

COORDINATION COMPOUNDS

YU. YA. KHARITONOV

The scientific basis and the modern state of coordination chemistry are described briefly. Compositions, structures of internal coordination spheres, the properties of central metals and ligands, the nature of coordination bonding, types of complexes are discussed. The complexes' formation in solutions, their reactivity and nomenclature are also considered.

Дано краткое изложение научных основ и современного состояния координационной химии. Обсуждаются состав, строение внутренней сферы, свойства центрального атома металла и лигандов, природа координационной связи, типы комплексных соединений. Рассматривается также образование комплексов в растворах и их реакции, а также номенклатура комплексных соединений.

© Харитонов Ю.Я., 1996

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Ю. Я. ХАРИТОНОВ

Московская медицинская академия им. И.М. Сеченова

ВВЕДЕНИЕ

Комплексные (координационные) соединения чрезвычайно широко распространены в живой и неживой природе, применяются в промышленности, сельском хозяйстве, науке, медицине. Так, хлорофилл – это комплексное соединение магния с порфиринами, гемоглобин содержит комплекс железа(II) с порфириновыми циклами. Многочисленные минералы, как правило, представляют собой координационные соединения металлов. Значительное число лекарственных препаратов содержит комплексы металлов в качестве фармакологически активных веществ, например инсулин (комплекс цинка), витамин В₁₂ (комплекс кобальта), платинол (комплекс платины) и т.д. В широком смысле слова почти все соединения металлов можно считать комплексными соединениями. Основателем координационной теории комплексных соединений является швейцарский химик Альфред Вернер (1866 – 1919); за работы в этой области ему в 1913 году была присуждена Нобелевская премия по химии.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ

Комплексные соединения образуют как металлы, так и неметаллы. В дальнейшем мы будем рассматривать в основном комплексные (координационные) соединения металлов. Комплексное соединение (сокращенно – комплекс) состоит из центрального атома металла-комплексобразователя М (здесь не указан его заряд¹), с которым связаны лиганды L (старое название – адденды). Атом М и лиганды L образуют внутреннюю сферу комплекса (или внутреннюю координационную сферу). Внутренняя координационная сфера обычно при написании формулы соединения заключается в квадратные скобки. Лигандами могут быть нейтральные молекулы (обычно основного характера), отрицательно заряженные анионы (ацидогруппы). Простые положительно заряженные катионы в роли лигандов не выступают. Если внутренняя сфера комплекса несет отрицательный или положительный заряд, то для компенсации этого заряда (поскольку все индивидуальные соединения электронейтральны) необходимы ионы, образующие внешнюю сферу. Во внешней сфере могут находиться

¹ Иногда атом металла обозначают двумя буквами – Me. Поскольку таким же символом обозначают и метильную группу CH₃, то мы предпочитаем обозначение M.

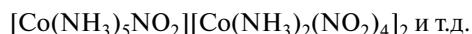
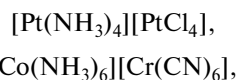
не только ионы, но и нейтральные молекулы, очень часто — молекулы воды.

Примеры

1. Рассмотрим комплекс состава $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ — тригидрат гексацианоферрата(II) калия (ферроцианид калия, желтая кровяная соль). Здесь в роли центрального атома металла-комплексобразователя выступает железо(II), в роли лигандов — шесть одинаковых цианогрупп CN^- . Вместе атом железа(II) и шесть цианогрупп образуют внутреннюю координационную сферу комплекса, что в написанной выше химической формуле соединения обозначено квадратными скобками. Во внешней сфере в данном случае находятся четыре катиона калия K^+ (они компенсируют отрицательный заряд внутренней сферы $[Fe(CN)_6]^{4-}$) и три молекулы воды.

2. Рассмотрим теперь комплексы платины(II) состава *транс*- $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ и $K_2[PtCl_4]$. В первом комплексе внешняя сфера отсутствует, поскольку внутренняя координационная сфера электронейтральна. У второго комплекса во внешней сфере имеются два хлорид-иона Cl^- , так как внутренняя сфера комплекса $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ несет положительный заряд, равный +2. В третьем комплексе во внешней сфере находятся два катиона калия K^+ , поскольку внутренняя сфера $[PtCl_4]^{2-}$ несет отрицательный заряд.

Иногда в роли внешней сферы одного комплекса выступает внутренняя сфера другого комплекса, например, в соединениях состава



Нейтральные молекулы (но не ионы!), находящиеся во внешней сфере, называют (за исключением молекул воды или другого растворителя) клатратными молекулами, а сами такие соединения — клатратными соединениями (соединениями-включениями).

Пример

В комплексе никеля(II) состава $NiI_5 \cdot 10A$, где A — молекула карбамида (мочевины) $OC(NH_2)_2$, на один атом никеля приходится десять молекул карбамида, однако только шесть из них входят во внутреннюю сферу комплекса; четыре остальные молекулы карбамида и два йодид-иона I^- образуют внешнюю сферу. Эти четыре молекулы карбамида являются клатратными молекулами. Состав комплекса в целом можно представить следующим образом: $[NiA_6]I_2 \cdot 4A$.

Заметим, что иногда клатратные соединения рассматривают по-иному.

