

охлаждении сверху опускались бы на дно, уступая место менее холодным слоям, и водоемы быстро замерзали бы на всю глубину. При этом многие формы жизни в воде были бы невозможны. В действительности замерзший слой воды является более легким и остается на поверхности, значительно замедляя дальнейшую кристаллизацию. Поэтому большинство водоемов зимой не промерзает до дна.

Вода кипит при аномально высокой температуре. На разрыв водородных связей при переходе из жидкого в газообразное состояние необходимо затратить значительную энергию. При отсутствии водородных связей точка кипения воды лежала бы не при 100°C , а при -80°C . Тогда бы на Земле не было водоемов, а значит, и многих форм жизни.

Координационные (комплексные) соединения, или комплексы

1. Основные понятия координационной теории Вернера

- координационные соединения
- типы комплексов
- комплексообразователь и лиганды
- внутренняя и внешняя сфера
- координационное число

2. Основы номенклатуры комплексных соединений

- комплексы-электролиты
- нейтральные комплексы

3. Классификация комплексных соединений

4. Диссоциация комплексных соединений

- первичная и вторичная диссоциация
- константы нестойкости и устойчивости

5. Изомерия комплексных соединений

6. Химические свойства

7. Значение

1. Основные понятия координационной теории Вернера

Комплексными (или координационными) соединениями называют вещества, содержащие связи, образованные по донорно-акцепторному механизму (*координационные связи*).

Комплексные соединения подразделяются на *комплексы-электролиты* и *комплексы-неэлектролиты* (нейтральные комплексы).

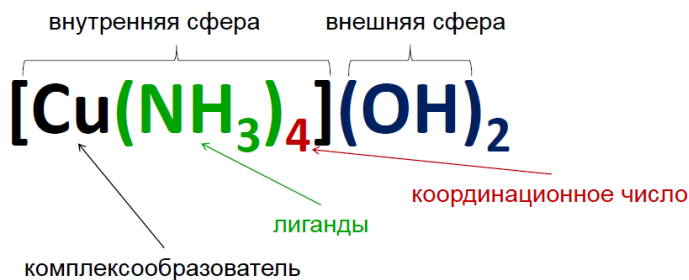
Комплексы-электролиты образованы ионами, один из которых является комплексным катионом или анионом.

Классификация и номенклатура комплексных соединений основываются на представлениях о *внутренней* и *внешней сферах*, *комплексообразователе* и *лигандах*.

Комплексообразователь - центральный атом или ион комплекса, соединенный координационными связями с нейтральными молекулами или противоположно заряженными ионами - **лигандами**. Обычно в качестве комплексообразователя выступает ион p-, d-, f- элемента, имеющий соответствующие вакантные орбитали. При этом, комплексообразователь является, как правило, акцептором электронных пар, а лиганды – донорами (хотя в ряде случаев имеет место и обратное положение дел).

Комплексообразователь вместе с окружающими его лигандами образует **внутреннюю сферу** комплексного соединения. Если общий заряд частиц внутренней сферы не равен нулю, то он компенсируется **ионами внешней сферы**, связанными с внутренней сферой только электростатически.

Число связей комплексообразователя с лигандами называют его **координационным числом**.



Число связей, образуемых данным лигандом с центральным атомом, называется **дентатностью** (по данному признаку различают *монодентатные*, *бидентатные* и т.д. лиганды).

Примеры монодентатных лигандов: F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, CN⁻, OH⁻, NO₂⁻, H₂O, NH₃, CO, O₂ и др.

Примеры бидентатных лигандов: SO₄²⁻, S₂O₃²⁻, C₂O₄²⁻ и многие органические лиганды.

Координационное число совпадает с числом лигандов только в случае монодентатных лигандов.

В случае нескольких полидентатных лигандов координационное число равно сумме произведений числа лигандов на их дентатность. Например, координационное число комплексообразователя в соединении Al[Co(C₂O₄)₃] равно 6 (произведение числа лигандов на его дентатность: 3·2=6).

2. Основы номенклатуры комплексных соединений

В настоящее время наиболее широко распространен вариант номенклатуры комплексных соединений, в котором сочетаются отдельные элементы полусистематической и систематической номенклатур.

Название **комплекса-электролита** состоит из названия аниона в именительном падеже и названия катиона в родительном падеже.

