

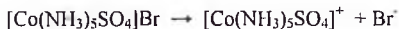
§ 1. Комплексные соединения.

Координационная теория А. Вернера.

Комплексные соединения представляют собой наиболее обширный и разнообразный класс неорганических соединений. К ним принадлежат также многие металлоорганические соединения. Большую роль в биохимии и физиологии играют комплексные соединения витаминов (например, B_{12}), гемоглобина, хлорофилла и др.

Соединения, в которые входят сложные ионы, способные самостоятельно существовать как в кристалле, так и в растворе, называются **комплексными соединениями**. Такое определение применимо лишь в известных пределах, оно не охватывает соединений типа неэлектролитов, например $[Ni(CO)_4]$ и подобных ему, поэтому не является полным.

В молекуле комплексного соединения различают следующие структурные элементы: ион-комплексобразователь, координированные вокруг него присоединенные частицы – лиганды или аддены, составляющие вместе с комплексобразователем внутреннюю координационную сферу, и остальные частицы, входящие во внешнюю координационную сферу. При растворении комплексных соединений лиганды остаются в прочной связи с ионом-комплексобразователем, образуя почти не диссоциирующий **комплексный ион**.



комплексный ион ион внешней сферы

В 1893 г. А. Вернер опубликовал основные положения теории, которую назвал координационной. Согласно этой теории молекула комплексного соединения состоит из **комплексобразователя – центрального иона**, который обычно несет положительный заряд. Около него координируются ионы с противоположным зарядом или полярные молекулы, называемые лигандами или аддендами. Вернер предложил в каждом комплексном соединении различать две координационные сферы: **внутреннюю и внешнюю**.

Внутренняя сфера комплексного соединения есть совокупность центрального атома и лигандов. При записи состава комплексных соединений принято центральный атом вместе со всеми ионами и молекулами, входящими во внутреннюю сферу, заключать в квадратные скобки. Вне скобок остаются лишь ионы внешней сферы, нейтрализующие заряд комплексного иона; в ряде комплексных соединений внешняя сфера может отсутствовать. Ионы внешней сферы связаны с комплексным ионом посредством ионной связи.

Именно внешние ионы при растворении комплексного соединения в воде легко отщепляются и находятся в растворе самостоятельно, обуславливая (совместно с комплексным ионом) его электропроводность. Лиганды внутренней координационной сферы связаны с центральным атомом настолько прочно, что, по меткому выражению Вернера, словно «исчезают» внутри комплекса, не проявляя себя ни в аналитических реакциях, ни в электропроводности раствора. Именно поэтому, комплексными Вернер назвал соединения, устойчивые в растворах и не проявляющие свойств исходных для них соединений первого порядка.

Таким образом, молекула комплексного соединения состоит из **внутренней координационной сферы**, заключаемой в квадратные скобки, и **внешней координационной сферы**. Внутренняя сфера может быть катионом и анионом, например $[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \text{Cl}_3$, $[\text{Co}^{3+}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ — катион-комплексы, $\text{K}_4[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]^{4-}$, $\text{K}_2[\text{Zn}^{2+}(\text{OH})_4]^{2-}$ — анион-комплексы.

Во внутреннюю сферу входит комплексообразователь с координируемыми около него лигандами. Например, в молекуле $\text{K}_4[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]$ комплексообразователем является Fe^{2+} , лигандами — 6 сложных ионов CN^- , являющихся кислотными остатками циановодородной кислоты. Они составляют внутреннюю сферу $[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]^{4-}$. Во внешней координационной сфере находятся ионы K^+ .

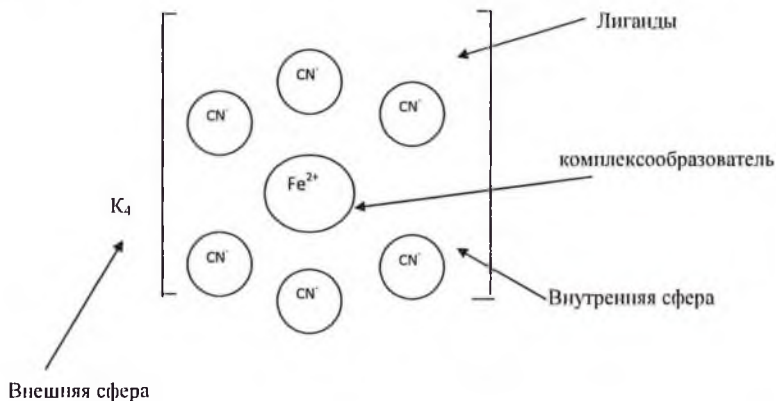
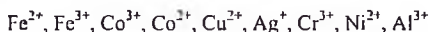


