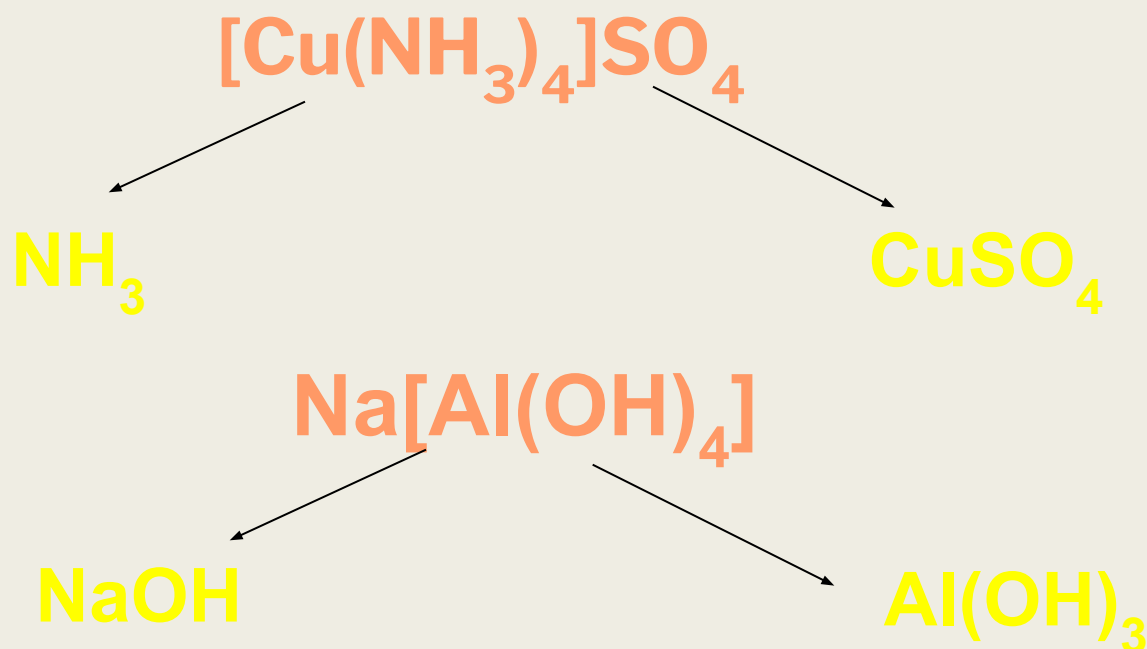


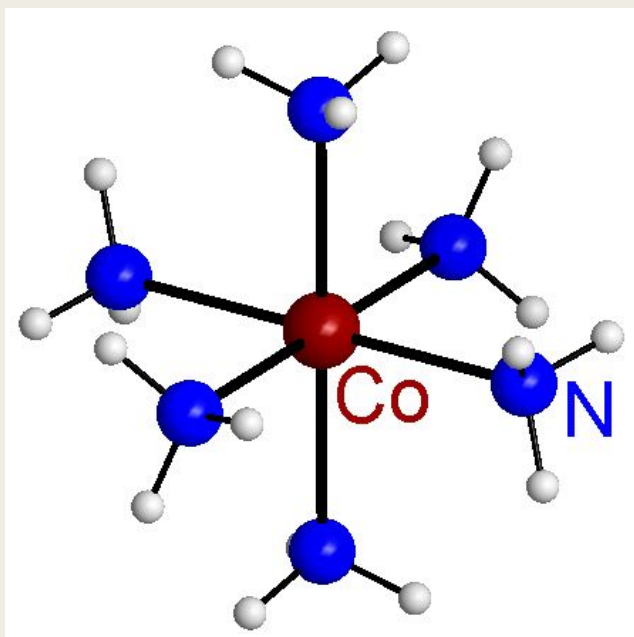
# КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

**Комплексным соединением** называют сложное соединение, образующееся при взаимодействии более простых неизменных частиц (атомов, ионов или молекул), каждая из которых способна существовать независимо в обычных условиях.