Название **комплексного катиона** образуют, перечисляя лиганды (сначала отрицательно заряженные с добавлением соединительной гласной «о», затем - нейтральные, потом положительные)¹ и присоединяя к названию каждого лиганда греческую числительную приставку для указания их количества (приставку «*моно-*» обычно опускают). Внутри каждой группы лиганды перечисляют в алфавитном порядке. Затем добавляют русское название комплексообразователя в родительном падеже и указывают римской цифрой в скобках его степень окисления.

Название **комплексного аниона** образуется тем же способом, но вместо русского названия комплексообразователя используют корень латинского названия с добавлением суффикса «*-ат*».

Нейтральные комплексы называют одним словом в именительном падеже, образуя название так же, как и для комплексного катиона.

Греческие числительные приставки

1 - моно;	3 - три;	5 - пента;	7 - гепта;
2 - ди;	4 - тетра;	6 - гекса;	8 - окта.

Названия некоторых лигандов

F ⁻ - фторо;	CN ⁻ - циано;	H ₂ O - аква;
Cl ⁻ - хлоро;	SCN ⁻ - тиоцианато;	NH ₃ - аммин;
Br ⁻ - бромо;	NO ₂ ⁻ - нитро;	CO - карбонил;
I ⁻ - иодо;	SO ₄ ²⁻ - сульфато;	NO - нитрозил;
S ²⁻ - тию;	S ₂ O ₃ ²⁻ - тиосульфато;	I ₂ - диiod;
OH ⁻ - гидроксо;	C ₂ O ₄ ²⁻ - оксалато;	N ₂ - диазот.

Латинские названия комплексообразователей в комплексных анионах

Al - алюминат;	Cr - хромат;	Pb - плюмбат;
As - арсенат;	Cu - купрат;	Pt - платинат;
Ag - аргентат;	Fe - феррат;	Si - силикат;
Au - аурат;	Hg - меркурат;	Sn - станнат;
B - борат;	Mn - манганат;	Sb - антимонат ;
Bi - висмутат;	Mo - молибдат;	V - ванадат;
Co - кобальтат;	Ni - никелат;	Zn - цинкат.

Примеры:

1. Соединения с комплексным катионом

¹ Правилами IUPAC допускается использование и альтернативного варианта перечисления лигандов: положительные, нейтральные и отрицательные.

$^{+2}$ [Cu(NH ₃) ₄]SO ₄	сульфат тетраамминмеди(II),
$^{+3}$ [Al(H ₂ O) ₆](NO ₃) ₃	нитрат гексаакваалюминия(III),
$^{+4}$ [Pt(NH ₃) ₅ Cl]Cl ₃	хлорид хлоропентаамминплатины(IV),
$^{+3}$ [Co(NH ₃) ₄ Cl(NO ₂)]NO ₃	нитрат хлоронитротетраамминкобальта(III).

2. Соединения с комплексным анионом

$^{+2}$ K ₄ [Fe(CN) ₆]	гексацианоферрат(II) калия,
$^{+1}$ NH ₄ [Au(SCN) ₂]	дителиоцианатоаурат(I) аммония,
$^{+3}$ Na[Al(H ₂ O) ₂ (OH) ₄]	тетрагидроксодиакваалюминат(III) калия,
$^{+4}$ H ₂ [PtF ₆]	гексафтороплатинат(IV) водорода.

3. Нейтральные комплексы

[Pt(NH ₃) ₂ Cl ₄]	тетрахлородиамминплатина(IV),
[Co(NH ₃) ₃ (NO ₂) ₃]	тринитротриамминкобальт(III).

4. Соединения с комплексными катионом и анионом

[Zn(NH ₃) ₄][CoBr ₄]	тетрабромкобальтат(II) тетраамминникеля(II)
[Pt(NH ₃) ₃ Cl] ₂ [PtCl ₄]	тетрахлороплатинат(II) хлоротриамминплатины(II)

3. Классификация комплексных соединений:

1. По знаку заряда комплексного иона:

а) нейтральные:	[Fe(CO) ₅];
б) катионные:	[Cu(H ₂ O) ₄]SO ₄ ;
в) анионные:	K ₄ [Fe(SCN) ₆].
г) катионно-анионные	[Ni(NH ₃) ₆] ₂ [Fe(CN) ₆]

2. По принадлежности к классу соединений:

а) кислоты:	H ₂ [CoCl ₄];
б) основания:	[Ag(NH ₃) ₂]OH;
в) соли:	Na[BiI ₄].

