

РАЗДЕЛ VI ОСНОВЫ ТЕОРИИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Тема 13 КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

- 1 Координационная теория.
- 2 Классификация.
- 3 Номенклатура.
- 4 Устойчивость комплексных соединений.
- 5 Изомерия.
- 6 Химическая связь в комплексных соединениях.

Комплексные соединения представляют наиболее распространенную и неоднородную группу химических веществ. К ним относится огромное количество минералов и природных металлоорганических соединений (хлорофилл, гемоглобин, витамин В₁₂ и т.п.), а также множество искусственно синтезированных веществ, которые приобрели важное значение в прикладной химии, химической технологии и почти во всех без исключения областях хозяйства.

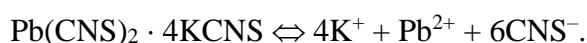
Учитывая многочисленность комплексных соединений и разнообразие присущих им свойств, не удастся сформулировать однозначное определение, которое охватывало бы все разновидности этого класса веществ. Однако инженер в практической деятельности наиболее часто имеет дело с соединениями, для которых справедливой считается такая характеристика.

Комплексными называются соединения, в узлах кристаллических решеток которых размещаются сложные ионы, построенные за счет координации определенных частиц вокруг центрального атома (иона) и способные к самостоятельному существованию при переходе вещества в растворенное или расплавленное состояние.

Между комплексными соединениями и некоторыми обычными веществами невозможно провести резкую границу. Более того, одно и то же вещество в зависимости от условий может вести себя по-разному. Например, в твердом состоянии роданид состава $\text{Pb}(\text{CNS})_2 \cdot 4\text{KCNS}$ содержит в узлах кристаллической решетки сложные ионы $[\text{Pb}(\text{CNS})_6]^{4-}$, которые не разрушаются и при его растворении в органических растворителях, способствующих протеканию электролитической диссоциации:



Исходя из этого, $\text{K}_4[\text{Pb}(\text{CNS})_6]$ следовало бы отнести к комплексным соединениям. Однако в водных растворах это вещество очень неустойчиво и быстро распадается на более простые ионы, т.е. проявляет себя как двойная соль:



13.1 КООРДИНАЦИОННАЯ ТЕОРИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

К концу XIX в. был накоплен огромный материал о свойствах комплексных соединений, однако их строение и состав не удавалось объяснить с позиций классической теории валентности.

Основатель координационной теории А.Вернер (1893г.) предположил, что в отличие от обычных веществ в комплексных соединениях элементы проявляют, кроме главной валентности, еще и дополнительную, побочную. Благодаря действию сил именно побочной валентности происходит процесс комплексообразования. Но в самом комплексе различие между главной и побочной валентностями исчезает, все связи становятся равноценными, их называют **координационными**.

Вернер подчеркнул, что действие побочной валентности вызывает укрепление связей между атомами. Например, соединение $PbCl_4$ чрезвычайно неустойчиво, а комплексное соединение $K_2[PbCl_6]$, образование за счет побочной валентности свинца(+2), – довольно прочное. Таким образом, в комплексных соединениях наблюдается стабилизация как высших, так и низших валентных форм элемента.

В современном виде **координационная теория А.Вернера**, которая постоянно углубляется и дополняется, сводится к нескольким основным положениям.

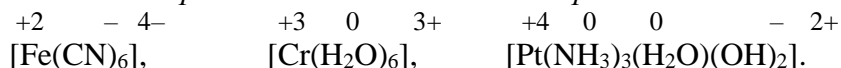
1 В молекуле комплексного соединения атом (ион), который за счет главной и побочной валентностей координирует вокруг себя определенное количество нейтральных молекул или противоположно заряженных ионов, называется **центральным атомом**, или **комплексообразователем**.

Наиболее часто в роли комплексообразователя выступают положительно заряженные ионы (реже – атомы) d- и p-металлов, иногда – щелочноземельных и даже щелочных металлов, а также неметаллов (B, Si, P, As).

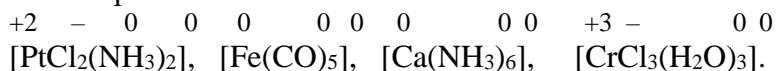
2 С центральным атомом непосредственно соединяются молекулы или ионы, которые называются координированными группами, аддендами, или **лигандами**.

3 Комплексообразователь совместно с лигандами составляет **внутреннюю сферу** комплексного соединения, или просто **комплекс**, который при написании координационной формулы берется в квадратные скобки, чтобы подчеркнуть его монолитность: $K_3[Fe(CN)_6]$, $Na[BF_4]$.

Заряд внутренней сферы определяется алгебраической суммой степени окисления комплексообразователя и совместных зарядов всех лигандов:

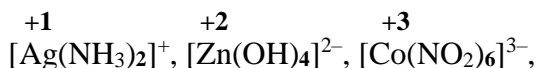


4 Если степень окисления комплексообразователя по абсолютной величине не равна сумме зарядов всех лигандов, то комплексное соединение содержит **внешнюю сферу**, которую записывают вне квадратных скобок: $[Ag(CN)_2]Cl$, $K[Ag(NH_3)_2]$. Однако существуют и нейтральные комплексы, лишённые внешней сферы, их иногда называют комплексными неэлектролитами:



5 Общее количество координационных валентностей, с помощью которых комплексообразователь во внутренней сфере связан с лигандами, называется **координационным числом** (к.ч.).

Известны координационные числа от 1 до 9 и 12. Наиболее распространенными являются комплексные соединения с координационными валентностями 2, 4 и 6. Довольно часто координационное число бывает вдвое большим, чем степень окисления комплексообразователя, например:



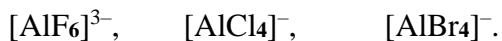
однако это нестрогая зависимость.

