

**Учреждение образования  
«БЕЛОРУССКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ  
СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННАЯ АКАДЕМИЯ»**

**Кафедра химии**

# **ХИМИЯ**

**Теоретический раздел**

**Лекция**

**Комплексные соединения и их свойства Координационная теория Вернера.**

# КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Состав и структура комплексного иона (КИ). Основные положения координационной теории

Наиболее обширный и разнообразный класс неорганических веществ представляют комплексные, или координационные соединения (КС). В живых организмах присутствуют комплексные соединения биогенных металлов (Fe, Cu, Zn, Co и др.) с белками, витаминами и другими веществами, играющими роль ферментов или выполняющими специфические функции в обмене веществ.

В процессе изучения этой темы необходимо составить четкое представление о механизме донорно-акцепторной связи и особенностях координационных соединений, их пространственной структуре и устойчивости, типах лигандов, а также о той роли, которую играют минеральные, органические и органо-минеральные комплексные соединения. Необходимо уметь рассчитывать координационное число иона-комплексообразователя и заряд комплексного иона, а также составлять уравнения реакций образования и диссоциации комплексных соединений.

Комплексных соединений известно значительно больше, чем всех других неорганических веществ. Они находят практическое применение в самых различных областях. Велика роль комплексов в биологических процессах. Так, комплексными соединениями являются гемоглобин (комплексообразователь  $\text{Fe}^{2+}$ ) и хлорофилл (комплексообразователь  $\text{Mg}^{2+}$ ), без которых невозможна жизнь высших животных и растений.

Среди комплексных соединений имеются кислоты, основания и соли; есть также вещества, не диссоциирующие на ионы, т. е. неэлектролиты. Вот несколько примеров:

| Кислоты                    | Основания  | Соли  | Неэлектролиты                           |
|----------------------------|--|---|---|
| $\text{H}[\text{AuCl}_4]$  | $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$                              | $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2$ | $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ |
| $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ | $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ |   | $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$              |

Комплексообразование особенно характерно для переходных металлов, в частности, очень много комплексов известно для  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  и элементов VIII группы периодической системы.

В последнее время в научной литературе наряду с термином комплексные соединения часто употребляется тождественный ему термин координационные соединения. Процесс образования комплексных соединений называют процессом *комплексообразования*.

Комплексными называются соединения, в узлах кристаллических решеток которых находятся комплексные частицы, способные к существованию в растворах. Эти частицы образованы за счет координации электронодефицитным

атомом или катионом (акцепторы электронов) электронейтральных частиц или анионов (доноры электронов).

Состав, строение и свойства соединений, которые позднее назвали комплексными (или координационными), в свое время не вписывались в сложившиеся представления химической теории. Так, некоторые вещества, способные к самостоятельному существованию, оказались способными соединяться друг с другом, хотя валентные возможности атомов, казалось, уже исчерпаны. Например,  $\text{FeF}_3$  и  $\text{KF}$  способны образовать соединение состава  $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{KF}$ , а  $\text{CuSO}_4$  и  $\text{NH}_3$  – соединение  $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ . Причем, если ионы  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  в растворах  $\text{CuSO}_4$  и  $\text{FeF}_3$ , соответственно, легко обнаружить с помощью реакций обмена (например, действием щелочи), то в приведенных выше их «комплексах» наличие  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  тем же способом не обнаруживается.

Были непонятными, с позиций обычных обменных реакций, некоторые ионно-молекулярные взаимодействия. Так, при добавлении концентрированной соляной кислоты к голубому раствору  $\text{CuSO}_4$  окраска его менялась на зеленую. Розовый раствор  $\text{CoCl}_2$  при его выпаривании становился синим без добавления каких-либо реактивов. – Какие «слабые электролиты» при этом образовались? Более того, оказались возможными реакции, прямо противоположные «привычным» обменным взаимодействиям. Например, при смешивании  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  и аммиака, осадок не образовывался, а растворялся, и вместо двух слабых оснований получалась щелочь.

И, наконец, были получены вещества одинакового состава, но разного строения – изомеры. Ранее свойство изомерии было известно только для органических соединений.

Систематизировать и осмыслить перечисленные выше свойства и явления в течение более чем 100 лет пытались многие ученые, но наиболее полно это удалось сделать швейцарскому химику А.Вернеру (за что впоследствии ему была присуждена Нобелевская премия).

