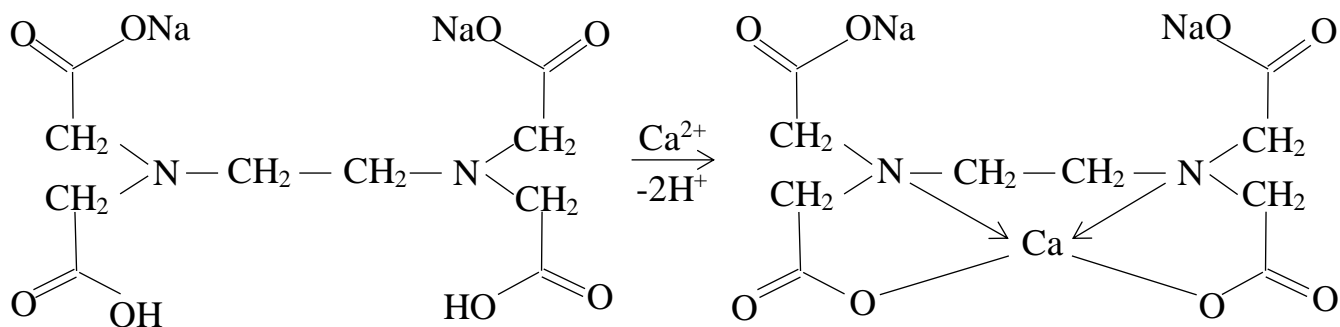
Первостепенное значение в жизнедеятельности растений и животных имеют бионеорганические соединения с макроциклическими лигандами. Наиболее распространены в живой природе тетрадентатные макроциклы – порфирины и близкие им по структуре корриноиды. Они образуют прочные координационные соединения с катионами различных элементов. Так, центральным атомом могут быть Mg^{2+} (хлорофилл), Fe^{2+} (гемоглобин).

Порфириновые комплексы железа и кобальта входят в состав гемоглобина, каталазы, цитохромов, витамина B_{12} . Все они имеют октаэдрическое строение.

Повышенная устойчивость комплексных соединений с полидентатными лигандами называется хелатным эффектом. Она обуславливает широкое применение полидентатных лигандов (комплексонов) для поддержания металло-лигандного гомеостаза и выведения из организма ионов токсических металлов.

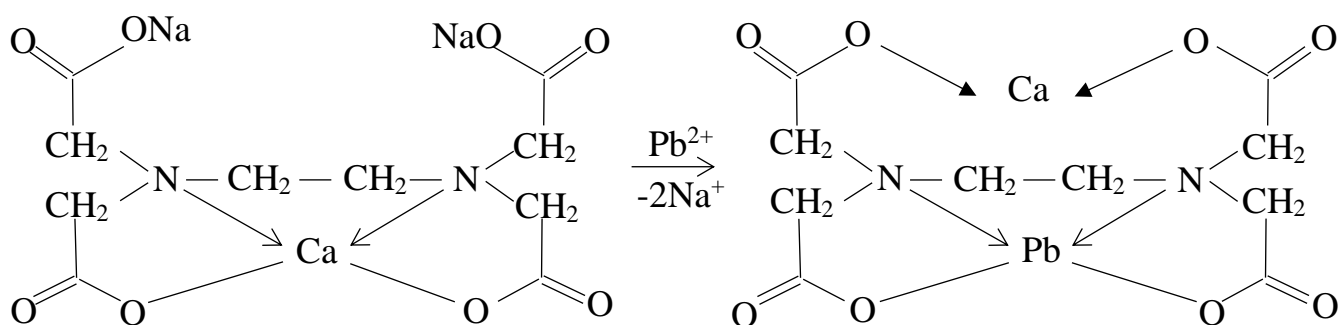
В медицинской практике в качестве антидотов широко используются соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА), среди которых наиболее доступной является динатриевая соль, известная как трилон Б.

Схематически действие трилона Б при отравлении Pb^{2+} можно представить так:



Трилон Б

Тетацин



Комплекс $CaPbЭДТА$, растворимый в воде, удаляется из организма почками. Тетацин является довольно универсальным антидотом.

Наряду с трилоном Б в качестве антидотов применяют и другие комплексоны.

14.3 Комплексоны в медицине

Таблица 3.

Комплексоны в медицине

Болезнь	Металл	Применяющиеся комплексоны
Гемохроматоз, гемосидероз, интоксикация железом	Fe	Дефероксамин, пеницилламин
Катаракта, атеросклероз	Ca	Трилон Б, пеницилламин

Болезнь Вильсона	Cu	Смесь пеницилламин + тетацин
Болезнь «итай-итай-био»	Cd	Криптант, тетацин, БАЛ
Болезнь Минимата	Hg	Тетацин, пеницилламин
Интоксикация плутонием	Pu	Пентацин
Свинцовая интоксикация	Pb	БАЛ, тетацин
Бериллиоз, бериллиевый рахит	Be	Алюминон

В живом организме в биохимических процессах d-элементы участвуют в виде биокомплексов металлов.

