

Тема 4. Комплексные соединения

План лекции:

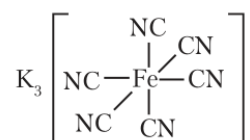
1. Структура комплексных соединений
2. Классификация и номенклатура
3. Свойства и способы получения

*Примечание: жирным шрифтом выделены важные термины, фигурной скобкой отмечен текст под запись, остальное – по желанию.

1. Структура комплексных соединений

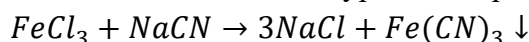
Комплексное соединение – это вещество, у которого в узлах кристаллической решётки находятся сложные частицы (комплексные ионы или молекулы), построенные за счёт координации (присоединения) одним атомом обычных молекул и ионов; причем, число присоединенных частиц больше, чем валентность атома. Также эти структуры способны существовать и при переходе вещества в растворённое или расплавленное состояние.

Рассмотрим хорошо известный из школьного курса гексацианоферрат натрия (III) $K_3[Fe(CN)_6]$:

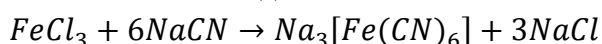


Здесь у атома железа наблюдается больше связей, чем позволяет его валентность: шесть цианид-ионов при валентности III. Очевидно, что цианид-анионы удерживаются атомом какими-то иными химическими связями, чем, например, в цианиде калия.

Рассмотрим реакции образования такого соединения. Предполагая, что в растворе протекает реакция обмена, можно составить такое уравнение реакции:



На практике же при избытке в растворе цианистого калия вместо образования осадка цианида железа мы наблюдаем изменение цвета раствора на тёмно-красный вследствие образования комплексного соединения:

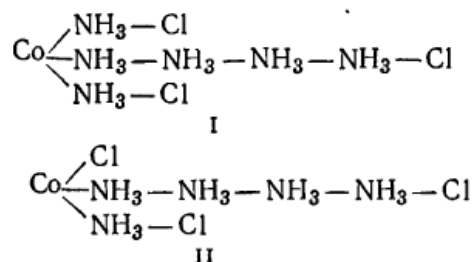


Причина такого течения химических реакций занимала умы исследователей ещё с конца 17 века, когда было открыто первое комплексное соединение кобальта – гексааминокобальт (III). На его примере удобно рассматривать структуру комплексных соединений.

Кобальт образует 3 комплексных соли с общей формулой $[Co(NH_3)_nCl_m]^z$, где $n = 4, 5, 6$, $m = 0, 1, 2$, а $z = 3+, 2+, 1+$. Все соединения этого ряда представлены в таблице:

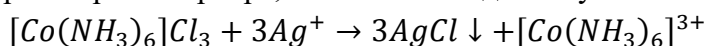
Устаревшая формула	Окраска раствора	Современная формула по теории Вернера
$CoCl_3 \cdot 6NH_3$	Жёлтая	$[Co(NH_3)_6]Cl_3$
$CoCl_3 \cdot 5NH_3$	Пурпурный	$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$
$CoCl_3 \cdot 4NH_3$	Зелёный	<i>транс</i> - $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$
$CoCl_3 \cdot 4NH_3$	Фиолетовая	<i>цис</i> - $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$
$IrCl_3 \cdot 6NH_3$	Белая	$[Ir(NH_3)_6]Cl_3$

На исследователей химии комплексных соединений в конце 19 века оказала влияние органическая химия, а именно – теория строения органических веществ. На основе этих представлений была создана цепная теория Бломстранда-Иергенсена. По аналогии с органическими соединениями, химики предложили такие структуры комплексов кобальта:



Такие структуры позволяли объяснить, почему при осаждении хлора нитратом серебра два иона хлора легко осаждаются из раствора, тогда как третий прочно связан с атомом кобальта.

Но если пользоваться такими структурными формулами, следует ожидать также и схожесть физико-химических свойств у солей со схожим составом. Например, соль состава $[\text{Co}(\text{NH}_4)_6]\text{Cl}_3$ должна иметь схожие свойства с солями схожего состава, но с другим катионом, например $[\text{Ir}(\text{NH}_4)_3\text{Cl}_3]$. На практике же оказалось, что свойства этих соединений совершенно не похожи: раствор комплексной соли не проводит ток, а хлор из него не осаждается растворами серебра, как это наблюдается у солей кобальта:



Современному пониманию природы комплексов мы обязаны Альфреду Вернеру, лауреату Нобелевской премии. В 1893 г. он предложил «**координационную теорию Вернера**», ставшую ведущей в неорганической химии и в учении о валентности. Три наиболее важных **положения** этой теории следующие:

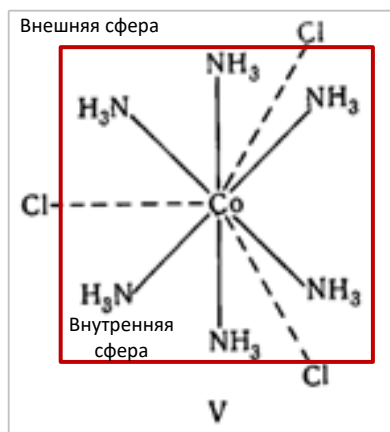
1. Большинство элементов проявляет два типа валентности: а) главную валентность и б) побочную валентность. В современной терминологии (а) соответствует степени окисления и (б) – координационному числу.

