



Учреждение образования
«Белорусская государственная
орденов Октябрьской Революции
и Трудового Красного Знамени
сельскохозяйственная академия»



Кафедра биологии растений и химии

ХИМИЯ

Теоретический раздел Лекция Комплексные соединения

5. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

5.1. Состав и структура комплексного иона (КИ).

1





Учреждение образования
«Белорусская государственная
орденов Октябрьской Революции
и Трудового Красного Знамени
сельскохозяйственная академия»



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 Fe^{2+}) и хлорофилл (комплексообразователь 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 Cu^{2+} , Ag^+ , Au^{3+} , 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*.





Учреждение образования
«Белорусская государственная
орденов Октябрьской Революции
и Трудового Красного Знамени
сельскохозяйственная академия»



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, FeF_3 и KF способны образовать соединение состава $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{KF}$, а CuSO_4 и NH_3 – соединение $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$. Причем, если ионы Cu^{2+} и Fe^{3+} в растворах CuSO_4 и FeF_3 , соответственно, легко обнаружить с помощью реакций обмена (например, действием щелочи), то в приведенных выше их «комплексах» наличие Cu^{2+} и 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 CuSO_4 окраска его менялась на зеленую. Розовый раствор 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: Ag^+ , Cu^{2+} , Fe^{3+} и др.





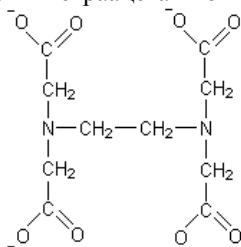
В ближайшем окружении центрального атома располагаются ковалентно с ним связанные анионы кислот или электронейтральные молекулы, которые называют **лигандами**. Типичные лиганды – анионы кислот (галогенид-ионы, CN^- , NO_2^-), молекулы NH_3 , H_2O и др.

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 комплексобразователя; уточнить его, также как и наиболее характерные для него лиганды можно с помощью справочника.

Примеры монодентатных лигандов: Cl^- , F^- , Br^- , I^- , CN^- , OH^- , NH_3 , H_2O .

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 образует *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 –

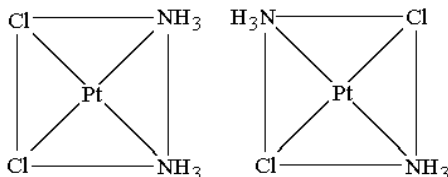




анион. Например: $K_3[FeF_6]$, $[Ag(NH_3)_2]_2(SO_4)$, $[Co(NH_3)_6][Cr(CN)_6]$. Внутренняя сфера комплекса может быть смешанной (включать не одинаковые, а разные лиганды): $[Co(NH_3)_5Cl]SO_4$.

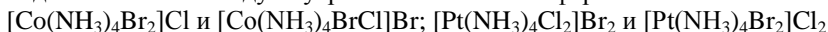
Изомерия комплексных соединений проявляется в существовании соединений с одинаковым составом, но различным строением, вследствие чего эти соединения обладают разными свойствами.

Геометрические (или цис-, транс-) изомеры изомеры $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$



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: $[Cr(H_2O)_6]Cl_3 \leftrightarrow [Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O \leftrightarrow [Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$. 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: $[Co(NH_3)_6][Cr(CN)_6] \leftrightarrow [Cr(NH_3)_6][Co(CN)_6]$.

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 окра-





Учреждение образования
«Белорусская государственная
орденов Октябрьской Революции
и Трудового Красного Знамени
сельскохозяйственная академия»



ской, 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.

5.2. 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





Учреждение образования
«Белорусская государственная
орденов Октябрьской Революции
и Трудового Красного Знамени
сельскохозяйственная академия»



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: F^- – фторо-; Cl^- – хлоро-; Br^- – бромо-; I^- – йодо-; OH^- – гидроксо-; SO_3^{2-} – сульфито-; NO_2^- – нитро-; NH_3 – аммин-; CN^- – циано-; H_2O – 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 несколько 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

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

Если комплекс катионного типа, то используют русское название (в родительном падеже) элемента-комплексообразователя:

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





Учреждение образования
«Белорусская государственная
орденов Октябрьской Революции
и Трудового Красного Знамени
сельскохозяйственная академия»



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)

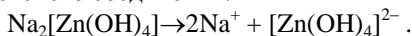
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_2\text{Cl}]$ – хлординитротриамминкобальт (III)