Таблица 4.

Характеристика некоторых биокомплексов металлоферментов

Металло фермент	Центральный атом	Лигандное окружение	Объект концентрирования	Действие фермента
Карбоангидраза	Zn(II)	Аминокислотные остатки	Эритроциты	Катализирует обратимую гидратацию углекислого газа: $CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$
Карбоксипептидаза	Zn(II)	Аминокислотные остатки	Поджелудочная железа	Катализирует расщепление белков путем гидролиза конечных пептидных связей.
Каталаза	Fe(III)	Аминокислотные остатки, гистидин, тирозин	Кровь	Катализирует реакцию разложения пероксида водорода: $H_2O_2 = H_2O + O$
Пероксидаза	Fe(III)	Белки	Ткани, кровь	Катализирует окисление субстратов (RH ₂) пероксидом водорода: $RH_2 + H_2O_2 = R + 2H_2O$

Цитохромок сидаза	Cu(II)	Аминокислот ные остатки	Сердце, печень, почки	Катализирует восстановление кислорода в дыхательной цепи митохондрий: $2\bar{e} + 1/2O_2 \rightarrow O^{2-}$
Пируваткарб оксилаза	Mn(II)	Белки тканей	Печень, щитовидная железа	Катализирует процесс карбоксилирования пировиноградной кислоты.
Альдегидокс идаза	Mo(VI)	Белки тканей	Печень	Принимает участие в окислении альдегидов.
Рибонуклеот идредуктаза	Co(II)	Белки тканей	Печень	Принимает участие в биосинтезе рибонуклеиновых кислот.

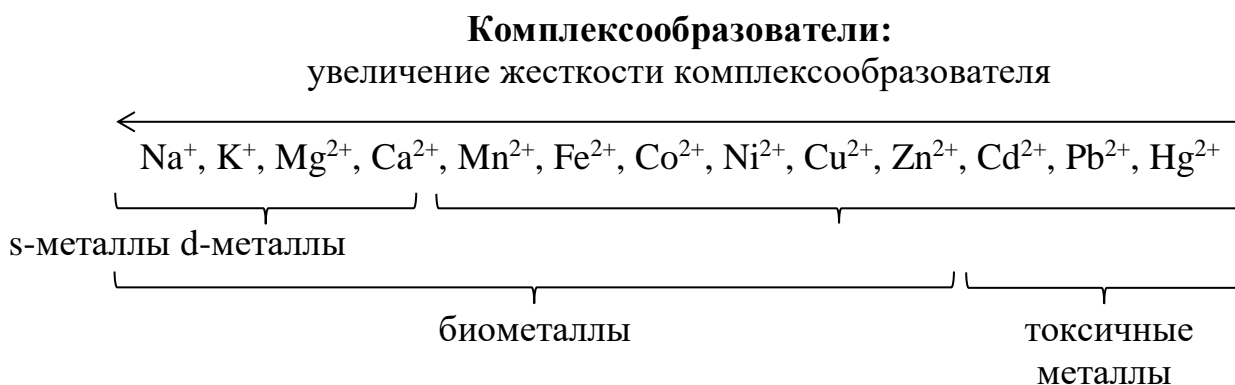
Лигандами в этих биокомплексах, как следует из таблицы 4, могут выступать кислотные остатки, пептиды, белки, гормоны, нуклеиновые кислоты и некоторые другие биологически активные вещества.

Для объяснения склонности комплексообразователя к тем или иным лигандам существует концепция «жестких» и «мягких» реакционных центров.

Можно разделить ионы металлов на два типа. К «жестким» металлам относят щелочные и щелочноземельные металлы, цинк и первые представители d-металлов четвертого периода (вплоть до Cr). Они образуют более стабильные комплексы с лигандами, имеющими донорные атомы из третьего периода (P, S, Cl). Граница между классами в ряду d-металлов приходится примерно на Mn, который проявляет промежуточные свойства. Для «мягких» металлов наблюдается обратный порядок стабильности комплексов. В этом случае стабильность комплекса будет больше, когда донорный атом относится к третьему периоду.

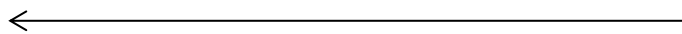
Жесткие ионы металлов (или жесткие кислоты) подобны протону, отличаются малыми размерами и с трудом поляризуются, тогда как мягкие ионы металлов (или мягкие кислоты) имеют большие размеры и легко поляризуются.