### ***Основные положения координационной теории***

Согласно теории А.Вернера отличительной особенностью координационных соединений является наличие центрального атома(иона) металла, который называют **комплексобразователем**. Типичные комплексобразователи – катионы металлов побочных подгрупп:  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и др.

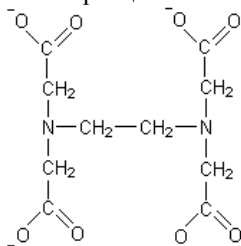
В ближайшем окружении центрального атома располагаются ковалентно с ним связанные анионы кислот или электронейтральные молекулы, которые называют **лигандами**. Типичные лиганды – анионы кислот (галогенид-ионы,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ), молекулы  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и др.

Совокупность иона металла и окружающих его лигандов была названа Вернером **внутренней сферой комплекса**. В формулах координационных соединений ее заключают в квадратные скобки. Все, что находится за квадратными скобками, составляет **внешнюю сферу**.

Число связей, образуемых центральным атомом с лигандами, называют его *координационным числом (КЧ)*, а число связей, образуемых одним лигандом с центральным атомом называют *дентатностью* лиганда. КЧ центрального атома – сложная функция, зависящая от размера и заряда центрального атома и лигандов, но оно обычно в 2 раза больше заряда комплекссообразователя; уточнить его, также как и наиболее характерные для него лиганды можно с помощью справочника.

Примеры монодентатных лигандов:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ .

К числу бидентатных лигандов относится  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$  – этилендиамин, оксалат- и карбонат- ионы. Примером полидентатных лигандов может служить этилендиаминтетраацетат-ион (ЭДТА):



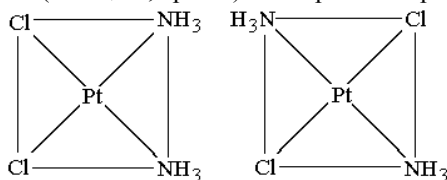
Центральный атом с координированными вокруг него лигандами образуют *внутреннюю сферу* комплекса. При написании полной формулы комплекса внутреннюю сферу выделяют квадратными скобками.

*Заряд внутренней сферы* равен алгебраической сумме зарядов центрального атома и всех лигандов. Например:  $[\text{FeF}_6]^{3-}$ ,  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ,  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$

Если заряд внутренней сферы не равен нулю, то имеется *внешняя сфера*, состоящая из ионов с противоположным знаком (эти ионы могут быть также комплексными). Последовательность записи формулы комплекса определяется зарядами внешней и внутренней сфер: сначала пишут катион, затем – анион. Например:  $\text{K}_3[\text{FeF}_6]$ ,  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]_2(\text{SO}_4)$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$ . Внутренняя сфера комплекса может быть смешанной (включать не одинаковые, а разные лиганды):  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{SO}_4$ .

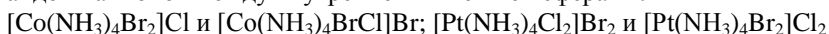
Изомерия комплексных соединений проявляется в существовании соединений с одинаковым составом, но различным строением, вследствие чего эти соединения обладают разными свойствами.

Геометрические (или *цис-*, *транс-*) изомеры изомеры  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$



Цис- или транс- изомерия возможна для комплексов со смешанной внутренней сферой квадратного или октаэдрического строения и обусловлена различным пространственным расположением пары одинаковых лигандов относительно центрального атома. Если одинаковые лиганды располагаются в соседних вершинах квадрата или октаэдра, то такой изомер называется цис-изомером, если в противоположных – транс-изомером.

Гидратные изомеры различаются распределением молекул воды между внутренней и внешней сферами:  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3 \leftrightarrow [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Ионизационные изомеры различаются распределением лигандов - анионов между внутренней и внешней сферами:



Координационная изомерия возможна для комплексных соединений, у которых и катион и анион комплексные, и обусловлена переходом лигандов от одного комплексообразователя к другому:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6] \leftrightarrow [\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$ .

За сравнительно короткий срок химия координационных соединений из узкой области, занимающейся изучением "экзотических" веществ, выросла в наиболее быстро развивающуюся область химии, являющейся связующим звеном между неорганической, органической, аналитической, физической и биологической химией.

Комплексные соединения имеют и важное прикладное значение. Многие из них обладают низкой растворимостью, высокой прочностью, яркой окраской, поэтому реакции комплексообразования весьма ценны для качественного обнаружения ионов. Пионерами в этой области были русские ученые М.А. Ильинский и Л.Л. Чугаев.