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

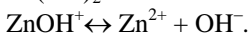
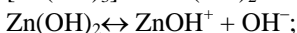
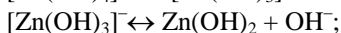
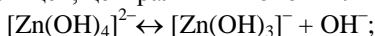
5.3. Диссоциация и устойчивость комплексных соединений

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:

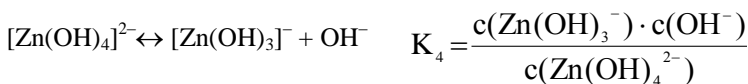
На ионы внешней сферы и комплексный ион диссоциирует как *сильный электролит*, и такую диссоциацию называют *первичной диссоциацией* комплексного соединения:

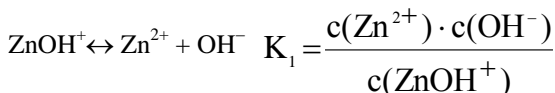
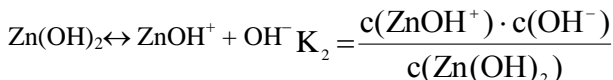


Диссоциация внутренней сферы комплексного соединения протекает по *типу слабого электролита*, причем ступенчато; этот процесс называется *вторичной диссоциацией* комплексного соединения. Таким образом, вторичная диссоциация характеризуется наличием равновесия между комплексной частицей, центральным ионом 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 нестойкости. Каждой ступени вторичной диссоциации соответствует своя константа нестойкости:





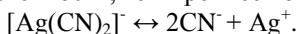
Суммарному процессу $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + 4\text{OH}^-$ соответствует общая константа нестойкости $K_{\text{общ}} = \frac{c(\text{Zn}^{2+}) \cdot c^4(\text{OH}^-)}{c(\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-})}$.

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:

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

5.4. Образование и разрушение комплексов

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

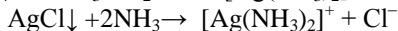
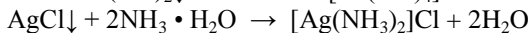
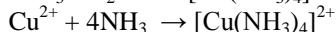
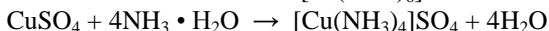
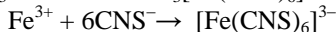
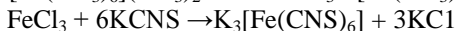


Соединения многих d-элементов способны взаимодействовать с аммиаком



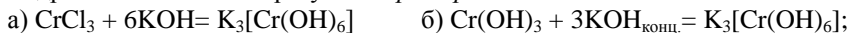


или его водным раствором с образованием аминоккомплексов:

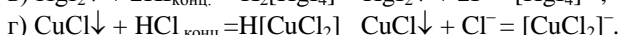
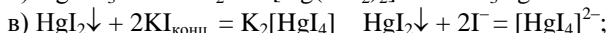
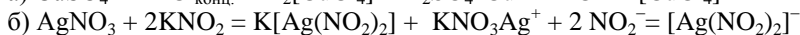
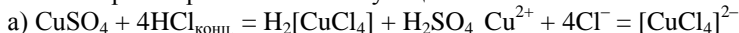


Примечание: аммиачные комплексы Fe^{2+} и Fe^{3+} не существуют и не образуются в водных растворах. При действии на соли железа аммиаком выделяются малорастворимые гидроксиды. Эту особенность часто используют для разделения железа и других металлов, способных образовать растворимые аминоккомплексы.

Гидроксиокомплексы образуют *амфотерные* металлы:

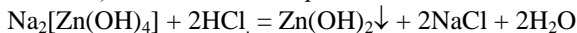


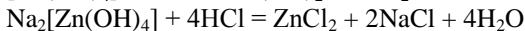
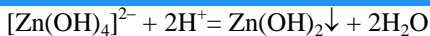
Ацидокомплексы можно получить в результате реакции соединений d-элементов с растворами соответствующих кислот или их солей:



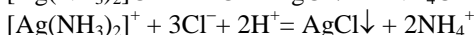
Вследствие того, что комплексный ион относится к слабым электролитам, для его разрушения необходимо, чтобы в качестве продукта реакции образовался ещё более слабый (или малорастворимый) электролит. Строго говоря, большинство таких превращений относится к равновесным. Вследствие этого без количественной 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 OH^-) с ионами H^+ с образованием слабейшего электролита – H_2O .