Лиганд L образует с металлом-комплексобразователем M координационную связь различной химической природы (ионная, ковалентная, полярная; по происхождению — донорно-акцепторная, дативная или иной природы). Координационная

связь может быть ординарной (одинарной), двойной, тройной. В комплексных соединениях, содержащих во внутренней сфере два атома металла-комплексобразователя, возможно в некоторых случаях существование и четверной связи (одна σ -связь, две π -связи и одна δ -связь), например, между двумя атомами рения в комплексе $[Re_2Cl_8]^{2-}$:



Это явление объясняется участием в связях валентных *d*- и даже *f*-электронов, что невозможно для обычных органических соединений со связями углерод-углерод (только одинарная, двойная или тройная связь).

В дальнейшем координационную связь металл-нейтральный лиганд мы будем обозначать стрелкой, направленной от лиганда к металлу: $M \leftarrow L$, например, $Ag \leftarrow NH_3$, $Co \leftarrow H_2O$, $Pt \leftarrow P(CH_3)_3$ и т.д. Координационную связь металл-ацидогруппа будем обозначать чертой (без указания или с указанием зарядов): $M-L$, например, $Fe-CN$, $Ag-S_2O_3$, Sb^V-Cl и т.д.

Заметим, что иногда под координационной связью подразумевают только донорно-акцепторную связь $M \leftarrow L$. Подобные терминологические различия обычно не приводят к недоразумениям, если ясно, о чем идет речь.

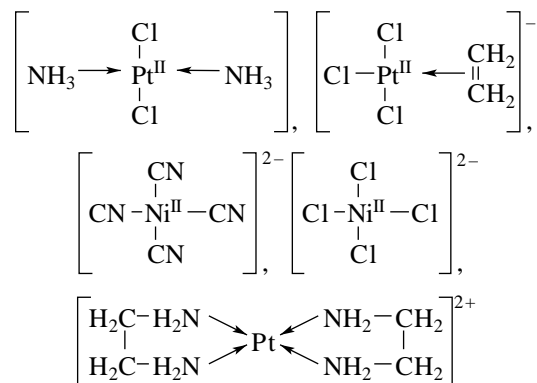
Координационное число центрального атома M — это число координационных связей, образуемых атомом металла-комплексобразователя с лигандами. Координационное число может иметь значения 2; 3; 4; 5; 6 и т.д. вплоть до 12 (например, для некоторых соединений редкоземельных металлов). Наиболее часто встречаются координационные числа 2; 4; 6; координационные числа выше 8 встречаются намного реже.

Примеры

1. Координационное число 2:



2. Координационное число 4:

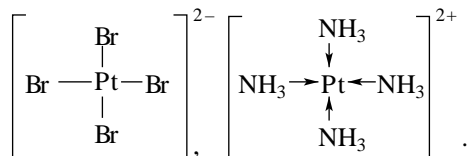


и т.д.

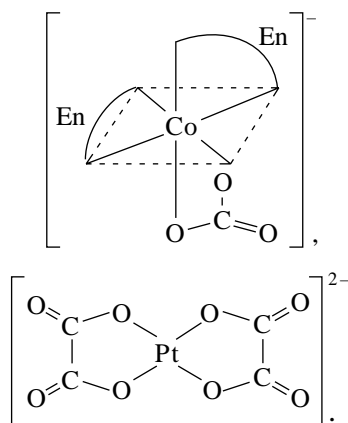
Число координационных связей, образуемых одним и тем же лигандом с одним атомом металла-комплексобразователя, называется дентатностью

лиганда (старое название – координационная емкость). Лиганды могут быть монодентатными и полидентатными (би-, три-, тетра-, пента-, гексадентатными).

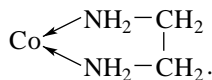
К монодентатным лигандам относятся F^- , Cl^- , Br^- , I^- , H^- , CN^- , RNH_2 , NH_3 , H_2O и т.д. Они образуют только одну координационную связь (если исключить из рассмотрения возможность образования мостиковых связей между двумя атомами металла). Такие связи осуществляются, например, в следующих комплексах квадратного строения:



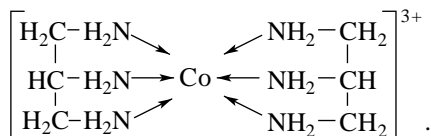
Бидентатные лиганды функционируют, например, в комплексах $[CoEn_2CO_3]^-$ октаэдрического строения и $[Pt(C_2O_4)_2]^{2-}$ квадратной конфигурации (En – сокращенное обозначение молекулы этилендиамина $NH_2-CH_2-CH_2-NH_2$):



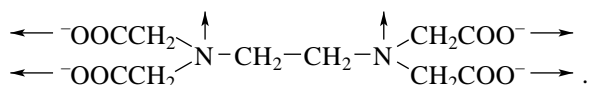
Здесь каждая из двух молекул этилендиамина реализует бидентатную координацию в металлоцикле



К тридентатным лигандам относится, например, триаминопропан $NH_2CH_2-CHNH_2-CH_2NH_2$ в комплексе

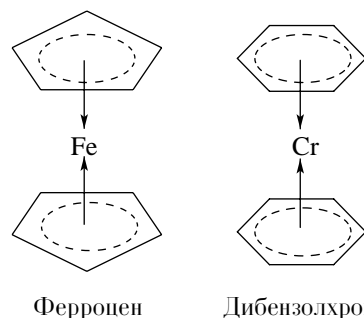


В роли гексадентатного лиганда может выступать, например, анион этилендиаминтетрауксусной кислоты:



Полидентатные лиганды не обязательно должны реализовать свою максимальную дентатность; они могут занимать и меньшее число координационных мест во внутренней сфере комплекса.