В настоящее время более 30% всех реакций, используемых в качественном анализе, основаны на комплексообразовании. Существует метод объемного анализа – комплексонометрия, основанный на применении в качестве титрантов растворов поликарбонатов аминокислот, носящих общее название комплексоны.

Комплексообразование осуществляется во многих процессах, протекающих в живых организмах. В виде аквакомплексов находятся в крови, лимфе и тканевых жидкостях ионы щелочных и щелочноземельных металлов, выполняющих в организмах важные и многообразные физиологические функции. Что касается ионов d-элементов, то вследствие высокой комплексообразующей способности они находятся в организмах исключительно в виде комплексов с белками и входят в состав хромпротеидов, ферментов, витаминов и др. жизненно важных соединений. Важнейшим хромпротеидом является гемоглобин, представляющий комплекс железа II - гем, соединенный с белком глобином. На способности гемоглобина обратимо присоединять кислород основан транспорт кислорода из легких в ткани.

## 2. Классификация и номенклатура комплексных соединений КС

Классификация комплексов

а) классификация по заряду внутренней сферы.

Как отмечалось ранее, заряд внутренней сферы комплекса равен алгебраической сумме зарядов комплексообразователя и лигандов. Если этот заряд положительный, то комплекс относят к катионным, если отрицательный – к анионным, если нулевой – к неэлектролитам.

Примеры:

$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$ ,  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{Cl}_2$  – катионные комплексы,  $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$ ,  $\text{K}_3[\text{FeF}_6]$ ,  $\text{K}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{CN})_4]$  – анионные комплексы,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ ,  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ ,  $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$  – комплексные неэлектролиты.

б) классификация по типу лигандов

– аминокомплексы – комплексы, в которых лигандами являются молекулы аммиака или другие амины:  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ ,  $[\text{Pt}(\text{en})_3]\text{Cl}_4$  (en – этилендиамин  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ ).

– аквакомплексы – комплексы, в которых лигандами являются молекулы воды:  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$ ,  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ ,  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ .

– гидроксокомплексы – комплексы, в которых лигандами являются гидроксид-ионы:  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$ ,  $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ .

– ацидокомплексы – комплексы, в которых лигандами являются анионы кислот:  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ ,  $\text{K}_2[\text{SiF}_6]$ ,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

Существуют также смешанные комплексы, в состав внутренней сферы которых входят различные типы лигандов.

Название комплексного соединения, как и название соли, начинают с названия аниона, за которым следует название катиона в родительном падеже. Для того чтобы освоить номенклатуру комплексных соединений, необходимо научиться правильно называть комплексные анионы и катионы.

Название комплексного иона (или электронейтральной комплексной частицы) начинают с указания числа лигандов и их типа. Число лигандов указывают греческими числительными: 1 – моно, 2 – ди, 3 – три, 4 – тетра, 5 – пента, 6 – гекса, 7 – гепта, 8 – окта.

Названия наиболее распространённых лигандов:  $\text{F}^-$  – фторо-;  $\text{Cl}^-$  – хлоро-;  $\text{Br}^-$  – бром-;  $\text{I}^-$  – йодо-;  $\text{OH}^-$  – гидроксо-;  $\text{SO}_3^{2-}$  – сульфито-;  $\text{NO}_2^-$  – нитро-;  $\text{NH}_3$  – аммин-;  $\text{CN}^-$  – циано-;  $\text{H}_2\text{O}$  – аква-.

Если комплексная частица – анион, то к названию лигандов (которые называют справа налево) добавляется корень латинского названия элемента-комплексообразователя и окончание «-ат».

Если в состав внутренней сферы комплекса входят в качестве лигандов и молекулы, и анионы, то в первую очередь называют анионы (с окончанием на «-о»), а затем молекулы. Если для комплексообразователя возможно не-

сколько степеней окисления, то ее указывают в круглых скобках римской цифрой.

