

Лекция № 14

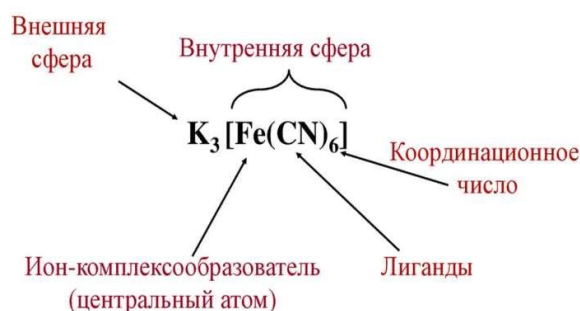
Комплексные соединения

1. Строение комплексных соединений

Комплексные соединения – это обширный класс неорганических и элементарноорганических соединений. Они широко встречаются в природе. Многие из них выполняют важные функции в биологических системах, например хлорофилл, витамин В₁₂, гемоглобин, металлоферменты и т.д. Комплексные соединения применяются как лекарственные средства.

Комплексные соединения – это соединения, получаемые сочетанием более простых веществ. Впервые строение и свойства комплексных соединений описал швейцарский химик Альфред Вернер. В 1893 году он предложил координационную теорию строения комплексных соединений. Согласно этой теории, центральное место в комплексном соединении занимает катион металла, называемый центральным ионом или комплексообразователем. С ним связаны или координированы нейтральные молекулы или ионы, которые называются лигандами. Комплексообразователь и лиганды образуют внутреннюю координационную сферу, которую при записи формулы заключают в квадратные скобки. Остальные положительные или отрицательные ионы, не разместившиеся во внутренней сфере, составляют внешнюю координационную сферу. Например, строение $K_3[Fe(CN)_6]$ можно представить следующим образом:

Строение комплексного соединения

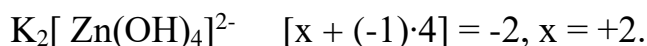
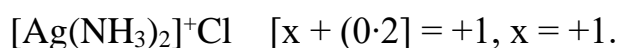
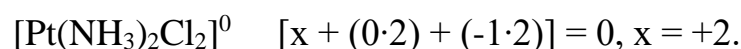
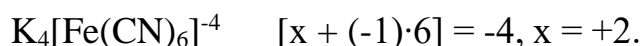


Комплексообразователями могут быть нейтральные атомы, катионы и анионы, имеющие вакантные орбитали. Наибольшей способностью к комплексообразованию обладают катионы переходных элементов: Fe, Ni, Co, Cr, Cu, Zn, Ag, Pt и т. д.

- Природа лигандов.

В качестве лигандов могут быть молекулы: H₂O, NH₃, CO, NO; анионы: Cl⁻, Br⁻, I⁻, OH⁻, CN⁻, SCN⁻ и др. Лиганды, как правило, имеют одну или несколько неподелённых пар электронов.

- Заряд комплексообразователя (центрального иона) легко определяется исходя из заряда комплексного иона и заряда лигандов. Заряд комплексного иона устанавливается по заряду ионов внешней сферы. Например, определим заряд комплексообразователей (обозначим x) – ионов железа, платины, серебра, цинка в следующих соединениях:



В зависимости от заряда внутренней сферы различают: катионные, анионные и молекулярные комплексы. Например, тетрагидроксоцинкат калия – анионный комплекс, хлорид диамминсеребра – катионный комплекс, дихлородиамминплатина – молекулярный комплекс.

Важной характеристикой комплексных соединений является координационное число. Оно показывает число лигандов, которые располагаются вокруг центрального иона. Координационное число зависит от заряда центрального атома. Заряд центрального атома +1 +2 +3 +4. Координационное число 2 4 6 8. Координационное число 2 характерно для комплексных соединений катионов Ag⁺, Cu⁺. Например, [Cu(NH₃)₂]Cl

Координационное число 4 встречается в комплексных соединениях катионов Cu²⁺, Zn²⁺, Hg²⁺, Pt²⁺. Например, K₂[Zn(OH)₄]

Координационное число 6 характерно для катионов Fe^{3+} , Cr^{3+} , Co^{3+} . Например, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Координационное число не является неизменной величиной. Приведенные выше координационные числа характерны для координационно-насыщенных соединений. Встречаются также координационно-ненасыщенные соединения, в которых координационное число может быть меньше максимального.