Схема строения $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

Роль комплексообразователя может играть любой элемент периодической системы. В соответствии со своей химической природой неметаллические элементы обычно дают

анионные комплексы, в которых роль лигандов играют атомы наиболее электроотрицательных элементов. Типичные металлические элементы (щелочные и щелочноземельные металлы) проявляют слабую способность к комплексообразованию. Амфотерные элементы, которые занимают промежуточное положение между типичными металлическими и неметаллическими элементами, образуют как катионные, так и анионные комплексные соединения, например $[Al(H_2O)_6]Cl_3$ и $K[Al(OH)_4]$. Наиболее выраженную способность к комплексообразованию проявляют атомы или ионы d- и f-элементов, так как они имеют достаточно большой заряд ядра, сравнительно небольшой R_a и способны предоставлять необходимое количество вакантных орбиталей для образования связей с лигандами.

Характерными комплексообразователями являются катионы:



Лигандами обычно служат однозарядные отрицательные ионы, а также молекулы, подобные H_2O , NH_3 , C_2H_5OH и др., занимающие одно координационное место в комплексе. Встречаются лиганды, занимающие сразу два места и больше, и называют бидентатными, тридентатными, тетрадентатными и т. д. Это зависит от количества мест во внутренней сфере комплексного соединения, которое данный лиганд может занять, а следовательно, определяется количеством химических связей, которые образует каждый конкретный лиганд с комплексообразователем.

Характерными лигандами являются анионы и дипольные молекулы:



Заряды комплексных ионов равны алгебраической сумме зарядов комплексообразователя и лигандов. Заряд $[Fe^{2+}(CN)_6]^{4-}$ определяется по сумме зарядов ионов: $(2+)+(6-) = 4-$. Если в молекуле в качестве лиганда имеются нейтральные молекулы, их присутствие не отражается на заряде комплекса. Например, заряд иона $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ является равным заряду иона Cu^{2+} , т. е. заряду комплексообразователя.

Заряд комплекса можно также определить по составу внешней сферы, после чего, найдя заряд комплексного иона, легко определить степень окисления комплексообразователя.

Например, в соединении $K_4[Fe(CN)_6]$ заряд внешней сферы равен 4^+ , следовательно, внутренняя сфера имеет заряд -4 . Молекула в целом электронейтральна и, зная, что CN^- -ионы дают 6 отрицательных зарядов, можно сделать вывод, что комплексообразователь должен иметь заряд, равный 2^+ .

Координируемое комплексообразователем число лигандов называют его координационным числом. Это правило справедливо, если лиганды образуют с комплексообразователем по одной связи, т. е. являются монодентатными. Правильнее определять координационное число как характеристику центрального иона-комплексообразователя по числу образованных им связей с лигандами. Наиболее распространенные координационные числа ионов (катионов металлов) 2, 4 и 6. Реже встречаются координационные числа 3, 7, 8, 9, 12. Комплексообразователь может не проявлять максимального координационного числа в координационных ненасыщенных соединениях.

Например, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ -ион является координационно насыщенным, а $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ -ион называют координационно ненасыщенным. Значение координационного числа комплексообразователя зависит от многих факторов, но обычно оно равно удвоенному заряду иона комплексообразователя.

§ 2. Классификация и номенклатура комплексных соединений

По составу внутренней координационной сферы выделяются следующие классы комплексных соединений:

аквасоединения - лиганды - молекулы воды - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$

аминсоединения - лиганды - молекулы аммиака $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$

гидроксосоединения - с лигандами - ионами гидроксила OH^- ,

например, $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$

ацидокомплексы - лиганды - кислотные остатки - $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

Названия комплексных соединений образуются подобно названиям обычных солей: сначала называют анион, а потом катион в родительном падеже. Название комплексного катиона формируется следующим образом: указывается координационное число, -ди-, -три-, -тетра-, -пента-, -гекса-, и т.д. и название отрицательно заряженных лигандов с окончанием "о" - хлоро-, сульфато-, гидроксо-; далее - координационное число и название нейтрального лиганда - аква-, аммин-, наконец называют атом-комплексообразователь с указанием степени окисления римскими цифрами.