Лиганды с высокоэлектроотрицательными донорными атомами являются жесткими основаниями, тогда как поляризуемые лиганды – мягкими основаниями. Серусодержащие доноры являются мягкими основаниями, тогда как азотосодержащие доноры – жесткими. По этим признакам можно расположить комплексообразователи и лиганды в ряд:



Лиганды:

увеличение жесткости лигандов



F⁻, OH⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, RCOO⁻, NH₃, -SH, CN⁻

Общее правило гласит, что устойчивые комплексы – это комплексы, образующиеся между жесткой кислотой и жестким основанием или мягкой кислотой и мягким основанием.

Из этой схемы очевидно, что ионы металлов, имеющих биологическое значение, являются в основном жесткими или примыкают к жестким. Более того, важнейшие компоненты клетки и те группы в них, которые выступают как потенциально связывающие группы, относят к жестким элементам. Другими словами, живая система является жесткой.

Напротив, токсичные тяжелые металлы, вызывающие отравление и загрязнение окружающей среды, будут мягкими. Мягкие металлы в основном токсичны; известно, например, что соединения Pb, Hg, Tl и Cd ядовиты. Принципы теории твердых и мягких кислот и оснований позволяют более

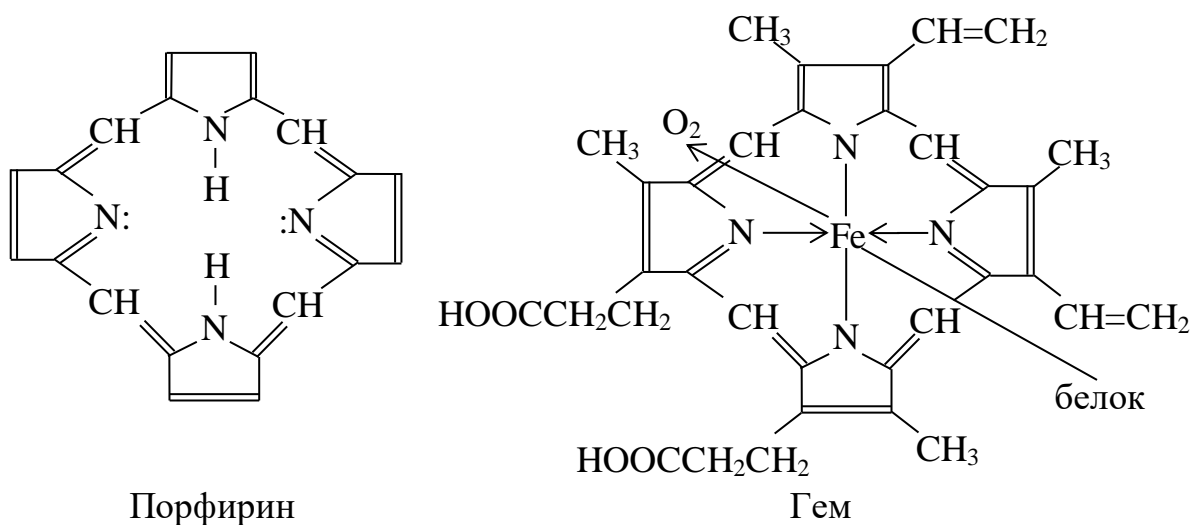
просто представить некоторые биологические явления, такие, как отравление ионами металлов.

Комплексы, имеющие ионы железа (II), запасают, транспортируют кислород, обеспечивают ткани O_2 . Например, гемоглобин принимает участие в переносе кислорода из легких в ткани; миоглобин накапливает кислород в мышцах и структурно подобен гемоглобину; цитохромы, гемосодержащие белки, которые выполняют роль переносчиков электронов от субстрата, который окисляется, к кислороду.

В железосодержащих биоконплексах, ион железа расположен в центре плоской порфириновой системы.

Порфирины – высокосопряженные молекулы, имеющие четыре пиррольных кольца, соединенных между собой метиленовыми группами в α -положении.

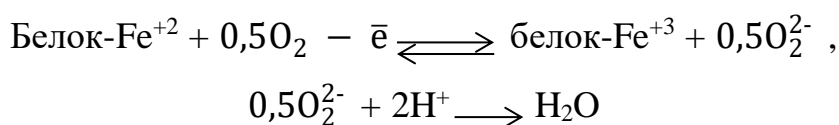
В молекуле порфирина два протона, связанные с атомом азота пиррольного кольца, легко реагируют с атомом железа (кобальта) с образованием химической связи. Два других атома азота пиррольных циклов образуют с ионами металлов донорно-акцепторные связи. Образуется комплексное соединение. Например, в геме белковая часть связана с протетической группой химической связью, а кислород (O_2) – донорно-акцепторной связью.



Координационное число в геме равняется 6. Каждый пиррольный цикл имеет свое расположение двойных связей и заместителей в β -положении пиррольного цикла.

В процессе дыхания кислород принимает участие только в активном состоянии. Активация кислорода происходит с участием довольно большого количества комплексных соединений – цитохромной системы. Цитохромы также в своем составе имеют гем, а гистидиновые и метиониновые остатки полипептидной цепи соединены координационной связью, что препятствует связыванию кислорода.

