ЛЕКЦИЯ 7

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

1. Многообразие веществ. Координационная теория А.Вернера
2. Строение комплексных соединений
3. Классификация и номенклатура комплексных соединений
4. Химические свойства и значение комплексных соединений

Многообразие веществ. Координационная теория А.Вернера

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.

Основоположником теории строения комплексных соединений является Альфред Вернер (1866-1913), швейцарский химик-неорганик. Данная теория позволившая понять строение и некоторые свойства комплексных соединений была названа 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.

Теория Вернера, ставшая ведущей в неорганической химии и в учении о валентности, сводится к следующим трем важнейшим положениям:

1. Большинство элементов проявляет два типа валентности – главную и побочную.

2. Атом элемента стремится насытить не только главные, но и побочные валентности.

3. Побочные валентности атома строго фиксированы в пространстве и определяют геометрию комплекса и его различные свойства.

В современной химии синонимом главной валентности является степень окисления элемента, а побочная валентность определяется как координационное число, то есть количество атомов непосредственно связанных с металлом при насыщении его побочной валентности.

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, 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 (рис. 1).

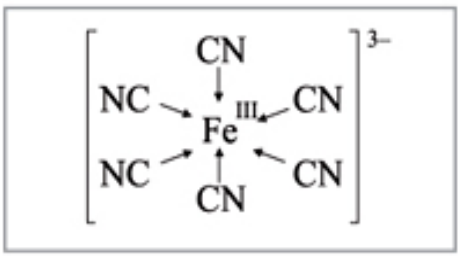


Рис. 1. *Координация цианид-ионов вокруг иона железа*

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.

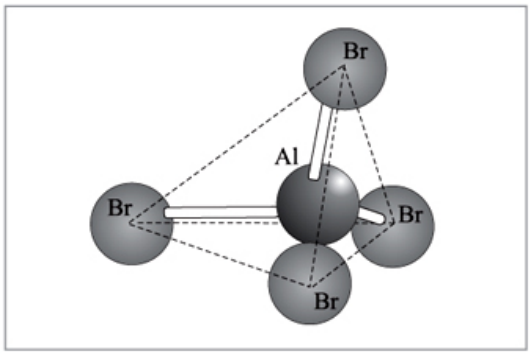


Рис. 2. *Тетраэдрическая структура иона* $[AlBr_4]^-$

Для координационного числа 4 структура комплексных частиц может быть тетраэдрической $[AlBr_4]^-$ (рис. 2) и в виде плоского квадрата $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ (рис. 3).

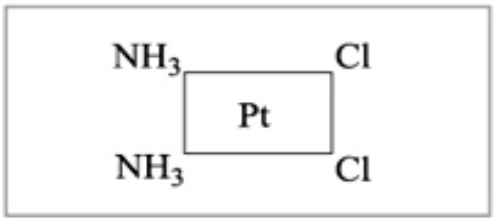


Рис. 3. *Соединение* $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ *со структурой плоского квадрата*

Комплексные соединения с координационным числом 6 имеют октаэдрическое строение $[AlF_6]^{3-}$ (рис. 4).

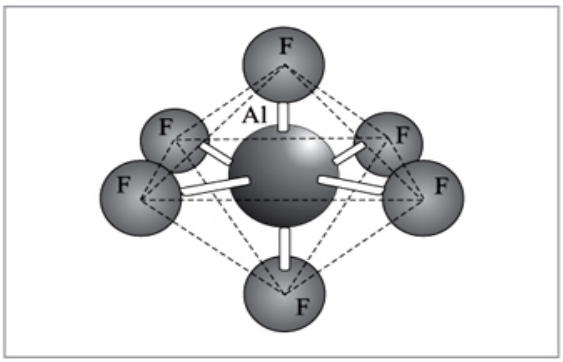


Рис. 4. *Ион* $[AlF_6]^{3-}$ *октаэдрического строения*

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*** (рис. 5).