Иногда понятия координационного числа центрального атома М или дентатности лиганда формально становятся неопределенными, например, в ферроцене $Fe(C_5H_5)_2$ – ди- π -циклопентадиенилжелезе, в дибензолхроме $Cr(C_6H_6)_2$:



Здесь атом металла (железа или хрома) связан не с каким-то определенным донорным атомом лиганда, а целиком со всем лигандом – цикlopentadiенилом C_5H_5 (однократно депротонированным остатком молекулы цикlopentadiена C_5H_6) или молекулой бензола. Соединения подобного типа называют π -комплексами, или ароматическими комплексами металлов (если лиганд – ароматическое соединение; понятие “ π -комплекс” – более широкое, чем понятие “ароматический комплекс”).

Комплексные соединения могут быть катионного типа, анионного типа и комплексами-неэлектролитами.

Внутренняя сфера комплексов катионного типа несет положительный заряд, например: $[Ag(NH_3)_2]^+$, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[PtEn_2]^{2+}$, $[Co(NCS)_2En_2]^+$ и т.д.

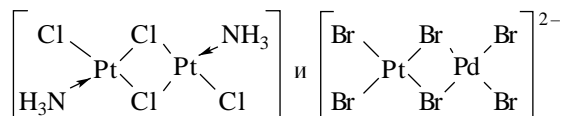
Внутренняя сфера комплексов анионного типа несет отрицательный заряд, например, $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$, $[Sb(OH)_6]^-$, $[Co(NO_2)_6]^{3-}$, $[HgI_4]^{2-}$, $[Pt(SCN)_4]^{2-}$, $[PtVF_6]^-$ и т.д.

Внутренняя сфера комплексов-неэлектролитов не несет никакого электрического заряда, например: $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, $[Ni(ДМГ)_2]$, где ДМГ – молекула диметилглиоксима ($H_3C-C=NOH$), $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$, $[ZnL_2]$, где L – молекула 8-оксихинолина, и т.д.

Если комплекс содержит только один атом металла-комплексобразователя, то он называется одноядерным (моноядерным); если он содержит два или более атомов центрального металла, то он называется многоядерным или полиядерным (биядерным, триядерным и т.д.). Так, например, комплекс палладия(II) $[PdCl_4]^{2-}$, имеющий только один центральный атом – атом палладия(II), является одноядерным, а комплекс платины(II) $[Pt_2(NH_3)_2Cl_2]$, содержащий два атома платины(II), – биядерным.

Если полиядерные комплексы содержат атомы металла одинаковой химической природы, то они называются гомометаллическими; если же в поли-

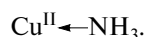
ядерном комплексе имеются атомы металла-комплексобразователя разной химической природы, то такие комплексы называются гетерометаллическими. Так, из двух биядерных комплексов



первый является гомометаллическим (оба центральных атома — атомы платины(II)), а второй — гетерометаллическим (содержит один атом платины и один атом палладия).

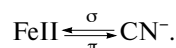
Если лиганд связан в полиядерном комплексе одновременно с двумя или даже с тремя атомами металла, то такой лиганд называется мостиковым лигандом, как, например, два хлоролиганда и два бромолганда в вышеуказанных биядерных комплексах. В многоядерных комплексах могут осуществляться также связи металл—металл. Если связей металл—металл достаточно много (обычно — больше трех), то такие комплексы называют “кластерными соединениями” или просто “кластерами” (слово “кластер” в переводе на русский язык означает “рой”, “скопление”).

Координационная связь металл—лиганд, как уже отмечалось, может быть одинарной, двойной, тройной (и даже четверной связью металл—металл в некоторых комплексах). Так, в тетрааммиачном комплексе меди(II) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ имеются четыре полярные ковалентные ординарные координационные связи, донорно-акцепторные по происхождению:



Каждая такая координационная связь медь(II)—аммиак образуется за счет оттягивания “свободной” электронной пары от атома азота молекулы аммиака на пустую атомную орбиталь меди(II), что в записи химической формулы обозначается стрелкой, направленной от донора к акцептору. Донором электронной пары, таким образом, является молекула аммиака, акцептором электронной пары — медь(II). В результате обобществления электронных пар и образуются четыре координационные связи медь(II)—аммиак.

В комплексном ферроцианид-ионе $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ имеются шесть координационных связей железо(II)—цианогруппа, которые условно можно обозначить следующим образом:



Эти координационные связи — двойные ковалентные (полярные), состоящие из одного донорно-акцепторного σ -компонента и одного дативного π -компонента.

Механизм образования таких связей в качественной форме можно представить следующим образом. Цианид-ион CN^- имеет “свободную” элек-

тронную пару, которая оттягивается при комплексообразовании к атому железа(II), в результате чего возникает σ -донорно-акцепторная (от лиганда к металлу) составляющая координационной связи. С другой стороны, атом железа(II) с d -электронной конфигурацией $3d^6$ может донировать свои d -электроны на пустую разрыхляющую молекулярную π -орбиталь цианогруппы, в результате чего возникает π -дативная (от металла к лиганду) составляющая координационной связи. В итоге обобществления электронов как лигандов (цианогрупп), так и металла-комплексобразователя (железа(II)) возникает двойная ковалентная полярная координационная связь железо(II)—цианогруппа. Вследствие всех этих перераспределений электронной плотности в шести координационных связях железо(II)—цианогруппа положительный заряд на атоме железа(II) уже не равен двум, а отрицательный заряд на цианогруппе также уже не равен минус единице. Другими словами, в действительности в ферроцианид-ионе $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ нет ни катиона Fe^{2+} , ни анионов CN^- , а существует устойчивая группировка связанных между собой металла-комплексобразователя и лигандов.