В общем случае координационное число может иметь переменную величину не только для разных комплексообразователей, но и для одного и того же, поскольку на количество координированных лигандов влияют **определенные факторы:**

- *Заряд лиганда.* Например, координационное число никеля (+2) с нейтральными лигандами равно 6, а с отрицательно заряженными анионами CN^- , между которыми действуют значительные силы отталкивания, – только 4:



- *Размеры лигандов.* Комплексы, содержащие небольшие по размерам ионы, характеризуются большими величинами координационных чисел, например, для фторсодержащих алюминатных комплексов координационное число больше, чем для хлор- и бромсодержащих, так как радиус фторид-иона намного меньше, чем радиусы ионов Cl^- и Br^- :



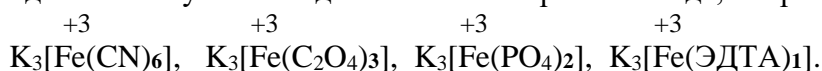
- *Природа внешней сферы.* Например, в комплексном соединении $[\text{Cu(NH}_3)_4]\text{SO}_4$ медь(+2) имеет координационное число 4, но если изменить ион SO_4^{2-} на более громоздкую внешнюю сферу, то координационное число может увеличиваться: $[\text{Cu(NH}_3)_6]_3(\text{PO}_4)_2$.
- *Свойства растворителя,* в котором происходит образование комплексного соединения. Так, в полярном растворителе – воде – легче возникают комплексы $[\text{Co(CNS)}_1]^+$ и $[\text{Co(CNS)}_2]$, а в малополярном – ацетоне – при одних и тех же условиях – $[\text{Co(CNS)}_3]^-$ и $[\text{Co(CNS)}_4]^{2-}$.
- *Концентрация реагирующих компонентов.* При возрастании концентрации появляется тенденция к образованию более сложных комплексов. Например, в разбавленных растворах удастся идентифицировать лишь комплекс $[\text{Fe(CNS)}_1]^{2+}$, в то время, как с увеличением концентраций реагирующих веществ получают более сложные комплексы: от $[\text{Fe(CNS)}_3]$ вплоть до $[\text{Fe(CNS)}_6]^{3-}$.

6 Разные лиганды могут занимать вокруг центрального атома разное количество координационных мест.

Количество мест, которое занимает вокруг комплексообразователя отдельная координированная группа, называется координационной емкостью лиганда.

Как правило, определенный лиганд проявляет постоянную координационную емкость, но для многозарядных лигандов она может быть переменной. Например, в соединении $[\text{Co(NH}_3)_4\text{SO}_4]\text{Cl}$ анион SO_4^{2-} занимает два координационных места, а в $[\text{Co(NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{SO}_4]\text{Cl}$ – только одно, поэтому и координационная емкость лиганда SO_4^{2-} в этих соединениях равна соответственно 2 и 1.

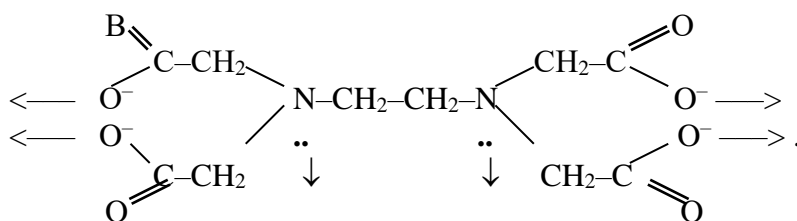
По этой причине один и тот же комплексообразователь с разными лигандами при одинаковых условиях дает комплексы разного вида, например:



В зависимости от координационной емкости различают такие лиганды:

- *Монодентатные,* занимающие одно координационное место, например, анионы Cl^- , CN^- , Br^- , F^- , I^- или нейтральные молекулы H_2O , NH_3 , CO .

- *Бидентантные*, которые занимают по два координационных места. К ним относятся некоторые органические соединения: гидразин $\text{NH}_2\text{-NH}_2$, аминокислота $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{-COOH}$, этилендиамин $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$, а также ионы SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и прочие. Однако необходимо помнить, что эти ионы иногда могут соединяться с комплексообразователем лишь одной координационной связью, как было показано на примере соединения $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{SO}_4]\text{Cl}$.
- *Полидентантные*, которым присуща высокая координационная емкость (3-6). Одним из важнейших полидентантных лигандов является анион этилендиаминтетрауксусной кислоты (сокращенно обозначается ЭДТА), имеющий координационную емкость 6:



В структурной формуле ЭДТА стрелками показаны атомы, за счет которых образуются шесть связей с комплексообразователем.

13.2 КЛАССИФИКАЦИЯ

Существует несколько классификаций комплексных соединений. В зависимости от признака, который принимают во внимание, одно и то же комплексное соединение можно отнести одновременно к разным видам.

1 По знаку заряда различают такие комплексные соединения:

- *катионные*, содержащие положительно заряженную внутреннюю сферу, например: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$;
- *анионные* с отрицательно заряженной внутренней сферой, например: $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$;
- *нейтральные*, которые лишены внешней сферы: $[\text{Ni}(\text{CO})_4]^0$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]^0$;
- *бикомплексные*, состоящие из комплексного аниона и комплексного катиона, например: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

2 В зависимости от природы лигандов различают:

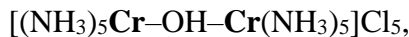
- *аквакомплексы*, во внутренней сфере которых имеются молекулы воды, например: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$;
- *аммиакаты*, в которых лигандами являются молекулы аммиака: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$;
- *карбонилы*, в которых в качестве лигандов содержатся молекулы оксида углерода(II): $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$;
- *гидроксикомплексы*. Содержащие во внутренней сфере гидроксильные группы: $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$;
- *ацидокомплексы*, в которых лигандами являются анионы разных кислот, в том числе оксалатные ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$), галогенидные (F^- , Cl^- , Br^- , I^-), цианидные (CN^-), сульфатные (SO_4^{2-}), тиосульфатные ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$), нитратные (NO_3^-), нитритные (NO_2^-) и т.п.;

- *смешанные комплексы*, во внутренней сфере которых размещаются лиганды разной природы: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$.

3 По количеству ядер комплексы бывают:

- *моноядерные*, содержащие только один комплексообразователь: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$;
- *полиядерные*, в которых имеется два или больше комплексообразователей.

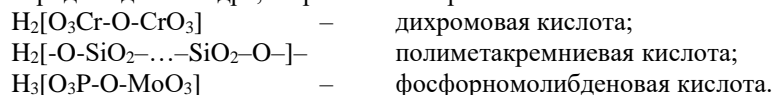
Примером двуядерного комплекса может быть соединение состава



в котором два комплексообразователя (Cr^{3+}) соединяются через группу OH. Эта связывающая группа называется **мостиковой**, в качестве которой могут функционировать частицы с неподеленными электронными парами: F^- , Cl^- , O^{2-} , S^{2-} , SO_4^{2-} , NH_2^- , NH_2^- и прочие.

Полиядерные комплексы, в которых мостики образованы гидроксильными группами, называются **оловыми**. По структуре мостиковая гидроксильная группа отличается от лигандного гидроксила в одноядерных комплексах. В оловых комплексах координационное число кислорода в OH-группе равно 3, поскольку атом кислорода одновременно связан с двумя комплексообразователями и одним атомом водорода.

