

## «Комплексные соединения»

**Комплексными** называются такие соединения, в узлах кристаллических решеток которых находятся комплексные ионы, устойчивые как в твердом состоянии, так и в растворах.

**Комплексными ионами** называется сложные ионы, в состав которых входят катионы или атомы металлов, связанные с несколькими полярными молекулами или анионами.

Рассмотрим типичный состав комплексных соединений на примере  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ .

Частица  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  называется *комплексным ионом* (другие названия: комплекс, внутренняя сфера), а  $\text{SO}_4^{2-}$  – *внешней сферой*.

Катион  $\text{Cu}^{2+}$  в комплексе называется *комплексообразователем*.

**Комплексообразователь** – частица (атом, ион или молекула), обладающая электронно-акцепторными свойствами, которая координирует вокруг себя другие ионы или молекулы.

Комплексообразователями могут быть почти все элементы периодической системы, даже инертные газы. Так, например, получен октафтороксенат (VI) цезия  $\text{Cs}_2[\text{XeF}_8]$ , устойчивый при нагревании до 400 °С.

Наиболее типичными комплексообразователями являются катионы *d*-металлов ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Au}^+$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Pt}^{4+}$  и др.), также комплексообразователями могут быть *p*-металлы ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ) и  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ .

Ионы *d*-элементов имеют вакантные атомные орбитали валентного уровня (*ns*, *np*,  $(n-1)d$ ), поэтому они проявляют ярко выраженные электронно-акцепторные свойства. Реже способность к комплексообразованию проявляется у *p*- и еще реже у *s*-элементов.

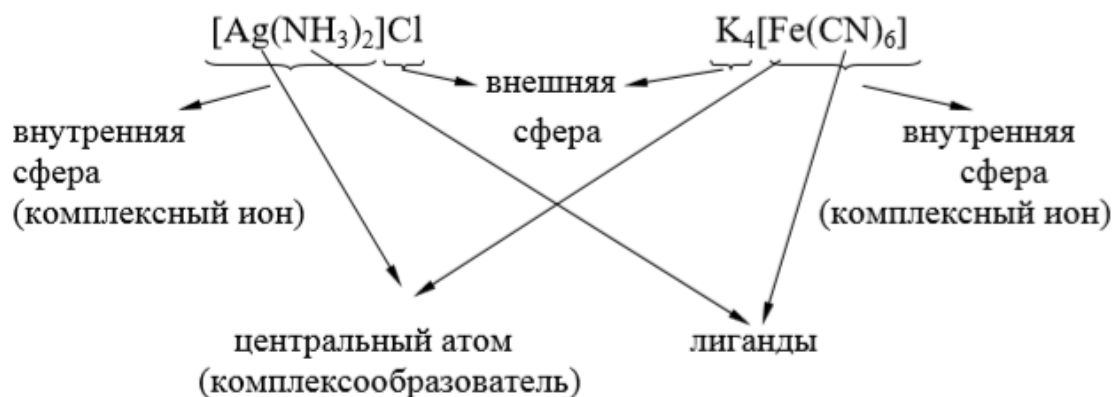
Молекулы  $\text{NH}_3$  – **лиганды** – это частицы (ионы или молекулы), обладающие электронно-донорными свойствами и координируются вокруг комплексообразователя.

Лигандами могут быть – полярные молекулы ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) или анионы – кислотные остатки ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ), а также гидроксид-ион  $\text{OH}^-$ .

**Координационное число (К.ч.)** – число свободных (вакантных) атомных орбиталей у атома комплексообразователя, которые может занять лиганд.

Если заряд лиганда равен единице, то координационное число совпадает с числом лигандов – для рассматриваемого соединения = 4.

Координационное число чаще всего равно 6, 4 или 2, реже 3, 5, 7.