Аналогичная картина характерна и для большинства других комплексов металлов, в которых многозарядные катионы металлов в действительности не существуют, поскольку комплекс состоит не из “чистых” ионов, а из центрального атома металла и лигандов, обобществивших свои электроны. Поэтому, говоря о координационных соединениях металлов, правильнее называть металл-комплексобразователь не ионом, а указывать его состояние (степень) окисления, например: железо(II), а не ион Fe^{2+} , серебро(I), а не катион Ag^+ , олово(IV), а не катион Sn^{4+} , висмут(III), а не ион Bi^{3+} , и т.д. Также предпочтительно называть формально отрицательно заряженные лиганды, находящиеся во внутренней сфере комплекса, не анионами (ионами), а соответствующими ацидогруппами, например: цианогруппа, а не цианид-ион CN^- , нитрогруппа, а не нитрит-ион NO_2^- , и т.д.

Отметим, что сказанное относится к частицам внутренней координационной сферы. Во внешней же сфере присутствуют катионы и анионы с зарядами, соответствующими их ионному состоянию. Например, в комплексе $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ во внешней сфере имеются четыре катиона калия K^+ ; во внешней сфере комплекса $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ находится хлорид-анион Cl^- и т.д.

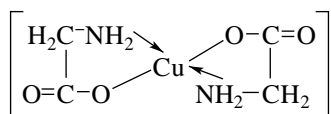
Вышеприведенное краткое рассмотрение природы координационных связей в рамках метода валентных связей является упрощенным и лишь в качественной форме отражает реальную картину. В настоящее время наиболее распространенными являются три подхода к пониманию природы химической связи в координационных соединениях металлов: теория кристаллического поля, метод валентных связей и теория (метод) молекулярных орбиталей. Наиболее строгую картину можно получить с помощью метода молекулярных орбиталей.

Геометрическая конфигурация строения внутренней сферы комплексов бывает различной: линейная, треугольная, квадратная, тетраэдрическая, октаэдрическая, пирамидальная, бипирамидальная и т.д., в зависимости от природы центрального атома металла, лигандов, внешнесферного окружения. Структура комплексов экспериментально обычно устанавливается рентгеноструктурным и спектральными методами.

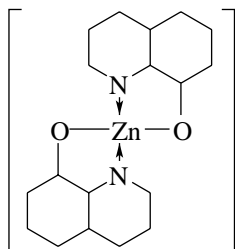
НЕКОТОРЫЕ ТИПЫ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Комплексные соединения классифицируют по-разному. Рассмотрим кратко некоторые типы комплексов.

Внутрикомплексные соединения (ВКС) – координационные соединения металлов с одинаковыми или различными бидентатными (обычно – органическими) ацидолигандами, связанными с одним и тем же атомом металла-комплексобразователя через одну отрицательно заряженную и одну нейтральную донорные группы с образованием одинаковых или различных внутренних металлоциклов (хелатных циклов), не содержащие внешнесферных ионов и являющиеся комплексами-неэлектролитами. Примером ВКС может служить глицинат меди(II) и оксихинолилат цинка:



Глицинат меди (II) – комплекс меди (II) с ионами α-аминоуксусной кислоты – глицина

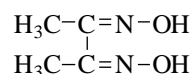


Оксихинолат цинка – комплекс цинка с остатком 8-оксихинолина; используется для определения цинка

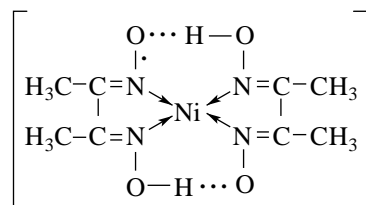
а также такие практически важные соединения, как комплексы металлов с оксиоксимами, нитрозогидроксиламинами, нитрозофенолами, различными аминокислотами и т.д.

ВКС представляют собой частный случай хелатных комплексных соединений (хелатов) металлов (ХКС), т.е. координационных соединений металлов с одинаковыми или различными отрицательно заряженными или нейтральными полидентатными лигандами, органическими или неорганическими, имеющими один или несколько одинаковых или различных хелатных циклов (термин “хелат” – chelate – означает “клешневидный”). Хелаты, в отличие от ВКС, могут быть комплексами катионного, анионного типа или комплексами-неэлектролита-

ми, содержать во внутренней координационной сфере или только полидентатные, или одновременно один или несколько полидентатных и монодентатные лиганды и иметь (или не иметь) внешнесферные ионы. Различие между ВКС и ХКС иногда (но не всегда) не делается: любые ХКС, содержащие хотя бы один хелатный цикл, нередко называют ВКС. Поэтому в широком смысле слова все ХКС в последнее время относят к ВКС, хотя это не совсем строго. В ХКС один и тот же полидентатный лиганд образует один или несколько хелатных циклов, причем этот лиганд может быть би-, три-, тетра-, пента- или гексадентатным. Так, в комплексах металлов с диметилглиоксимом

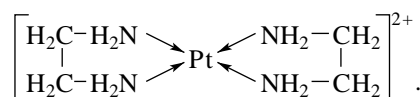


реализуются хелатные металлоциклы, например, в комплексе никеля(II):



Здесь точками обозначены внутримолекулярные водородные связи. Этот нейтральный комплекс (никельдиметилглиоксим) представляет собой малорастворимое в воде соединение красного цвета; применяется для определения никеля(II).