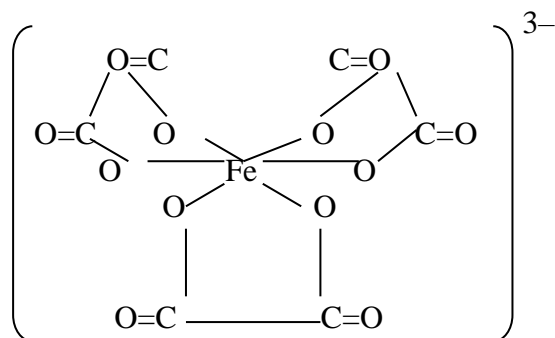
Многоядерные комплексы еще недостаточно изучены, однако известно, что они могут содержать несколько мостиковых групп. Примером многоядерных комплексов являются поликислоты. Среди них различают **изополикислоты**, ядра которых образованы атомами одного элемента, и **гетерокислоты**, в которых мостиковый кислород соединяет ядра, образованные разными элементами:



Склонность к образованию поликислот проявляют некоторые неметаллы (B, P, As, Si), а также d-металлы V и VI групп периодической системы.

К полиядерным комплексам относятся и **кластерные соединения**, в которых центральные атомы-ядра соединены между собою непосредственно: $[(\text{CO})_5\text{Mn}-\text{Mn}(\text{CO})_5]$.

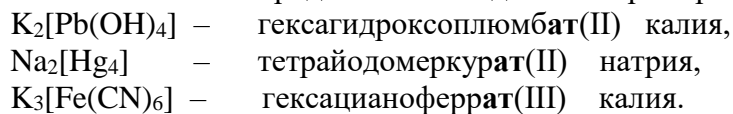
4 По геометрической структуре комплексные соединения разделяют на простые и циклические. В простых комплексах лиганды занимают одно координационное место, а полидентантные лиганды, соединенные несколькими связями с одним и тем же комплексообразователем, дают циклические комплексы, например, оксалатный комплекс железа (III) $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$:



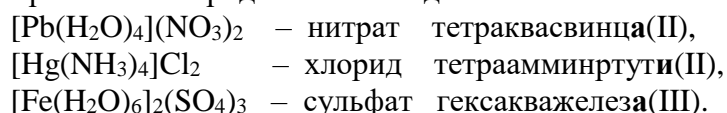
13.3 НОМЕНКЛАТУРА

В соответствии с Международной номенклатурой IUPAC названия комплексных соединений образуют по определенным правилам.

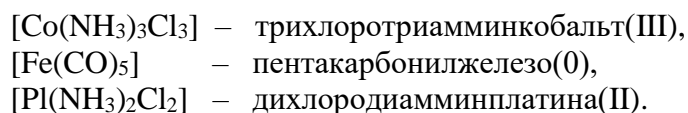
1 Порядок перечисления ионов. В названии *анионного* комплексного соединения после перечисления лигандов приводится корень латинского названия комплексообразователя с добавлением окончания **-ат** и его степени окисления (римской цифрой в скобках), а потом отдельно – русское название катиона в родительном падеже. Например:



В случае *катионного* комплексного соединения сначала называют анион в именительном падеже, далее – отдельным словом перечисляют лиганды, прибавляя русское название комплексообразователя в родительном падеже и его степень окисления:



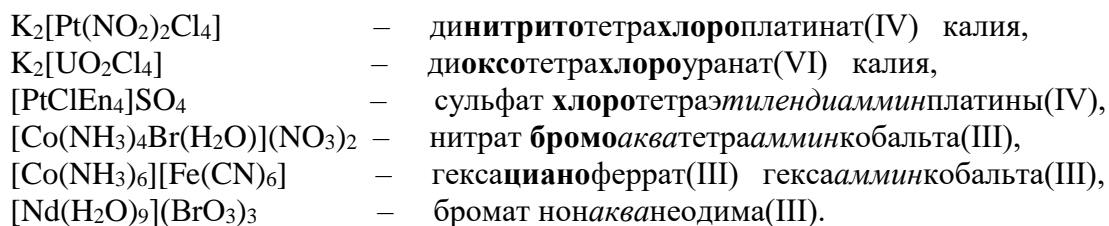
В названии *нейтрального* комплекса, которое записывается одним словом, после перечня лигандов приводят русское название комплексообразователя в именительном падеже и его степень окисления:



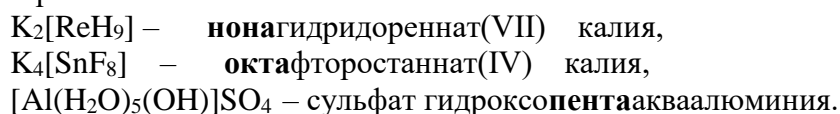
2 Перечисление лигандов и их названия. Лиганды в комплексе перечисляют без разделения их дефисом друг от друга в такой последовательности: анионные, нейтральные, катионные.

При названии *анионных лигандов* соблюдают следующий порядок: гидридо H^- , оксо O^{2-} , гидроксо, потом в соответствии с алфавитом (не учитывая множительных префиксов „ди“, „три“, „тетра“ и т.п.) – простые лиганды с добавлением окончания „о“ (бромид Br^- , йодид I^- , хлорид Cl^-), полиатомные анионы (нитрат NO_3^- , нитрит NO_2^- , оксалат $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, сульфат SO_4^{2-} , тиосульфат $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, фосфат PO_4^{3-} , циано CN^-), органические анионы (аминоацетат $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$, этилендиаминтетраацетат ЭДТА, этилендиаммин En).

Нейтральные лиганды называют так: аква H_2O , аммин NH_3 , карбонил CO , нитро NO_2 . Катионные лиганды встречаются чрезвычайно редко, поэтому здесь не рассматриваются. В примерах, приведенных ниже, анионные лиганды выделены жирным шрифтом, а нейтральные – курсивом:



3 Префиксы для обозначения количества лигандов. Для лигандов с простыми названиями используют греческие числительные: ди-, три-, тетра-, пента-, гекса- и т.п. Например:

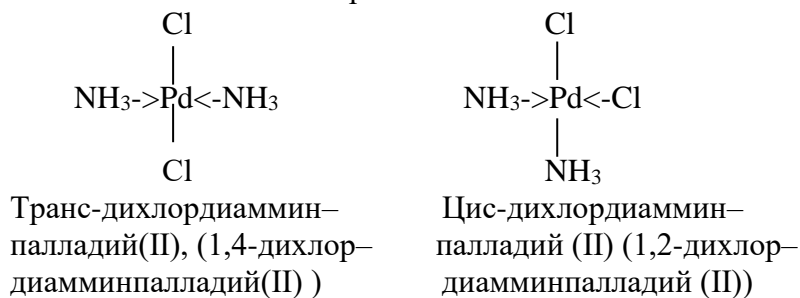


Если лиганд имеет сложное название, которое уже содержит эти числительные, то используют дополнительные префиксы „бис“, „трис“, „тетрис“. Например:
 $[\text{Fe}(\text{En})_3]\text{Cl}$ хлорид трис(этилендиаммин) железа(III).

