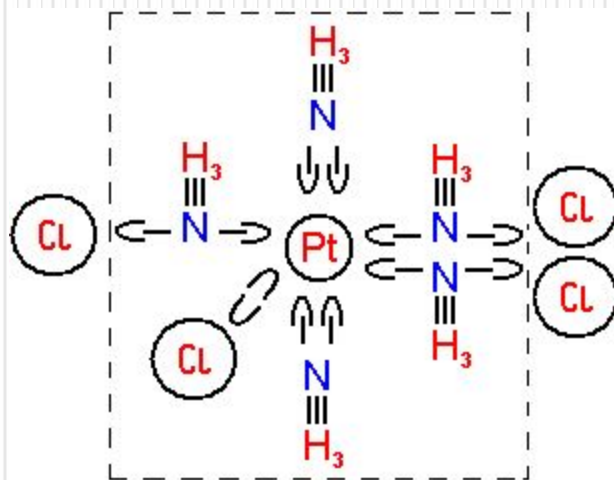


Основные этапы развития химии комплексных соединений

Лектор: канд. хим. наук, ст. преп. Камиль Абрарович Сагдеев



В общем случае: комплексными соединениями называют химические соединения, образованные сочетанием отдельных компонентов, содержащие в своем составе сложные ионы или молекулы, способные к самостоятельному существованию как в кристалле, так и в растворе.

Комплексные соединения (КС), как таковые, начали изучаться в первой половине девятнадцатого века. Мы рассмотрим несколько ранних теорий по КС.

Любая теория строения комплексных соединений должна была объяснить:

1. правила, определяющие состав комплексных соединений;
2. способность комплексных соединений образовывать два и более веществ одинакового состава, но обладающих разными свойствами, т. е. явление изомерии;
3. различие в химическом поведении молекул и ионов, зависящее от способа связи с комплексообразователем.

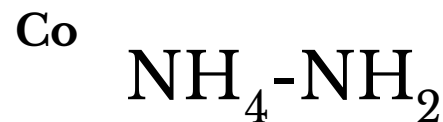
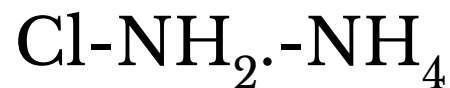
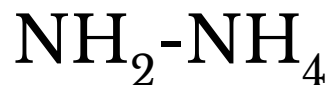
В 1841 г. Грем предположил, что присоединение молекул аммиака к металлу аналогично образованию аммонийных солей. Высказанная в общей форме, эта мысль оказалась верной.

Строение соли Пейроне $(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{Pt}$ по Грэму

Присоединение аммиака к PtCl_2 аналогично образованию NH_4Cl из аммиака и соляной кислоты, следовательно, формулу этой соли по Грэму можно записать $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$. Такое написание правильно указывает на наличие непосредственной связи платины с азотом аммиака и на равноценность двух атомов хлора. Однако формула Грэма не дает никаких оснований предполагать существование второго изомера, который к этому времени уже был известен.

Предположения Гофмана

Позже Гофман предложил рассматривать металлоаммиачные соединения как аммонийные соли, в которых водород аммония замещен металлом или аммонийной группой. В частности строение $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ согласно его концепции представляется так:



$\begin{array}{cc} \text{Cl} & \text{Cl} \end{array}$

Эта формула верно отражает состав соединения и правильно оказывает на равноценность трех ионов хлора.

Однако, концепция Гофмана оставляет без внимания вопрос об изомерии, хотя, например, для соединения состава $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ возможно существование 2 изомеров.

На основании положений Гофмана нельзя представить строение соединений, содержащих третичные амины, например, пиридин-содержащих комплексов.

Последующие теории, выдвинутые в этот период, можно отнести к одной из трех групп:

1. теории, исходившие из предположения о симметричном, центричном строении комплексов;
2. теории радикалов (формалистические теории, где утрачивает смысл конкретное понятие о связи одних атомов с другими);
3. теории, на основании которых соединениям приписывают цепочечное строение.

Об основных положениях отдельных довернеровских теорий 1841—1893 гг. можно сказать следующее:

Берцелиус (1841) - адденды образуют цепь, вопрос об изомерии КС еще не ставился

Клаус (1854) - соединению придается симметричная форма

Жерар (1856) - комплексные аммиакаты представляют собой соединения, в которых атом металла замещает один из атомов водорода аммиака.

Далее следовали теории Гримма, Вельцина, Кольбе, Бедекера, Бломстранда, Иергенсона и др.

Многие из этих представлений утратили в настоящее время свое научное значение и имеют лишь исторический интерес, хотя отдельные высказанные положения оказались правильными.

Теория Иергенсена

На основании теории Иергенсена в течение многих лет можно было удовлетворительно объяснить свойства ряда комплексных соединений, предсказать их реакционную способность и наметить методы получения.

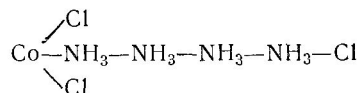
Одно из основных отличий теории Иергенсена от теории Вернера состоит в стремлении объяснить индивидуальные особенности в свойствах отдельных соединений. Вернер же стремился выявить и подчеркнуть то общее, что присуще целому классу соединений: присутствие центрального атома металла комплексообразователя, образование внешней и внутренней сферы, прочность связи внутрисферных групп с центральным атомом и сравнительно высокую подвижность внешнесферных групп и т. п.