### Классификация комплексных соединений

По заряду комплекса (комплексного иона) эти соединения подразделяются на:

*катионные*, например  $[Zn(H_2O)_4]Cl_2$ ,

*анионные* –  $K_3[Co(CN)_6]$ ,

*двойные (катион-анионные)* –  $[Ni(NH_3)_6]_2[Fe(CN)_6]$

*нейтральные* –  $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ .

По виду лигандов комплексные соединения подразделяются так:

1) *аквакомплексные*, лигандами являются молекулы воды, например  $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ ;

2) *амминокомплексные*, лигандами являются молекулы  $NH_3$ , например  $[Cd(NH_3)_6](NO_3)_2$ ;

3) *гидроксиокомплексные*, лигандами являются  $OH^-$ -ионы, например  $Na_3[Al(OH)_6]$ ;

4) *ацидокомплексные*, лигандами являются кислотные остатки, например  $K_4[FeCl_6]$ ;

5) *смешанные*, лигандами являются различные частицы, например  $[Pt(NH_3)_2(H_2O)_2Br_2]SO_4$ .

По принадлежности к определенному классу соединений (по составу внешней сферы):

*Комплексные кислоты* –  $H_2[SiF_6]$ ,  $H[AuCl_4]$ ;

*Комплексные основания* –  $[Ag(NH_3)_2]OH$ ;

*Комплексные соли* –  $K_2[HgI_4]$ ,  $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ .

Комплексных оксидов не существует.

По электролитической диссоциации:

*Электролиты* – диссоциируют на ионы;

*Неэлектролиты* – не диссоциируют на ионы.

## Номенклатура комплексных соединений.

Названия комплексных соединений строятся по общим правилам систематической номенклатуры – справа налево. Первым в именительном падеже называется анион, а затем в родительном падеже катион. При названии комплексного иона сначала указывают лиганды, а затем комплексообразователь.

Нейтральные лиганды указывают названиями соответствующих молекул, кроме воды и аммиака, которые соответственно называют «аква» и «аммин».

К *анионным лигандам* прибавляют окончание «о» (хлоро, сульфато). Число лигандов, если их больше одного, указывают греческими числительными: ди-, три-, тетра-, пента-, гекса-, гепта-, окта-, нона-, дека- и т.д.

Если *комплексообразователь – катион*, то используют русское название элемента и указывают его степень окисления (в скобках римской цифрой).

Если *комплексообразователь – анион*, то используют латинское название элемента, к которому прибавляют окончание «ат», и указывают римской цифрой в скобках степень окисления комплексообразователя.

У нейтральных комплексов (без внешней сферы) комплексообразователь называют в именительном падеже, а его заряд не указывают.

### Примеры названий комплексных соединений:

$K_3[Fe(CN)_6]$  – гексацианоферрат (III) калия;

$K_4[Fe(CN)_6]$  – гексацианоферрат (II) калия;

$K_2[PtCl_6]$  – гексахлороплатинат (IV) калия;

$K_2[Be(CO_3)_2]$  – дикарбонатоберрилат калия

$[Pt(NH_3)_6]Cl_4$  – хлорид гексаамминплатины (IV);

$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$  – тетрахлородиамминплатина (IV).

### Устойчивость комплексных соединений.

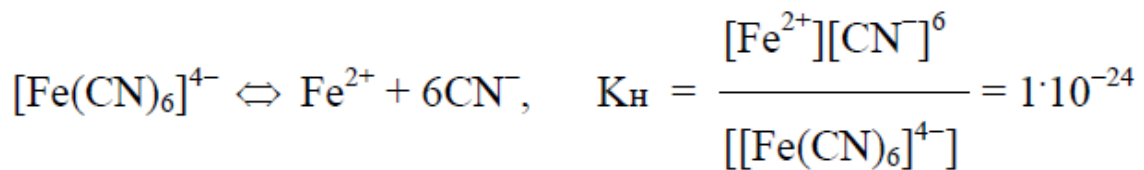
При растворении комплексные соединения (кроме нейтральных) диссоциируют на комплексные ионы и ионы внешней сферы по типу диссоциации сильных электролитов:



Эта диссоциация называется *первичной*.