Большую группу хелатных комплексов образуют этилендиамин $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ (часто для краткости обозначаемый En или en), дающий пятичленные металлоциклы, например, в комплексе платины(II):



Полидентатные (циклообразующие) лиганды образуют в ВКС и ХКС обычно четырех- (сравнительно редко), пяти-, шести-, семичленные металлоциклы. Значительно реже осуществляются трехчленные металлоциклы или хелатные циклы с числом членов более семи. ВКС и ХКС чаще всего образуются при реакциях солей металлов с соответствующими нейтральными исходными лигандами или их солями в растворах в подходящих условиях, а также при реакциях внутрисферного замещения и внутрисферного превращения лигандов. ВКС – обычно малорастворимые в воде, часто – окрашенные вещества, могут экстрагироваться (иногда – избирательно) органическими растворителями, не смешивающимися с водой. ХКС обладают различными растворимостью и окраской, зависящими от природы как металла-комплексобразователя, так и лигандов и внешней сферы. ВКС и ХКС более

устойчивы термически и при диссоциации в растворах, чем комплексы тех же металлов с монодентатными лигандами, образующими аналогичные координационные связи. Повышенная устойчивость пятичленных металлоциклов, в меньшей мере — шестичленных металлоциклов известна как правило циклов Чугаева: наиболее устойчивы комплексы с пятичленными хелатными циклами, менее устойчивы — соединения с шестичленными хелатными циклами. Соединения с 3-, 4-членными металлоциклами и с циклами, имеющими более 6 членов, обычно гораздо менее устойчивы. Устойчивость ВКС и ХКС растет с увеличением числа металлоциклов в комплексе.

ВКС и ХКС широко применяются в аналитической химии для определения металлов, при их осаждении и разделении, а также в качестве катализаторов, красителей и пигментов, фармакологически активных компонентов лекарственных препаратов, стабилизаторов вин, препятствующих их окислению, для уменьшения жесткости воды и т.д.

Комплексопаты металлов — частный случай ХКС — широко используются в количественном анализе для определения различных металлов. Комплексопаты — это координационные соединения металлов с анионами комплексонов — полиосновных аминокарбоновых или аминофосфорных кислот. Анионы комплексонов обычно выступают в роли полидентатных лигандов.

Примеры комплексонов

1. Комплексон I, или нитрилотриуксусная кислота $N(CH_2COOH)_3$, — трехосновная кислота; в координации с центральными атомами металла-комплексобразователя могут участвовать атом азота и три депротонированные карбоксильные группы; при этом образуются хелатные металлоциклы.

2. Комплексон II, или этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТУК), — четырехосновная органическая кислота $(HOOCCH_2)_2N-CH_2-CH_2-N(CH_2COOH)_2$. Общепринятое сокращенное обозначение этой кислоты — H_4Y .

3. Комплексон III, или трилон Б, — двузамещенная натриевая соль ЭДТУК — Na_2H_2Y . В кристаллическом состоянии существует в форме дигидрата $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$. Распространенное сокращенное название этого комплексона — ЭДТА (этилендиаминтетраацетат). Максимальная дентатность полностью депротонированных ЭДТУК и ЭДТА равна шести, как уже указывалось выше. При образовании комплексонов возникают несколько хелатных циклов, вследствие чего образующиеся комплексы металлов обладают высокой устойчивостью.

4. Нитрилотриметилфосфоновая кислота $N(CH_2PO(OH)_2)_3$ образует координационные связи с центральным атомом металла через атом азота и атомы кислорода депротонированных фосфоновых остатков.

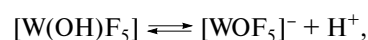
Аммины, или аминокомплексы, или аммиакаты, или аммиачные комплексы металлов — координационные соединения металлов, содержащие молеку-

лы координированного аммиака. Молекулу аммиака, выступающую в роли монодентатного лиганда, называют аммин. Аммины могут быть комплексами катионного типа, например $[Ag(NH_3)_2]NO_3$, $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$; часто к амминам относят также комплексы, содержащие, кроме аммиака, другие лиганды, например $[PtCl_2(NH_3)_2]$. Широко используются в химическом анализе.

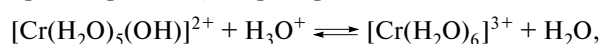
Аминокомплексы — координационные соединения металлов с нейтральными лигандами. Обычно это комплексы катионного типа, например: $[PtPy_4]Cl_2$, где Py — молекула пиридина; $[PtEn_2]Cl_2$, где En — молекула этилендиамина, и др.