Номенклатура комплексных соединений

В названиях комплексных соединений используют общепринятое правило: сначала называют анион, затем катион. При составлении названия комплексного катиона соблюдают следующий порядок: указывают число отрицательно заряженных лигандов, используя греческие числительные: ди, три, тетра и т.д.; затем называют отрицательно заряженные лиганды с окончанием «о» (Cl^- – хлоро, I^- – йодо, SO_4^{2-} – сульфато, OH^- – гидроксо, CN^- – циано и т.д.); называют число и название нейтральных лигандов: вода – аква, аммиак – аммин; последним называют комплексообразователь с указанием его степени окисления. Например: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ – сульфат тетраамминмеди (II); $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$ – сульфат бромопентаамминкобальта (III).

Название комплексного аниона составляется аналогично названию катиона и заканчивается суффиксом «ат». $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – гексацианоферрат (III) калия.

$\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ – тетрагидроксоцинкат калия.

Нейтральный комплекс называют так же, как и катионный, но комплексообразователь указывают в именительном падеже, степень окисления не указывают. $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ – дихлороамминплатина.

Классификация комплексных соединений

По принадлежности к кислотам, основаниям и солям различают:

- комплексные кислоты, например $\text{H}_2[\text{ZnF}_6]$;
- комплексные основания, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$;

- комплексные соли, $K_3[Fe(CN)_6]$.

По природе лигандов.

К этой группе относятся

- аквакомплексы, если лигандом являются молекулы воды: $[Al(H_2O)_6]Cl_3$;

- амминокомплексы,

если лиганды – молекулы аммиака: $[Zn(NH_3)_4]SO_4$;

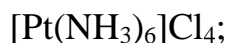
- гидроксокомплексы, если лиганды – гидроксильные группы: $K_2[Zn(OH)_4]$;

- ацидокомплексы, содержащие в качестве лигандов анионы кислоты: $K_4[Fe(CN)_6]$;

- карбонилы, в которых лигандами являются молекулы оксида углерода (II): $[Fe(CO)_5]$.

В зависимости от вида лигандов комплексы бывают однородные и неоднородные:

- в однородных комплексах все лиганды являются частицами одного вида:



- в неоднородных комплексах присутствуют лиганды разного вида: $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$.

По числу центральных атомов различают одноядерные и многоядерные комплексы:

- одноядерные комплексы содержат один центральный атом: все рассмотренные выше комплексы – одноядерные;

- многоядерные комплексы содержат два или несколько центральных атомов.

Существуют различные типы многоядерных комплексов: мостиковые и кластерные.

В мостиковых центральные атомы связаны мостиковой группой, например:



непосредственно связаны друг с другом, например: димер $(CO)_5Mn - Mn(CO)_5$.

В отдельную группу выделяют хелатные комплексы, в которых центральный атом охвачен лигандами по типу клешни. Комплексы такого типа характерны, например, для аминокислот:

- Другим важным классом комплексных соединений являются *макроциклические комплексы*. Они образованы циклическими лигандами, внутри которых размещается центральный атом. К макроциклическим соединениям относятся, например, хлорофилл, гемоглобин, цианокобаламин (витамин B_{12}).

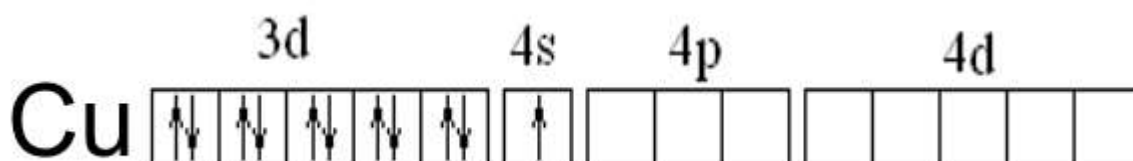
- Основу цианокобаламина составляет коррин – макроциклическая система, содержащая четыре пятичленных кольца пиррола, соединенных между собой.
- Внутри циклической системы коррина размещается комплексообразователь – атом кобальта.

