



Учреждение образования  
«Белорусская государственная  
орденов Октябрьской Революции  
и Трудового Красного Знамени  
сельскохозяйственная академия»



**Кафедра биологии растений и химии**

# **ХИМИЯ**

**Теоретический раздел  
Лекция  
Комплексные соединения**



## КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

### 1. Состав и структура комплексного иона (КИ). Основные положения координационной теории

Наиболее обширный и разнообразный класс неорганических веществ представляют комплексные, или координационные соединения (КС). В живых организмах присутствуют комплексные соединения биогенных металлов (Fe, Cu, Zn, Co и др.) с белками, витаминами и другими веществами, играющими роль ферментов или выполняющими специфические функции в обмене веществ.

В процессе изучения этой темы необходимо составить четкое представление о механизме донорно-акцепторной связи и особенностях координационных соединений, их пространственной структуре и устойчивости, типах лигандов, а также о той роли, которую играют минеральные, органические и органо-минеральные комплексные соединения. Необходимо уметь рассчитывать координационное число иона-комплексообразователя и заряд комплексного иона, а также составлять уравнения реакций образования и диссоциации комплексных соединений.

Комплексных соединений известно значительно больше, чем всех других неорганических веществ. Они находят практическое применение в самых различных областях. Велика роль комплексов в биологических процессах. Так, комплексными соединениями являются гемоглобин (комплексообразователь  $\text{Fe}^{2+}$ ) и хлорофилл (комплексообразователь  $\text{Mg}^{2+}$ ), без которых невозможна жизнь высших животных и растений.

Среди комплексных соединений имеются кислоты, основания и соли; есть также вещества, не диссоциирующие на ионы, т. е. неэлектролиты. Вот несколько примеров:

Кислоты	Основания	Соли	Неэлектролиты
$\text{H}[\text{AuCl}_4]$	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6] (\text{NO}_3)_2$	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$
$\text{H}_2[\text{SiF}_6]$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$		$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$

Комплексообразование особенно характерно для переходных металлов, в частности, очень много комплексов известно для  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  и элементов VIII группы периодической системы.

В последнее время в научной литературе наряду с термином комплексные соединения часто употребляется тождественный ему термин координационные соединения. Процесс образования комплексных соединений называют процессом *комплексообразования*.

Комплексными называются соединения, в узлах кристаллических решеток которых находятся комплексные частицы, способные к существованию в рас-



творах. Эти частицы образованы за счет координации электронодефицитным атомом или катионом (акцепторы электронов) электронейтральных частиц или анионов (доноры электронов).

Состав, строение и свойства соединений, которые позднее назвали комплексными (или координационными), в свое время не вписывались в сложившиеся представления химической теории. Так, некоторые вещества, способные к самостоятельному существованию, оказались способными соединяться друг с другом, хотя валентные возможности атомов, казалось, уже исчерпаны. Например,  $\text{FeF}_3$  и  $\text{KF}$  способны образовать соединение состава  $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{KF}$ , а  $\text{CuSO}_4$  и  $\text{NH}_3$  – соединение  $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ . Причем, если ионы  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  в растворах  $\text{CuSO}_4$  и  $\text{FeF}_3$ , соответственно, легко обнаружить с помощью реакций обмена (например, действием щелочи), то в приведенных выше их «комплексах» наличие  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  тем же способом не обнаруживается.

Были непонятными, с позиций обычных обменных реакций, некоторые ионно-молекулярные взаимодействия. Так, при добавлении концентрированной соляной кислоты к голубому раствору  $\text{CuSO}_4$  окраска его менялась на зеленую. Розовый раствор  $\text{CoCl}_2$  при его выпаривании становился синим без добавления каких-либо реактивов. – Какие «слабые электролиты» при этом образовались? Более того, оказались возможными реакции, прямо противоположные «привычным» обменным взаимодействиям. Например, при смешивании  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  и аммиака, осадок не образовывался, а растворялся, и вместо двух слабых оснований получалась щелочь.

И, наконец, были получены вещества одинакового состава, но разного строения – изомеры. Ранее свойство изомерии было известно только для органических соединений.

Систематизировать и осмыслить перечисленные выше свойства и явления в течение более чем 100 лет пытались многие ученые, но наиболее полно это удалось сделать швейцарскому химику А.Вернеру (за что впоследствии ему была присуждена Нобелевская премия).

### ***Основные положения координационной теории***

Согласно теории А.Вернера отличительной особенностью координационных соединений является наличие центрального атома(иона) металла, который называют **комплексобразователем**. Типичные комплексобразователи – катионы металлов побочных подгрупп:  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и др.

В ближайшем окружении центрального атома располагаются ковалентно с ним связанные анионы кислот или электронейтральные молекулы, которые называют **лигандами**. Типичные лиганды – анионы кислот (галогенид-ионы,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ), молекулы  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и др.

Совокупность иона металла и окружающих его лигандов была названа Вернером **внутренней сферой комплекса**. В формулах координационных

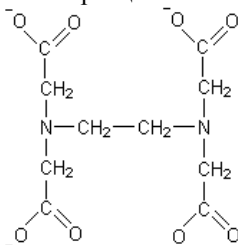


соединений ее заключают в квадратные скобки. Все, что находится за квадратными скобками, составляет *внешнюю сферу*.

Число связей, образуемых центральным атомом с лигандами, называют его **координационным числом (КЧ)**, а число связей, образуемых одним лигандом с центральным атомом называют **дентатностью** лиганда. КЧ центрального атома – сложная функция, зависящая от размера и заряда центрального атома и лигандов, но оно обычно в 2 раза больше заряда комплексобразователя; уточнить его, также как и наиболее характерные для него лиганды можно с помощью справочника.