Названия некоторых типов лигандов, встречающихся в комплексных соединениях.

Формула лиганда	Название лиганда	Формула лиганда	Название лиганда
CN^-	циано-	SCN^-	родано-
Br^-	бromo-	NO_3^-	нитрато-
Cl^-	хлоро-	NO_2^-	нитро-
SO_4^{2-}	сульфато-	CO_3^{2-}	карбонато-
OH^-	гидроксо-	H_2O	аква-
SO_3^{2-}	сульфито-	NH_3	аммин-
$(\text{S}_2\text{O}_3)^{2-}$	тиосульфато-	CO	карбонил-

Некоторые лиганды занимают во внутренней сфере разное число координационных мест, т.е. различаются по их дентатности. Существуют монодентатные, $\text{OH}^-, \text{Br}^-, \text{Cl}^-$), бидентатные (NH_2-NH_2) и другие лиганды.

Известны комплексные соединения с двумя комплексными ионами в молекуле, для которых существует явление координационной изомерии, которая связана с разным распределением лигандов между комплексообразователями, например: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$; $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$

Помимо использования номенклатурных названий, некоторые комплексные соединения имеют тривиальные названия, т.е. исторически сложившиеся.

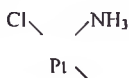
Например: $K_3[Fe(CN)_6]$ - красная кровяная соль,

$K_4[Fe(CN)_6]$ - желтая кровяная соль,

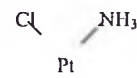
$Fe_4[Fe(CN)_6]$ - берлинская лазурь,

Различное пространственное расположение лигандов неоднородного комплекса во внутренней сфере приводит к явлению цис-транс-измерии.

Соединение $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ существует в двух формах, структуре которых отвечает разное расположение лигандов по углам квадрата:

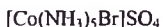


оранжево-желтый цис-изомер

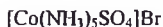


светло-желтый транс-изомер

Существует также явление ионизационной изомерии, связанной с различным расположением ионов во внутренней и внешней координационных сферах. Для соединения $Co(Br)SO_4 \cdot 5NH_3$ известны 2 изомера - красно-фиолетовый и красный. Красно-фиолетовый изомер, будучи растворен в воде, не дает осадка с ионами Ag^+ , что было бы возможно, если ион брома был бы во внешней сфере, но дает его с ионами бария - сульфат бария. раствор второго изомера, наоборот, образует осадок с ионами серебра, но не с ионами бария. Следовательно, формулы изомеров могут быть записаны как



красно-фиолетовый



красный

Большое значение для изучения комплексных соединений имели работы русского ученого Л. А. Чугаева, который создал школу советских химиков, плодотворно работающих над развитием теории и синтеза комплексных соединений.

Образование комплексных соединений не может быть объяснено обычными представлениями о валентности. Можно предположить проявление сил электростатического притяжения, которые действуют между лигандами и ионом-комплексобразователем. Силы электростатического притяжения между противоположными зарядами притягивают неравное количество частиц по их зарядам. Например, ион Fe^{3+} может притянуть два CN^- -иона, образуя $Fe(CN)_2$, но также равнозначно еще четыре CN^- -иона с образованием комплекса $[Fe(CN)_6]^{3-}$. В настоящее время нет всеобъемлющей теории, а скорее есть несколько удачных теорий, каждая из которых обладает отдельными достоинствами, при рассмотрении той или иной группы комплексов. Одной из теорий, объясняющих строение комплексных соединений является теория валентных связей.

§3. Природа химических связей в комплексных соединениях.

Теория валентных связей, разработанная Л. Полингом (1930), явилась первой квантово-механической теорией, позволяющей исследовать химические связи в комплексных соединениях. Согласно теории валентных связей при образовании комплексов возникают донорно-акцепторные связи за счет неподеленных электронных пар лигандов. Эти электронные пары поступают в общее пользование лиганда и центрального иона, занимая при этом свободные гибридные орбитали комплексообразователя.

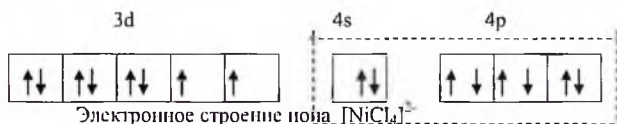
Теория ковалентных связей правильно подсказывает возможное значение координационного числа, дает ценные сведения о строении комплексных соединений и объясняет их магнитные свойства. Однако она не объясняет некоторые свойства комплексных соединений, а именно, оптические свойства (цвет комплексных соединений, спектры поглощения). В связи с этим в последнее время большое значение получили теории кристаллического поля и молекулярных орбиталей.

