

Комплексные соединения

Комплексные соединения

Комплексные соединения - наиболее обширный и разнообразный класс соединений. В живых организмах присутствуют комплексные соединения биогенных металлов с белками, аминокислотами, порфиринами, нуклеиновыми кислотами, углеводами, макроциклическими соединениями. Важнейшие процессы жизнедеятельности протекают с участием комплексных соединений. Некоторые из них (гемоглобин, хлорофилл, гемоцианин, витамин В12 и др.) играют значительную роль в биохимических процессах. Многие лекарственные препараты содержат комплексы металлов. Например, инсулин (комплекс цинка), витамин В12 (комплекс кобальта), платинол (комплекс платины) и т.д.

Комплексное соединение состоит из внутренней и внешней сферы. Центральная частица, вокруг которой расположены окружающие ее лиганды, называется комплексообразователем. Число лигандов комплексообразователя называется координационным числом.



История открытия

Соединения высшего порядка – так называл знаменитый шведский химик И.Я.Берцелиус (1779-1848) сложные многокомпонентные химические соединения, строение которых очень долго оставалось загадкой для ученых. Данный термин широко использовал **А. Вернер** и многие другие ученые конца XIX и начала XX. Теперь эти соединения называют **комплексными**, но чаще **координационными**.

В 1913 г. **Альфреду Вернеру** была присуждена Нобелевская премия в области химии «на знак признания его работ о природе связей атомов в молекулах и открытие новых возможностей для научно-исследовательской работы, особенно в области неорганической химии». Чтобы объяснить структуры и природу химических связей в большом классе соединений, состоящих из неорганических молекул, выдвинул координационную теорию, согласно которой в неорганических молекулярных соединениях центральное ядро составляют комплексообразующие атомы.

Первым подобным соединением, синтезированным в лаборатории, является берлинская лазурь $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Она была случайно получена художником **Дисбахом** в 1704 году. Использована как красящий пигмент.



Позже, из берлинской лазури и едкого калия **Пьер Жозеф Макер (Маке)** в 1749 впервые получил желтую кровяную соль $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Комплексное соединение может состоять из комплексного катиона, комплексного аниона или может быть нейтральным.

Соединения с комплексными катионами. Вначале вызывают внешнесферный анион, затем перечисляют лиганды, затем называют комплексообразователь в родительном падеже (ему даётся русское название данного элемента). После названия комплексообразователя в скобках римской цифрой указывается степень его окисления.

Число одинаковых лигандов называют греческим числительным: 2 – ди, 3 – три, 4 – тетра, 5 – пента, 6 – гекса, 7 – гепта и т.д.

Вначале перечисляют лиганды анионные, затем нейтральные, затем катионные.

Например,

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$ – хлорид хлоропентаамминплатины (IV) .

Если в комплексе имеются несколько лигандов одинакового знака заряда, то они называются в алфавитном порядке:

$[\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$ – хлорид дихлороакватриамминкобальта (III).

Правило Сиджвика (Правило эффективного атомного номера)
Английский химик Н.-В. Сиджвик сформулировал эмпирическое правило, согласно которому «устойчивые металлоорганические комплексы характеризуются наличием 18 электронной валентной оболочки». Например, в комплексе железа с карбонильными лигандами атом Fe ($3d^64s^2$) имеет 8-ми электронную валентную оболочку и поскольку каждая молекула CO является донором электронной пары, то образование устойчивой 18-ти электронной структуры карбонил железа происходит при наличии 5-ти CO лигандов – $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$.

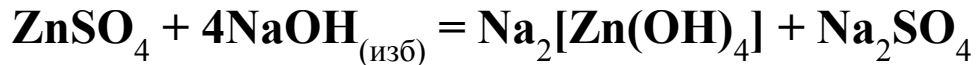
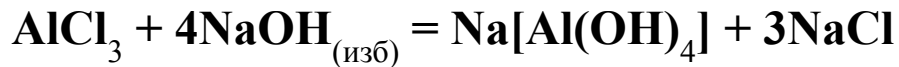
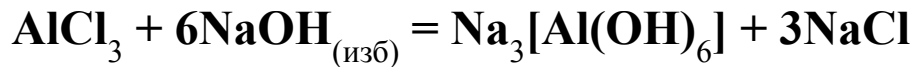
Однако часто наблюдаются отклонения от правила Сиджвика. Например, совершенно устойчивый мономерный ион $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^+$ имеет ЭАН, неравный атомному номеру следующего за платиной инертного элемента радона. При вычислении эффективного атомного номера $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}$, надо учитывать **строение комплексного соединения**, заряд комплексного иона, **атомный номер** центрального атома.

Правило Сиджвика требует, чтобы **первый комплекс** был димером со **связью металл — металл** (и тогда = 18/1Pe).