Перенос электрона цитохромами сопровождается изменением степени окисления железа:



Изменение степени окисления атома железа лежит в основе механизма транспортирования электронов от субстрата, который окисляется, к молекулярному кислороду. Гем цитохромоксидазы содержит ионы железа и ионы меди, в результате чего молекула кислорода полностью восстанавливается.

Комплексным соединением является и витамин B_{12} (цианокобаламин), который благоприятствует нормальному кровообразованию. В витамине B_{12} комплексообразователем является ион кобальта (III), координационное число равняется 6. Структура его подобна структуре порфирина, но корриновое кольцо имеет на одну группу $-\text{CH}=\text{}$ меньше. Существует мнение, что все ионы Co^{+3} в организме связаны с витамином B_{12} , который принимает участие в процессах метилирования (например, при образовании холина, адреналина, креатина, тимины). Полностью механизм действия витамина B_{12} в процессе кровообразования не установлен.

Специфические функции микроэлементов в живом организме связаны с комплексообразованием между белками и ионами металлов. С течением времени они разрушаются, и остатки протеинов, ионы металлов выводятся из

организма, но при этом ионы металлов могут опять включаться в процесс метаболизма.

К группе металлопротеидов относят хлоросодержащие комплексные соединения. Ионом комплексообразователем в хлорофиле является ион магния, а лигандами – пиррольные кольца. Хлорофилл в процессе биосинтеза поглощает CO_2 и воду, превращая их в сложные органические соединения (крахмал, сахарозу).

Функция меди в организме человека довольно значима. Медь входит в состав окислительного фермента – цитохромоксидазы в эквивалентных количествах с простетическими группами гема. Предложен следующий механизм переноса электрона в цепи:



что связано с переходом $\text{Cu}^{+2} \rightleftharpoons \text{Cu}^+$.

Медь входит в состав комплексных соединений и многих других ферментов, которые, например, катализируют окисление аскорбиновой кислоты (витамин С) в дегидроаскорбиновую кислоту; окислительное дезаминирование α -аминокислот.

Для цинка характерно образование комплексных соединений с кислородо-, азотосодержащими лигандами, имеющих чаще всего координационное число 4 и 6. Цинк принимает участие в переносе электронов в дыхательной цепи. Он также непосредственно принимает участие в регулировании генов. Найдено семейство сайт-специфических ДНК-соединительных белков типа «цинковые пальцы», которые состоят из доменов, повторяющихся через каждые 30 α -аминокислот.

Домены складываются в одну структурную единицу около цинка, связанного с 2 остатками цистеина и 2 остатками гистидина. «Цинковые пальцы» различают специфическую последовательность ДНК и связываются с ней соответствующей конформацией изгибами спирали ДНК.

В интактной клетке только небольшое количество АТФ и АДФ находится в виде свободных ионов. В общем случае они являются

комплексными соединениями Mg^{+2} -АДФ²⁻ и Mg^{+2} -АТФ²⁻, присутствующими в клетке в эквимольном соотношении 1:1. Гидролиз АТФ происходит в присутствии избытка ионов магния в результате определенной последовательности ферментативных реакций.

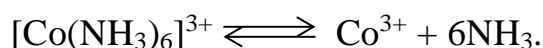
Из приведенных выше примеров видно, что комплексообразование в организме играет большую роль в гомеостазе. Нарушение нормального функционирования организма, связанного с явлением комплексообразования приводит к тяжелым болезням.

Биосистемы реагируют с ионами различных металлов. Знание свойств координационных соединений позволяет использовать их для диагностики заболеваний и контроля лечения основного заболевания.

14.4. Свойства комплексных соединений. Устойчивость комплексных соединений в растворе (диссоциация). Лигандообменные равновесия, биологическая роль

В растворе комплексные соединения диссоциируют на внутреннюю и внешнюю сферу. Диссоциация протекает практически нацело, по типу диссоциации сильных электролитов и называется первичной: $[Co(NH_3)_6]Cl_3 \rightarrow [Co(NH_3)_6]^{3+} + 3Cl^-$.

Лиганды связаны с центральным атомом значительно прочнее и отщепляются в незначительной степени. Этот процесс называется вторичной диссоциацией, протекает по типу слабых электролитов, т. е. обратимо, характеризуется наличием равновесия между комплексным ионом, комплексообразователем и лигандами, следовательно, подчиняется закону действующих масс. Например,



