



Физико-химический анализ

Комплексные соединения

Комплексообразование

Многообразие веществ

Мир веществ многообразен, и мы уже знакомы с группой веществ, которые принадлежат к комплексным соединениям. Данными веществами стали заниматься с XIX в., но понять их строение с позиций существовавших представлений о валентности было трудно.

Координационная теория А.Вернера

В 1893 г. швейцарским химиком-неоргаником Альфредом Вернером (1866–1919) была сформулирована теория, позволившая понять строение и некоторые свойства комплексных соединений и названная координационной теорией. Поэтому комплексные соединения часто называют координационными соединениями.

Соединения, в состав которых входят сложные ионы, существующие как в кристалле, так и в растворе, называются комплексными, или координационными.

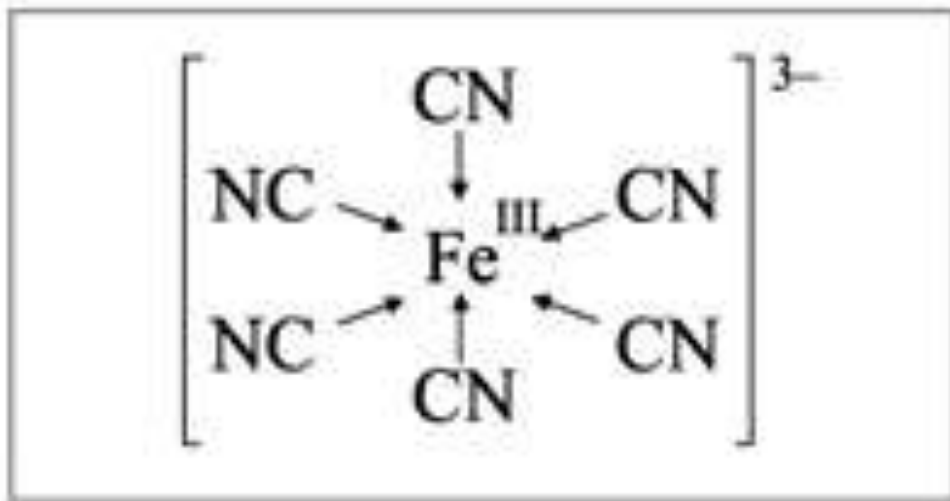
Строение комплексных соединений

Согласно теории Вернера центральное положение в комплексных соединениях занимает, как правило, ион металла, который называют центральным ионом, или комплексообразователем.

Комплексообразователь – частица (атом, ион или молекула), координирующая (располагающая) вокруг себя другие ионы или молекулы.

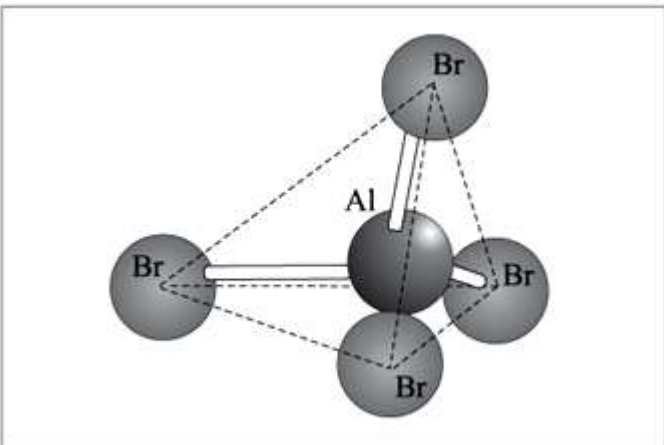
Комплексообразователь обычно имеет положительный заряд, является d -элементом, проявляет амфотерные свойства, имеет координационное число 4 или 6. Вокруг комплексообразователя располагаются (координируются) молекулы или кислотные остатки – лиганды (адденды).