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

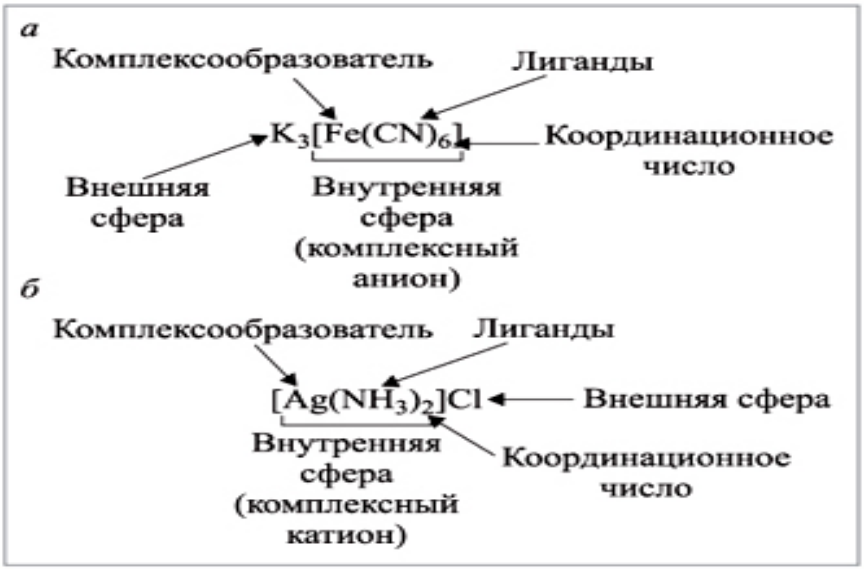


Рис. 5. *Пояснения к изображению формул соединений с комплексным анионом (а) и комплексным катионом (б)*

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

Классификация и номенклатура 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: $[Al(H_2O)_6]Cl_3$, $[Cr(H_2O)_6](NO_3)_3$.

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: $Na[Al(OH)_4]$, $Ba[Zn(OH)_4]$.

в) Аммиакаты – это комплексные катионы, в которых лигандами являются молекулы NH_3. Комплексообразователями являются *d*-элементы.

Например: $[Cu(NH_3)_4]SO_4$, $[Ag(NH_3)_2]Cl$.

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

Например: $K_3[Al(C_2O_4)_3]$, $Na_2[Zn(CN)_4]$, $K_4[Fe(CN)_6]$.

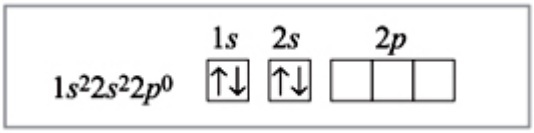
3. По заряду внутренней сферы



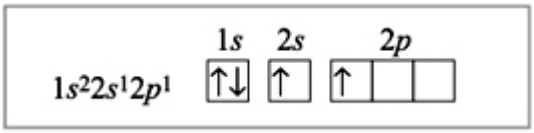
Природа химической связи в комплексных соединениях

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.

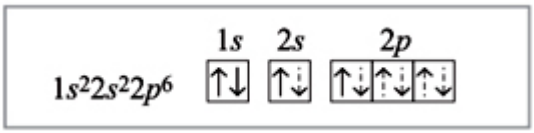
Между внешней и внутренней сферой существует ионная связь. Приведем пример: электронное строение атома бериллия:



Электронное строение атома бериллия в возбужденном состоянии:



Электронное строение атома бериллия в комплексном ионе $[BeF_4]^{2-}$:



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 гибридизованные орбитали (sp^3-гибридизация).

Названия координационных соединений и номенклатурные правила приводятся в соответствии с правилами ИЮПАК.

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 - цинк**ат**, Fe - ферр**ат** (III), Au - аур**ат** (III). Последним называют ***катион внешней сферы*** в родительном падеже.

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

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

$K_2[Zn(OH)_4]$– 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: $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ – сульфат тетраамминмеди (II),

$[Al(H_2O)_6]Cl_3$ – хлорид гексааквааалюминия.

Химические свойства и значение комплексных соединений

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

$[Pt(NH_3)_4]Cl_2 = Pt(NH_3)_4]^{2+} + 2Cl^-$,

$K_2[PtCl_4] = 2K^+ + [PtCl_4]^{2-}$.

Диссоциация по такому типу называется ***первичной.***

Вторичная диссоциация связана с удалением лигандов из внутренней сферы комплексного иона: $[PtCl_4]^{2-} \leftrightarrow PtCl_3^- + Cl^-$.