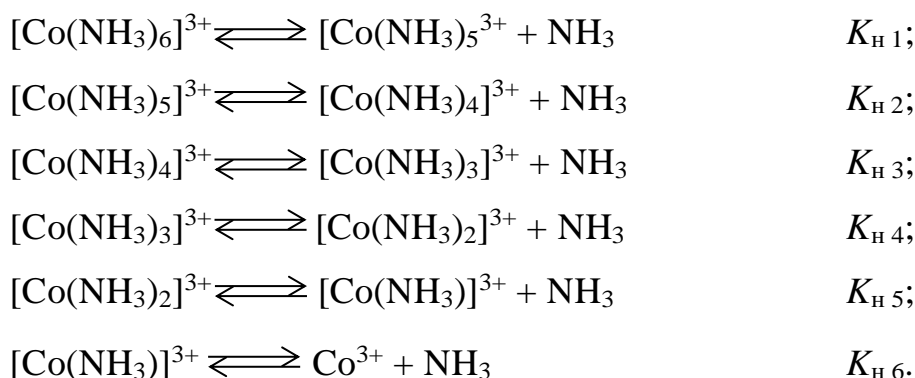
Количественно диссоциация комплексного иона характеризуется константой равновесия обратимой реакции, которая называется константой нестойкости комплексов K_H :

$$K_H = \frac{[Co^{3+}] \cdot [NH_3]^6}{[Co(NH_3)_6^{3+}]}$$

Константа нестойкости может служить мерой устойчивости (прочности) комплекса:

чем K_n , тем $>$ устойчив комплекс.

Диссоциация комплексных ионов всегда протекает по стадиям аналогично диссоциации многоосновных кислот и солей (освободившиеся связи занимают молекулами воды) :



Константы $K_{n1}, K_{n2}, K_{n3}, \dots, K_{n6}$ называются ступенчатыми константами нестойкости. Общая (суммарная) константа нестойкости оценивает общую устойчивость комплексных ионов $K_n = K_{n1} \cdot K_{n2} \cdot K_{n3} \cdot K_{n4} \cdot K_{n5} \cdot K_{n6}$.

Значения констант нестойкости приведены в табл. 5 и приложении.

Таблица 5.

Константы нестойкости комплексных ионов

Диссоциация комплексного иона	K_n	$pK_n = -\lg K_n$
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^+ \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{CN}^-$	$1,0 \cdot 10^{-21}$	21,0
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3$	$4,0 \cdot 10^{-7}$	6,4
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 6\text{NH}_3$	$8,0 \cdot 10^{-6}$	5,1
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} \rightleftharpoons \text{Co}^{3+} + 6\text{NH}_3$	$8,0 \cdot 10^{-36}$	35,1
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$4,6 \cdot 10^{-14}$	13,3
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 6\text{CN}^-$	$1,6 \cdot 10^{-44}$	43,8
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 6\text{CN}^-$	$1,0 \cdot 10^{-27}$	27,0

$[\text{PtCl}_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Pt}^{2+} + 4\text{Cl}^-$	$1,0 \cdot 10^{-16}$	16,0
---	----------------------	------

Константа нестойкости комплексного иона характеризует прочность (устойчивость) внутренней сферы комплексного иона. Чем меньше константа нестойкости, тем прочнее, устойчивее комплексный ион.

Для характеристики устойчивости комплексных соединений $K_{\text{н}}$ часто пользуются величиной, обратной константе нестойкости, называемой константой устойчивости: $K_{\text{у}} = \frac{1}{K_{\text{н}}}$.

Например, для иона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ константа устойчивости равна

$$K_{\text{у}} = \frac{1}{K_{\text{н}}} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2}$$

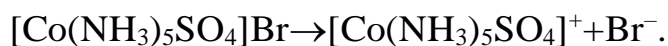
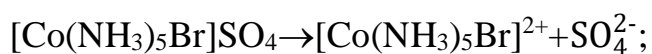
В этом случае, чем $> K_{\text{у}}$, тем $>$ устойчив комплекс.

14.5. Изомерия комплексных соединений

В химии комплексных соединений изомерия очень распространена. Различают ионизационную, гидратную, координационную, геометрическую (пространственную), оптическую и другие виды изомерии.

1. **Ионизационная изомерия.** Соединения, которые имеют одинаковый состав, но образуют в растворе разные ионы, называют ионизационными изомерами.

Примеры: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$;



Иногда встречается особый случай ионизационной изомерии, часто называемый гидратной. Например, в трех изомерах $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:

1) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ —фиолетовый, не теряет воду при высушивании над H_2SO_4 , все ионы Cl^- осаждаются ионами Ag^+ ;

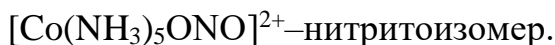
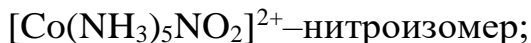
2) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — зеленый, теряет одну молекулу H_2O при высушивании над H_2SO_4 , два иона Cl^- осаждаются ионами Ag^+ ;

3) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — зеленый, теряет две молекулы H_2O

при высушивании над H_2SO_4 , один ион Cl^- осаждается ионами Ag^+ .

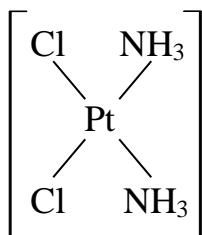
2. **Солевая изомерия** – наблюдается для лигандов, способных координироваться более чем одним способом.