Примеры монодентатных лигандов:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ .

К числу бидентатных лигандов относится  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$  – этилендиамин, оксалат- и карбонат- ионы. Примером полидентатных лигандов может служить этилендиаминтетраацетат-ион (ЭДТА):



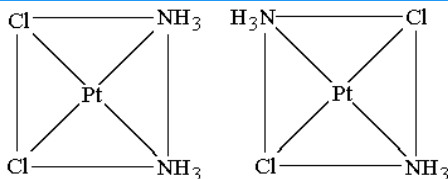
Центральный атом с координированными вокруг него лигандами образуют *внутреннюю сферу* комплекса. При написании полной формулы комплекса внутреннюю сферу выделяют квадратными скобками.

**Заряд внутренней сферы** равен алгебраической сумме зарядов центрального атома и всех лигандов. Например:  $[\text{FeF}_6]^{3-}$ ,  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ,  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$

Если заряд внутренней сферы не равен нулю, то имеется *внешняя сфера*, состоящая из ионов с противоположным знаком (эти ионы могут быть также комплексными). Последовательность записи формулы комплекса определяется зарядами внешней и внутренней сфер: сначала пишут катион, затем – анион. Например:  $\text{K}_3[\text{FeF}_6]$ ,  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]_2(\text{SO}_4)$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$ . Внутренняя сфера комплекса может быть смешанной (включать не одинаковые, а разные лиганды):  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{SO}_4$ .

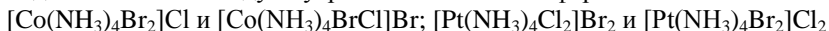
Изомерия комплексных соединений проявляется в существовании соединений с одинаковым составом, но различным строением, вследствие чего эти соединения обладают разными свойствами.

Геометрические (или цис-, транс-) изомеры изомеры  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$



Цис- или транс- изомерия возможна для комплексов со смешанной внутренней сферой квадратного или октаэдрического строения и обусловлена различным пространственным расположением пары одинаковых лигандов относительно центрального атома. Если одинаковые лиганды располагаются в соседних вершинах квадрата или октаэдра, то такой изомер называется цис-изомером, если в противоположных – транс-изомером.

Гидратные изомеры различаются распределением молекул воды между внутренней и внешней сферами:  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3 \leftrightarrow [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Ионизационные изомеры различаются распределением лигандов - анионов между внутренней и внешней сферами:



Координационная изомерия возможна для комплексных соединений, у которых и катион и анион комплексные, и обусловлена переходом лигандов от одного комплексообразователя к другому:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6] \leftrightarrow [\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$ .

За сравнительно короткий срок химия координационных соединений из узкой области, занимающейся изучением "экзотических" веществ, выросла в наиболее быстро развивающуюся область химии, являющейся связующим звеном между неорганической, органической, аналитической, физической и биологической химией.

Комплексные соединения имеют и важное прикладное значение. Многие из них обладают низкой растворимостью, высокой прочностью, яркой окраской, поэтому реакции комплексообразования весьма ценны для качественного обнаружения ионов. Пионерами в этой области были русские ученые М.А. Ильинский и Л.Л. Чугаев.

В настоящее время более 30% всех реакций, используемых в качественном анализе, основаны на комплексообразовании. Существует метод объемного анализа – комплексонометрия, основанный на применении в качестве титрантов растворов поликарбонатовых аминокислот, носящих общее название комплексоны.

Комплексообразование осуществляется во многих процессах, протекающих в живых организмах. В виде аквакомплексов находятся в крови, лимфе и тканевых жидкостях ионы щелочных и щелочноземельных металлов, выполняющих в организмах важные и многообразные физиологические функции.



Что касается ионов d-элементов, то вследствие высокой комплексообразующей способности они находятся в организмах исключительно в виде комплексов с белками и входят в состав хромпротеидов, ферментов, витаминов и др. жизненно важных соединений. Важнейшим хромпротеидом является гемоглобин, представляющий комплекс железа II - гем, соединенный с белком глобином. На способности гемоглобина обратимо присоединять кислород основан транспорт кислорода из легких в ткани.

## 2. Классификация и номенклатура комплексных соединений КС

Классификация комплексов

а) классификация по заряду внутренней сферы.

Как отмечалось ранее, заряд внутренней сферы комплекса равен алгебраической сумме зарядов комплексообразователя и лигандов. Если этот заряд положительный, то комплекс относят к катионным, если отрицательный – к анионным, если нулевой – к неэлектролитам.

Примеры:

$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$ ;  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{Cl}_2$  – катионные комплексы,  
 $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$ ,  $\text{K}_3[\text{FeF}_6]$ ,  $\text{K}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{CN})_4]$  – анионные комплексы,  
 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ ,  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ ,  $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$  – комплексные неэлектролиты.

б) классификация по типу лигандов

– аминокомплексы – комплексы, в которых лигандами являются молекулы аммиака или другие амины:  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ ,  $[\text{Pt}(\text{en})_3]\text{Cl}_4$  (en – этилендиамин  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ ).

– аквакомплексы – комплексы, в которых лигандами являются молекулы воды:  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$ ,  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ ,  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ .

– гидроксокомплексы – комплексы, в которых лигандами являются гидроксид-ионы:  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$ ,  $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ .

– ацидокомплексы – комплексы, в которых лигандами являются анионы кислот:  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ ,  $\text{K}_2[\text{SiF}_6]$ ,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

Существуют также смешанные комплексы, в состав внутренней сферы которых входят различные типы лигандов.

Название комплексного соединения, как и название соли, начинают с названия аниона, за которым следует название катиона в родительном падеже. Для того чтобы освоить номенклатуру комплексных соединений, необходимо научиться правильно называть комплексные анионы и катионы.