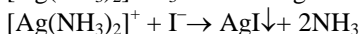
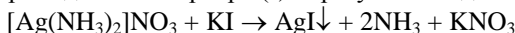




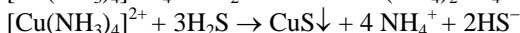
Большинство аминокомплексов d- металлов 4 периода разрушается при добавлении избытка кислот; при этом ионы H^+ связывают молекулы NH_3 , образуя более слабый электролит – ионы $[\text{NH}_4]^+$ ($K_{\text{нест.}[\text{NH}_4]^+} = 5,6 \cdot 10^{-10}$).



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

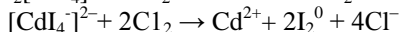
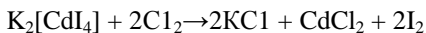


Возможно комбинированное разрушение комплекса вследствие более прочного связывания и центрального атома, и лигандов одновременно:

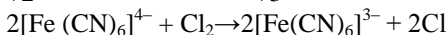


Разрушение или трансформация комплексного соединения в результате окислительно-восстановительных превращений:

- лиганда:

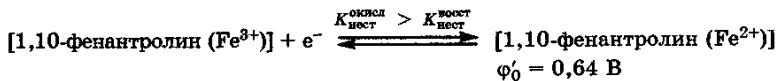
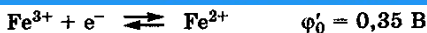


- комплексообразователя: $2\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 2\text{KCl}$



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 биоконплексах 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 H^+ и OH^- внешней сферы:



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 (HnH) или оксигемоглобин (HnHbO_2) проявляют кислотные свойства за счет кислотных групп белка глобина, являющегося лигандом $\text{HnH} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{Hb}^-$; $\text{HnHbO}_2 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HbO}_2^-$

В то же время анион гемоглобина за счет аминокрупп белка глобина проявляет основные свойства и поэтому связывает кислотный оксид CO_2 с образованием аниона карбаминогемоглобина (HbCO_2^-): $\text{CO}_2 + \text{Hb}^- \leftrightarrow (\text{HbCb}_2)^-$

С помощью этого соединения CO_2 транспортируется из тканей в легкие, где, вступая в реакцию с более сильной кислотой оксигемоглобином, превращается в слабую нестойкую кислоту HnHbCO_2 , распадающуюся на гемоглобин с выделением CO_2 : $(\text{HbCO}_2)^- + \text{HnHbO}_2 \leftrightarrow \text{HbO}_2 + \text{HnHb} + \text{CO}_2 \uparrow$

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

5.5. Структура 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.).

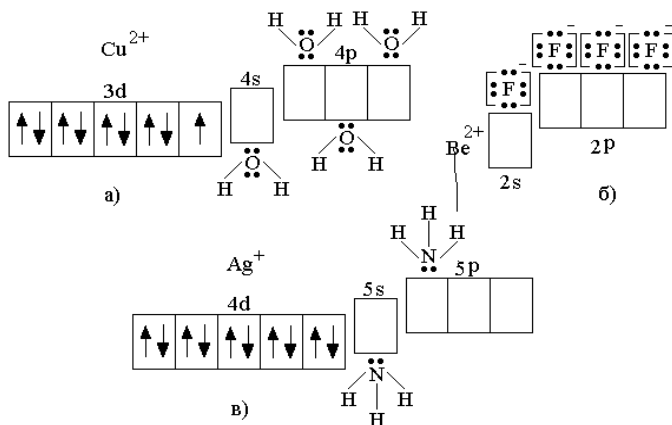
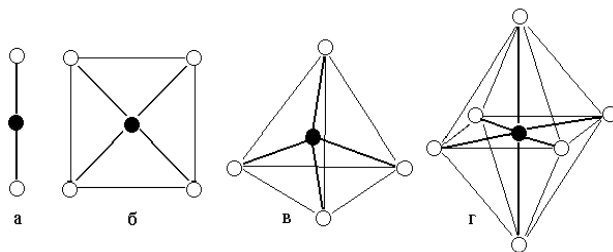


Рис.5.1.. Схемы донорно-акцепторного взаимодействия при образовании комплексных ионов: а) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$; б) $[\text{BeF}_4]^{2-}$; в) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$

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 Ag^+ , одна из них s - , другая – p -орбиталь. Для того, чтобы связи с 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.).