4 Названия мостиковых групп. Группы, соединяющие два центра координации, обозначают греческой буквой μ (мю):

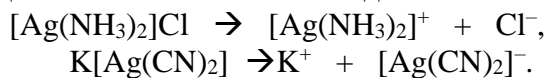


5 Геометрические изомеры. Эту группу комплексных соединений называют, используя цифры или прибавляя префикс „цис” (в случае соседних положений одинаковых лигандов) или „транс”, если одинаковые лиганды размещаются с противоположных сторон относительно комплексообразователя:

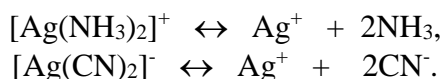


13.4 СТОЙКОСТЬ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В разбавленных водных растворах большинство комплексных соединений подвергается практически полной *первичной диссоциации* на внутреннюю и внешнюю сферы. При этом образующийся комплексный ион ведет себя как единое целое:



Наряду с этим процессом в очень незначительной степени проходит *вторичная диссоциация* – разложение внутренней сферы комплекса на составные части:



Поскольку комплексный ион проявляет себя как весьма слабый электролит, вторичная диссоциация подчиняется закону действующих масс. Следовательно, можно записать выражение константы равновесия, которое в данном случае называется **константой нестойкости** комплексного иона:

$$K_{\text{нест}} [Ag(NH_3)_2]^+ = \frac{[Ag^+].[NH_3]^2}{[[Ag(NH_3)_2]^+]} = 6 \cdot 10^{-8},$$

$$K_{\text{нест}} [Ag(CN)_2]^- = \frac{[Ag^+].[CN^-]^2}{[[Ag(CN)_2]^-]} = 10^{-22}.$$

Константа нестойкости служит мерой прочности внутренней сферы: чем меньше величина $K_{\text{нест}}$, тем прочнее комплекс. Значит, из двух приведенных примеров большую устойчивость проявляет второй комплекс, так как ему отвечает меньшее значение константы нестойкости.

Иногда вместо константы нестойкости используют обратную ей величину – **константу стойкости**:

$$K_{уст} = \frac{1}{K_{нест}} = \frac{[Ag(NH_3)_2]^+}{[Ag^+][NH_3]^2} = 1,7 \cdot 10^7,$$

$$K_{уст} = \frac{1}{K_{нест}} = \frac{[Ag(CN)_2]^-}{[Ag^+][CN^-]^2} = 10^{22}.$$

Большому значению константы стойкости отвечает большая концентрация комплексообразователя в растворе при состоянии равновесия.

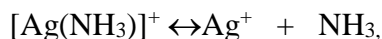
Детальное изучение комплексных соединений доказало, что процесс вторичной диссоциации происходит ступенчато. Так, от комплексного иона $[Ag(NH_3)_2]^+$ отрывается сначала одна молекула аммиака:



Равновесие первой ступени характеризуется константой

$$K_{нест I} = \frac{[Ag(NH_3)]^+ \cdot [NH_3]}{[Ag(NH_3)_2]^+} = 6 \cdot 10^{-4}.$$

Затем отрывается вторая молекула аммиака



чему отвечает константа нестойкости по второй ступени

$$K_{нест II} = \frac{[Ag^+] \cdot [NH_3]}{[Ag(NH_3)]^+} = 1 \cdot 10^{-4}.$$

Произведение констант нестойкости по первой и второй ступеням дает общую константу нестойкости комплекса в целом:

$$K_{нест} [Ag(NH_3)_2]^+ = K_{нест I} K_{нест II} = 6 \cdot 10^{-4} \cdot 1 \cdot 10^{-4} = 6 \cdot 10^{-8}.$$

Некоторые комплексные соединения имеют очень непрочную внутреннюю сферу и довольно большие значения констант нестойкости ($>10^{-1}$). К этим соединениям, в первую очередь, относятся двойные соли, которые в твердом состоянии и в высококонцентрированных растворах имеют координационную структуру, а в разбавленных растворах распадаются на ионы, например:



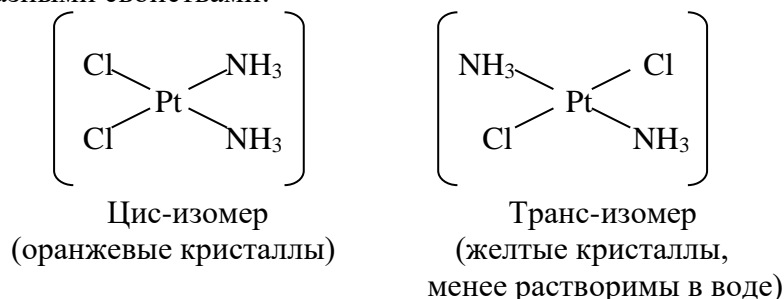
13.5 ИЗОМЕРИЯ

Для комплексных соединений присуще **явление изомерии**, при котором вещества одного состава имеют разное молекулярное строение и разные свойства. Различают несколько видов изомерии.

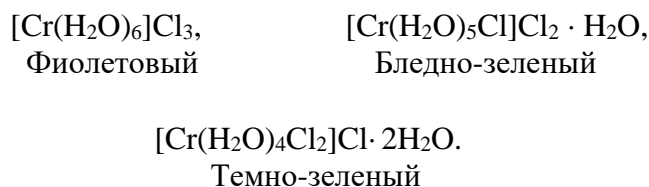
1 Пространственная, или геометрическая, изомерия характерна для комплексных ионов с неоднородными лигандами, которые могут занимать разные положения вокруг

комплексообразователя. В цис-изомерах одинаковые лиганды размещаются рядом, а в транс-изомерах – один против другого.

Цис-транс-изомерия проявляется в октаэдрических и квадратных комплексах и невозможна для тетраэдрических структур, а также для соединений с координационными числами 2 и 3. Количество изомеров зависит от строения комплекса и количества неодинаковых лигандов. Например, существует два пространственных изомера $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ с разными свойствами:

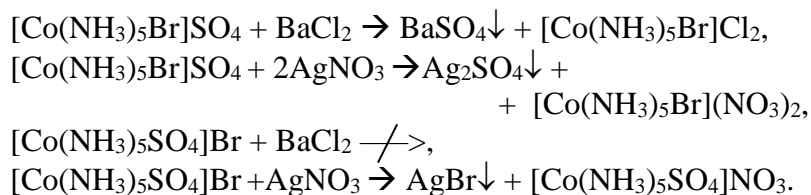


2 Сольватная изомерия обусловлена неодинаковым распределением молекул растворителя между внутренней и внешней сферами комплексного соединения. Если растворителем является вода, сольватную изомерию называют **гидратной**. Например, комплексное соединение общего состава $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ имеет такие изомеры:

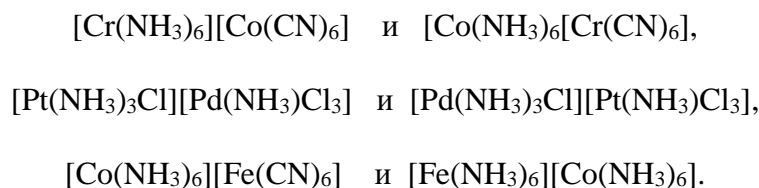


Поскольку эти комплексы отличаются по структуре, они проявляют и разные свойства: спектры поглощения, окраска кристаллов, количество хлора, который осаждается из их растворов.