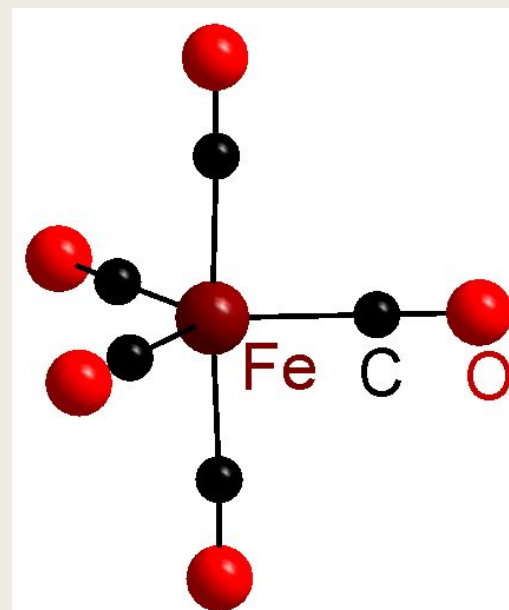


**Комплексными соединениями**, или просто **комплексами**, мы будем называть и комплексные ионы, и комплексные молекулы.

**Комплекс** - центральный атом или ион (чаще всего металла), окруженный набором лигандов.



$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  - комплекс  
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  – комплексное  
соединение.



$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  – комплекс и  
комплексное соединение



Теорию комплексных соединений – **(координационную теорию)**, разработал в 1893 г. швейцарский химик **Альфред Вернер**, который в 1913 стал лауреатом Нобелевской премии.

Его научная деятельность проходила в Цюрихском университете. Ученый синтезировал много новых комплексных соединений, систематизировал ранее известные и вновь полученные комплексные соединения и разработал экспериментальные методы доказательства их строения.

## **Положения координационной теории Вернера**

□ **в центре комплексного соединения находится центральный ион – комплексообразователь.**

**Ионами –комплексообразователями являются катионы металлов, а также некоторые неметаллы, например B, P, Si.**

**Наибольшую склонность к комплексообразованию проявляют ионы d-элементов.**

# ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ КООРДИНАЦИОННОЙ ТЕОРИИ

1

## Комплексообразователь

(центральный катион) - катион металла, который обладает вакантными орбиталями.

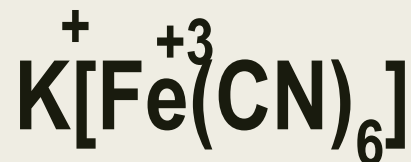
## Катионы:

■ металлов (d-элементов):

$\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+3}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Hg}^{+2}$  и др.

■ (реже p-элементы):  $\text{Al}^{+3}$

■ (иногда неметаллы):  $\text{B}^{+3}$ ,  $\text{Si}^{+4}$ .



- ❑ Вокруг центрального атома (иона-комплексообразователя) находятся противоположно заряженные ионы или нейтральные молекулы, которые называются **лигандами** (от латинского "*ligare*" – связывать).
- ❑ Ион-комплексообразователь и лиганды составляют **внутреннюю сферу комплекса**, которую обозначают квадратными скобками.
- ❑ Число сигма - связей, которые образует центральный атом с лигандами, называется **координационным числом (к.ч.)**.

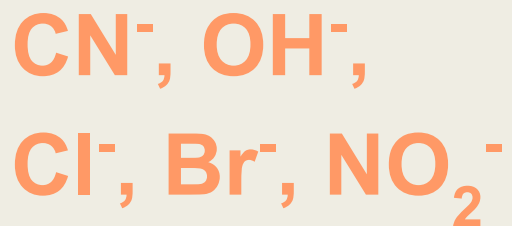
# Основные положения координационной теории

2. Вокруг комплексообразователя расположены **лиганды** – частицы, обладающие неподеленными электронными парами.