Название комплексного иона (или электронейтральной комплексной частицы) начинают с указания числа лигандов и их типа. Число лигандов называют греческими числительными: 1 – моно, 2 – ди, 3 – три, 4 – тетра, 5 – пента, 6 – гекса, 7 – гепта, 8 – окта.



Названия наиболее распространённых лигандов:  $F^-$  – фторо-;  $Cl^-$  – хлоро-;  $Br^-$  – бромо-;  $I^-$  – йодо-;  $OH^-$  – гидроксо-;  $SO_3^{2-}$  – сульфито-;  $NO_2^-$  – нитро-;  $NH_3$ –аммин-;  $CN^-$  – циано-;  $H_2O$  – аква- .

Если комплексная частица – анион, то к названию лигандов (которые называют справа налево) добавляется корень латинского названия элемента-комплексообразователя и окончание «-ат».

Если в состав внутренней сферы комплекса входят в качестве лигандов и молекулы, и анионы, то в первую очередь называют анионы (с окончанием на «-о»), а затем молекулы. Если для комплексообразователя возможно несколько степеней окисления, то ее указывают в круглых скобках римской цифрой.

Примеры:  $Na[Al(OH)_4]$ – тетрагидроксоалюминат натрия

$K_3[Fe(CN)_6]$ – гексацианоферрат (III) калия

$K_4[Fe(CN)_6]$ – гексацианоферрат (II) калия

$Na[Au(CN)_2]$ – дицианоаурат (I) натрия

$K_2[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ – тетрахлородиамминплатинат (II) калия

Если комплекс катионного типа, то используют русское название (в родительном падеже) элемента-комплексообразователя:

$[Ag(NH_3)_2]Cl$  – хлорид диамминсеребра (I)

$[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$  – хлорид дихлоротетраамминплатины (IV)

$[Cu(H_2O)_4]SO_4$  – сульфат тетрааквамеди (II)

При составлении названия электронейтрального комплекса используют русское название комплексообразователя в именительном падеже:

$[Cr(H_2O)_3F_3]$  – трифторотриаквахром (III)

$[Co(NH_3)_3(NO_2)_2]Cl$  – хлоридинитротриамминкобальт (III)

$[Pt(NH_3)_4Br_2]$  – дибромотетраамминплатина (II)

### 3. Диссоциация и устойчивость комплексных соединений

Как отмечалось ранее, химическая связь между внешней и внутренней сферами комплекса – ионная, а связи центрального атома с лигандами внутренней сферы – ковалентные. Вследствие этой особенности комплексные соединения диссоциируют двояко:

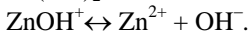
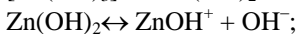
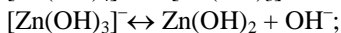
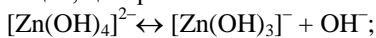
На ионы внешней сферы и комплексный ион диссоциирует как *сильный электролит*, и такую диссоциацию называют *первичной диссоциацией* комплексного соединения:



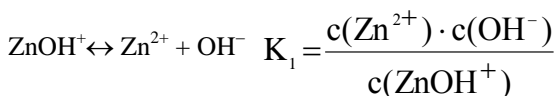
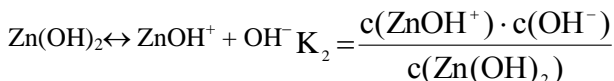
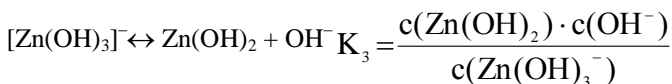
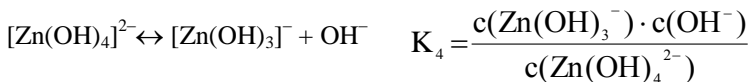
Диссоциация внутренней сферы комплексного соединения протекает по *типу слабого электролита*, причем ступенчато; этот процесс называется *вторичной диссоциацией* комплексного соединения. Таким образом, вторич-



ная диссоциация характеризуется наличием равновесия между комплексной частицей, центральным ионом и лигандами:



Диссоциация комплексных ионов, как и диссоциация других слабых электролитов, характеризуется константой равновесия. В рассматриваемом случае константа равновесия называется *константой нестойкости* комплексного соединения. Чем менее устойчив комплекс, тем больше его константа нестойкости. Каждой ступени вторичной диссоциации соответствует своя константой нестойкости:



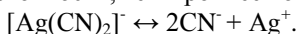
Суммарному процессу  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + 4\text{OH}^-$  соответствует общая константа нестойкости  $K_{\text{общ}} = \frac{c(\text{Zn}^{2+}) \cdot c^4(\text{OH}^-)}{c(\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-})}$ .

Очевидно, что  $K_{\text{общ}} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4$ .

Величина, обратная константе нестойкости, называется *константой устойчивости комплекса*:  $K_{\text{общ.уст.}} = 1/K_{\text{общ.нест.}}$ .

$K_{1\text{уст.}} = 1/K_{1\text{нест.}}$ ;  $K_{2\text{уст.}} = 1/K_{2\text{нест.}}$ ;  $K_{3\text{уст.}} = 1/K_{3\text{нест.}}$ ;  $K_{4\text{уст.}} = 1/K_{4\text{нест.}}$ .

Чем более устойчив комплекс, тем больше константа устойчивости. Константы нестойкости и устойчивости приводят в справочниках. С помощью справочных таблиц можно определить, какие комплексы наиболее характерны для заданных катионов, а также уточнить координационное число комплексообразователя (по числу ступенчатых констант). Чем меньше константа нестойкости, тем прочнее комплекс.