Ацидокомплексы — координационные соединения, содержащие во внутренней сфере только ацидогруппы, т.е. отрицательно заряженные лиганды, в роли которых обычно выступают анионы кислот. Ацидокомплексы чаще всего относятся к комплексам анионного типа, например: $K_4[Fe(CN)_6]$, $Na_3[Co(NO_2)_6]$, $K[Sb(OH)_6]$ и т.д. Для ацидокомплексов характерны реакции внутрисферного замещения ацидогрупп на другие лиганды или молекулы растворителя, реакции гидролиза (сольволиза), изомеризации, обмена внешнесферных ионов и др. превращения, определяющие природой центрального атома металла, ацидогрупп и внешними условиями.

Типичными представителями ацидокомплексов являются гидроксокомплексы — координационные соединения, содержащие во внутренней сфере одну или несколько гидроксильных групп (гидроксогрупп) OH^- , связанных с центральным атомом через атом кислорода. Комплексы, содержащие мостиковые группы OH^- (т.е. гидроксогруппы, связанные одновременно с двумя центральными атомами металла), называют оловыми соединениями; процесс их образования называется оляцией, а сами мостиковые гидроксогруппы — ол-группами. Гидроксокомплексы могут существовать в форме комплексов катионного типа (например, $[Al(H_2O)_4(OH)_2]^+$, $[Be(H_2O)OH]^+$ и др.), анионного типа (например, $[Cu(OH)_4]^{2-}$, $[Zn(OH)_4]^{2-}$, $[Sn(H_2O)(OH)Cl_4]^-$, $[Pb(OH)_6]^{4-}$ и т.д.) и нейтральных комплексов-неэлектролитов (например, $[Sn(H_2O)_2Cl_3(OH)]$, $[CrPy_2(H_2O)(OH)_3]$, где Py — молекула пиридина, и т.д.). Иногда гидроксокомплексы катионного и анионного типа называют также гидроксолями или основными солями. Для соединений этого типа характерны реакции оксоляции, например:



протонирования, например:



внутрисферного замещения гидроксогрупп другими лигандами или молекулами растворителя, полимеризации — с образованием оловых или оксо-соединений.

Ацидоаминокомплексы — координационные соединения металлов, содержащие во внутренней

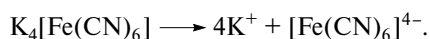
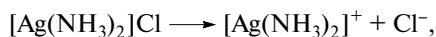
сфере как нейтральные лиганды, так и ацидогруппы (например, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3]^{2-}$ используется при определении полумикроколичеств фосфатов; $[\text{CoEn}_2(\text{NCS})_2]^+$ используется для определения висмута(III) в форме $[\text{CoEn}_2(\text{NCS})_2][\text{BiI}_4]$ и т.д.).

К комплексным соединениям относят (до некоторой степени условно) также изополикислоты и гетерополикислоты. Примером солей изополикислот могут служить калиевые соли дихромовой кислоты $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и трихромовой кислоты $\text{K}_3\text{Cr}_3\text{O}_{10}$. К гетерополикислотам относятся такие соединения, как фосфорномолибденовая $\text{H}_3[\text{PO}_4(\text{MoO}_3)_{12}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, фосфорновольфрамовая $\text{H}_3[\text{PO}_4(\text{WO}_3)_{12}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, мышьяквомолибденовая $\text{H}_3[\text{AsO}_4(\text{MoO}_3)_{12}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ кислоты и т.д. Используются в аналитической химии.

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В РАСТВОРАХ

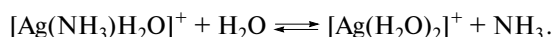
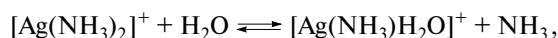
Комплексные соединения катионного и анионного типа чаще всего растворимы в воде; в их водных растворах устанавливаются химические равновесия, иногда довольно сложные. Комплексы-неэлектролиты, как правило, малорастворимы в воде; растворяющаяся часть комплексов ведет себя как слабый электролит.

Так, при растворении аммиачного комплекса серебра(I) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ или ферроцианида калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ вначале происходит первичная электролитическая диссоциация – отщепляются ионы внешней сферы:

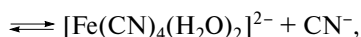
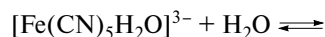
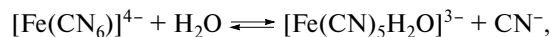


При первичной диссоциации комплекса, имеющего ионы внешней сферы, соединение ведет себя как сильный электролит – полностью отщепляет ионы внешней сферы. Затем происходит вторичная диссоциация комплекса уже по типу слабого электролита – отщепляются лиганды внутренней сферы.

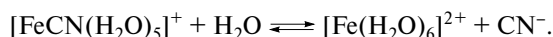
Так, в случае аммиачного комплекса серебра наблюдается последовательное замещение молекул аммиака молекулами воды:



Аналогично в случае ферроцианид-иона:

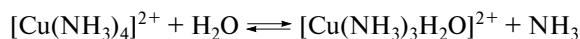


...

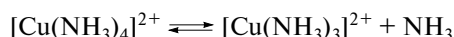


Каждой ступени диссоциации внутренней сферы комплекса соответствует состояние ступенчатого химического равновесия, характеризующееся своей константой химического равновесия. Заме-

тим, что при написании химических уравнений процессов диссоциации внутренней сферы комплекса в водных растворах молекулы воды чаще всего для краткости не записываются. Например, вместо уравнения

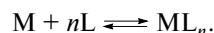


упрощенно записывают



и т.д.