3 Ионизационная изомерия связана с разным распределением анионов между внутренней и внешней сферами. Так, комплексное соединение общего состава $\text{CoBrSO}_4 \cdot 5\text{NH}_3$ имеет два ионизационных изомера: красно-фиолетовый $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$ и красный $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$. Для обоих соединений координационные емкости лигандов Br^- и SO_4^{2-} одинаковы и равны 1. Оба изомера различаются по своим свойствам, например:



4 Координационная изомерия встречается только в многоядерных комплексах, когда разные комплексообразователи могут обмениваться своими лигандами без изменения общего состава:



13.6 ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

Относительно природы химической связи в комплексных соединениях существует несколько современных теорий, которые не содержат противоположных утверждений, однако дополняют друг друга. Все они, как правило, приводят к идентичным результатам.

13.6.1 ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ СВЯЗИ

1 Электростатическая модель Косселя и Магнуса рассматривает химическую связь в комплексных соединениях, основываясь на законе Кулона. При этом допускается, что все частицы в комплексном ионе представляют собой недеформированные шарики с определенными зарядами и радиусами. Устойчивый комплекс образуется, если силы притяжения лигандов к комплексообразователю уравнивают силы отталкивания между лигандами. При увеличении количества лигандов силы отталкивания между ними начинают преобладать, и комплекс теряет свою стойкость.

Эта теория позволила объяснить стойкость комплексов, координационные числа комплексообразователей и пространственное размещение лигандов. На основе кулоновского взаимодействия заряженных частиц с учетом принципа наименьшей энергии системы удалось рассчитать оптимальные значения координационных чисел: они равны 1 или 2, когда степень окисления центрального атома составляет +1, 2 или 4, если степень окисления +2 и 4, 5 или 6 при степени окисления +3. Кроме того, электростатическая теория доказала, что пространственное строение комплекса зависит от величины координационного числа.

Согласно закону Кулона прочность комплекса возрастает с увеличением заряда комплексообразователя и уменьшением радиусов лигандов. Например, для галогенидных комплексов алюминия (+3) стойкость уменьшается в направлении от $[\text{AlCl}_4^-]$ до $[\text{AlH}_4^-]$, поскольку в этом ряду закономерно увеличивается радиус лигандов.

Установлено, что стойкость комплексов с одинаковыми лигандами тем больше, чем выше степень окисления комплексообразователя, как видно из сравнения констант нестойкости аммиакатов меди(+1) и меди(+2), а также цианидных комплексов железа(+2) и железа(+3):

$$K_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+}^{+1} = 10^{-11} \quad \text{и} \quad K_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{+2}}^{+2} = 10^{-12},$$

$$K_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}^{+2} = 10^{-24} \quad \text{и} \quad K_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3+}}^{+3} = 10^{-31}.$$

Электростатическая модель обосновала значения координационных чисел в зависимости от природы лигандов. Поскольку силы отталкивания между одноименно заряженными ионами больше, чем между нейтральными лигандами, координационное число в комплексе с нейтральными лигандами всегда выше, чем в комплексе с анионными лигандами, например:



Несмотря на простоту и наглядность, электростатическая теория имеет определенные недостатки и не может объяснить некоторые факты: существование комплексов с комплексообразователем в нулевой степени окисления и нейтральными лигандами, например:

о о
 $[\text{Fe}(\text{CO})_5]^0$, $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_6]^0$ и др., более высокую стойкость комплексов 4d- и 5d-металлов по сравнению с комплексами 3d-металлов, магнитные и оптические свойства комплексных соединений и т.п.

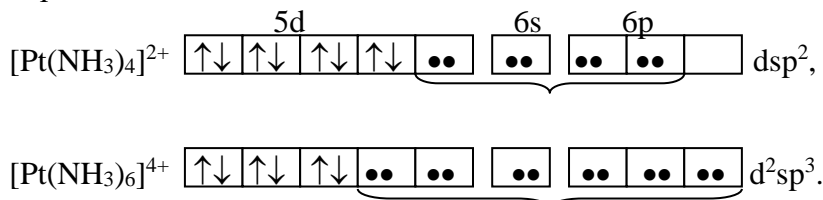
13.6.2 МЕТОД ВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ

Метод валентных связей, предложенный Поллингом и Слейтером (1934г.), в применении к комплексным соединениям базируется на нескольких основных положениях.

1 Между комплексообразователем и лигандами в комплексе возникает донорно-акцепторная связь, на образование которой лиганды (доноры) предоставляют свои неподеленные электронные пары, а комплексообразователь (акцептор) – вакантные орбитали. Прочность связей зависит от величины области перекрывания орбиталей: чем она больше, тем устойчивее комплекс. Например, при образовании донорно-акцепторной связи в катионе NH_4^+ sp^3 -гибридизованный атом азота ($1s^2 2s^2 2p^3$), расходуя три одноэлектронные орбитали на связь с тремя атомами водорода по обменному механизму, предоставляет свою неподеленную электронную пару, а ион H^+ – вакантную орбиталь. Подобным образом построен и комплекс $[\text{BF}_4]^-$, в котором донором электронной пары является анион фтора F^- , а акцептором – атом бора из молекулы BF (за счет свободной орбитали внешнего слоя).

2 Атомные орбитали, принимающие участие в образовании связей, подвергаются гибридизации, тип которой определяется количеством, природой и электронной структурой лигандов и которая, в свою очередь, определяет геометрическое строение комплекса.