Молекулы:




Анионы:



Л и г а н д ы

Неподеленные  
e-пары



$\text{H}_2\text{O}$  – аква  
 $\text{NH}_3$  – аммин  
 $\text{OH}^\ominus$  – гидроксо  
 $\text{CN}^\ominus$  – циано  
 $\text{Cl}^\ominus$  – хлоро  
(аналогично и другие галогены)



# Основные положения координационной теории

**3. Координационное число (к.ч.)** – количество лигандов, которые может присоединять комплексобразователь.

**Координационное число** – в 2 раза больше чем **С.О.** центрального иона.

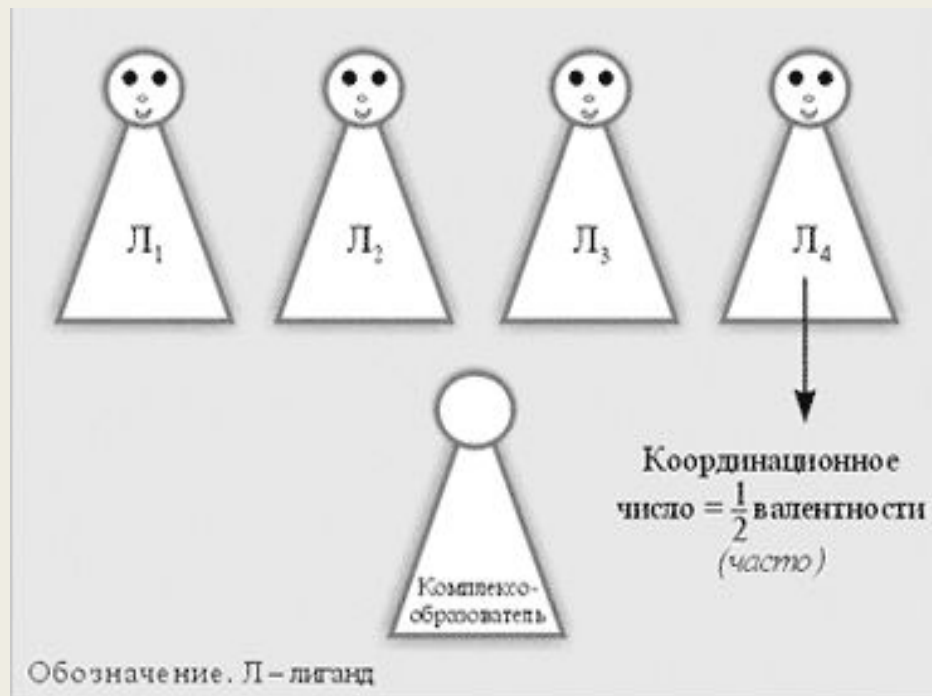
+1 (2)

+2 (4, 6)