Учреждение образования
«Белорусская государственная
орденов Октябрьской Революции
и Трудового Красного Знамени
сельскохозяйственная академия»

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 Fe^{3+} , можно предположить, что в образовании комплексов $[FeF_6]^{3-}$ и $[FeCN]_6^{3-}$ 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 $Fe^{3+}(3d^5)$ эти комплексы должны быть парамагнитными. На самом деле и $[FeF_6]^{3-}$, и $[FeCN]_6^{3-}$ имеют октаэдрическую структуру и оба – парамагнитные. Однако, магнетизм $[FeF_6]^{3-}$ соответствует наличию пяти неспаренных электронов, а $[FeCN]_6^{3-}$ – 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 ($[FeF_6]^{3-}$). 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 3*d*-орбитали Fe^{3+} заняты электронами (в соответствии с правилом Гунда)? Можно предположить, что в комплексах, подобных $[FeCN]_6^{3-}$, 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 меньшей). По-видимому, такой вариант возбуждения Fe^{3+} и реализуется при образовании $[FeCN]_6^{3-}$. Таким образом, изложенные выше представления МВС позволяют объяснить, но не предсказать различие в свойствах комплексов $[FeF_6]^{3-}$ и $[FeCN]_6^{3-}$. 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 ком-





Учреждение образования
«Белорусская государственная
орденов Октябрьской Революции
и Трудового Красного Знамени
сельскохозяйственная академия»



плексов, 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.





Учреждение образования
«Белорусская государственная
орденов Октябрьской Революции
и Трудового Красного Знамени
сельскохозяйственная академия»



ЛИТЕРАТУРА

Основная

1. Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия: Учебник для вузов/ Н. С. Ахметов. – М.: Высш. шк., 2006. – 743. .
2. Гольбрайх, З. Е. Сборник задач и упражнений по химии: Учеб. пособие/ З. Е. Гольбрайх.–М.:ООО «Издательство Астрель»,2004.–383с
3. Коровин, Н. В. Общая химия:учебник для технических направ. и спец. вузов / Н. В. Коровин. – М.: Высш. шк., 2005. – 557 с.:ил.
4. 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.
5. Химия. Лабораторный практикум: учеб. пособие/А. Р. Цыганов, О. В. Поддубная, И. В. Ковалева.–Минск: ИВЦ Минфина, 2015. – 320 с.
6. Угай Я. А. Общая и неорганическая химия: Учебник для вузов/ Я. А. Угай. 4-е изд. – М.: Высш. шк., 2004. – 440 с.
7. Химия: учебно-методический комплекс: учебно-методическое пособие / О. В. Поддубная, И.В. Ковалева и др. – Горки: БГСХА, 2011. – 452 с.
8. 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. Введение в лабораторный практикум по неорганической химии: Учеб. пособие / В.В. Свиридов, Г.А.Попкович и др. – Мн : Выш. шк., 2003. – 96 с.
2. Жарский, И. М. Теоретические основы химии: сборник задач: Учеб. пособие. – Минск: Аверсев, 2004. – 397 с.
3. Степин, Б. Д. Неорганическая химия: Учебник для вузов/ Б. Д. Степин, А.А. Цветков. – М.: Высш. шк., 1994. – 608 с.
4. Колотыркин, Я.М. Металл и коррозия / Я.М. Колотыркин. – М.: Металлургия, 2005. –388 с.
5. Общая химия в формулах, определениях, схемах / под ред. В. Ф. Тикавого. – Минск: Университетское, 1996. – 560 с.
6. Улиг, Г.Г., Ревин Р.У. Коррозия и борьба с ней / Г.Г. Улиг, Р.У.Ревин. –Л.: Химия, 1989. –456 с.

Справочники:

1. Краткий химический справочник. – М.: Химия, 1977.
2. Лидин, Р.А. Химические свойства неорганических веществ/ Под ред. Р.А. Лидина. – 5-е изд., стер. – М.: КолосС, 2008, – 480 с.





Учреждение образования
«Белорусская государственная
орденов Октябрьской Революции
и Трудового Красного Знамени
сельскохозяйственная академия»



Составители

Поддубная Ольга Владимировна

Ковалева Ирина Владимировна

Мохова Елена Владимировна

Седнев Константин Викторович

Шагитова Марина Николаевна