Если в образовании донорно-акцепторной связи принимают участие sp -гибридизованные орбитали, то комплекс имеет линейное строение, если sp^3 -гибридизованные – тетраэдрическое. В случае dsp^2 - и d^2sp^3 -гибридизаций центрального атома получается соответственно квадратная и октаэдрическая структуры комплексов. Если комплексообразователь подвергается dsp^3 -гибридизации, то комплекс имеет форму тригональной бипирамиды. Например, катионы Pt^{2+} и Pt^{4+} в комплексах $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{4+}$ окружены разным количеством лигандов, поскольку находятся в разных гибридных состояниях. Поэтому и строение у них разное: квадратное за счет dsp^2 -гибридизации в $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и октаэдрическое за счет d^2sp^3 -гибридизации в $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{4+}$. На схеме электронные пары комплексообразователей показаны стрелками, а электронные пары лигандов – точками:



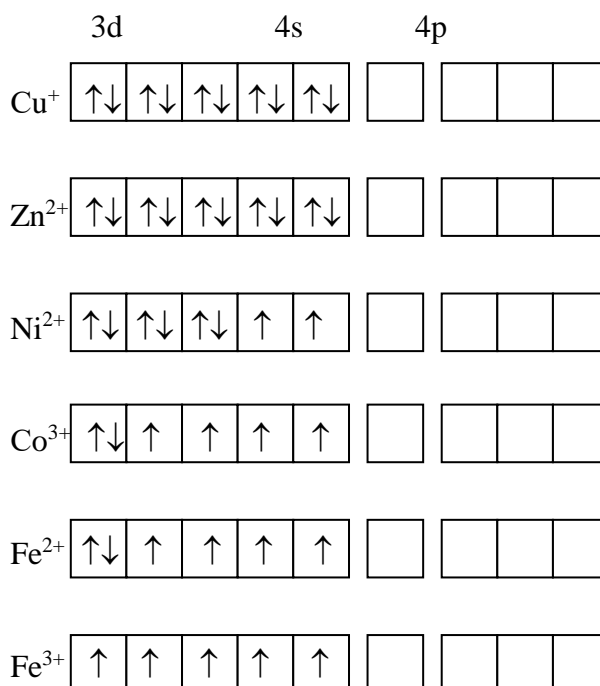
3 Дополнительная стабилизация комплекса обеспечивается возникновением наряду с σ -связями и π -связей. Такое явление наблюдается, когда заполненная электронами орбиталь комплексообразователя перекрывается с вакантной орбиталью лигандов – так называемое π -дативное взаимодействие. Перераспределение электронной плотности вследствие σ -

и π -перекрывания имеет противоположные направления: при σ -связи электронная плотность переносится на комплексообразователь, а при π -связи – на лиганды.

4 Прочность и свойства комплексов в значительной мере зависят от степени перекрывания орбиталей комплексообразователя и лигандов. В частности, при образовании октаэдрических комплексов гибридизация может осуществляться с использованием либо внешних, либо внутренних d -орбиталей. В первом случае комплексы типа sp^3d^2 называют *внешними, или высокоспиновыми*, а комплексы типа d^2sp^3 – *внутриорбитальными, или низкоспиновыми*. В высокоспиновых комплексах связи образуются за счет более удаленных и менее плотных орбиталей, поэтому комплекс имеет меньшую прочность, чем при внутриорбитальной гибридизации. Например, в комплексе $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ катион Co^{3+} подвергается внутриорбитальной гибридизации, а в комплексе $[\text{CoF}_6]^{3-}$ – внешнеорбитальной. По этой причине $[\text{CoF}_6]^{3-}$ более реакционноспособен, в нем легче протекает замещение F^- на другие лиганды.

5 Магнитные свойства комплекса объясняются характером застройки орбиталей комплексообразователя. При наличии неспаренных электронов комплекс проявляет парамагнитные свойства, а если все электроны спарены, то комплекс диамагнитен.

Для примера рассмотрим с помощью метода валентных связей (ВС) электронную структуру комплексов, образованных некоторыми ионами $3d$ -металлов с такими электронными конфигурациями:

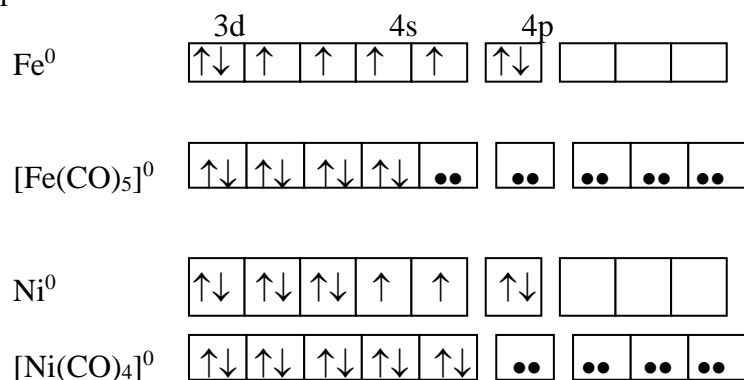


При образовании комплекса распределение электронов на $3d$ -орбиталях может изменяться или оставаться таким же, как и в изолированном катионе. Примеры комплексов, образованных на основании катионов с рассмотренными структурами приведены в табл. 13.1. Как видно из сравнения, некоторые катионы сохраняют свою электронную структуру, тогда как в других происходит спаривание электронов, а освободившиеся при этом орбитали принимают участие в образовании связей с лигандами.

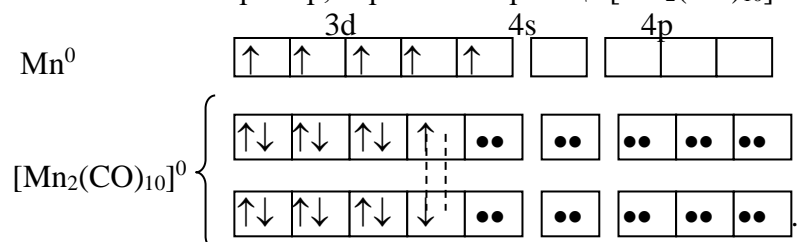
Таблица 13.1 – Примеры некоторых комплексов по методу ВС

Комплекс	Заполнение орбиталей комплексообразователя	Тип гибридизации орбиталей	Геометрическая структура комплекса
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$		sp	Линейная
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$		sp^3	Тетраэдрическая
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$		dsp^2	Квадратная
$[\text{NiCl}_4]^{2-}$		sp^3	Тетраэдрическая
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$		d^2sp^3	Октаэдрическая
$[\text{CoF}_6]^{3-}$		sp^3d^2	Октаэдрическая
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$		d^2sp^3	Октаэдрическая
$[\text{FeF}_6]^{4-}$		sp^3d^2	Октаэдрическая
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$		d^2sp^3	Октаэдрическая

Метод ВС дает возможность понять строение комплексов с нейтральными лигандами. Например, в карбонилах роль комплексообразователей играют атомы переходных металлов в нулевой степени окисления, а лигандов – нейтральные молекулы оксида углерода(II). Карбонилы металлов являются диамагнитными веществами, поскольку все электроны металлов спарены:



Если атом металла содержит нечетное количество электронов, то возникает **кластер** со связью металл-металл. Например, карбонил марганца $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]^0$ относится к кластерам:



Метод ВС имеет некоторые недостатки:

- Не рассматривает комплексные соединения с многоцентровыми связями.
- Не может предусмотреть оптические свойства комплексных соединений, поскольку не учитывает возбужденное состояние комплексообразователя.
- Не может объяснить, почему комплексы некоторых металлов, построенные в форме квадрата, имеют достаточную прочность и не преобразуются в более симметричные тетраэдрические комплексы.