Лиганды – частицы (молекулы и ионы), координируемые комплексообразователем и имеющие с ним непосредственно химические связи (например, ионы: Cl^- , I^- , NO_3^- , OH^- ; нейтральные молекулы: NH_3 , H_2O , CO). Лиганды не связаны друг с другом, так как между ними действуют силы отталкивания. Когда лигандами являются молекулы, между ними возможно молекулярное взаимодействие. Координация лигандов около комплексообразователя является характерной чертой комплексных соединений



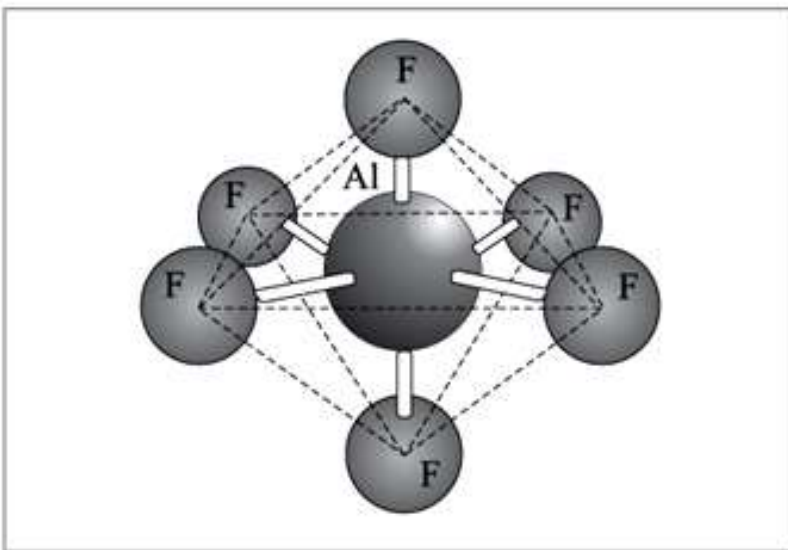
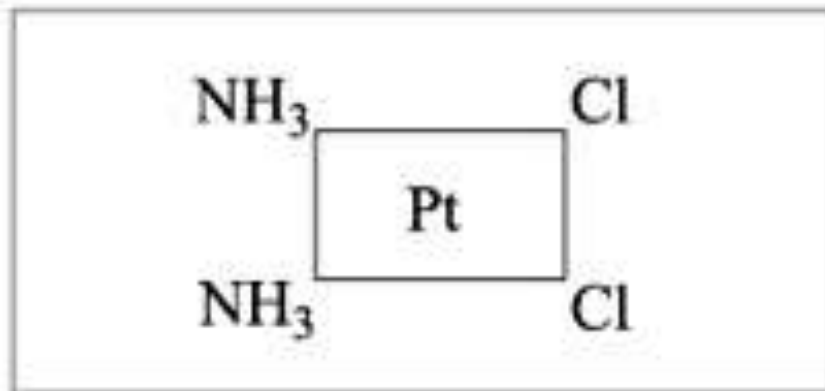
**Координация
цианид-ионов
вокруг иона железа**

Координационное число – это число химических связей, которые комплексообразователь образует с лигандами. Значение координационного числа комплексообразователя зависит от его природы, степени окисления, природы лигандов и условий (температура, концентрация), при которых протекает реакция комплексообразования. Координационное число может иметь значения от 2 до 12. Наиболее распространенными являются координационные числа 4 и 6. Для координационного числа 4 структура комплексных частиц может быть тетраэдрической $[\text{AlBr}_4]^-$ (рис. 2) и в виде плоского квадрата $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ (рис. 3). Комплексные соединения с координационным числом 6 имеют октаэдрическое строение $[\text{AlF}_6]^{3-}$ (рис. 4).