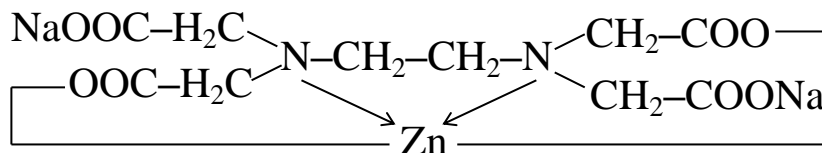
3. По типу лигандов:

а) аквакомплексы:	[Al(H ₂ O) ₆]Cl ₃ ;
б) аммиакаты:	[Pb(NH ₃) ₄]SO ₄ ;
в) ацидокомплексы:	K ₃ [Cr(CN) ₆];
г) гидроксикомплексы:	Na ₂ [Zn(OH) ₄];
д) полигалогениды:	K[I ₂]

4. По пространственному строению:

а) **простые**: все перечисленные выше;

б) **циклические (хелаты)** от лат. *chela* - клешня):



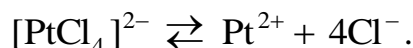
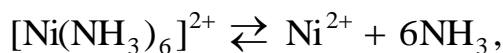
Комплекс цинка с **тетраденатным лигандом** – анионом динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (комплексона III, или трилона Б).

4. Диссоциация комплексных соединений

Комплексы-электролиты в растворе диссоциируют, отщепляя ионы внешней сферы и образуя соответствующие комплексные ионы:



Однако комплексные ионы, будучи слабыми электролитами, способны к дальнейшей диссоциации:



Константа равновесия процесса диссоциации комплексного иона характеризует его прочность и называется **константой нестойкости**:

$$K_{\text{нест}}([\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}) = \frac{[\text{Ni}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^6}{[[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}]},$$

$$K_{\text{нест}}([\text{PtCl}_4]^{2-}) = \frac{[\text{Pt}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-]^4}{[[\text{PtCl}_4]^{2-}]}.$$

Обратную величину называют **константой устойчивости**:

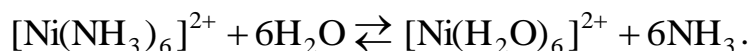
$$K_{\text{уст}}([\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}) = \frac{1}{K_{\text{нест}}([\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+})} = \frac{[[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}]}{[\text{Ni}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^6},$$

$$K_{\text{уст}}([\text{PtCl}_4]^{2-}) = \frac{1}{K_{\text{нест}}([\text{PtCl}_4]^{2-})} = \frac{[[\text{PtCl}_4]^{2-}]}{[\text{Pt}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-]^4}.$$