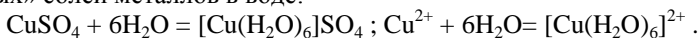
Выражение константы нестойкости комплексного иона:



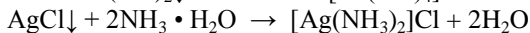
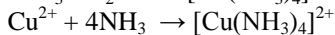
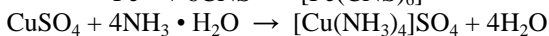
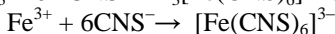
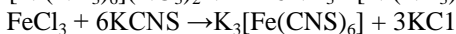
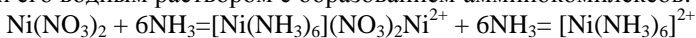
$$K_{\text{нест.}} = \frac{[Ag^+][CN^-]^2}{[Ag(CN)_2^-]} = 1,4 \cdot 10^{-20}$$

#### 4. Образование и разрушение комплексов

Аквакомплексы образуются при растворении большинства «протых» солей металлов в воде:

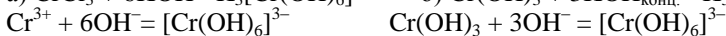
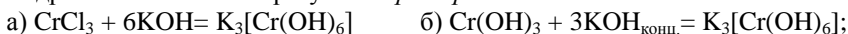


Соединения многих d-элементов способны взаимодействовать с аммиаком или его водным раствором с образованием аминоккомплексов:

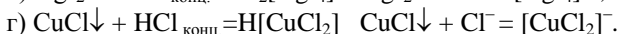
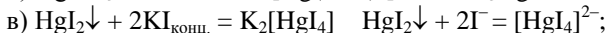
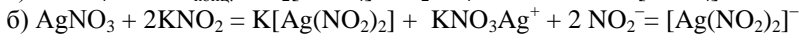
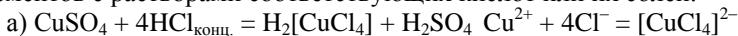


Примечание: аммиачные комплексы  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  не существуют и не образуются в водных растворах. При действии на соли железа аммиаком выделяются малорастворимые гидроксиды. Эту особенность часто используют для разделения железа и других металлов, способных образовать растворимые аминоккомплексы.

Гидроксокомплексы образуют амфотерные металлы:



Ацидокомплексы можно получить в результате реакции соединений d-элементов с растворами соответствующих кислот или их солей:

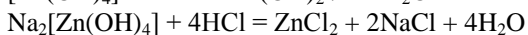
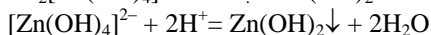
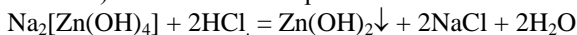


Вследствие того, что комплексный ион относится к слабым электролитам, для его разрушения необходимо, чтобы в качестве продукта реакции образовался ещё более слабый (или малорастворимый) электролит. Строго говоря, большинство таких превращений относится к равновесным. Вследствие этого без количественной характеристики конкурирующих реакций (константы

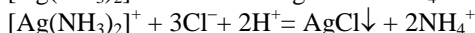


ионно-молекулярного равновесия) определить преимущественное направление реакции довольно сложно.

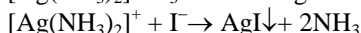
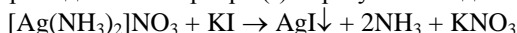
В то же время, некоторые из этих протекают практически необратимо и прогнозируются на качественном уровне. Например, все гидроксокомплексы легко разрушаются при добавлении кислот, вследствие связывания лигандов (ионов  $\text{OH}^-$ ) с ионами  $\text{H}^+$  с образованием слабейшего электролита –  $\text{H}_2\text{O}$ .



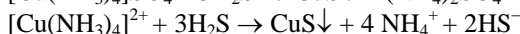
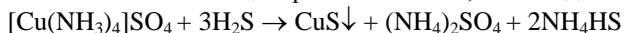
Большинство амминоккомплексов d- металлов 4 периода разрушается при добавлении избытка кислот; при этом ионы  $\text{H}^+$  связывают молекулы  $\text{NH}_3$ , образуя более слабый электролит – ионы  $[\text{NH}_4]^+$  ( $K_{\text{нест.}[\text{NH}_4]^+} = 5,6 \cdot 10^{-10}$ ).



Комплекс можно также разрушить, связав ионы внутренней сферы в малорастворимое соединение. Так, при добавлении иодида калия к раствору нитрата диаминсеребра (I) образуется осадок иодида серебра:

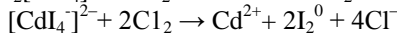
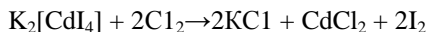


Возможно комбинированное разрушение комплекса вследствие более прочного связывания и центрального атома, и лигандов одновременно:

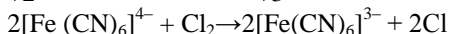


Разрушение или трансформация комплексного соединения в результате окислительно-восстановительных превращений:

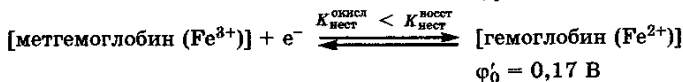
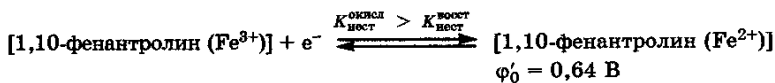
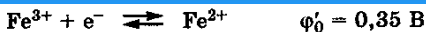
- лиганда:



- комплексообразователя:  $2\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 2\text{KCl} + 2$



Процесс комплексообразования сильно влияет на величины восстановительных потенциалов катионов d-металлов. Если восстановленная форма катиона металла образует с данным лигандом более устойчивый комплекс, чем его окисленная форма, то потенциал возрастает. Снижение потенциала происходит, когда более устойчивый комплекс образует окисленная форма. Иллюстрацией сказанному являются следующие данные.