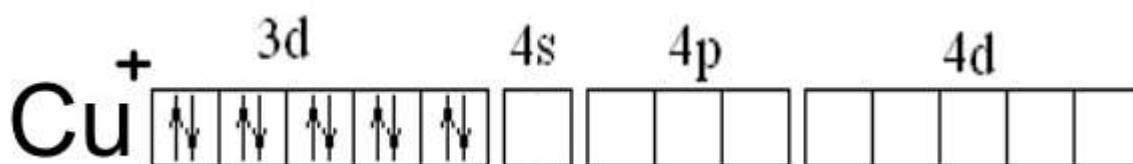
Химические связи в комплексных соединениях

- В комплексных соединениях внутренняя и внешняя сферы связаны между собой ионной связью. Центральный ион с лигандами образует ковалентные связи по донорно-акцепторному механизму. Лиганды являются донорами электронов, а центральный ион – акцептором электронов, он предоставляет свободные орбитали.
- Орбитали центрального иона, которые участвуют в образовании связей, подвергаются гибридизации. Тип гибридизации зависит от электронного строения лигандов и их числа. Характер гибридизации, в свою очередь, определяет геометрическое строение комплексного иона.
- Рассмотрим образование связей в комплексном ионе диамминмеди (I) – $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$.

Атом меди находится в 4 периоде, I группе, относится к d- элементам. Его электронная формула : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$.

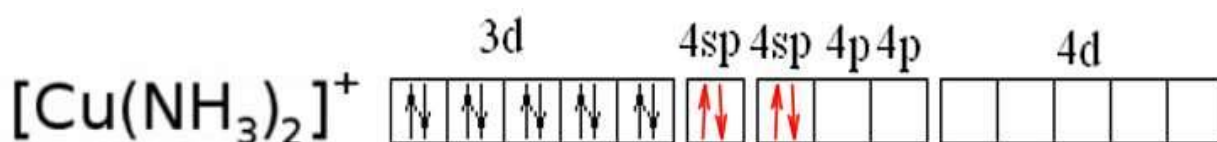
- При образовании иона, атом меди теряет электрон внешнего уровня и превращается в ион: $\text{Cu} - 1e = \text{Cu}^+$.
- Электронная формула иона Cu^+ принимает вид: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^0$.
- Электронно-графическое строение предвнешних и внешних оболочек атома и иона меди можно представить следующим образом:





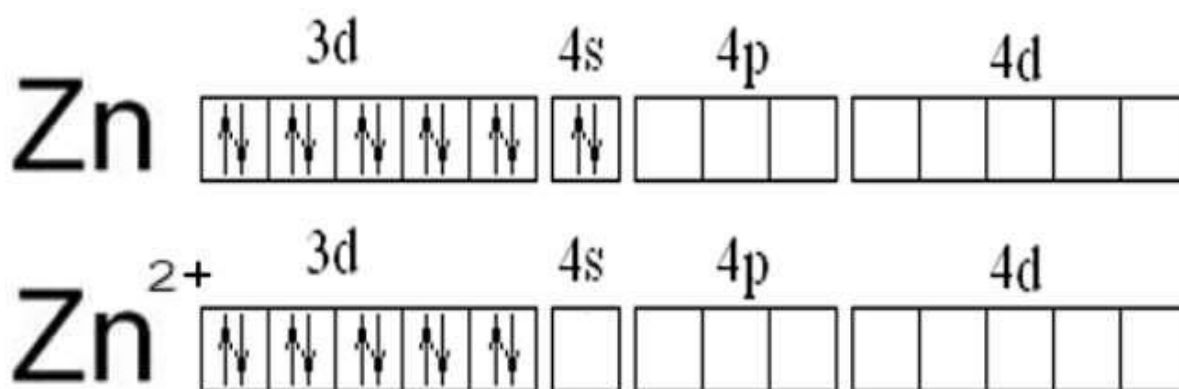
4s-орбиталь и 4p-орбиталь подвергаются sp-гибридизации и образуют две гибридные 4sp-орбитали, одинаковые по форме и энергии. При образовании комплексного иона, катион меди взаимодействует с двумя молекулами аммиака, имеющими неподеленную электронную пару. $\text{Cu}^+ + 2\text{NH}_3 \rightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$.