*Тетраэдрическая
структура иона
[AlBr₄]⁻*

*Соединение
[Pt(NH₃)₂Cl₂]
со структурой
плоского квадрата*

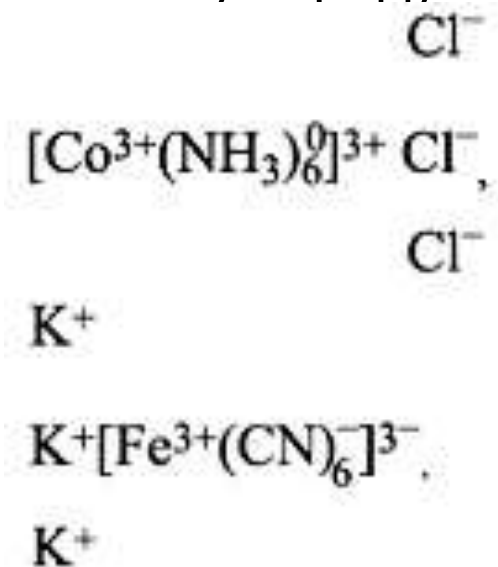


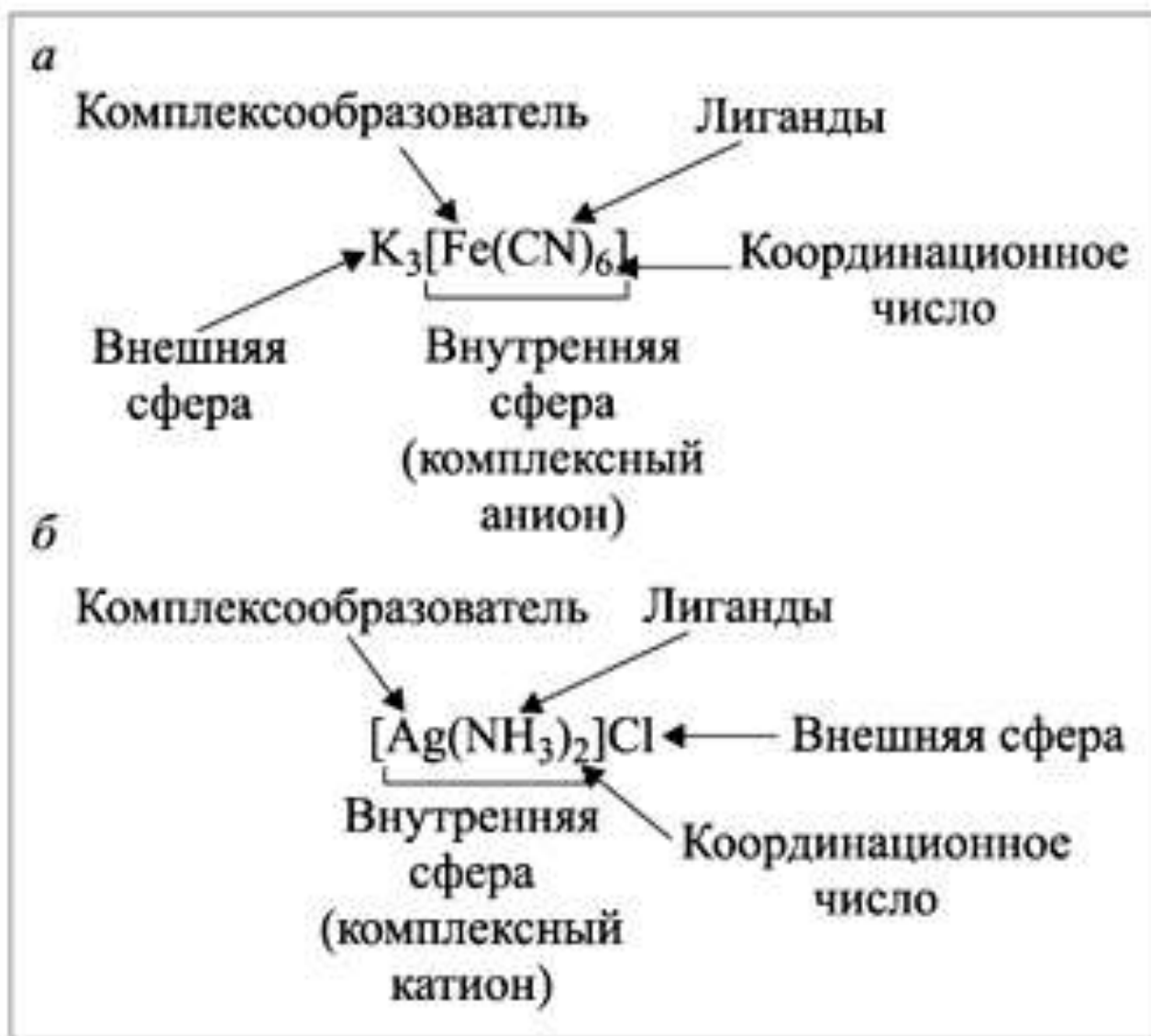
*Ион [AlF₆]³⁻
октаэдрического
строения*

Комплексообразователь и окружающие его **лиганды** составляют ***внутреннюю сферу комплекса***. Частица, состоящая из комплексообразователя и окружающих лигандов, называется комплексным ионом. При изображении комплексных соединений внутреннюю сферу (комплексный ион) ограничивают квадратными скобками. Остальные составляющие комплексного соединения расположены во ***внешней сфере***.

Суммарный заряд ионов внешней сферы должен быть равен по значению и противоположен по знаку заряду комплексного иона:

Заряд комплексного иона легко подсчитать, зная степень окисления составляющих его частей.





Пояснения к изображению формул соединений с комплексным анионом (а) и комплексным катионом (б)

Классификация комплексных соединений

Большое многообразие комплексных соединений и их свойств не позволяет создать единую классификацию. Однако можно группировать вещества по некоторым отдельным признакам.

1) По составу.



2) По типу координируемых лигандов.

а) **Аквакомплексы** – это комплексные катионы, в которых лигандами являются молекулы H_2O . Их образуют катионы металлов со степенью окисления +2 и больше, причем способность к образованию аквакомплексов у металлов одной группы периодической системы уменьшается сверху вниз.

Например:



б) **Гидроксокомплексы** – это комплексные анионы, в которых лигандами являются гидроксид-ионы OH^- . Комплексообразователями являются металлы, склонные к проявлению амфотерных свойств – Be, Zn, Al, Cr.

Например:



в) **Аммиакаты** – это комплексные катионы, в которых лигандами являются молекулы NH_3 .

Комплексообразователями являются d -элементы.

Например:

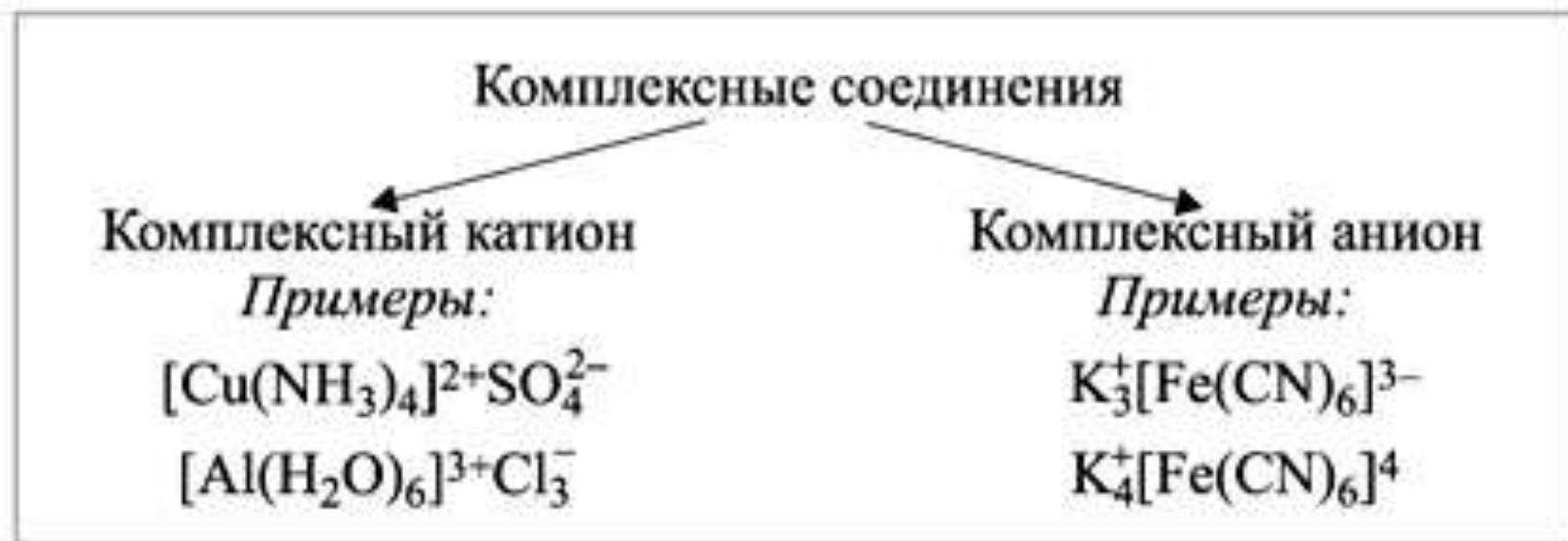


г) **Ацидокомплексы** – это комплексные анионы, в которых лигандами являются анионы неорганических и органических кислот.

Например:



3) По заряду внутренней сферы.

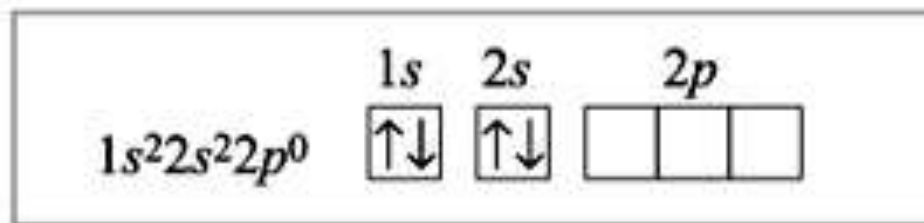


Природа химической связи в комплексных соединениях

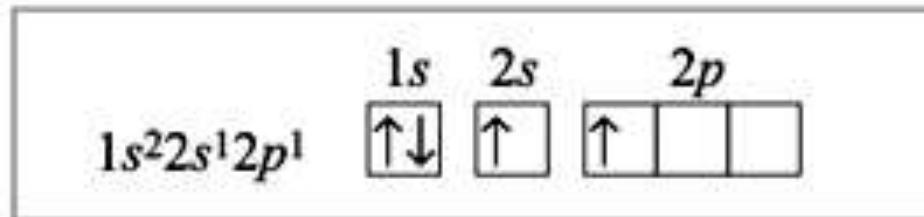
Во внутренней сфере между комплексообразователем и лигандами существуют ковалентные связи, образованные в том числе и по донорно-акцепторному механизму. Для образования таких связей необходимо наличие свободных орбиталей у одних частиц (имеются у комплексообразователя) и неподеленных электронных пар у других частиц (лиганды). Роль донора (поставщика электронов) играет лиганд, а акцептором, принимающим электроны, является комплексообразователь. Донорно-акцепторная связь возникает как результат перекрывания свободных валентных орбиталей комплексообразователя с заполненными орбиталями донора.

Между внешней и внутренней сферой существует ионная связь.

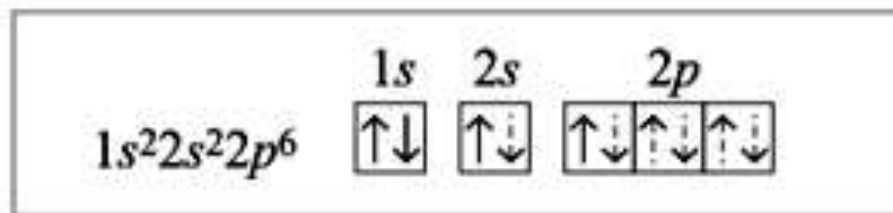
Электронное строение атома бериллия:



Электронное строение атома бериллия в возбужденном состоянии:



Электронное строение атома бериллия в комплексном ионе $[\text{BeF}_4]^{2-}$:



Пунктирными стрелками показаны электроны фтора; две связи из четырех образованы по донорно-акцепторному механизму. В данном случае атом Be является акцептором, а ионы фтора – донорами, их свободные электронные пары заполняют гибридные орбитали (sp^3 -гибридизация).