Наиболее известным примером является изомерия нитро- и нитритокомплексов:



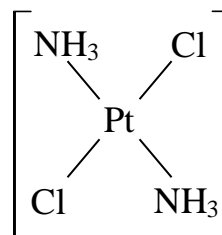
3. **Координационная изомерия.** В соединениях, в которых катион и анион являются комплексными, распределение лигандов может изменяться между двумя координационными сферами: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4] \cdot [\text{CuCl}_4]$.

4. **Геометрическая изомерия.** Разные типы геометрической изомерии обнаруживаются в плоских квадратных и октаэдрических комплексах:



цис-изомер

(оранжевые кристаллы)



транс-изомер

(желтые, менее растворимые в воде кристаллы)

Окраска комплексных соединений

Окраска комплексов катионов переходных металлов обусловлена d-d-электронными переходами. Электронные переходы между нижним (несвязывающим) и верхним (разрыхляющим) энергетическими подуровнями приводят к поглощению или испусканию видимого света. Для того чтобы у комплекса была окраска, катион металла должен иметь хотя бы один d-электрон, способный переходить между разными энергетическими подуровнями. Ионы непереходных элементов: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} или Al^{3+} – не имеют валентных d-электронов и поэтому образуют бесцветные комплексы.

Кроме d-электронов, необходимо еще наличие хотя бы одной вакансии на верхнем энергетическом подуровне, куда должны переходить d-электроны при поглощении света. Это обстоятельство объясняет, почему катионы с десятью d- электронами: $\text{Ag}^+(4d^{10})$, $\text{Zn}^{2+}(3d^{10})$, $\text{Cd}^{2+}(4d^{10})$, $\text{Hg}^{2+}(5d^{10})$, $\text{Cu}^+(3d^{10})$, $\text{Sn}^{2+}(4d^{10}5s^2)$ – также образуют бесцветные комплексы. Поглощение в видимой части спектра обнаруживается лишь у комплексов катионов, имеющих от одного до девяти d-электронов.

$\text{Cu}^+(3d^{10})$ – бесцветный, $\text{Cu}^{2+}(3d^9)$ – голубого цвета, так как возможен d-d-электронный переход.

14.6. Кислотно-основные свойства комплексных соединений

Комплексообразование усиливает кислотные или основные свойства соединений. Это зависит от размера, заряда и поляризационных свойств центрального иона, а также от величины заряда и строения комплексного иона, его устойчивости в растворе и характера взаимного влияния координационных групп. Эти факторы приводят к уменьшению прочности связи в комплексных основаниях и кислотах, что и усиливает их диссоциацию в водных растворах.

Например: $\text{Ni}(\text{OH})_2$ – слабое малорастворимое основание,

$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$ – относительно сильное основание. Ион Ni^{2+} прочно удерживает ионы OH^- (радиус $(\text{Ni}^{2+}) = 0,78 \text{ \AA}$), комплексный ион $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ слабо удерживает ионы OH^- (радиус $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+} = 2,58 \text{ \AA}$), что приводит к усилению основных свойств.

Совмещенные (конкурирующие) лигандообменные процессы

При наличии в растворе нескольких лигандов, способных к образованию комплексного соединения с ионом металла, наблюдаются совмещенные лигандообменные процессы. Процессы образования комплексного соединения иона металла с каждым из этих лигандов будут конкурирующими между собой; преобладающим будет тот, который приводит к образованию наиболее прочного (т. е. с наименьшей константой нестойкости) комплексного соединения.

Могут быть и такие совмещенные лигандообменные процессы, в которых объектом конкуренции является лиганд, а конкурирующими между собой частицами – ионы металлов.

Пример конкуренции за ион металла. В водный раствор, содержащий аммиак и цианид-ионы, добавили ионы цинка. Ион цинка способен образовывать: а) аквакомплекс (лиганд – вода); б) аммиокомплекс (лиганд – аммиак); в) цианидный комплекс (лиганд – цианид-анион) (рис.1.).

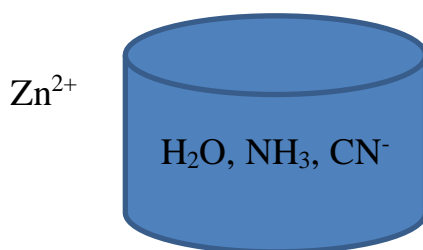


Рис.1. Комплекс цинка с лигандами



Поскольку каждый из этих лигандов является монодентатным лигандом, а цинк во всех трех соединениях имеет координационное число 4, устойчивость соединений можно сравнить непосредственно по константам нестойкости. Более прочным является цианидный комплекс (наименьшее значение K_n), процесс его образования и будет преобладать в данной системе.