Вторичная диссоциация происходит ступенчато: комплексные ионы ($[PtCl_4]^{2-}$) являются слабыми электролитами.

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

а) при недостатке кислоты

$Na_3[Al(OH)_6] + 3HCl = 3NaCl + Al(OH)_3\downarrow + 3H_2O$;

б) при избытке кислоты

$Na_3[Al(OH)_6] + 6HCl = 3NaCl + AlCl_3 + 6H_2O$.

3. Нагревание (термолиз) всех аммиакатов приводит к их разложению, например: $[Cu(NH_3)_4]SO_4 \overset{t}{=} CuSO_4 + 4NH_3\uparrow$.

Значение комплексных соединений определяется прежде всего спецификой их структуры и свойств. Их широко используют в качественном и количественном анализе.

Исключительно велика роль комплексных соединений в биохимии: два важнейших вещества - хлорофилл и гемоглобин - представляют координационные соединения соответственно магния и железа. Хлорофилл играет важнейшую роль в протекании фотосинтеза, а гемоглобин осуществляет перенос кислорода из крови к тканям. Например, гемоглобин крови, благодаря которому осуще-

ствляется перенос кислорода от легких к клеткам ткани, является комплексным соединением, содержащим железо (рис. 6),

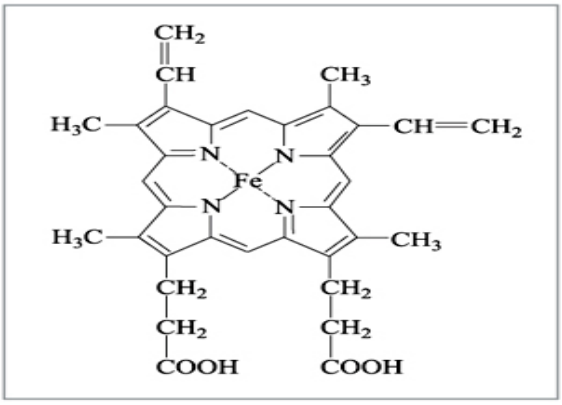


Рис. 6. *Гем-группа в молекуле гемоглобина*

а хлорофилл, ответственный за фотосинтез в растениях, - комплексным соединением магния (рис. 7).

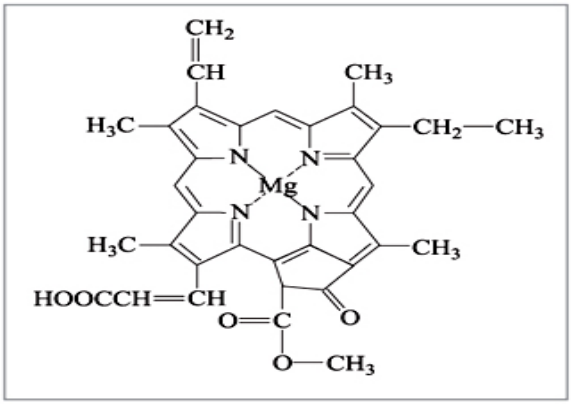


Рис. 7. *Хлорофилл*

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: $Na_3[AlF_6]$- криолит, $KNa_3[AlSiO_4]_4$- 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.

Рекомендуемая литература:

1. Общая и неорганическая химия: учебник для вузов/ Э. Т. Оганесян, В. А. Попков, Л. И. Щербакова, А. К. Брель; под редакцией Э. Т. Оганесяна. - 2-е изд., перераб. и доп. - Москва: Издательство Юрайт, 2025. - 558 с. - (Высшее образование). - ISBN 978-5-534-16033-8. - Текст: электронный. - URL: https://urait.ru/bcode/560228.

2. Никитина, Н. Г. Общая и неорганическая химия: теоретические основы: учебник и практикум для вузов/ Н. Г. Никитина, В. И. Гребенькова. - 2-е изд., перераб. и доп. - Москва: Издательство Юрайт, 2026. - 199 с. - (Высшее образование).- ISBN 978-5-534-19352-7. - Текст: электронный - URL: https://urait.ru/bcode/585652.