- Неподеленные электронные пары молекул NH_3 занимают две гибридные 4sp-орбитали и образуют две ковалентные связи, равноценные по длине и энергии.

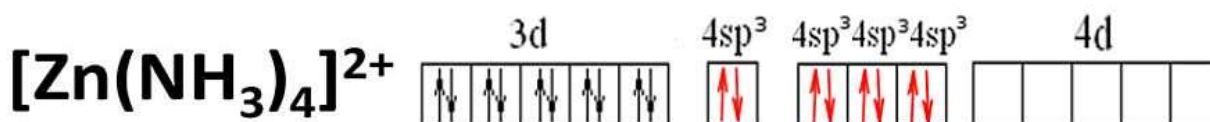


Если бы в образовании ковалентных связей по донорно-акцепторному механизму принимали участие чистые s- и p- орбитали, которые отличаются по форме и энергии, то образующиеся ковалентные связи были бы неравноценными.

- Это противоречит экспериментальным данным. Для объяснения равноценности связей принята модель sp-гибридизации, согласно которой одна 4s-орбиталь и одна 4p-орбиталь выравниваются по форме и энергии.
- Таким образом, координационному числу 2 соответствует sp-гибридизация атомных орбиталей центрального атома.
- Комплексный ион с координационным числом 2 имеет линейное строение, например: $[\text{NH}_3 - \text{Cu} - \text{NH}_3]^+$
- Комплексных соединений с координационным числом 2 немного. В основном встречаются комплексные соединения с координационным числом 4 и 6.
- Рассмотрим образование связей в комплексном ионе цинка с КЧ = 4: $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
- Электронная формула атома Zn: $\text{Zn}^0 \quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$
- Электронная формула иона Zn^{2+} : $\text{Zn}^{2+} \quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^0$.
- Электронно-графическое строение Zn^0 и Zn^{2+} :



Для иона Zn^{2+} характерна sp^3 -гибридизация, 4s-орбиталь и три 4p-орбитали выравниваются по форме и энергии, в результате образуются четыре sp^3 -гибридные орбитали. Эти орбитали занимают неподеленные электронные пары 4-х молекул NH_3 при образовании комплексного иона цинка:



Таким образом, катион цинк связан с 4 молекулами аммиака ковалентными связями, образованными по донорно-акцепторному механизму.

Устойчивость комплексных соединений

- В комплексных соединениях внутренняя и внешняя сферы связаны ионной связью. При растворении в воде комплексный ион диссоциирует как сильный электролит, то есть полностью распадается на комплексный ион и ион внешней сферы.
- Например, хлорид диамминсеребра диссоциирует в соответствии с уравнением:
 $[Ag(NH_3)_2]Cl \rightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$

Такая диссоциация комплекса называется первичной.

Лиганды связаны с центральным ионом прочнее, поэтому отщепляются в меньшей степени. Диссоциация комплексного иона называется вторичной. Она протекает обратимо и ступенчато. Так, комплексный ион серебра диссоциирует в две ступени:
 1 ступень $[Ag(NH_3)_2]^+ \leftrightarrow [Ag(NH_3)]^+ + NH_3$;

2 ступень $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+ \leftrightarrow \text{Ag}^+ + \text{NH}_3$.

- Каждой ступени диссоциации соответствует своя константа равновесия.

Применение комплексных соединений в медицине и фармации

- Комплексные соединения используются в медицине при лечении ряда заболеваний. Например, комплексные соединения железа и кобальта (ферамид, коамид, витамин В12) применяются при анемиях, аспартат цинка – при цинкдефиците, ауранофин – при ревматоидном артрите, сульфатиазол серебра как противомикробное средство, цисплатин как противоопухолевое средство.