***Комплексные соединения***

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–, NO3–, OH–;*нейтральные молекулы:*NH3, H2O, 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 |
| **Рис. 1. Координация цианид-ионов вокруг иона железа** |

***Координационное число –****это число химических связей, которые комплексообразователь образует с лигандами.*

|  |
| --- |
| Рис. 2. Тетраэдрическая структура иона [AlBr4]– |
| **Рис. 2. Тетраэдрическая структура иона [AlBr4]–** |

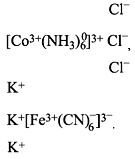
Значение координационного числа комплексообразователя зависит от его природы, степени окисления, природы лигандов и условий (температура, концентрация), при которых протекает реакция комплексообразования. Координационное число может иметь значения от 2 до 12. Наиболее распространенными являются координационные числа 4 и 6. Для координационного числа 4 структура комплексных частиц может быть тетраэдрической [AlBr4]– (рис. 2) и в виде плоского квадрата [Pt(NH3)2Cl2] (рис. 3). Комплексные соединения с координационным числом 6 имеют октаэдрическое строение [AlF6]3– (рис. 4).

|  |
| --- |
| Рис. 3. Соединение [Pt(NH3)2Cl2] со структурой плоского квадрата |
| **Рис. 3. Соединение [Pt(NH3)2Cl2] со структурой плоского квадрата** |

|  |
| --- |
| Рис. 4. Ион [AlF6]3– октаэдрического строения |
| **Рис. 4. 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* (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) |
| **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 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 H2O. Их образуют катионы металлов со степенью окисления +2 и больше, причем способность к образованию аквакомплексов у металлов одной группы периодической системы уменьшается сверху вниз.

Примеры аквакомплексов:

[Al(H2O)6]Cl3, [Cr(H2O)6](NO3)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].

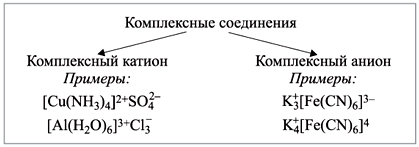
в) *Аммиакаты* – это комплексные катионы, в которых лигандами являются молекулы NH3. Комплексообразователями являются *d*-элементы.

Например: [Cu(NH3)4]SO4, [Ag(NH3)2]Cl.

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

Например: K3[Al(C2O4)3], Na2[Zn(CN)4], K4[Fe(CN)6].

3) ***По заряду внутренней сферы.***



***Природа химической связи в комплексных соединениях***

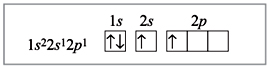
Во внутренней сфере между комплексообразователем и лигандами существуют ковалентные связи, образованные в том числе и по донорно-акцепторному механизму. Для образования таких связей необходимо наличие свободных орбиталей у одних частиц (имеются у комплексообразователя) и неподеленных электронных пар 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 [BeF4]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).

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

Примеры:

K3[Fe(CN)6] – гексацианоферрат(III) калия,

K4[Fe(CN)6] – гексацианоферрат(II) калия,

K2[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 NH3 – аммин, молекула воды H2O – аква от латинского названия воды) и русское название элемента-комплексообразователя; римской цифрой в скобках указывается степень окисления элемента-комплексообразователя, если она переменная. Например:

[Cu(NH3)4]SO4 – сульфат тетраамминмеди(II),

[Al(H2O)6]Cl3 – хлорид гексаакваалюминия.

***Химические свойства комплексных соединений***

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

[Pt(NH3)4]Cl2= Pt(NH3)4]2+ + 2Cl–,

K2[PtCl4] = 2K+ + [PtCl4]2–.

Диссоциация по такому типу называется первичной.

Вторичная диссоциация связана с удалением лигандов из внутренней сферы комплексного иона:

[PtCl4]2– http://him.1september.ru/2009/08/strlki.gif PtCl3– + Cl–.

Вторичная диссоциация происходит ступенчато: комплексные ионы ([PtCl4]2–) являются слабыми электролитами.

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

а) при недостатке кислоты

Na3[Al(OH)6] + 3HCl = 3NaCl + Al(OH)3http://him.1september.ru/2009/08/svniz.gif + 3H2O;

б) при избытке кислоты

Na3[Al(OH)6] + 6HCl = 3NaCl + AlCl3 + 6H2O.

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

[Cu(NH3)4]SO4 http://him.1september.ru/2009/08/t-1.gif CuSO4 + 4NH3http://him.1september.ru/2009/08/sverh.gif.

***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 (рис. 6), а хлорофилл, ответственный за фотосинтез в растениях, – комплексным соединением магния (рис. 7).

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

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: Na3[AlF6] – криолит, KNa3[AlSiO4]4 – нефелин (минералы, комплексные соединения, содержащие алюминий).

|  |
| --- |
| Рис. 7. Хлорофилл c1 |
| **Рис. 7. Хлорофилл c1** |

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

**III. Подведение итогов и постановка домашнего задания**

**Домашнее задание.**

1) Составить конспект по теме: «Комплексные соединения».

2) Письменно дать характеристику следующим комплексным соединениям по строению и классифицировать по признакам и дать им названия:

K3[Cr(OH)6], [Cr(H2O)6](NO3)3, Na2[Zn(CN)4], [Ag(NH3)2]OH.

3) Написать уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить превращения:

http://him.1september.ru/2009/08/31-3.jpg

\* За открытие этой новой области науки А.Вернер в 1913 г. был удостоен Нобелевской премии.