Примеры:  $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$  – тетрагидроксоалюминат натрия

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

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

$\text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2]$  – дицианоаурат (I) натрия

$\text{K}_2[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$  – тетрахлородиамминплатинат (II) калия

Если комплекс катионного типа, то используют русскоеназвание (в родительном падеже) элемента-комплексобразователя:

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$  – хлорид диамминсеребра (I)

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$  – хлорид дихлоротетраамминплатины (IV)

$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$  – сульфат тетрааквамеди (II)

При составлении названия электронейтрального комплекса используют русское название комплексобразователя в именительном падеже:

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{F}_3]$  – трифторотриаквахром (III)

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_2\text{Cl}]$  – хлориднитротриамминкобальт (III)

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]$  – дибромтетраамминплатина (II)

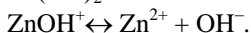
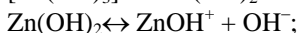
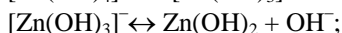
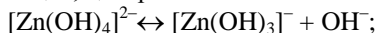
### 3. Диссоциация и устойчивость комплексных соединений

Как отмечалось ранее, химическая связь между внешней и внутренней сферами комплекса – ионная, а связи центрального атома с лигандами внутренней сферы – ковалентные. Вследствие этой особенности комплексные соединения диссоциируют двояко:

На ионы внешней сферы и комплексный ион диссоциирует как *сильный электролит*, и такую диссоциацию называют *первичной диссоциацией* комплексного соединения:

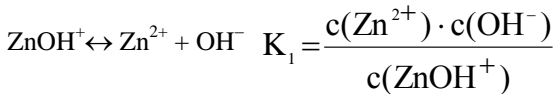
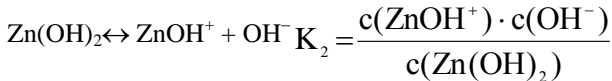
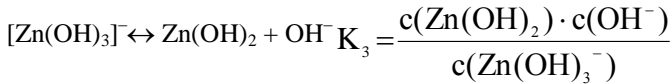
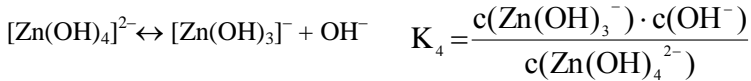


Диссоциация внутренней сферы комплексного соединения протекает по *типу слабого электролита*, причем ступенчато; этот процесс называется *вторичной диссоциацией* комплексного соединения. Таким образом, вторичная диссоциация характеризуется наличием равновесия между комплексной частицей, центральным ионом и лигандами:



Диссоциация комплексных ионов, как и диссоциация других слабых электролитов, характеризуется константой равновесия. В рассматриваемом случае константа равновесия называется *константой нестойкости* комплексного соединения. Чем менее устойчив комплекс, тем больше его константа не-

стойкости. Каждой ступени вторичной диссоциации соответствует своя константой нестойкости:



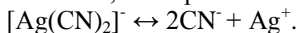
Суммарному процессу  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + 4\text{OH}^-$  соответствует общая константа нестойкости  $K_{\text{общ.}} = \frac{c(\text{Zn}^{2+}) \cdot c^4(\text{OH}^-)}{c(\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-})}$ .

Очевидно, что  $K_{\text{общ.}} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4$ .

Величина, обратная константе нестойкости, называется *константой устойчивости комплекса*:  $K_{\text{общ. уст.}} = 1/K_{\text{общ. нест.}}$ .

$K_{1\text{уст.}} = 1/K_{1\text{нест.}}$ ;  $K_{2\text{уст.}} = 1/K_{2\text{нест.}}$ ;  $K_{3\text{уст.}} = 1/K_{3\text{нест.}}$ ;  $K_{4\text{уст.}} = 1/K_{4\text{нест.}}$ .

Чем более устойчив комплекс, тем больше константа устойчивости. Константы нестойкости и устойчивости приводят в справочниках. С помощью справочных таблиц можно определить, какие комплексы наиболее характерны для заданных катионов, а также уточнить координационное число комплексообразователя (по числу ступенчатых констант). Чем меньше константа нестойкости, тем прочнее комплекс.

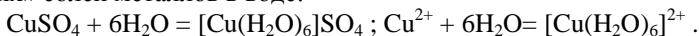


Выражение константы нестойкости комплексного иона:

$$K_{\text{нест.}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2}{\{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- \}} = 1,4 \cdot 10^{-20}$$

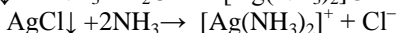
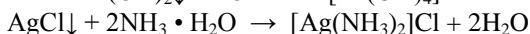
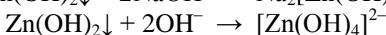
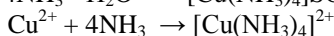
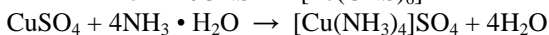
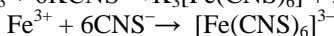
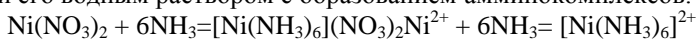
#### 4. Образование и разрушение комплексов