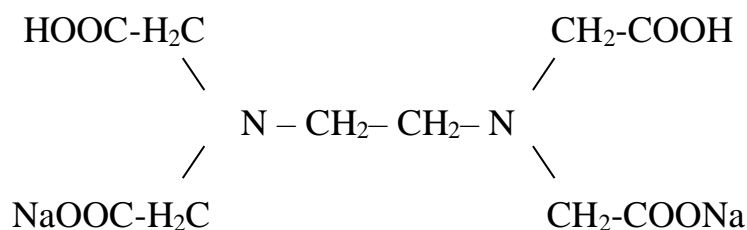
Пример конкуренции за лиганд.

Лиганд – NH₃; Комплексообразователи: Cu²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺.



Так как наименьшее значение K_n имеет аммиакат меди (II), то это соединение и будет образовываться в первую очередь.

В настоящее время с различными целями, в том числе и в медицине, используется этилендиаминтетрауксусная кислота (сокращенно ЭДТА) или ее динатриевая соль – ЭДТА натрия (трилон Б):



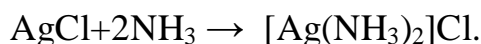
Для написания формулы ЭДТА и ее анионов часто используют обозначения:

$\text{H}_4\text{T}; \text{H}_3\text{T}^-; \text{H}_2\text{T}^{2-}$ и т. д. Натриевую соль ЭДТА можно записать как $\text{Na}_2\text{H}_2\text{T}$. ЭДТА и ее соли образуют прочные комплексы почти со всеми металлами (кроме щелочных). Особенностью их взаимодействия является то, что молярное соотношение «металл – ЭДТА»! независимо от заряда иона металла всегда равно 1:1. Допустим, в растворе имеются ионы металлов: магния, цинка, меди (II), кобальта (II), никеля (II), железа (III), хрома (III), марганца (II). При введении в такой раствор ЭДТА в небольшом количестве будет происходить связывание того иона, который образует наиболее прочный комплекс: Fe^{3+} . По мере добавления новых порций ЭДТА будет происходить связывание и других ионов в такой последовательности: $\text{Cr}^{3+}; \text{Cu}^{2+}; \text{Ni}^{2+}; \text{Co}^{2+}; \text{Zn}^{2+}; \text{Mn}^{2+}; \text{Mg}^{2+}$.

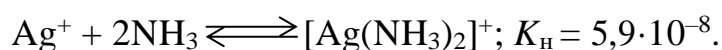
Аналогично тому, как в гетерогенных процессах сравнивать растворимости веществ по константам растворимости можно только для однотипных электролитов, так и в лигандообменных процессах заключение о сравнительной прочности комплексных соединений на основании величин констант нестойкости можно делать также для однотипных соединений. Сравнение констант нестойкости для комплексных ионов разного состава, например, для гексафтороферрата (III) и дитартратаферрата (III), не может дать однозначного ответа относительно полноты связывания иона.

Пример конкурирующих реакций разного типа: растворение осадка хлорида серебра, т. е. совмещение гетерогенного и лигандообменного

процессов:



Хлорид серебра – малорастворимое вещество, аммиакат серебра – комплексное соединение. Наблюдаем совмещение гетерогенного и лигандообменного процессов, когда объектом конкуренции являются ионы серебра:



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

Общая константа равновесия $K = K_s \cdot 1/K_H = K_s/K_H = 3,02 \cdot 10^{-3}$.

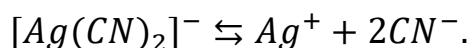
Судя по значению общей константы, реакция при с.у. обратима, поэтому для растворения осадка хлорида серебра следует брать избыток аммиака. На практике используют концентрированный раствор аммиака.

Ситуационные задачи:

1. K_H иона $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- = 1,4 \cdot 10^{-20}$. Рассчитайте концентрацию ионов серебра в 0,05М растворе $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$, содержащем, кроме того, 0,01 моль/л KCN, если иона $K_H[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- = 1,4 \cdot 10^{-20}$.

Решение.

Вторичная диссоциация комплексного иона протекает по уравнению:



В присутствии избытка ионов CN^- , создаваемого в результате диссоциации KCN ($\alpha = 1$), это равновесие смещено влево настолько, что количеством ионов CN^- , образовавшихся при вторичной диссоциации, можно пренебречь.

Тогда $c(\text{CN}^-) = c(\text{KCN}) = 0,01$ моль/л.

Концентрация ионов $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ может быть приравнена к общей концентрации комплексной соли – 0,05 моль/л.

$$K_H = \frac{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2}{[[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-]} = 1,4 \cdot 10^{-20};$$

$$[Ag^+] = \frac{K_H[[Ag(CN)_2]^-]}{[CN^-]^2};$$

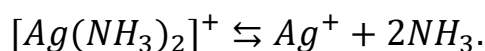
$$[Ag^+] = \frac{1,4 \cdot 10^{-20} \cdot 0,05}{(0,01)^2} = 7 \cdot 10^{-18} \text{ моль/л.}$$

Ответ: $c(Ag^+) = 7 \cdot 10^{-18}$ моль/л.