13.7 ВЫВОДЫ

Комплексные соединения содержат в узлах кристаллической решетки сложные комплексные ионы, которые не разрушаются даже при растворении или расплавлении вещества.

В центре комплексного иона находится комплексообразователь – атом или простой ион, – имеющий вакантные валентные орбитали, за счет которых он координирует вокруг себя по донорно-акцепторному механизму лиганды. Лиганды могут иметь отрицательный заряд или быть нейтральными, но при этом содержат неподеленную электронную пару на одном из атомов. Чрезвычайно редко встречаются положительно заряженные лиганды.

Используется несколько классификаций комплексных соединений: по заряду комплекса (анионный, катионный, нейтральные), по природе лигандов (гидроксо-, аква-, амино-, ацидокомплексы и т.д.), по количеству ядер.

Названия комплексных соединений производятся в соответствии с правилами номенклатуры IUPAC.

Большая часть анионных и катионных комплексов в растворах подвергается первичной диссоциации на внешнюю и внутреннюю сферы. Внутренняя сфера, т.е. собственно комплексный ион, диссоциирует в весьма незначительной степени, поэтому подчиняется закону действующих масс. Константа равновесия процесса вторичной диссоциации называется константой нестойкости и характеризует прочность комплексного иона: чем меньше величина константы нестойкости, тем устойчивее комплекс и тем в меньшей мере он диссоциирует на составные части.

Для комплексных соединений известно несколько видов изомерии (пространственная, сольватная, ионизационная, координационная), каждая из которых отличается определенными признаками.

Природа химической связи в комплексе определяет его прочность, реакционную способность, магнитные и оптические свойства. Для объяснения химической связи в комплексных соединениях привлекают электростатическую модель, методы валентных связей и молекулярных орбиталей, теорию кристаллического поля, которые дополняют и углубляют друг друга.

ТЕСТОВЫЙ КОНТРОЛЬ ПО ТЕМЕ 13 «ОСНОВНЫЕ»

Пор. ном.	Содержание задания	Вариант ответа	Ответ
1	Укажите комплексообразователи в следующих комплексных соединениях: $K[Pt(NH_3)Cl_5]$, $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Br$; $[Cu(NH_3)_4]SO_4$	1) K^+ , Cr^{+2} , NH_3	
		2) K^+ , Br^- , SO_4^{2-}	
		3) Pt^{+4} , Cr^{+3} , Cu^{+2}	+
		4) NH_3 , Cl^- , SO_4^{2-}	
2	Чему равны степени окисления комплексообразователей в комплексах $[CuCl_4]^-$ и $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$?	1) +3 и +2	+
		2) +4 и +4	
		3) +1 и +2	
		4) +2 и +4	
3	Какую функцию выполняют молекулы H_2O в комплексных соединениях $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ и $K[Al(H_2O)_2(OH)_4]$?	1) комплексообразователь	
		2) лиганды	+
		3) внешняя сфера	
		4) противоион	
4	К какому типу по природе лигандов относятся комплексные соединения $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ и $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$?	1) ацидокомплексы	
		2) гидросокомплексы	
		3) аквакомплексы	
		4) аммиакаты	+
5	К какому типу по природе лигандов относятся $K_4[Pb(OH)_6]$ и $K_3[Cr(OH)_6]$?	1) ацидокомплексы	
		2) гидросокомплексы	+
		3) аквакомплексы	
		4) аммиакаты	
6	К какому типу по природе лигандов относятся $K[Ag(CN)_2]$ и $K_4[Fe(CN)_6]$?	1) ацидокомплексы	+
		2) гидросокомплексы	
		3) аквакомплексы	
		4) аммиакаты	
7	Определите заряды комплексных ионов $[Cr^{+3}Cl_2(H_2O)_4]^x$ и $[Pt^{+4}(NH_3)Cl_5]$	1) +3 и +1	
		2) +1 и -1	+
		3) +4 и +5	
		4) +2 и -3	
8	Чему равны координационные числа комплексообразователей в соединениях $K[Ag(CN)_2]$ и $[Fe(H_2O)_5Cl]Cl_2$?	1) 2 и 6	+
		2) 2 и 5	
		3) 6 и 6	
		4) 2 и 3	
9	Из сочетания частиц Pt^{+4} , NH_3 и Cl^- составьте формулу аммиакатного комплекса.	1) $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$	
		2) $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$	
		3) $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl$	
		4) $[Pt(NH_3)_6]Cl_4$	+
10	Какая формула отражает состав комплексного соединения: хлорид дигидроксоакватриамминплатины (IV): а) $[Pt(NH_3)_4(H_2O)(OH)]Cl_3$, б) $[Pt(NH_3)_4(OH)_2]Cl_2$, в) $[Pt(NH_3)_3(H_2O)(OH)_2]Cl_2$, г) $[Pt(NH_3)_2(H_2O)(OH)_3]Cl$?	1) а	
		2) б	
		3) в	+
		4) г	
11	Укажите формулу комплексного соединения: хлорид дихлоротетрааквахрома (III): а) $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$; б) $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl$; в) $[Cr(H_2O)_4]Cl_3$; г) $[Cr(H_2O)_3Cl_3]$	1) а	
		2) б	+
		3) в	
		4) г	