Образующиеся при растворении комплексных солей, кислот и оснований комплексные ионы в растворах диссоциируют незначительно – *вторичная диссоциация*.

Константы их диссоциации ( $K_H$ ) называются *константами нестойкости*:



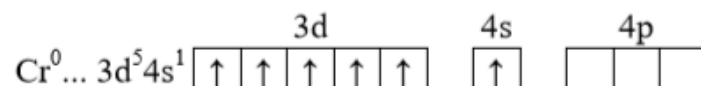
**Константа нестойкости** – это мера прочности комплексного иона. Если ее значения малы, комплексы являются прочными, если велики, то нестойкими.

Иногда вместо констант нестойкости пользуются обратными их величинами – константами устойчивости, относящимися к процессу образования комплексного иона:  $K_H = 1/K_{уст}$ .

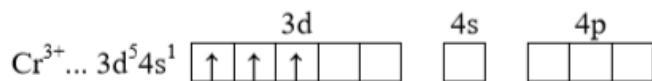
### Химическая связь в комплексных соединениях

В настоящее время общепринятой является квантовомеханическая концепция о природе химических связей, согласно которой при образовании комплексных (координационных) соединений наиболее распространенным является донорно-акцепторное взаимодействие комплексообразователя и лигандов.

Согласно методу валентных связей между комплексообразователем и лигандами возникает донорно-акцепторная связь, в которой доноры – лиганды, а акцептор – комплексообразователь. Рассмотрим более подробно механизм образования иона  $[Cr(OH)_6]^{3-}$ , в котором ион хрома (III) является комплексообразователем. Нейтральный атом хрома имеет 6 валентных электронов, распределенных в пределах внешнего и предвнешнего валентных энергетических подуровней следующим образом:



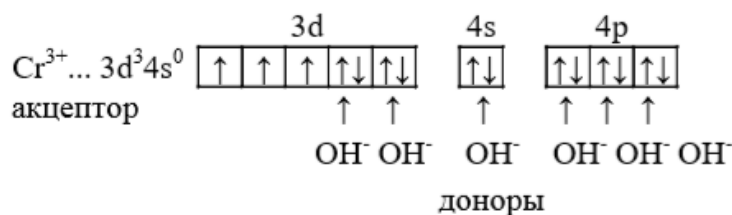
Катион  $\text{Cr}^{3+}$  образуется при потере электронейтральным атомом трех валентных электронов, т. е.  $\text{Cr}^0 - 3\bar{e} = \text{Cr}^{3+}$ . При этом имеем:



Свободные s-, p- и d-орбитали подвергаются  $d^2sp^3$ -гибридизации, структура комплекса – октаэдр.

Из схемы видно, что катион хрома (III) имеет шесть вакантных атомных орбиталей: две на 3d-, одну на 4s- и три на 4p-подуровне. Координационное число (КЧ) равно числу свободных орбиталей. Роль акцепторов электронных пар играют именно эти свободные орбитали. И при образовании комплекса от шести ионов-доноров

$\text{OH}^-$ , т. е. лигандов, электронные пары заполняют эти свободные орбитали – 3d, 4s, 4p:



Координационное число иона  $\text{Cr}^{3+}$  в этом комплексном ионе равно 6, так как ион-комплексообразователь присоединяет шесть лигандов  $\text{OH}^-$ .

**Выводы по схеме метода ВС:**

*Тип гибридизации -  $d^2sp^3$ ;*

*Строение комплекса – октаэдр;*

*Магнитные свойства – парамагнитен (есть неспаренные электроны);*

**Внутриорбитальный** – в образовании связей участвует предвнешний (3d, а не 4d) d-подуровень.

Примечание: внутриорбитальные комплексы более прочные, чем внешнеорбитальные.