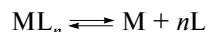
Рассмотрим процесс образования комплекса в растворе в общем виде (без указания зарядов M и лигандов):



Поскольку это уравнение отражает химическое равновесие, то можно записать выражение для константы равновесия β :

$$\beta = \frac{[\text{ML}_n]}{[\text{M}][\text{L}]^n}$$

где все концентрации $[\text{ML}_n]$, $[\text{M}]$ и $[\text{L}]$ – равновесные. Величина β называется константой устойчивости комплекса. Обратная ей величина K_H , соответствующая равновесию диссоциации комплекса

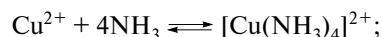


и выражаемая формулой

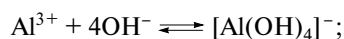
$$K_H = \frac{[\text{M}][\text{L}]^n}{[\text{ML}_n]} = 1/\beta,$$

называется константой неустойчивости или константой неустойчивости того же комплекса. Чем больше β , тем прочнее комплекс. Для устойчивых комплексов величина β имеет довольно высокие значения.

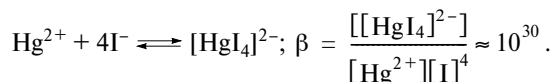
В качестве примера приведем константы устойчивости некоторых комплексов для водных растворов при температуре 20 – 30°C:



$$\beta = \frac{[[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4} \approx 10^{12};$$



$$\beta = \frac{[[\text{Al}(\text{OH})_4]^-]}{[\text{Al}][\text{OH}^-]^4} \approx 10^{33};$$

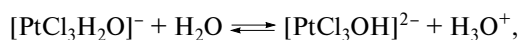


Знание констант устойчивости комплексов позволяет рассчитывать равновесные концентрации частиц в растворах, проводить сравнительную оценку прочности комплексов и т.д., что используется, например, в аналитической химии, при оптимизации технологических процессов, в медицине и

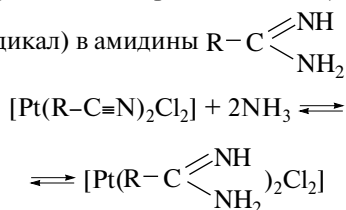
т.д. Если, например, организм пересыщен соединениями какого-либо металла, что приводит к его отравлению различной степени сложности, то в организм вводят нетоксичные лиганды, которые образуют устойчивые растворимые комплексы с этим металлом, выводящиеся затем из организма. Если, напротив, в организме ощущается недостаток каких-либо металлов (например, дефицит железа при малокровии), то при лечении в организм вводят комплексные соединения этих металлов умеренной прочности.

О РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Комплексные соединения участвуют в разнообразных химических реакциях, включая внутрисферное замещение одних лигандов на другие, диссоциацию лигандов, например молекул воды:



внутрисферные превращения лигандов, например, координированных нитрилов $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$ (R — органический радикал) в амидины $\text{R}-\text{C} \begin{matrix} \text{NH} \\ \diagup \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$



и другие превращения.

Многие комплексные соединения являются катализаторами различных процессов гомогенного и гетерогенного катализа. Часто при получении лекарственных препаратов на основе фармакологически активных комплексных соединений удается понизить токсичность как металла, так и лигандов, связанных в комплексе, и модифицировать в желаемом направлении их биологическую активность.

НОМЕНКЛАТУРА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Комплексные соединения часто имеют довольно сложный состав и строение; к настоящему времени разработаны специальные системы составления их химического названия (номенклатуры).

Существуют три основных подхода к номенклатуре комплексных соединений металлов.

1. Традиционные специфические вноменклатурные названия, по которым различным комплексным соединениям присваивались те или иные наименования (например, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ — желтая кровяная соль, ферроцианид калия; $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ — красная кровяная соль, феррицианид калия; $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ — первое основание Рейзе; *транс*- $[\text{Pt}(\text{OH})_2(\text{NH}_3)_2]$ — второе основание Рейзе; *цис*- $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ — хлорид Пейроне; $\text{K}[\text{Co}(\text{NO}_2)_4(\text{NH}_3)_2]$ — соль Эрдмана и т.д.).

2. Номенклатура, предложенная основателем координационной теории швейцарским химиком

Альфредом Вернером, принятая в несколько измененном виде его последователями.

3. Номенклатура, рекомендованная в 1960 г. комиссией по номенклатуре неорганических соединений Международного союза по чистой и прикладной химии (ИЮПАК).

В современной научной, учебной, медицинской литературе используются все три подхода, хотя можно отметить тенденции к преимущественному применению номенклатуры, рекомендованной ИЮПАК, как наиболее логически обоснованной. В русском языке эта номенклатура несколько модифицирована, адаптирована к правилам русского языка.

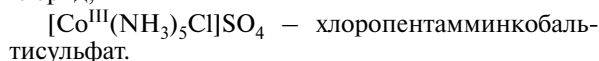
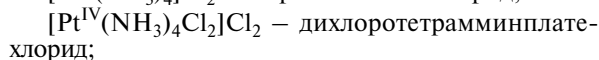
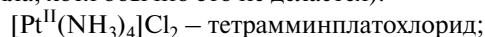
Номенклатура, предложенная А. Вернером

Комплексные катионы. Вначале называют отрицательно заряженные лиганды внутренней сферы с окончанием “о” (хлоро-, бромо-, нитро-, родано- и т.д.). Если их число больше одного, то перед названиями лигандов добавляют числительные ди-, три-, тетра-, пента-, гекса- и т.д. Затем называют нейтральные лиганды, причем молекулу воды называют “акво”, молекулу аммиака — “аммин”. Если число нейтральных лигандов больше одного, то добавляют числительные ди-, три-, тетра- и т.д.