Эти особенности окислительно-восстановительных свойств ионов "металлов жизни" в биокомплексах очень важны для понимания биохимических процессов, протекающих при их участии.

Кислотно-основные свойства комплексных соединений. Комплексные соединения могут проявлять кислотно-основные свойства за счет ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  внешней сферы:



основания:  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} \rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{OH}^-$  и, кроме того, за счет диссоциации их лигандов. Последнее особенно характерно для природных комплексов, содержащих белки, которые, как известно, являются амфолитами.

Например, гемоглобин ( $\text{HnHb}$ ) или оксигемоглобин ( $\text{HnHbO}_2$ ) проявляют кислотные свойства за счет кислотных групп белка глобина, являющегося лигандом  $\text{HnHb} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{Hb}^-$ ;  $\text{HnHbO}_2 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HbO}_2^-$

В то же время анион гемоглобина за счет аминокрупп белка глобина проявляет основные свойства и поэтому связывает кислотный оксид  $\text{CO}_2$  с образованием аниона карбаминогемоглобина ( $\text{HbCO}_2^-$ ):  $\text{CO}_2 + \text{Hb}^- \leftrightarrow (\text{HbCb}_2)^-$

С помощью этого соединения  $\text{CO}_2$  транспортируется из тканей в легкие, где, вступая в реакцию с более сильной кислотой оксигемоглобином, превращается в слабую нестойкую кислоту  $\text{HnHbCO}_2$ , распадающуюся на гемоглобин с выделением  $\text{CO}_2$ :  $(\text{HbCO}_2)^- + \text{HnHbO}_2 \leftrightarrow \text{HbO}_2 + \text{HnHb} + \text{CO}_2 \uparrow$

Кислотно-основные свойства лигандов, связанных с комплексообразователем, часто выражены более ярко, чем кислотно-основные свойства свободных лигандов.

## 5. Структура и геометрия комплексного иона с точки зрения МВС

В представлениях МВС ковалентные химические связи внутренней сферы, между центральным атомом и лигандами, образуются по донорно-акцепторному механизму, в результате перекрывания вакантных валентных орбиталей комплексообразователя с орбиталями лигандов, имеющих неподеленные электронные пары (рис. 5.1.).

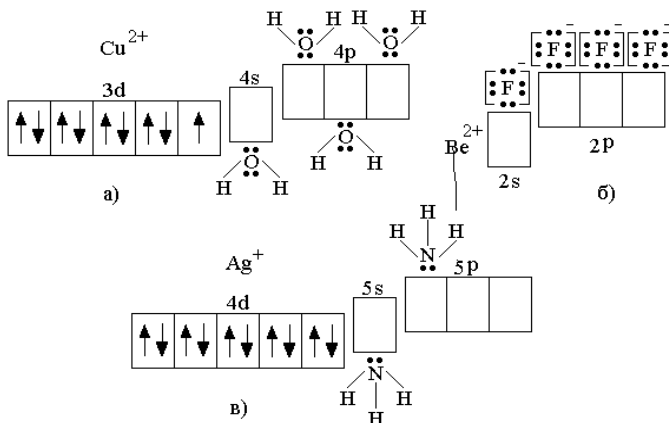


Рис.5.1.. Схемы донорно-акцепторного взаимодействия при образовании комплексных ионов: а)  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ; б)  $[\text{BeF}_4]^{2-}$ ; в)  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$

Пространственная геометрия внутренней сферы комплексов определяется валентными орбиталями центрального атома (комплексообразователя). Так, например, из рис. 13 видно, что в образовании  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  задействованы две орбитали  $\text{Ag}^+$ , одна из них  $s$ - , другая –  $p$ -орбиталь. Для того, чтобы связи с  $\text{NH}_3$  были равными по энергии, необходима  $sp$ -гибридизация этих орбиталей, вследствие этого ион  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  имеет линейное строение. При образовании  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$  задействованы четыре вакантные орбитали цинка, одна  $s$ -типа и три –  $p$ -типа. Для равноценности образуемых связей необходима  $sp^3$ -гибридизация, вследствие этого ион должен иметь тетраэдрическую геометрию(рис.5.2.).

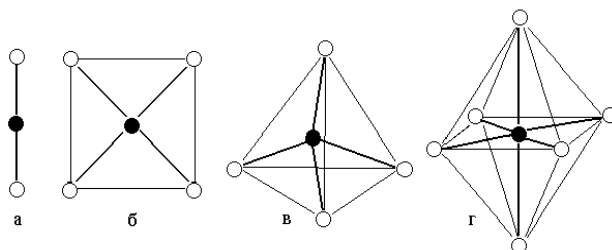


Рис. 5.2. Геометрия комплексных ионов: а) координационное число комплексообразователя равно 2; б) и в) координационное число комплексообразователя равно 4; г) координационное число комплексообразователя равно 6

Однако есть некоторые особенности применения МВС к координационным соединениям. Например, исходя из строения валентного уровня иона  $\text{Fe}^{3+}$ , можно предположить, что в образовании комплексов  $[\text{FeF}_6]^{3-}$  и



$[\text{FeCN}_6]^{3-}$  будут задействованы одна  $s$ -орбиталь, три  $p$ -орбитали и две  $d$ -орбитали. Тип гибридизации –  $sp^3d^2$  и, соответственно, структура комплексов – октаэдр. Кроме того, можно предположить, что при наличии неспаренных электронов  $\text{Fe}^{3+}(3d^5)$  эти комплексы должны быть парамагнитными. На самом деле и  $[\text{FeF}_6]^{3-}$ , и  $[\text{FeCN}_6]^{3-}$  имеют октаэдрическую структуру и оба – парамагнитные. Однако, магнетизм  $[\text{FeF}_6]^{3-}$  соответствует наличию пяти неспаренных электронов, а  $[\text{FeCN}_6]^{3-}$  – только одного. Как это можно объяснить в рамках МВС?