Реакции образования комплексных соединений

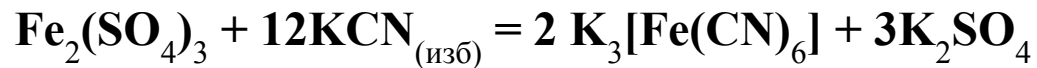
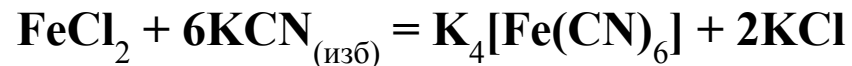
Комплексные соединения обычно получают действием избытка лигандов на содержащее комплексообразовательное соединение. Координационное число, как правило, в 2 раза больше степени окисления комплексообразователя. Из этого правила бывают, однако, исключения.

Образование гидроксокомплексов.

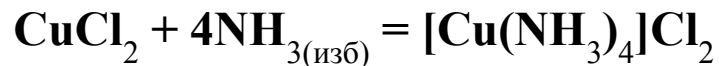
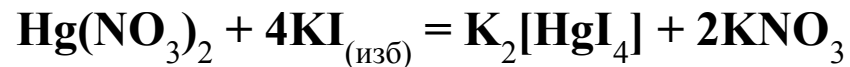


Образование комплексных солей.

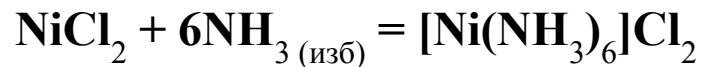
Если комплексообразователем является Fe²⁺ или Fe³⁺, то координационные числа в обоих случаях равны шести:



Координационные числа ртути и меди, как правило, равны четырем:

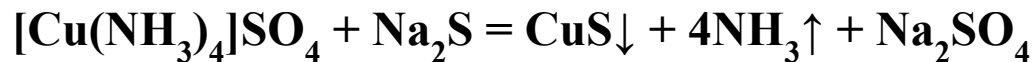


Для большинства аква- и аминных комплексов ионов d-элементов координационное число равно шести:



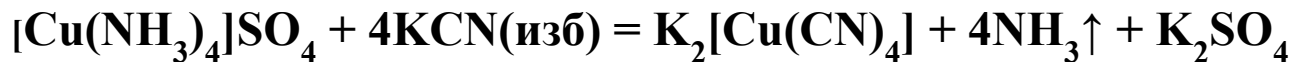
Разрушение комплексных соединений происходит в результате:

1) образования малорастворимого соединения с комплексообразователем:

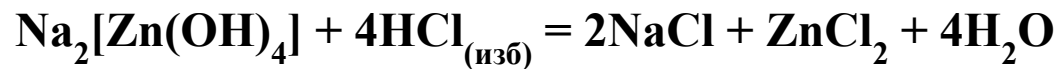


2) образования более прочного комплексного соединения с комплексообразователем

или с лигандом:

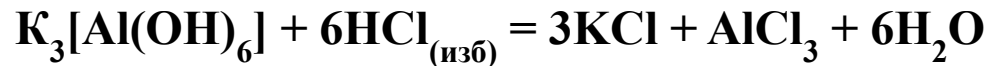


3) образования малодиссоциированного электролита:

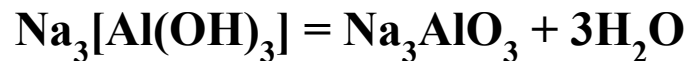
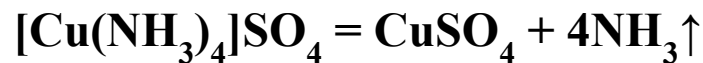


4) действия любой сильной кислоты на гидрокомплексы; в этом случае образуется

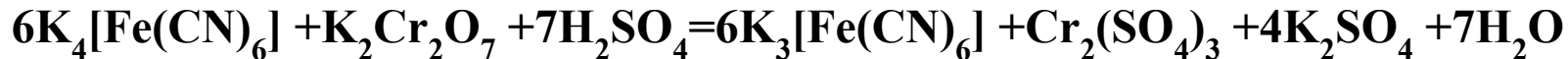
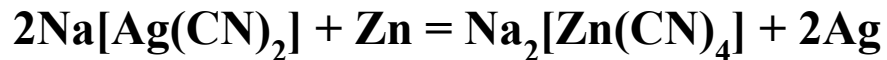
соль и вода:



5) нагревания некоторых комплексных соединений:



6) окислительно-восстановительных реакций:



Диссоциация комплексных соединений

Комплексные соединения в водных растворах практически **полностью диссоциируют** на внешнюю и внутреннюю сферы. В то же время комплексный ион диссоциирует в незначительной степени как ассоциированный электролит.

Количественной характеристикой диссоциации внутренней сферы в растворе является константа нестойкости, представляющая собой константу равновесия процесса диссоциации комплексного иона.

Например, в растворе комплексное соединение $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$ диссоциирует

следующим образом: $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4 = [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$.