Координационное число – количество атомов или молекул, которое может присоединить атом металла в комплексном соединении. Координационные числа разных комплексообразователей имеют значения от 2 до 10, причём, 4 и 6 наблюдаются у 95% известных комплексов.

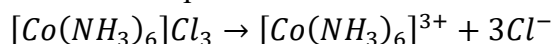
2. Каждый элемент стремится насытить как главную, так и побочную валентности.

3. Побочная валентность направлена к точно фиксированным положениям в пространстве (это является основой стереохимии комплексов).

Как теория Вернера объясняет образование комплексных соединений? По этой теории первый член ряда $\text{CoCl}_3 \times 6\text{NH}_3$ имеет формулу $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ и структуру V (см. ниже). В нём главная валентность, или степень окисления кобальта, равна 3, её насыщают три иона хлора. Побочная валентность, или координационное число для $\text{Co}(\text{III})$ равна 6; её насыщают молекулы аммиака. Говорят, что они координируются ионом металла и называются **лигандами**. Они присоединены непосредственно к атому металла и образуют **внутреннюю координационную сферу** металла. Ионы, лежащие за её пределами, образуют **внешнюю координационную сферу**.

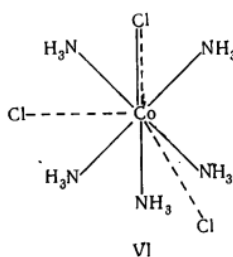


Ион кобальта (III) уже окружен шестью молекулами аммиака, так что ионы хлора не могут быть в координационной сфере, а, следовательно, они находятся дальше от иона металла и не связаны с ним прочно. Это позволяет им отделяться при диссоциации соли в воде с образованием трёх анионов хлора:



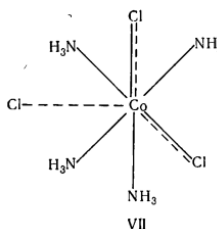
По этой причине раствор комплекса проводит электрический ток, а хлор легко осаждаются ионами Ag^+ в виде хлорида серебра.

Что касается других комплексных солей кобальта? Соединение кобальта с пятью молекулами аммиака $[Co(NH_3)_5]Cl_3$ представлено ниже:

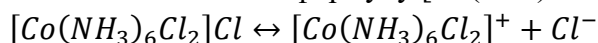


В этом соединении имеется только 5 молекул аммиака, поэтому один ион хлора должен одновременно насыщать оба типа валентности. Связь такого лиганда с центральным атомом Вернер изображал комбинацией сплошной и пунктирной линий. Структурная формула позволяет предсказать, что один из ионов хлора будет иметь более прочную связь с центральным атомом, чем другие, поэтому не будет осаждаться серебром, а формулу соли правильнее записать $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$.

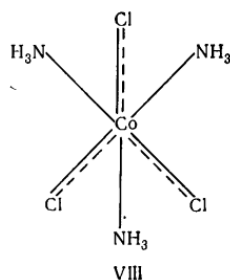
Распространение этой теории на следующий член ряда $[Co(NH_3)_4]Cl_3$ приводит к формуле:



Два иона хлора насыщают оба типа валентности – главную и побочную; следовательно, они прочно удерживаются в координационной сфере. Поэтому в растворе комплекс диссоциирует на два иона и имеет формулу $[Co(NH_3)_5Cl_2]Cl$:



Особое положение занимает следующий член ряда: $CoCl_3 \cdot 3NH_3$. По теории Вернера его можно представить формулой $[Co(NH_3)_5Cl_3]$ и схемой:



Из этой схемы можно предположить, что такое вещество не будет в растворе диссоциировать с образованием ионов и, соответственно, проводить ток, что и наблюдается в экспериментах.

Итак, подводя итоги, можно сказать, что:

1. Комплексное соединение состоит из двух сфер – внутренней и внешней;
2. Ионы из внешней координационной сферы могут быть ионизированы в растворе с образованием анионов или катионов;
3. Количество ионов во внешней сфере соединения пропорционально электропроводности раствора;
4. Комплексообразователь или центральный атом – обычно иона d- или f-металла в определённой степени окисления;
5. Лиганды – противоположно заряженные комплексообразователю ионы или нейтральные молекулы.