Если в образовании связей с лигандами участвуют орбитали только внешнего валентного уровня центрального атома, то такие комплексы называют внешнеорбитальными или высокоспиновыми ( $[\text{FeF}_6]^{3-}$ ). Если в образовании связей центрального атома с лигандами участвуют кроме  $s$ -,  $p$ -орбиталей внешнего,  $d$ -орбитали предвнешнего уровня, то такие комплексы называют внутриорбитальными или низкоспиновыми.

Как может реализоваться последний вариант, если в нормальном (невозбужденном) состоянии все  $3d$ -орбитали  $\text{Fe}^{3+}$  заняты электронами (в соответствии с правилом Гунда)? Можно предположить, что в комплексах, подобных  $[\text{FeCN}_6]^{3-}$ , часть внутренних  $d$ -орбиталей могут стать вакантными в результате спаривания электронов. При этом увеличивается энергия межэлектронного отталкивания электронов, но освобождаются для образования более прочных связей орбитали, расположенные ближе к ядру (длина связи будет меньшей). По-видимому, такой вариант возбуждения  $\text{Fe}^{3+}$  и реализуется при образовании  $[\text{FeCN}_6]^{3-}$ . Таким образом, изложенные выше представления МВС позволяют объяснить, но не предсказать различие в свойствах комплексов  $[\text{FeF}_6]^{3-}$  и  $[\text{FeCN}_6]^{3-}$ . Остается открытым и вопрос о том, как связана вероятность образования внутри- или внешнесферного комплекса с особенностями электронного строения комплексообразователя и природой лигандов? Кроме того, МВС не позволяет объяснить еще одно: Почему большинство соединений  $d$ -металлов окрашенные, а  $s$ -,  $p$ -металлов – бесцветные?

В связи с этим потребовались дополнительные, специфические для комплексов, модели химической связи. Современная теория строения комплексных соединений использует положения квантовой химии. При этом для объяснения и расчета химической связи в комплексах применяется несколько квантово-химических методов.

По методу валентных связей предполагается, что между лигандами и комплексообразователем образуется донорно-акцепторная связь за счет пар электронов, поставляемых лигандами. С помощью этого метода было объяснено строение и многие свойства (в том числе и магнитные) большого числа комплексных соединений. Однако этот метод приближенный и мало приго-



ден для расчета энергии связи и других характеристик комплексных соединений.

## 6. Теория кристаллического поля (ТКП)

Теория кристаллического поля основана на электростатической модели и рассматривает изменения в электронных оболочках иона-комплексообразователя, происходящие под действием лигандов. Теория кристаллического поля первоначально была разработана для объяснения состояния ионов в кристаллах (отсюда ее название) и затем была перенесена на комплексы, в которых ионы так же, как и в кристаллах, окружены соседними частицами. В применении к комплексным соединениям эта теория рассматривает действие кристаллического поля (поля лигандов) на  $d$ -орбитали иона-комплексообразователя. В свободном атоме или ионе комплексообразователя энергии всех  $d$ -электронов, принадлежащих к одной и той же электронной оболочке, одинаковы, т. е. эти электроны занимают один энергетический уровень. В комплексе положительный ион-комплексообразователь окружен лигандами, которые могут быть или отрицательными ионами, или полярными молекулами, которые обращены к комплексообразователю своим отрицательным концом. Между электронами  $d$ -орбиталей иона-комплексообразователя и отрицательными лигандами действуют силы отталкивания, которые увеличивают энергию  $d$ -электронов. При этом электростатическое воздействие лигандов на различные  $d$ -орбитали неодинаково, так как поле лигандов не обладает сферической симметрией. Поэтому энергия электронов на  $d$ -орбиталях, расположенных близко к лигандам, возрастает больше, а на  $d$ -орбиталях, удаленных от лигандов, меньше; в результате под действием поля лигандов происходит расщепление энергетических уровней  $d$ -орбиталей. На рис. 5.3. показана схема расщепления энергетических уровней в октаэдрическом окружении иона-комплексообразователя.

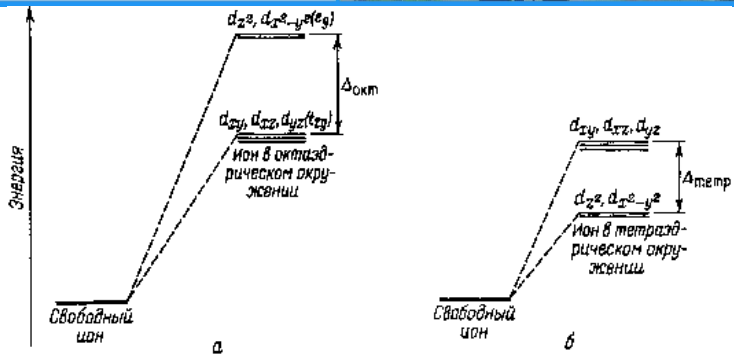


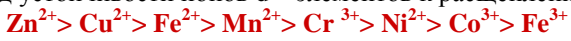
Рис. 5.3. Энергетическая диаграмма расщепления d-уровня электронов в октаэдрическом (а) и тетраэдрическом (б) окружении комплексообразователя лигандами.