Аквакомплексы образуются при растворении большинства «простых» солей металлов в воде:



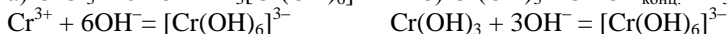
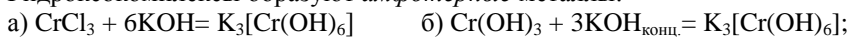
Соединения многих d-элементов способны взаимодействовать с аммиаком

или его водным раствором с образованием аминоккомплексов:

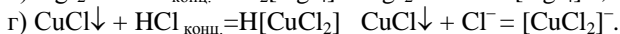
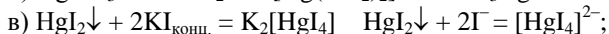
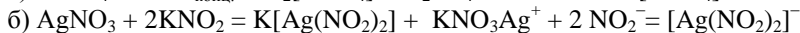
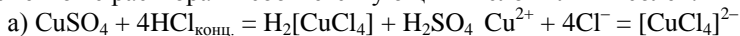


Примечание: аммиачные комплексы  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  не существуют и не образуются в водных растворах. При действии на соли железа аммиаком выделяются малорастворимые гидроксиды. Эту особенность часто используют для разделения железа и других металлов, способных образовать растворимые аминоккомплексы.

Гидроксиокомплексы образуют *амфотерные* металлы:

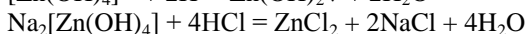
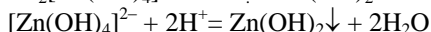
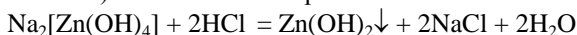


Ацидокомплексы можно получить в результате реакции соединений d-элементов с растворами соответствующих кислот или их солей:



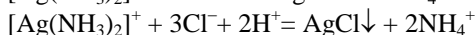
Вследствие того, что комплексный ион относится к слабым электролитам, для его разрушения необходимо, чтобы в качестве продукта реакции образовался ещё более слабый (или малорастворимый) электролит. Строго говоря, большинство таких превращений относится к равновесным. Вследствие этого без количественной характеристики конкурирующих реакций (константы ионно-молекулярного равновесия) определить преимущественное направление реакции довольно сложно.

В то же время, некоторые из этих протекают практически необратимо и прогнозируются на качественном уровне. Например, все гидроксиокомплексы легко разрушаются при добавлении кислот, вследствие связывания лигандов (ионов  $\text{OH}^-$ ) с ионами  $\text{H}^+$  с образованием слабейшего электролита –  $\text{H}_2\text{O}$ .

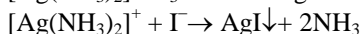
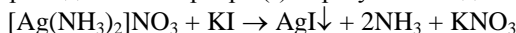


Большинство аминоккомплексов d-металлов 4 периода разрушается при добавлении избытка кислот; при этом ионы  $\text{H}^+$  связывают молекулы  $\text{NH}_3$ ,

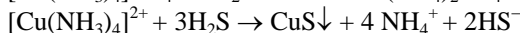
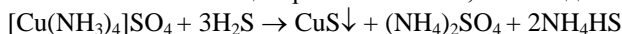
образуя более слабый электролит – ионы  $[\text{NH}_4]^+$  ( $K_{\text{нест.} [\text{NH}_4]^+} = 5,6 \cdot 10^{-10}$ ).



Комплекс можно также разрушить, связав ионы внутренней сферы в малорастворимое соединение. Так, при добавлении иодида калия к раствору нитрата диамминсеребра (I) образуется осадок иодида серебра:

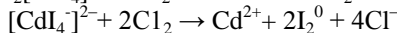
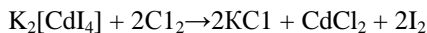


Возможно комбинированное разрушение комплекса вследствие более прочного связывания и центрального атома, и лигандов одновременно:

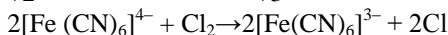


Разрушение или трансформация комплексного соединения в результате окислительно-восстановительных превращений:

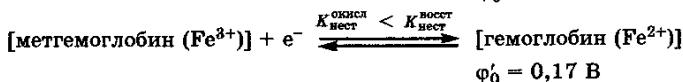
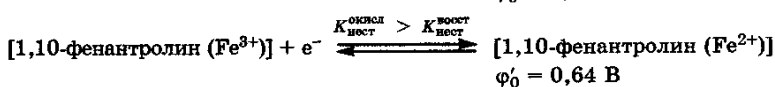
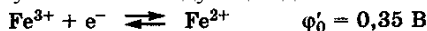
- лиганда:



- комплексообразователя:  $2\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 2\text{KCl} + 2$



Процесс комплексообразования сильно влияет на величины восстановительных потенциалов катионов d-металлов. Если восстановленная форма катиона металла образует с данным лигандом более устойчивый комплекс, чем его окисленная форма, то потенциал возрастает. Снижение потенциала происходит, когда более устойчивый комплекс образует окисленная форма. Иллюстрацией сказанному являются следующие данные.



Эти особенности окислительно-восстановительных свойств ионов "металлов жизни" в биоконplexах очень важны для понимания биохимических процессов, протекающих при их участии.

Кислотно-основные свойства комплексных соединений. Комплексные соединения могут проявлять кислотно-основные свойства за счет ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  внешней сферы:

кислоты:  $\text{H}_2[\text{SiF}_6] \rightarrow 2\text{H}^+ + [\text{SiF}_6]^{2-}$ ;  $\text{H}[\text{AuCl}_4] \rightarrow \text{H}^+ + [\text{AuCl}_4]^-$

основания:  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} \rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{OH}^-$  и, кроме того, за счет диссоциации их лигандов. Последнее особенно характерно для природных комплексов, содержащих белки, которые, как известно, являются амфолитами.

Например, гемоглобин (Hhb) или оксигемоглобин (HhbO<sub>2</sub>) проявляют кислотные свойства за счет кислотных групп белка глобина, являющегося лигандом  $\text{Hhb} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{Hb}^-$ ;  $\text{HhbO}_2 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HbO}_2^-$

В то же время анион гемоглобина за счет аминокрупп белка глобина проявляет основные свойства и поэтому связывает кислотный оксид CO<sub>2</sub> с образованием аниона карбаминогемоглобина (HbCO<sub>2</sub>)<sup>-</sup>:  $\text{CO}_2 + \text{Hb}^- \leftrightarrow (\text{HbCb}_2)^-$

С помощью этого соединения CO<sub>2</sub> транспортируется из тканей в легкие, где, вступая в реакцию с более сильной кислотой оксигемоглобином, превращается в слабую нестойкую кислоту HhbCO<sub>2</sub>, распадающуюся на гемоглобин с выделением CO<sub>2</sub>:  $(\text{HbCO}_2)^- + \text{HhbO}_2 \leftrightarrow \text{HbO}_2 + \text{Hhb} + \text{CO}_2 \uparrow$

Кислотно-основные свойства лигандов, связанных с комплексообразователем, часто выражены более ярко, чем кислотно-основные свойства свободных лигандов.

## 5.5. Строение и геометрия комплексного иона с точки зрения МВС

В представлениях МВС ковалентные химические связи внутренней сферы, между центральным атомом и лигандами, образуются по донорно-акцепторному механизму, в результате перекрывания вакантных валентных орбиталей комплексообразователя с орбиталями лигандов, имеющих неподеленные электронные пары (рис. 5.1.).

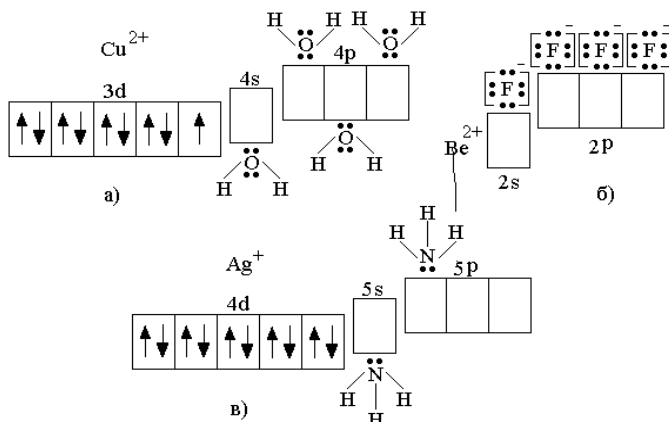
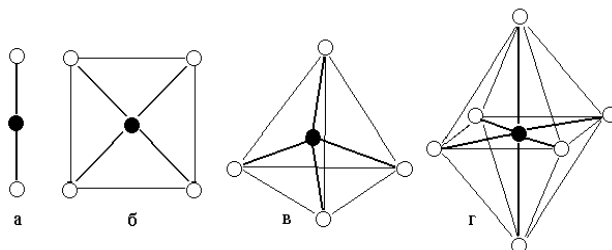