Рассмотренная теория Вернера, хотя и позволяет описать структуры и предсказать химические свойства комплексных соединений, не объясняет причин возникновения побочной валентности и принципов формирования внутренней сферы соединений. Не отвечает она и на вопрос «почему связь кобальта с аммиаком оказывается более прочной, чем с хлорид-анионами?». Все эти вопросы относятся к теме химической связи между комплексообразователем и лигандами. Теории, которые бы объясняли механизм её возникновения, появились несколько позже, с развитием представлений о строении вещества. К ним относятся:

1. Теория валентных связей – рассматривая строение электронных оболочек атомов, объясняет природу ковалентной и донорно-акцепторной связей в комплексах, а также определённые значения координационных чисел.
2. Метод молекулярных орбиталей более тонко учитывает электронные взаимодействия в комплексах, показывает механизм образования многоцентровой делокализованной электронной системы (активно используется в органической химии и будет изучен в соответствующем курсе).
3. Электростатическая теория, развившаяся в теорию кристаллического поля, рассматривает взаимодействие комплексообразователя и лигандов как заряженных частиц, с учётом конфигурации валентных орбиталей.
4. Объединённая теория – теория поля лигандов – наиболее полно освещает характер связи в комплексных соединениях и причины их устойчивости с позиций квантовой механики.

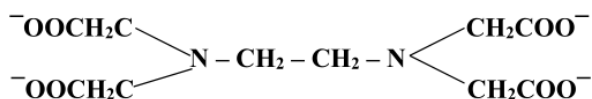
В рамках теории валентных связей связь внутренней сферы со внешней считается **ионогенной**, то есть это ионная связь между разнополярными ионами, поэтому она легко разрывается в водном растворе, как у сильных электролитов. Ковалентная связь между комплексообразователем и лигандами значительно прочнее, она имеет донорно-акцепторное происхождение:



Донор электронной пары – лиганд.

В зависимости от строения лиганда, он сам может образовывать как одну, так и несколько связей с центральным атомом. В соответствии с этим их делят на:

1. Монодентатные лиганды (однозубые): NH_3 , H_2O , CN^- , NO_2^- , Cl^- , CO и т.д.
2. Бидентатные лиганды: способны образовывать с комплексообразователем две связи: оксалат-ион COO-COO^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$.
3. Полидентатные лиганды (многозубые): могут образовывать более двух связей с комплексообразователем: ЭДТА (этилендиаминтетраацетат).



2. Классификация и номенклатура

Комплексные соединения могут быть классифицированы по нескольким признакам:

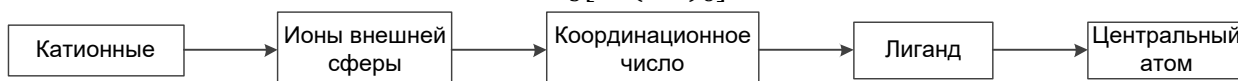
1. По заряду комплекса:
 - 1.1 Анионные $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ – тетраиодомеркурат (II) калия.
 - 1.2 Катионные $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ – хлорид диамминсеребра (I).
 - 1.3 Катионо-анионные $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$ – гексацианокобальтат (III) гексамминхрома (III).
 - 1.4 Нейтральные комплексы (неэлектролиты) – $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ диамминдихлороплатина (II).
2. По принадлежности к определенному классу соединений:
 - 2.1 Комплексные кислоты: $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ – хлорплатиновая кислота;
 - 2.2 Комплексные основания: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ – гидроксид диамминсеребра (I);
 - 2.3 Комплексные соли: $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ – хлорплатинат калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – гексацианоферрат (III) калия, феррицианид калия;
3. По природе лигандов:
 - 3.1 аквакомплексы – лигандами являются молекулы воды $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$ – сульфат гексааквакобальта (III)
 - 3.2 аммиакаты – лигандами являются молекулы аммиака $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$; $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}$.
 - 3.3 гидроксокомплексы – соединения с OH-группами в виде лигандов. $\text{K}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$; $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$.

3.4 ацидокомплексы – содержат в качестве лигандов анионы различных кислот: оксалатные, карбонатные, цианидные, нитратные.