Номенклатура комплексных соединений

Наибольшее распространение имеет номенклатура, рекомендованная IUPAC. Название *комплексного аниона* начинается с обозначения состава внутренней сферы: число лигандов обозначается греческими числительными: 2–ди, 3–три, 4–тетра, 5–пента, 6–гекса и т.д., далее следуют названия лигандов, к которым прибавляют соединительную гласную «о»: Cl^- – хлоро-, CN^- – циано-, OH^- – гидроксо- и т.п. Если у комплексообразователя переменная степень окисления, то в скобках римскими цифрами указывают его степень окисления, а его название с суффиксом -ат: Zn – цинкат, Fe – феррат(III), Au – аурат(III). Последним называют катион внешней сферы в родительном падеже.

Примеры:

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – гексацианоферрат(III) калия,

$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – гексацианоферрат(II) калия,

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

Названия соединений, содержащих *комплексный катион*, строятся из названий анионов внешней среды, после которых указывается число лигандов, дается латинское название лиганда (молекула аммиака NH_3 – аммин, молекула воды H_2O – аква от латинского названия воды) и русское название элемента-комплексообразователя; римской цифрой в скобках указывается степень окисления элемента-комплексообразователя, если она переменная.

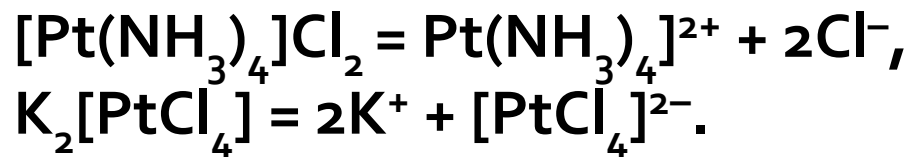
Например:

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ – сульфат тетраамминмеди(II),

$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ – хлорид гексаакваалюминия.

Химические свойства комплексных соединений

1. В растворе комплексные соединения ведут себя как сильные электролиты, т.е. полностью диссоциируют на катионы и анионы:



Диссоциация по такому типу называется первичной. Вторичная диссоциация связана с удалением лигандов из внутренней сферы комплексного иона:



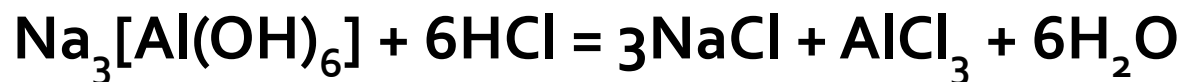
Вторичная диссоциация происходит ступенчато: комплексные ионы ($[\text{PtCl}_4]^{2-}$) являются слабыми электролитами.

2. При действии сильных кислот происходит разрушение гидроксокомплексов, например:

