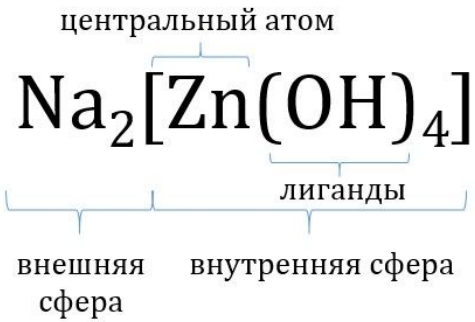
Комплексные соединения

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 B12 и др.) играют значительную роль в биохимических процессах. Многие лекарственные препараты содержат комплексы металлов. Например, инсулин (комплекс цинка), витамин B12 (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 $Fe_4[Fe(CN)_6]$. Она была случайно получена художником **Дисбахом** в 1704 году. Использована как красящий пигмент.

$$\mathbf{6KCN + FeS = K_4[Fe(CN)_6] + K_2S}$$

Позже, из берлинской лазури и едкого калия **Пьер Жозеф Макер (Маке)** в 1749 впервые получил желтую кровяную соль $K_4[Fe(CN)_6]$.

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,

$[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3$ – хлорид хлоропентаамминплатины (IV) .

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

$[CoCl_2(H_2O)(NH_3)_3]Cl$ – 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 (3d64s2) 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 – [Fe(CO)5].

Однако часто наблюдаются отклонения от правила Сиджвика. Например, совершенно устойчивый мономерный ион $[Pt(NH_3)_4]^+$ имеет ЭАН, неравный атомному номеру следующего за платиной инертного элемента радона. При вычислении эффективного атомного номера $[Co(NH_3)5Cl]Cl$, 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 = 18/1Ре).

Реакции образования комплексных соединений

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

Образование гидроксокомплексов.

$$\mathbf{AlCl_3 + 6NaOH_{(изб)} = Na_3[Al(OH)_6] + 3NaCl}$$

$$\mathbf{AlCl_3 + 4NaOH_{(изб)} = Na[Al(OH)_4] + 3NaCl}$$

$$\mathbf{ZnSO_4 + 4NaOH_{(изб)} = Na_2[Zn(OH)_4] + Na_2SO_4}$$

Образование комплексных солей.

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

$$\mathbf{FeCl_2 + 6KCN_{(изб)} = K_4[Fe(CN)_6] + 2KCl}$$

$$\mathbf{Fe_2(SO_4)_3 + 12KCN_{(изб)} = 2\ K_3[Fe(CN)_6] + 3K_2SO_4}$$

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

$$\mathbf{Hg(NO_3)_2 + 4KI_{(изб)} = K_2[HgI_4] + 2KNO_3}$$

$$\mathbf{CuCl_2 + 4NH_{3(изб)} = [Cu(NH_3)_4]Cl_2}$$

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

$$\mathbf{NiCl_2 + 6NH_{3\ (изб)} = [Ni(NH_3)_6]Cl_2}$$

Разрушение комплексных соединений происходит в результате:

1) образования малорастворимого соединения с комплексообразователем:

$$[Cu(NH_3)_4]SO_4 + Na_2S = CuS\downarrow + 4NH_3\uparrow + Na_2SO_4$$

2) образования более прочного комплексного соединения с комплексообразователем или с лигандом:

$$[Cu(NH_3)_4]SO_4 + 4KCN(изб) = K_2[Cu(CN)_4] + 4NH_3\uparrow + K_2SO_4$$

$$[Cu(NH_3)_4]SO_4 + 4HCl = 4NH_4Cl + CuSO_4$$

3) образования малодиссоциированного электролита:

$$\mathbf{Na_2[Zn(OH)_4] + 4HCl_{(изб)} = 2NaCl + ZnCl_2 + 4H_2O}$$

4) действия любой сильной кислоты на гидрокомплексы; в этом случае образуется соль и вода:

$$\mathbf{K_3[Al(OH)_6] + 6HCl_{(изб)} = 3KCl + AlCl_3 + 6H_2O}$$

5) нагревания некоторых комплексных соединений:

$$[Cu(NH_3)_4]SO_4 = CuSO_4 + 4NH_3\uparrow$$

$$Na_3[Al(OH)_3] = Na_3AlO_3 + 3H_2O$$

6) кислительно-восстановительных реакций:

$$2Na[Ag(CN)_2] + Zn = Na_2[Zn(CN)_4] + 2Ag$$

$$6K_4[Fe(CN)_6] + K_2Cr_2O_7 + 7H_2SO_4 = 6K_3[Fe(CN)_6] + Cr_2(SO_4)_3 + 4K_2SO_4 + 7H_2O$$

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 $\mathbf{[Ni(NH_3)_6]SO_4}$ диссоциирует следующим образом: $\mathbf{[Ni(NH_3)_6]SO_4 = [Ni(NH_3)_6]^{2+} + SO_4^{2-}}$.