Принципы номенклатуры комплексных соединений можно обобщить следующим образом:



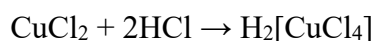
Например: гекса (6) + гидроксо (ОН) + хром+ат (соли кислоты элемента) + натрия
Гексагидроксохромат натрия
 $Na_3[Cr(OH)_6]$



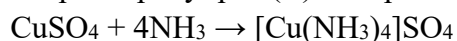
Например: хлорид + тетра (4) + амин + медь
Хлорид тетраамминмеди(II)
 $[Cu(NH_3)_4]Cl_2$

3. Свойства и способы получения

Как правило, комплексные соединения получают при взаимодействии солей с кислотами, основаниями, другими солями, амфотерных гидроксидов со щелочами.
Например:



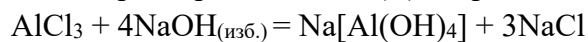
тетрахлорокупрат (II) водорода



сульфат тетраамминмеди (II);



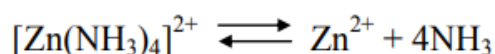
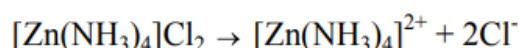
тетрагидроксоцинкат (II) натрия



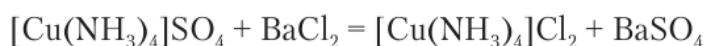
тетрагидроксоалюминат натрия

Комплексные соединения могут участвовать в реакциях:

1. Диссоциации в растворах:

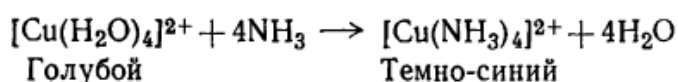


2. Обмена ионов внешней сферы – частый метод получения целевого комплексного соединения из другого комплекса:



В результате этой реакции выпадает белый осадок сульфата бария, но фиолетово-синяя окраска раствора, обусловленная комплексом $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, сохраняется.

3. Замещения лиганда:



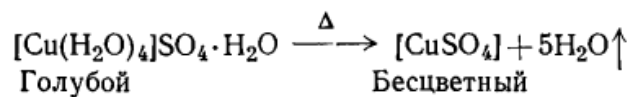
Голубой

Темно-синий

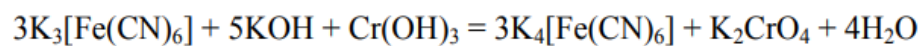
Выше приведены примеры получения комплексов, содержащих только один вид лиганда. Такие комплексы легко получают, если взять избыток координируемого агента. Но можно получать и промежуточные, смешанные соединения, так как известно, что

реакции замещения протекают ступенчато, однако, практически выделять их из растворов трудно.

4. Термическая диссоциация:



5. Реакции окисления-восстановления:



Приложение

Справочные материалы по номенклатуре комплексных соединений:

Рекомендованные названия анионных и нейтральных лигандов

Формула	Анион	Лиганд	Формула	Анион	Лиганд
F^-	фторид	фторо	NO_2^-	нитрат	нитрато
Cl^-	хлорид	хлоро	NO_2^-	нитрит	нитро
Br^-	бромид	бромо	PO_3S^{3-}	тиофосфат	тиофосфато
I^-	иодид	иодо	$S_2O_3^{2-}$	тиосульфат	тиосульфато
CN^-	цианид	циано	$C_2O_4^{2-}$	оксалат	оксалато
SCN^-	тиоцианат	тиоциано	CO_3^{2-}	карбонат	карбонато
OH^-	гидроксид	гидроксо	CO	–	карбонил
O^{2-}	оксид	оксо	H_2O	–	аква
O_2^{2-}	пероксид	пероксо	NH_3	–	аммин
S_2^{2-}	дисульфид	дисульфидо	PH_3	–	фосфин
SO_4^{2-}	сульфат	сульфато	C_6H_6	–	бензол

Приставки, образуемые из корней греческих (и некоторых латинских) числительных

- 2 – ди- или би-
- 3 – три-
- 4 – тетра-
- 5 – пента-
- 6 – гекса-
- 7 – гепта-
- 8 – окта-
- 9 – нона-
- 10 – дека-

Для ознакомления ниже приведена таблица, связывающая пространственное строение молекул координационных соединений с электронным строением комплексообразователя и лигандов (по теории молекулярных орбиталей).

Тип гибридизации орбиталей центрального атома и пространственные конфигурации соединений

Тип молекулы или иона	Тип гибридизации	Конфигурация	Примеры
MX_2	sp	Линейная	$[Ag(CN)_2]^-$
MX_3	sp^2	Треугольная	$[Cu(CN)_3]^{2-}$
MX_4	sp^3 dsp^2	Тетраэдрическая Плоскоквадратная	$[HgI_4]^{2-}$ $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$
MX_5	sp^3d , dsp^3 d^2sp^2	Тригональнобипирамидальная Тетрагональнобипирамидальная	$[Fe(CO)_5]$ IF_5
MX_6	sp^3d^2 , d^2sp^3	Октаэдрическая	$[Fe(CN)_6]^{4-}$