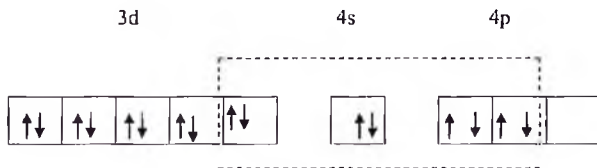
В методе валентных связей предполагается, что центральный атом комплексообразователя должен иметь свободные орбитали для образования ковалентных связей с лигандами. Число свободных орбиталей определяет координационное число комплексообразователя. При этом ковалентная связь возникает при перекрывании свободной орбитали атома-комплексообразователя с заполненными орбиталями лигандов – доноров электронных пар. Эта связь называется координационной (донорно-акцепторной).

Электронное строение частицы определяет ее магнитные свойства. Если в атоме, ионе, комплексной частице все электроны спарены, то магнитные моменты электронов компенсируются и суммарный магнитный момент равен нулю. Такие вещества выталкиваются из магнитного поля, они называются диамагнитными. Если в частице остаются неспаренные электроны, то она втягивается во внешнее магнитное поле, такая частица называется парамагнитной, суммарный магнитный момент в этом случае увеличивается с увеличением числа неспаренных электронов. Предельный случай парамагнетизма – ферромагнетизм, который ярко проявляется у железа, кобальта, никеля, гадолиния.

Исследования магнитных свойств веществ приводят к определению числа спаренных и неспаренных электронов. Важно отметить, что при образовании комплексного иона переходного металла в результате взаимодействия его орбиталей с лигандами число неспаренных электронов может изменяться и не совпадать с числом неспаренных электронов свободного иона металла. Например, свободный ион Fe^{3+} имеет 4 неспаренных электрона $3d^4$. В комплексном ионе $[\text{FeF}_6]^{4-}$ число спаренных электронов также 4, ион парамагнитен. Однако, в комплексном ионе $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ все электроны спарены и ион диамагнитен.

В зависимости от того, какие атомные орбитали катиона используются для акцептирования неподеленных пар электронов лигандов, возникающий комплексный ион может быть внешнеорбитальным или внутреннеорбитальным.





Электронное строение иона $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$

§ 4. Устойчивость комплексных соединений.

Комплексные соединения – устойчивые химические соединения, в узлах кристаллической решетки которых находятся ионы, способные самостоятельно существовать в растворах.

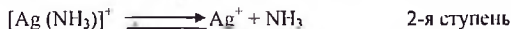
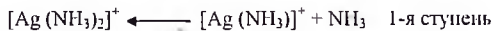
В растворах комплексные соединения могут подвергаться первичной и вторичной диссоциации.

Первичная диссоциация комплексного соединения – это распад комплексного соединения в растворе на комплексный ион и ионы внешней сферы. В водных растворах первичная диссоциация комплексных соединений связана с разрывом в них ионной связи, и поэтому она практически необратима:



Возникающий в результате первичной диссоциации комплексный ион ведет себя в растворе как целая самостоятельная частица с характерными для нее свойствами. Поэтому в водных растворах комплексных соединений, как правило, нельзя обнаружить присутствие ионов или молекул, входящих в состав внутренней сферы.

Вторичная диссоциация комплексного соединения – это распад внутренней сферы комплекса на составляющие ее компоненты. Этот вид диссоциации комплексного соединения связан с разрывом ковалентной связи, поэтому вторичная диссоциация сильно затруднена и имеет ярко выраженный равновесный характер подобно диссоциации слабых электролитов:



Вторичная диссоциация, как всякий равновесный процесс, характеризуется константой равновесия. Для количественной характеристики устойчивости внутренней сферы комплексного соединения используют константу равновесия, описывающую полную диссоциацию внутренней сферы комплексного соединения, называемую константой нестойкости (неустойчивости).

Для комплексного иона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ выражение константы нестойкости имеет вид:



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

Чем меньше $K_{\text{н}}$, тем стабильнее комплексный ион, т.е. тем меньше он диссоциирует в водном растворе. Значение константы нестойкости зависит от природы комплексного соединения и свидетельствует о прочности связывания ионов в водных растворах.