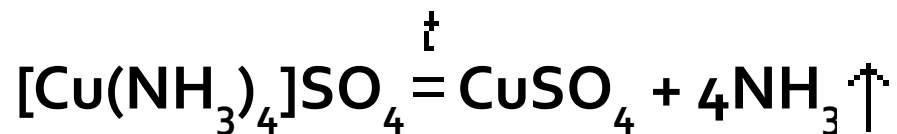
а) при недостатке кислоты



б) при избытке кислоты

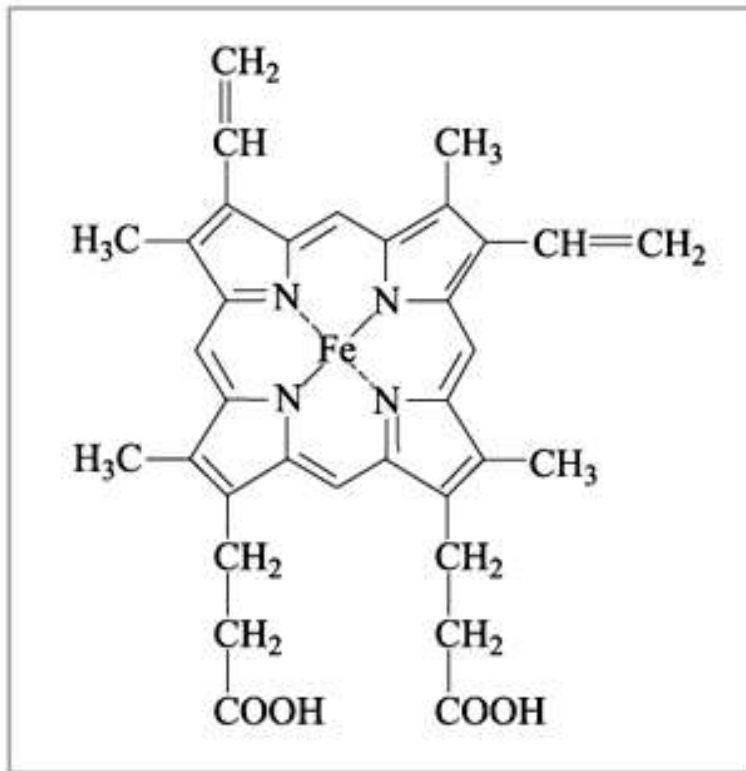


3. Нагревание (термолиз) всех аммиакатов приводит к их разложению, например:



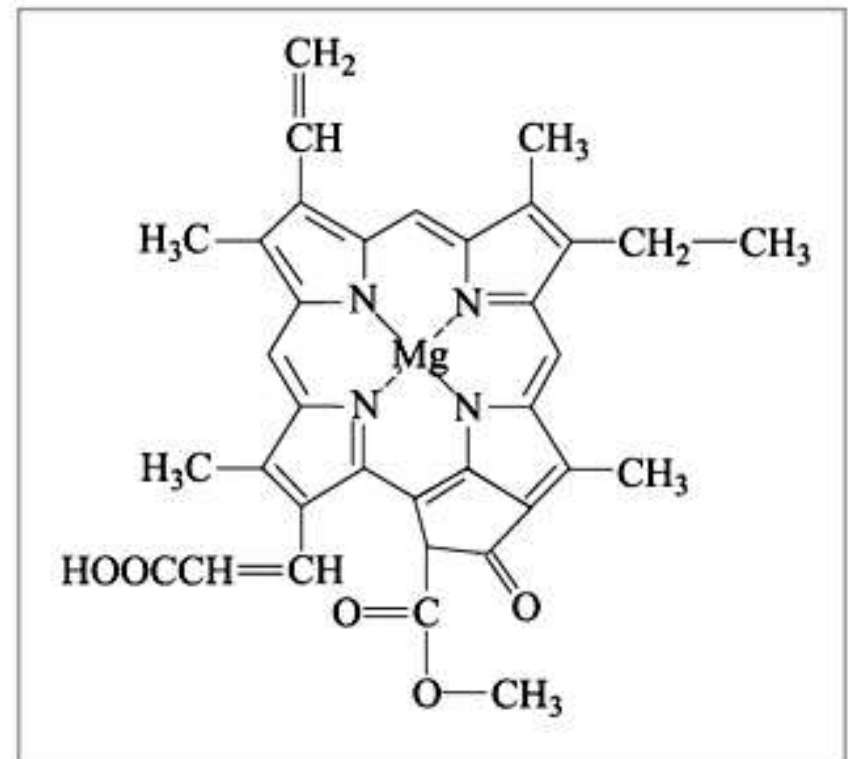
Значение комплексных соединений

Координационные соединения имеют исключительно большое значение в природе. Достаточно сказать, что почти все ферменты, многие гормоны, лекарства, биологически активные вещества представляют собой комплексные соединения. Например, гемоглобин крови, благодаря которому осуществляется перенос кислорода от легких к клеткам ткани, является комплексным соединением, содержащим железо, а хлорофилл, ответственный за фотосинтез в растениях, – комплексным соединением магния.



Гем-группа в молекуле гемоглобина

Хлорофилл С₁



Значительную часть природных минералов, в том числе полиметаллических руд и силикатов, также составляют координационные соединения. Более того, химические методы извлечения металлов из руд, в частности меди, вольфрама, серебра, алюминия, платины, железа, золота и других, также связаны с образованием легкорастворимых, легкоплавких или летучих комплексов. Например: $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ – криолит, $\text{KNa}_3[\text{AlSiO}_4]_4$ – нефелин (минералы, комплексные соединения, содержащие алюминий).

Современная химическая отрасль промышленности широко использует координационные соединения как катализаторы при синтезе высокомолекулярных соединений, при химической переработке нефти, в производстве кислот.