Рис.5.1.. Схемы донорно-акцепторного взаимодействия при образовании комплексных ионов: а)  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ; б)  $[\text{BeF}_4]^{2-}$ ; в)  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$

Пространственная геометрия внутренней сферы комплексов определяется валентными орбиталями центрального атома (комплексообразователя). Так, например, из рис. 13 видно, что в образовании  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  задействованы две орбитали  $\text{Ag}^+$ , одна из них  $s$ - , другая –  $p$ -орбиталь. Для того, чтобы связи с  $\text{NH}_3$  были равными по энергии, необходима  $sp$ -гибридизация этих орбиталей, вследствие этого ион  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  имеет линейное строение. При образовании  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$  задействованы четыре вакантные орбитали цинка, одна  $s$ -типа и три –  $p$ -типа. Для равноценности образуемых связей необходима  $sp^3$ -гибридизация, вследствие этого ион должен иметь тетраэдрическую геометрию(рис.5.2.).



**Рис. 5.2.** Геометрия комплексных ионов: а) координационное число комплексообразователя равно 2; б) и в) координационное число комплексообразователя равно 4; г) координационное число комплексообразователя равно 6

Однако есть некоторые особенности применения МВС к координационным соединениям. Например, исходя из строения валентного уровня иона  $\text{Fe}^{3+}$ , можно предположить, что в образовании комплексов  $[\text{FeF}_6]^{3-}$  и  $[\text{FeCN}_6]^{3-}$  будут задействованы одна  $s$ - орбиталь, три  $p$ - орбитали и две  $d$ -орбитали. Тип *гибридизации* –  $sp^3d^2$  и, соответственно, структура комплексов – октаэдр. Кроме того, можно предположить, что при наличии неспаренных электронов  $\text{Fe}^{3+}(3d^5)$  эти комплексы должны быть парамагнитными. На самом деле и  $[\text{FeF}_6]^{3-}$ , и  $[\text{FeCN}_6]^{3-}$  имеют октаэдрическую структуру и оба – парамагнитные. Однако, магнетизм  $[\text{FeF}_6]^{3-}$  соответствует наличию пяти неспаренных электронов, а  $[\text{FeCN}_6]^{3-}$  - только одного. Как это можно объяснить в рамках МВС?

Если в образовании связей с лигандами участвуют орбитали только внешнего валентного уровня центрального атома, то такие комплексы называют внешнеорбитальными или высокоспиновыми ( $[\text{FeF}_6]^{3-}$ ). Если в образовании связей центрального атома с лигандами участвуют кроме  $s$ -,  $p$ - орбиталей внешнего,  $d$ -орбитали предвнешнего уровня, то такие комплексы называют внутриорбитальными или низкоспиновыми.

Как может реализоваться последний вариант, если в нормальном (невозбужденном) состоянии все  $3d$ -орбитали  $\text{Fe}^{3+}$  заняты электронами (в соответ-

ствии с правилом Гунда)? Можно предположить, что в комплексах, подобных  $[\text{FeCN}_6]^{3-}$ , часть внутренних d-орбиталей могут стать вакантными в результате спаривания электронов. При этом увеличивается энергия межэлектронного отталкивания электронов, но освобождаются для образования более прочных связей орбитали, расположенные ближе к ядру (длина связи будет меньше). По-видимому, такой вариант возбуждения  $\text{Fe}^{3+}$  и реализуется при образовании  $[\text{FeCN}_6]^{3-}$ . Таким образом, изложенные выше представления МВС позволяют объяснить, но не предсказать различие в свойствах комплексов  $[\text{FeF}_6]^{3-}$  и  $[\text{FeCN}_6]^{3-}$ . Остается открытым и вопрос о том, как связана вероятность образования внутри- или внешнесферного комплекса с особенностями электронного строения комплексообразователя и природой лигандов? Кроме того, МВС не позволяет объяснить еще одно: Почему большинство соединений d-металлов окрашенные, а s-, p- металлов – бесцветные?

В связи с этим потребовались дополнительные, специфические для комплексов, модели химической связи. Современная теория строения комплексных соединений использует положения квантовой химии. При этом для объяснения и расчета химической связи в комплексах применяется несколько квантово-химических методов.