12	Какая координационная формула соответствует составу вещества $\text{AuCN} \cdot \text{KCN}$: а) $\text{K}_3[\text{Au}(\text{CN})_6]$; б) $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$; в) $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_4]$; г) $\text{K}_2[\text{Au}(\text{CN})_5]$?	1) а	
		2) б	+
		3) в	
		4) г	
13	Какое название отражает состав комплексного соединения $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]\text{Cl}$: а) хлорид дихлороакватриамминкобальта(III); б) хлорид дихлороакватриамминкобальта(II); в) хлорид акватриамминкобальта(II); г) трихлороакватриамминкобальт(III)?	1) а	+
		2) б	
		3) в	
		4) г	
14	Дайте название комплексному соединению состава $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_4\text{Cl}_2]$: а) дихлорид-цианид железа(III); б) дихлородицианоферрат(II) калия; в) дихлоротетрацианоферрат(II) калия; г) дихлородицианоферрат(II) калия	1) а	
		2) б	
		3) в	+
		4) г	
15	Какая частица может служить внешней сферой для комплекса $[\text{Pb}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{-2}$?	1) H_2O	
		2) OH^-	
		3) Na^+	+
		4) Cl^-	
16	Как называется величина, выражающая количество координационных связей комплексообразователя: а) заряд комплексного иона; б) координационное число; в) координационная емкость; г) степень окисления?	1) а	
		2) б	+
		3) в	
		4) г	
17	Какие частицы образуются в результате первичной диссоциации комплексного соединения $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)]$: а) Na^+ , Fe^{3+} , CN^- , NH_3 ; б) NaCN , $\text{Fe}(\text{CN})_3$, NH_3 ; в) Na^+ , $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)]^{2-}$; г) Na^+ , $\text{Fe}(\text{CN})_2$, NH_3 ?	1) а	
		2) б	
		3) в	+
		4) г	
18	Какие частицы будут находиться в растворе при диссоциации комплексного иона, входящего в состав комплексного соединения: дигидроксотетрахлороплатинат(IV) калия?	1) Pt^{4+} , Cl^- , OH^-	+
		2) $\text{Pt}(\text{OH})_4$, Cl^- ,	
		3) PtCl_2 , OH^-	
		4) K^+ , Pt^{4+} , Cl^- , OH^-	
19	Константы нестойкости комплексных ионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ и $[\text{Cu}(\text{CN})_6]^{4-}$ равны соответственно $1,0 \cdot 10^{-37}$ и $5,0 \cdot 10^{-28}$. В каком из растворов равной молярной концентрации, содержащих эти ионы, концентрация цианид-ионов CN^- будет больше: а) ионы CN^- в растворе отсутствуют; б) концентрации CN^- в обоих растворах одинаковы; в) в растворе, содержащем комплекс $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$; г) в растворе, содержащем комплекс $[\text{Cu}(\text{CN})_6]^{4-}$?	1) а	
		2) б	
		3) в	
		4) г	+
20	Величина, которая характеризует прочность комплексного иона и определяется константой равновесия процесса вторичной диссоциации, это: а) константа устойчивости; б) степень диссоциации; в) константа нестойкости; г) произведение растворимости	1) а	
		2) б	
		3) в	+
		4) г	

21	<p>При добавлении избытка KCN к раствору $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ образуется комплексное соединение $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$. У какого комплексного иона значение константы нестойкости больше и почему:</p> <p>а) $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, так как в его состав входят нейтральные лиганды;</p> <p>б) $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$, так как этот комплекс относится к анионным и имеет отрицательный заряд;</p> <p>в) $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$, поскольку этот комплекс образуется в результате разрушения комплекса $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, а химические реакции протекают в направлении образования более устойчивого соединения;</p> <p>г) $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, так как комплексообразователь находится в состоянии sp^3-гибридизации, что обеспечивает выигрыш в энергии при образовании ковалентных связей по донорно-акцепторному механизму?</p>	1) а	
		2) б	
		3) в	+
		4) г	
22	<p>Какой тип изомерии проявляется в комплексных соединениях $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2](\text{NO}_2)_2$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}_2$?</p>	1) ионизационная	+
		2) сольватная	
		3) геометрическая	
		4) координационная	
23	<p>Исходя из положений электростатической теории химической связи в комплексных соединениях, определите, какой ион является более прочным в каждой паре комплексов:</p> <p>а) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{4+}$ и б) $\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$;</p> <p>г) $[\text{AlF}_6]^{3-}$ и д) $[\text{AlCl}_4]^-$;</p> <p>е) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ и ж) $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$;</p> <p>к) $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и л) $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$</p>	1) а, д, ж, к	
		2) б, г, е, л	
		3) б, д, е, к	
		4) а, г, ж, л	+
24	<p>Какая связь осуществляется в комплексном ионе между комплексообразователем и лигандами в соответствии с методом валентных связей (ВС)?</p>	1) водородная	
		2) донорно-акцепторная	+
		3) ионная	
		4) металлическая	
25	<p>Укажите тип гибридизации комплексообразователя в комплексном ионе $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$</p>	1) sp	
		2) sp^2	
		3) sp^3	+
		4) d^2sp^3	
26	<p>В комплексе $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ комплексообразователь находится в состоянии sp^3d^2-гибридизации. Какое геометрическое строение имеет этот ион в соответствии с методом валентных связей?</p>	1) квадратное	
		2) октаэдрическое	+
		3) тетраэдрическое	
		4) линейное	
27	<p>При одинаковых типах гибридизации (d^2sp^3) и геометрическом строении (октаэдрическое) комплекс $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ характеризуется парамагнитными свойствами, а $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ – диамагнитными. Как это объясняется с позиций метода ВС: а) в указанных комплексах комплексообразователи проявляют разные степени окисления; б) константа нестойкости комплекса $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ меньше, чем у комплекса $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$; в) комплексообразователь в $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ имеет неспаренный электрон, а в $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ все электроны комплексообразователя являются спаренными; г) для комплекса $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ возможно проявление окислительных свойств, в то время как комплекс $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, наоборот, имеет восстановительные свойства?</p>	1) а	
		2) б	
		3) в	+
		4) г	

28	Какое соединение в каждой паре легче подвергается электролитической диссоциации: а) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и б) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$; в) HCN и г) $\text{H}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$?	1) а,в	
		2) а,г	
		3) б,в	
		4) б,г	+
29	При добавлении к раствору комплексной соли $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$ избытка Na_2S выпадает осадок CdS , а при добавлении избытка NaOH – осадок $\text{Cd}(\text{OH})_2$ не образуется. Чем можно объяснить это явление: а) в растворе $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$ в результате вторичной диссоциации комплексного иона имеется очень небольшое количество ионов Cd^{2+} , которого достаточно для образования осадка CdS , но не достаточно для образования осадка $\text{Cd}(\text{OH})_2$, т.к. величина произведения растворимости CdS меньше, чем для $\text{Cd}(\text{OH})_2$; б) комплексный ион $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ разрушается при действии любого реагента; в) константа устойчивости комплекса $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ намного больше, чем константа нестойкости; г) химические свойства и характер взаимодействия $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$ с различными соединениями обусловлены особенностями строения комплексного иона, в частности типом гибридизации центрального атома и природой лигандов?	1) а	+
		2) б	
		3) в	
		4) г	
30	Комплексный ион $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ имеет тетраэдрическое строение, а $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ – квадратное. Каким типам гибридизации подвергаются комплексообразователи в этих комплексах?	1) d^2sp^3 и sp^3d^2	
		2) sp^2 и sp	
		3) $3sp^3$ и dsp^2	+
		4) sp_2 и d^2sp	