Энергия расщепления  $\Delta$  может быть рассчитана теоретически методами квантовой механики и определена экспериментально по спектрам поглощения комплексных соединений. Теория кристаллического поля объясняет хорошо известный химикам факт, что ионы d-элементов вставных декад окрашены, а ионы, имеющие электронную конфигурацию благородных газов (ионы s- и p-элементов), бесцветны. В ионах d-элементов происходит расщепление энергетических уровней валентных электронов в поле лигандов; наоборот, воздействие всех лигандов на s- и p- орбитали одинаково и в этом случае расщепление уровней отсутствует. Становится также понятным, почему ионы  $\text{Cu}^+$  бесцветны, тогда как ионы  $\text{Cu}^{2+}$  окрашены: ион  $\text{Cu}^+$  имеет конфигурацию  $d^{10}$ , в нем заполнены все d-орбитали, поэтому переходы электронов с одной d-орбитали на другую невозможны, у иона  $\text{Cu}^{2+}(d^9)$  одна d-орбиталь свободна. По той же причине бесцветны имеющие электронную конфигурацию  $d^{10}$  ионы  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Hg}^{2+}$ .

Как уже указывалось, энергия  $\Delta$ , характеризующая силу создаваемого лигандами поля, зависит от природы лигандов. Энергия расщепления  $\Delta$  компенсируется более прочной структурой комплексного иона. Влияние лигандов на ионы d – элементов определяется **спектрохимическим рядом**. Изучение спектров комплексных соединений, позволившее определить значения  $\Delta$ , показало, что лиганды могут быть расположены в порядке убывания силы кристаллического поля в следующий ряд:



Ряд устойчивости ионов d – элементов к расщеплению.



Если число d-электронов у комплексообразователя не превышает число d-орбиталей с низкой энергией, то электроны располагаются на этих орбиталях.



Например, три d-электрона иона  $\text{Cr}^{3+}$  в октаэдрическом поле занимают три d-орбитали с низкой энергией:



Благодаря такой электронной конфигурации комплексы трехвалентного хрома очень прочны, так как электроны t<sub>2g</sub>-орбиталей располагаются между лигандами и слабо экранируют заряд ядра хрома. Этим объясняется то, что комплексов  $\text{Cr}^{3+}$  известно очень много.

При наличии в растворе нескольких лигандов, способных к образованию комплексного соединения с ионом металла, наблюдается совмещенное лигандообменное равновесие. Процессы образования комплексных соединений иона металла с каждым из лигандов оказываются конкурирующими: преобладающим будет процесс, который приводит к образованию наиболее прочного комплексного соединения. Заключение о сравнительной прочности комплексных соединений на основании величин констант нестойкости можно делать только для соединений с одинаковым координационным числом. Пример конкуренции за ион металла. В растворе присутствуют ионы цинка, аммиак, цианид-ионы. Ион цинка способен образовывать кроме аквакомплекса  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]$ , аммиачный комплекс  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  и цианидный комплекс  $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ . Поскольку каждый из присутствующих в данном растворе лигандов является монодентатным, а цинк во всех трёх комплексных ионах имеет координационное число 4, устойчивость соединений можно сравнить непосредственно по константам. В живом организме постоянно происходит образование и разрушение жизненно необходимых биок комплексов  $[\text{M}_\text{Б}\text{L}_\text{Б}]$ , построенных из катионов "металлов жизни", или биометаллов ( $\text{M}_\text{Б}$ ) и биолигандов ( $\text{L}_\text{Б}$ ):  $\text{M}_\text{Б} + \text{L}_\text{Б} \leftrightarrow [\text{M}_\text{Б}\text{L}_\text{Б}]$

При этом за счёт обмена с окружающей средой поддерживается на определённом уровне концентрация участвующих в этом равновесии в ту или иную сторону, что приводит к изменениям в метаболизме организма вплоть до патологических. Нарушение металлолигандного баланса происходит по разным причинам:

- долговременное непоступление в организм катионов биометаллов( $\text{M}_\text{Б}$ ).
- поступление катионов биометаллов в значительно больших количествах, чем необходимо для жизнедеятельности.

Эффективность донорно-акцепторного взаимодействия лиганда и комплексообразователя, а следовательно, и прочность связи между ними определяются их *поляризуемостью*, т. е. способностью трансформировать свои электронные оболочки под внешним воздействием. По этому признаку реагенты подразделяются на "жесткие", или малополяризуемые, и "мягкие" -



легкополяризуемые. Поляризуемость атома, молекулы или иона прежде всего зависит от размера молекулы и числа электронных слоев. Чем меньше радиус и число электронов у частицы, тем менее она поляризуема. Частицы с большим радиусом и большим числом электронов, наоборот, легко поляризуются. По этим признакам можно расположить в ряд комплексообразователи и лиганды, участвующие в процессах метаболизма:

В соответствии с общим принципом "подобное в подобном" и специфической донорно-акцепторного взаимодействия наиболее прочная и устойчивая к диссоциации ковалентная связь возникает между мягкими комплексообразователями и мягкими лигандами. С учетом того что белки, включая ферменты, содержат мягкие легкополяризуемые группы  $-\text{COO}^-$ ,  $-\text{NH}_2$  и  $-\text{SH}$ , становится понятным, почему все "металлы жизни", относящиеся к d-элементам, в организме встречаются практически только в виде комплексов с биосубстратами. С другой стороны, ясно, почему катионы тяжелых металлов  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  сильно токсичны. Эти катионы очень "мягкие", особенно катион  $\text{Hg}^{2+}$ , и поэтому они активно образуют прочные комплексы с жизненно важными белоксодержащими субстратами, нарушая их метаболизм. Склонностью к комплексообразованию объясняется также токсичность цианидов, так как анион  $\text{CN}^-$  - очень мягкий лиганд - активно взаимодействует с катионами d-металлов в комплексах, замещая в них биосубстраты и тем самым инактивируя эти биокomплексы. Катионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  вследствие своей жесткости практически не образуют устойчивых комплексов с биосубстратами и в физиологических средах находятся в основном в виде гидратированных ионов. Катионы  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  способны образовывать достаточно устойчивые комплексы с белками, и поэтому в физиологических средах они встречаются как в ионизированном, так и в связанном состоянии (в виде комплексов с белками, а также нерастворимых солей - фосфатов, оксалатов и уратов).