После нейтральных лигандов называют атом металла-комплексобразователя и в последнюю очередь — внешнесферные анионы. При этом наименование атома металла составляют из корня его латинского названия с характерным окончанием, зависящим от степени окисления центрального атома металла-комплексобразователя. Окончания эти следующие:

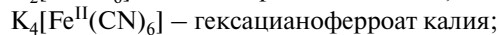
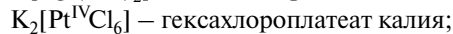
Степень окисления	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Окончание	а	о	н	у	ан	он	ин	ен

Примеры (для наглядности здесь и далее указана степень (состояние) окисления центрального металла, хотя обычно это не делается):



Комплексные анионы. Вначале называют отрицательно заряженные лиганды с соответствующими числительными (ди-, три-, тетра-, и т.д.). Затем называют нейтральные молекулы, после чего идет название металла с соответствующим окончанием, характеризующим его степень окисления, к которому добавляют еще суффикс “ат”. В заключение в родительном падеже называют внешнесферные катионы.

Примеры



$\text{Na}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ – гексацианоферриат натрия.

Нейтральные комплексы. Названия строят аналогично предыдущему, за исключением того, что к наименованию металла-комплексобразователя не прибавляют никаких окончаний.

Примеры

$[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ – дихлородиамминплатина;

$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$ – тринитротриамминкобальт;

$[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_3(\text{SCN})_3]$ – трироданотриамминхром;

$[\text{Rh}^{\text{III}}\text{Py}_3(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Cl}]$ – хлорооксалатотрипиридинродий.

Номенклатура, рекомендованная Международным союзом по чистой и прикладной химии

Эту номенклатуру можно рассматривать как усовершенствованную и модернизированную номенклатуру А. Вернера. Лиганды называются так же, как и в вернеровской номенклатуре, т.е. отрицательно заряженные лиганды оканчиваются на “о”, а нейтральные имеют обычные наименования.

Одноядерные комплексы. Вначале называют катион, затем – анион. При перечислении лигандов сначала называют отрицательно заряженные, затем – нейтральные с соответствующими числительными (ди-, три-, тетра- и т.д.). После этого называют атом металла-комплексобразователя, указывая после названия металла его степень окисления римскими цифрами в круглых скобках. Символ (0) используют для обозначения нулевой степени окисления. Если комплекс представляет собой анион, то к названию центрального атома добавляют суффикс “ат”. Если лиганды представляют собой сложные многоатомные молекулы, то вместо числительных ди-, три-, тетра- и т.д. используют числительные бис-, трис-, тетракис-, пентакис-, гексакис-.

Примеры

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ – тетраамминплатина(II)хлорид;

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ – дихлоротетраамминплатина(IV)хлорид;

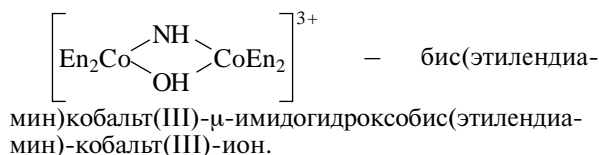
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{SO}_4$ – хлоропентаамминкобальт(III)сульфат.

Если катион называют в родительном падеже (что в русском языке допускается), то наименование катиона и аниона пишут отдельно:

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ – гексамминкобальт(III)хлорид или гексамминкобальта(III) хлорид.

Многоядерные комплексы. В многоядерных комплексах мостиковые лиганды обозначают символом “μ” (мю) перед их наименованием.

Пример



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Координационная химия (химия комплексных соединений) длительное время считалась одним из разделов неорганической химии; объяснялось это тем, что большинство известных ранее координационных соединений содержало в качестве лигандов, как правило, типичные неорганические молекулы и ионы – аммиак, воду, нитро-, роданогруппу и т.п. Экспериментальные исследования неорганических комплексных соединений были начаты за несколько десятилетий до того, как стала бурно развиваться органическая химия. После создания А. Вернером координационной теории химия комплексных соединений стала постепенно, в течение десятилетий, превращаться в самостоятельный раздел химической науки. Ее успешное развитие связано с именами Трассера, Цейзе, Йергенсена, Грэма, Клауса, Бломстранда, школы А.Вернера, а в двадцатом веке – Л.А. Чугаева, И.И. Черняева, А.А. Гринберга, Чатта, Найхольма, Фишера, Бьеррума и многих других ученых различных стран. В наши дни координационная химия – интенсивно развивающаяся в различных направлениях наука, тесно переплетающаяся с другими областями химии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. М.: Высшая школа, 1985.
2. Журнал “Координационная химия” Российской Академии наук. Основан в 1975.
3. Гринберг А.А. Введение в химию комплексных соединений. М.; Л.: Химия, 1966.
4. Вернер А. Новые воззрения в области неорганической химии. Л.: ОНТИ, 1936.
5. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. М.: Мир, 1969.