По методу валентных связей предполагается, что между лигандами и комплексообразователем образуется донорно-акцепторная связь за счет пар электронов, поставляемых лигандами. С помощью этого метода было объяснено строение и многие свойства (в том числе и магнитные) большого числа комплексных соединений. Однако этот метод приближенный и мало пригоден для расчета энергии связи и других характеристик комплексных соединений.

## ЛИТЕРАТУРА

### Основная

1. Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия: Учебник для вузов/ Н. С. Ахметов. – М.: Высш. шк., 2006. – 743. .
2. Барковский, Е. В. Аналитическая химия: Учеб.пособие/ Е. В. Барковский. – Мн.: Высш. шк., 2004. – 351 с.
3. Барковский, Е. В. Введение в химию биогенных элементов и химический анализ: Учеб.пос./ Е. В. Барковский, С. В. Ткачев и др. – М.: Высш. шк., 1997. –126 с.
4. Гольбрайх, З. Е. Сборник задач и упражнений по химии: Учеб. пособие/ З. Е. Гольбрайх.– М.:ООО«Издательство Астрель»,2004.–383с
5. Ким, А.М. Органическая химия: Учеб.пособие/ А. М. Ким. – 3-е изд., испр. и доп. – Новосибирск: Сиб. унив. изд-во, 2002. – 971 с.
6. Князев Д. А. Неорганическая химия: Учебник для вузов/ Д. А. Князев, С. Н. Смартыгин. – М.: Высш. шк., 1990. – 430 с.
7. Руководство к изучению курса “Общая и неорганическая химия”: Пособие для студентов нехимических специальностей / И. Е. Шиманович [и др.]; под ред. И.Е. Шимановича. – 3-е изд. – Минск: РИВШ, 2008. – 112 с.
8. Угай Я. А. Общая и неорганическая химия: Учебник для вузов/ Я. А. Угай. 4-е изд. – М.: Высш. шк., 2004. – 440 с.
9. ХИМИЯ. Неорганическая химия:Учебно-методический комплекс: О. В. Поддубная, И.В. Ковалева. – Горки: БГСХА, 2010. – 169 с.
10. Цитович, Н. К. Курс аналитической химии: Учебник для вузов/ Н. К. Цитович. – М.: Высш. шк., 1987. – 403 с.
11. Цыганов, А. Р. Сборник задач и упражнений по химии: Учеб.пособие / А. Р. Цыганов, О. В. Поддубная. – Минск: ИВЦ Минфина, 2013. – 236 с.

### Дополнительная:

1. Алешин, В.А. Практикум по неорганической химии/ В.А. Алешин[ и др.] –М.: Издат. Центр”академия”, 2004. – 384 с.
2. Волков А.И.Метод молекулярных орбиталей: Учеб.пособие / А.И. Волков. – Минск : Новое знание, 2006. – 133 с.
3. Введение в лабораторный практикум по неорганической химии: Учеб.пособие / В.В. Свиридов, Г.А.Попкович и др. – Мн : Высш. шк., 2003. – 96 с.
4. Дорохова, Е. Н. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа: Учебник для почвенно-агрохимических специальностей / Е. Н. Дорохова, Г. В. Прохорова. – М.: Высш. шк., 1991. – 354 с.
5. Жарский, И. М.Теоретические основы химии: сборник задач: Учеб.пособие. – Минск.: Аверсев, 2004. – 397 с.
6. Зайцев, О. С. Исследовательский практикум по общей химия: Учеб.пособие. / О. С. Зайцев. – М.: Изд-во МГУ, 1994. – 480 с.
7. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: Учебник для вузов/ Ю.А. Ершов, В.А. Попков и др. 6-е изд.,стер. М.: Высш. шк., 2007. – 560с.
8. Практикум по общей и биоорганической химии: Учеб.пособие для студ. высш. учеб. заведений / под ред. В. А. Попкова. – 3-е изд. – М.: Изд. центр «Академия», 2008. – 240 с.
9. Слесарев, В. И. Химия: основы химии живого: Учебник для вузов / В. И. Слесарев. – СПб: Химиздат, 2001. – 784 с.
10. Степин, Б. Д. Неорганическая химия: Учебник для вузов/ Б. Д. Степин, А.А. Цветков. – М.: Высш. шк., 1994. – 608 с.

Составители  
**Поддубная** Ольга Владимировна  
**Ковалева** Ирина Владимировна  
**Мохова** Елена Владимировна