Попытки возвратиться к представлениям Иергенсена делались до последнего времени. Например, спустя почти 40 лет после опубликования работы Вернера, вышла из печати статья Дрюю, где автор сообщает о синтезе третьего изомера состава $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$. На основании координационной теории Вернера для этого соединения можно предвидеть существование только двух геометрически изомерных форм: известных в литературе под названием соли Пейроне. Никакого третьего мономера того же состава не было известно. Согласно представлениям Иергенсена можно предполагать существование трех изомеров указанного КС. Поэтому сообщение Дрюю было воспринято некоторыми как опровержение теории Вернера.

Однако немного позже оказалось, что описанное Дрюю соединение представляет собой не что иное, как твердый раствор соли Пейроне.

Основная идея Иергенсена состоит в том, что образование комплексных соединений происходит внедрением групп между анионом и катионом простой соли. Ионы, связанные с ионом металла, не подвергаются в растворе диссоциации, тогда как ионы, связанные с металлом посредством одной или нескольких молекул, в растворе диссоциируют. При образовании комплексных соединений высшая валентность металла не меняется, т. е. и в простых и в комплексных соединениях металлы проявляют одинаковую валентность. Чтобы объяснить строение комплексного соединения, не нарушая старых представлений о валентности, Иергенсен вынужден был предположить возможность образования цепей атомами и молекулами, присоединенными к металлу; при этом оказалось, что существует тенденция к проявлению высшей валентности элементом в комплексно присоединенных атомах или молекулах.

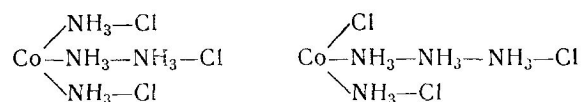
Образование амминов кобальта, например тетрааммина $[(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2\text{Co}]\text{Cl}$, по Иергенсену представляется так: сначала происходит разрыв связи $\text{Co} - \text{Cl}$ в CoCl_3 и молекула аммиака становится между ионами $\text{Co} (\text{III})$ и Cl . Остальные две связи $\text{Co} - \text{Cl}$ в процессе присоединения еще трех молекул аммиака остаются нетронутыми. Таким образом, существует аналогия между органическими и комплексными соединениями, заключающаяся в том, что в химии комплексных соединений оправдывается принцип органической химии: реакция продолжается там, где она уже началась (при окислении одноатомных спиртов образуются альдегиды, а не двухатомные спирты). Строение получающегося тетрааммина выражается по Иергенсену формулой:



На основании теории Иергенсена можно было объяснить некоторые свойства комплексных соединений.

Важное преимущество теории Иергенсена по сравнению с высказываниями его предшественников состояло во введении единого представления о строении ряда соединений, часто относящихся к существенно различным классам.

Существование изомеров следовало из возможности различного распределения групп в цепях около атома металла. Но валентность азота в комплексных амминах по Иергенсену оказывается равной пяти.



Однако количество изомеров, которое можно было предвидеть исходя из представлений Иергенсена, было гораздо больше, чем число реально существующих веществ одинакового состава и молекулярного веса.

Чем сложнее комплексное соединение по составу, тем шире возможности для проявления изомерии. Но действительность опровергла это следствие из теории строения Иергенсена.

Итак, на основании теории Иергенсена можно предсказать возможность изомерии, но нельзя предвидеть все случаи ее проявления. Часто исходя из представлений Иергенсена более или менее успешно удавалось объяснить различия в свойствах изомеров.

Зная строение соединений, можно было исходя из концепции Иергенсена понять многие другие свойства комплексных соединений:

А) характер диссоциации, например, хлороплатинита калия по уравнению:



объясняется тем, что ион K^+ связан с Pt (II) не непосредственно, а через цепочку хлорогрупп;

Б) способность соединений двухвалентной платины переходить в соединения Pt(IV) при действии хлора, брома и других окислителей и легкость, с которой эти соединения восстанавливаются до производных двухвалентной платины, связаны с возможностью образования у иона Pt(II) новой координаты.

В) под действием растворителя подвергаются диссоциации не только находящиеся в конце цепи ионы K^+ , Cl^- и т. п., но процесс может продолжаться и дальше. Этим объясняется образование аквапентаминкобальто (III) хлорида при растворении гексамминкобальто (III) хлорида в воде.

Наиболее существенными недостатками теории являются следующие:

- Иергенсен, так же как и его многочисленные предшественники, видел причину образования устойчивых комплексных соединений не в стремлении атома металла образовать вокруг себя устойчивые группы, а в тенденции у атомов азота, хлора и некоторых других проявить свою высшую валентность,
- рассматривая комплексные соединения как продукты внедрения молекул заместителей между ионом металла и анионом и принимая, что такое внедрение нейтральных молекул заместителей способствует лабильзации связи металл — анион, Иергенсен исключил возможность образования соединений, недиссоциирующих на ионы. В действительности, позже был осуществлен синтез целого ряда соединений типа неэлектролитов, например $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$, и путем измерения молекулярной электропроводности показано отсутствие у них диссоциации на ионы.
- Иергенсен не рассматривал ряд вопросов, связанных с явлением изомерии. Например, число геометрических изомеров, предсказанных исходя из представлений Иергенсена, получалось большим, чем это оказалось в действительности,
- наконец, совершенно неправильно связывать процесс комплексообразования с проявлением атомом металла постоянной валентности, так как в зависимости от природы взаимодействующих веществ металл проявляет различную валентность.

Несмотря на указанные сильные стороны теории, ее пришлось оставить, так как часто предсказания, сделанные на ее основании, не оправдывались на практике.

Важнейшем этапом в развитии химии комплексных соединений явилось координационное учение А. Вернера.