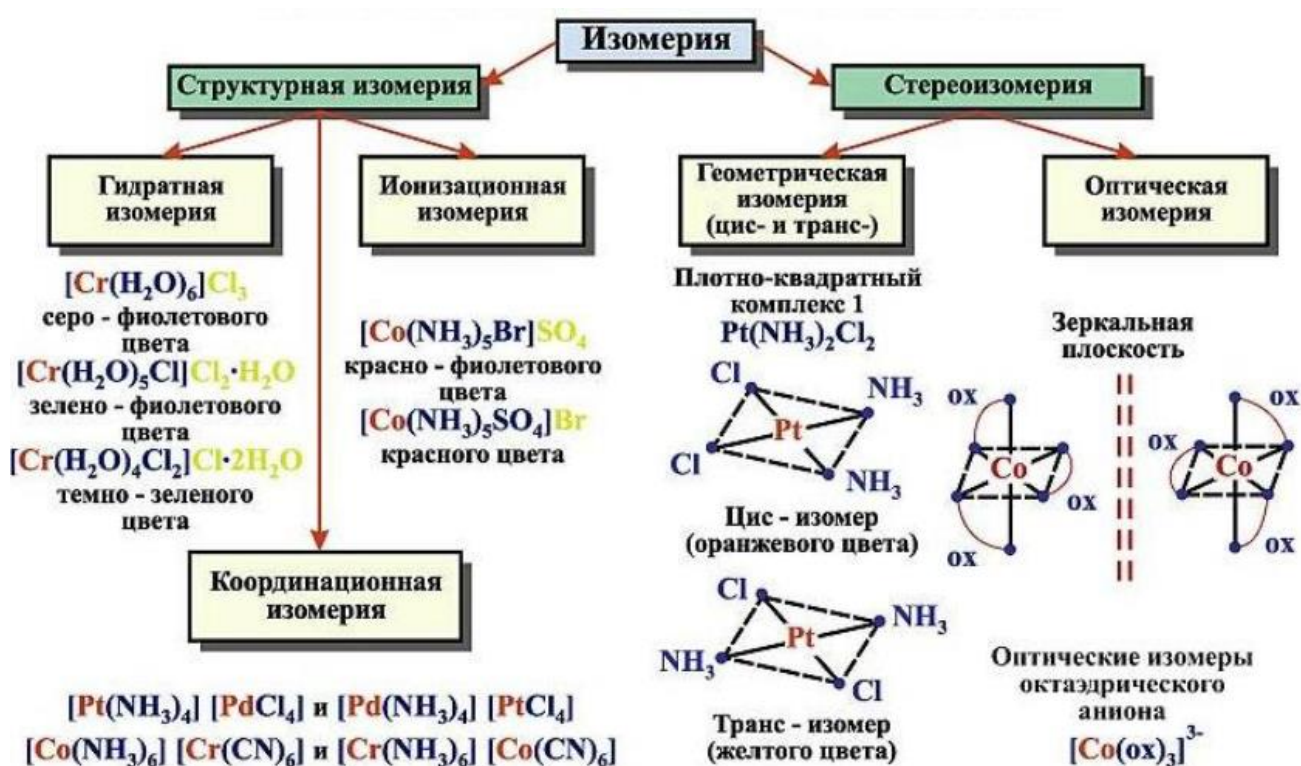
Из выражения для константы устойчивости видно, что малые изменения концентрации лиганда в растворе соответствует значительным изменениям концентрации комплексного иона, так как концентрация лиганда входит в данное выражение с показателем степени, большим единицы. Следовательно, при разбавлении раствора концентрация комплексного иона

снижается быстрее, чем общее содержание компонентов, находящихся в подвижном равновесии. При невысокой константе устойчивости значительное разбавление приводит к практически полной диссоциации комплекса.

Другой причиной разрушения комплексного иона при разбавлении раствора может быть образование комплекса с молекулами растворителя, в случае, если образующийся комплекс достаточно устойчив:

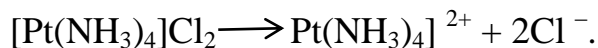


5. Изомерия комплексных соединений

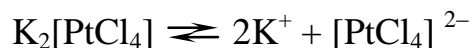


6. Некоторые химические свойства комплексных соединений

1. В водном растворе соединения с комплексным катионом или анионом ведут себя как сильные электролиты, т.е. полностью диссоциируют:



Комплексные ионы, являясь слабыми электролитами, способны к дальнейшей диссоциации:

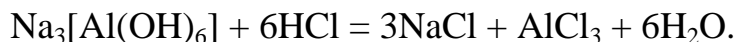


2. При действии сильных кислот происходит разрушение гидроксокомплексов:

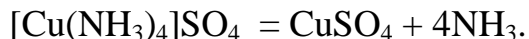
а) при недостатке кислоты:



б) в избытке кислоты:



3. Нагревание (термолиз) всех аммиакатов приводит к их разложению, например:



7. Значение комплексных соединений

Комплексные соединения имеют исключительно большое значение в природе. Достаточно сказать, что почти все ферменты, многие гормоны, лекарства, биологически активные вещества представляют собой комплексные соединения. Например, гемоглобин крови, благодаря которому осуществляется перенос кислорода от легких к клеткам ткани, является комплексным соединением, содержащим железо, а хлорофилл, ответственный за фотосинтез в растениях, – комплексным соединением магния.

Значительную часть природных минералов, в том числе полиметаллических руд и силикатов, также составляют координационные соединения. Более того, химические методы извлечения металлов из руд, в частности меди, вольфрама, серебра, алюминия, платины, железа, золота и других, также связаны с образованием легкорастворимых, легкоплавких или летучих комплексов. Например: $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ – криолит, $\text{KNa}_3[\text{AlSiO}_4]_4$ – нефелин (минералы, комплексные соединения, содержащие алюминий).