2. Вычислите массу серебра, содержащегося в виде ионов в растворе хлорида диамминсеребра(I) с концентрацией 0,03 моль/л объемом 750 мл. Раствор содержит аммиак в концентрации 0,1 моль/л.

Решение.

Вторичная диссоциация комплексного иона протекает по уравнению:



В присутствии избытка ионов NH_3 количеством ионов NH_3 , образовавшихся в результате вторичной диссоциации комплексного иона, можно пренебречь, тогда $[NH_3] = c(NH_3) = 0,1$ моль/л.

Концентрация ионов $[Ag(NH_3)_2]^+$ может быть приравнена к общей концентрации комплексной соли — 0,03 моль/л.

$$K_H = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[[Ag(NH_3)_2]^+]}; [Ag^+] = \frac{K_H[[Ag(NH_3)_2]^+]}{[NH_3]^2};$$

$$[Ag^+] = \frac{5,89 \cdot 10^{-8} \cdot 0,03}{0,1^2} = 1,77 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

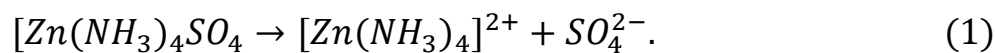
$$\begin{aligned} m(Ag^+) &= M(Ag^+) \cdot V \cdot [Ag^+] \\ &= 108 \text{ г/моль} \cdot 0,75 \text{ л} \cdot 1,77 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л} = 1,43 \cdot 10^{-5} \text{ г.} \end{aligned}$$

Ответ: $m(Ag^+) = 1,43 \cdot 10^{-5}$ г.

3. Определите степень диссоциации и концентрацию ионов и молекул в 0,1 М растворе $[Zn(NH_3)_4]SO_4$.

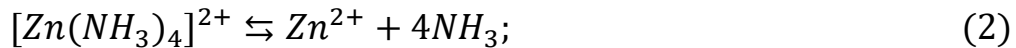
Решение.

Первичная диссоциация соли протекает по уравнению:



Поэтому $c([Zn(NH_3)_4]^{2+}) = 0,1$ моль/л, $c(SO_4^{2-}) = 0,1$ моль/л.

Вторичная диссоциация протекает по уравнению:



$$K_H = \frac{[Zn^{2+}][NH_3]^4}{[[Zn(NH_3)_4]^{2+}} = 8,3 \cdot 10^{-12}.$$

Из уравнения (2) следует, что $[NH_3] = 4[Zn^{2+}]$.

Обозначив $[Zn^{2+}] = x$ моль/л, получим:

$$K_H = \frac{x \cdot (4x)^4}{(0,1 - x)}.$$

Так как значение K_H невелико, то можно принять $(0,1 - x) \approx 0,1$, тогда имеем: $\frac{x \cdot (4x)^4}{0,1} = 8,3 \cdot 10^{-12}$.

Решая уравнение, получаем $x = 1,26 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Степень диссоциации комплексного иона:

$$\alpha = \frac{c_{\text{продис.}} [Zn(NH_3)_4]^{2+}}{c_{\text{исх.}} [Zn(NH_3)_4]^{2+}}; \quad \alpha = \frac{1,26 \cdot 10^{-3}}{0,1} = 0,0126 = 1,26\%.$$

Ответ: $\alpha = 1,26\%$.

5. Можно ли растворить 0,5 моль AgI в 1 л раствора аммиака с конечной концентрацией NH_3 , равной 1 моль/л? $K_s(AgI) = 8,3 \cdot 10^{-17}$, $K_H([Ag(NH_3)_2]^+) = 5,9 \cdot 10^8$.

Решение.

Растворение AgI может быть связано с образованием комплексного иона $[Ag(NH_3)_2]^+$, при этом его концентрация при полном растворении должна быть 0,5 моль/л. Обозначим концентрацию Ag^+ в растворе диаммиаката серебра через x моль/л, $c(NH_3) = 1$ моль/л (по условию). Из формулы

$$K_H = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[[Ag(NH_3)_2]^+]}, \text{ находит } x:$$

$$5,9 \cdot 10^{-8} = \frac{x \cdot 1^2}{0,5}, x = 2,95 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л}; c(Ag^+) = 2,95 \cdot 10^{-8} \text{ М.}$$

В насыщенном растворе AgI концентрация ионов серебра

$$c(Ag^+) = \sqrt{K_s} = \sqrt{83 \cdot 10^{-18}} = 9,1 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л.}$$

Так как $2,95 \cdot 10^{-8} > 9,1 \cdot 10^{-9}$, то растворение AgI в растворе аммиака не произойдет.

Ответ: растворить йодид серебра в растворе аммиака при указанных условиях нельзя.