Таким образом, прочность и устойчивость к диссоциации ковалентной связи между комплексообразователем и лигандами зависит от их природы, и прежде всего от способности вызывать и проявлять поляризуемость.



## ЛИТЕРАТУРА

### Основная

1. Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия: Учебник для вузов/ Н. С. Ахметов. – М.: Высш. шк., 2006. – 743. .
2. Барковский, Е. В. Аналитическая химия: Учеб. пособие/ Е. В. Барковский. – Мн.: Высш. шк., 2004. – 351 с.
3. Барковский, Е. В. Введение в химию биогенных элементов и химический анализ: Учеб. пос./ Е. В. Барковский, С. В. Ткачев и др. – М.: Высш. шк., 1997. –126 с.
4. Болдырев, А. И. Физическая и коллоидная химия. – М.: Высш. шк., 1983.
5. Гольбрайх, З. Е. Сборник задач и упражнений по химии: Учеб. пособие/ З. Е. Гольбрайх.–М.:ООО «Издательство Астрель»,2004.–383с
6. Грандберг, И.И. Органическая химия: Учеб. для студ. вузов обучающихся на агрономических специальностях/ И. И. Грандберг. – М.: Дрофа, 2004. –672 с.
7. Князев Д. А. Неорганическая химия: Учебник для вузов/ Д. А. Князев, С. Н. Смартыгин. – М.: Высш. шк., 1990. – 430 с.
8. Руководство к изучению курса “Общая и неорганическая химия”: Пособие для студентов нехимических специальностей / И. Е. Шиманович [и др.]; под ред. И.Е. Шимановича. – 3-е изд. – Минск: РИВШ, 2008. – 112 с.
9. Химия. Лабораторный практикум: учеб. пособие/А. Р. Цыганов, О. В. Поддубная, И. В. Ковалева, Т. В. Булак.–Минск: ИВЦ Минфина, 2015. – 320 с.
10. Угай Я. А. Общая и неорганическая химия: Учебник для вузов/ Я. А. Угай. 4-е изд. – М.: Высш. шк., 2004. – 440 с.
11. Химия: учебно-методический комплекс: Учебно-методическое пособие / О. В. Поддубная, И.В. Ковалева и др. – Горки: БГСХА, 2011. – 452 с. ISBN 978-985-467-359-2
12. Хмельницкий, Р. А. Физическая и коллоидная химия: Учебник для вузов/ Р. А. Хмельницкий. – М.: Высш. шк., 1988.
13. Цитович, Н. К. Курс аналитической химии: Учебник для вузов/ Н. К. Цитович. – М.: Высш. шк., 1987. – 403 с.
14. Цыганов, А. Р. Сборник задач и упражнений по химии: Учеб. пособие / А. Р. Цыганов, О. В. Поддубная. – Минск: ИВЦ Минфина, 2013. – 236 с.
15. Щербина, А.Э. Органическая химия. Задачи и упражнения: Учеб. пособие / А.Э. Щербина, Л.Г. Матусевич, И.В. Сенько. – Минск : Новое знание, 2007. – 304 с.

### Дополнительная

1. Белясова, Н.А. Биохимия и молекулярная биология: Учеб. пособие/ Н.А. Белясова. – Минск: Книжный дом, 2004. – 416 с.
2. Введение в лабораторный практикум по неорганической химии: Учеб. пособие / В.В. Свиридов, Г.А.Попкович и др. – Мн : Выш. шк., 2003. – 96 с.
3. Дорохова, Е. Н. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа: Учебник для почвенно-агрохимических специальностей / Е. Н. Дорохова, Г. В. Прохорова. – М.: Высш. шк., 1991. – 354 с.
4. Жарский, И. М.Теоретические основы химии: сборник задач: Учеб. пособие. – Минск.: Аверсв, 2004. – 397 с.
5. Практикум по общей и биоорганической химии: Учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений / под ред. В. А. Попкова. – 3-е изд. – М.: Изд. центр «Академия», 2008. – 240 с.
6. Слесарев, В. И. Химия: основы химии живого: Учебник для вузов / В. И. Слесарев. – СПб: Химиздат, 2001. – 784 с.
7. Степин, Б. Д. Неорганическая химия: Учебник для вузов/ Б. Д. Степин, А.А. Цветков. – М.: Высш. шк., 1994. – 608 с.

### Справочники:

1. Краткий химический справочник. – М.: Химия,1977.



Учреждение образования  
«Белорусская государственная  
орденов Октябрьской Революции  
и Трудового Красного Знамени  
сельскохозяйственная академия»



2. Кольман, Я. Наглядная биохимия: Пер. с нем/ Я.Кольман, К.Г. Рем. – М.: Мир, 2000. – 469 с.
3. Лидин, Р.А. Химические свойства неорганических веществ/ Под ред. Р.А. Лидина. – 5-е изд., стер. – М.: КолосС, 2008, – 480 с.

Составители  
**Поддубная** Ольга Владимировна  
**Ковалева** Ирина Владимировна  
**Мохова** Елена Владимировна