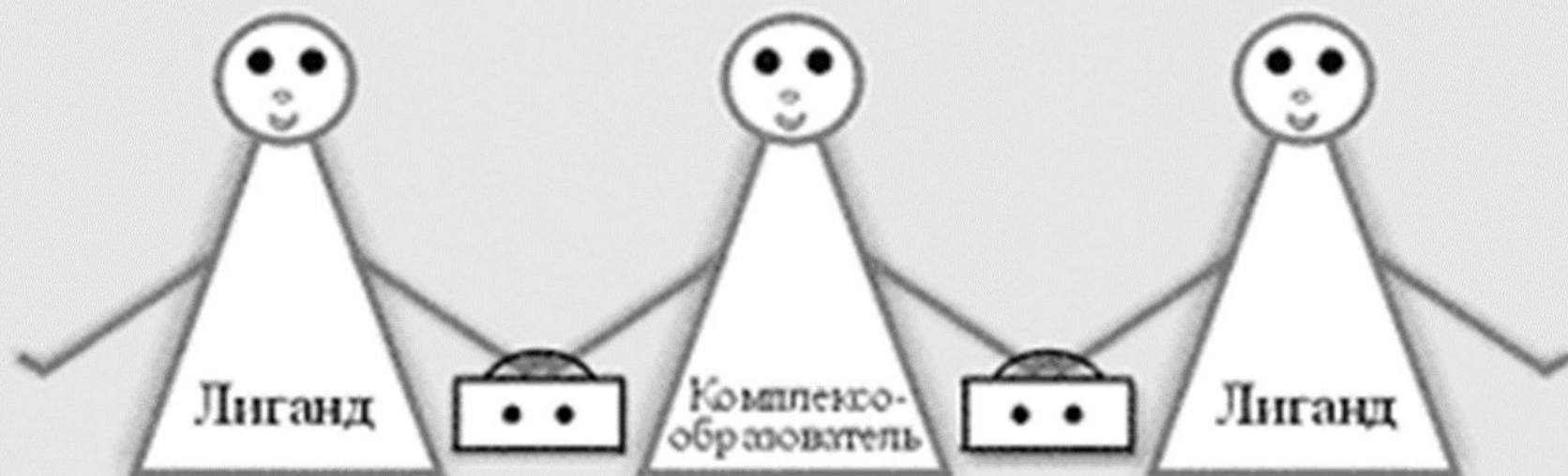
+3 (6, 4)

+4 (8, 6)

+2



## Внутренняя сфера комплексного иона

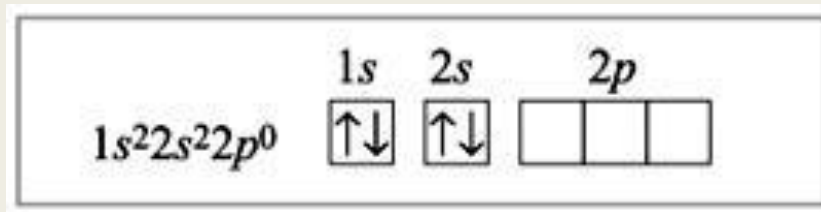


Донорно-акцепторная связь

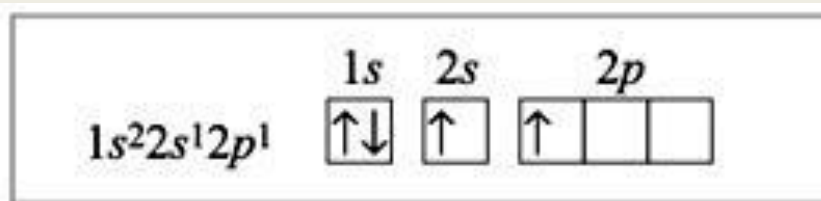
## ***Природа химической связи в комплексных соединениях***

- Во внутренней сфере между комплексообразователем и лигандами существуют ковалентные связи, образованные по донорно-акцепторному механизму.
- Роль донора (поставщика электронов) играет лиганд, а акцептором, принимающим электроны, является комплексообразователь.
- Донорно-акцепторная связь возникает как результат перекрывания свободных валентных орбиталей комплексообразователя с заполненными орбиталями донора.
- Между внешней и внутренней сферой существует ионная связь.

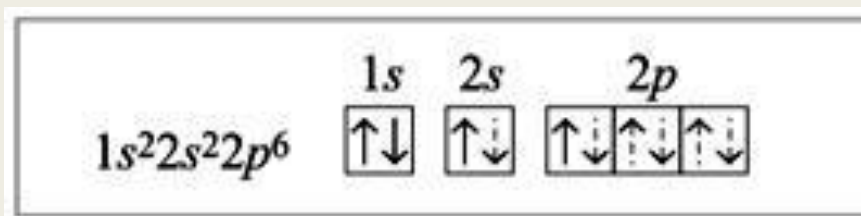
Электронное строение атома бериллия Ве



Электронное строение атома Ве в возбужденном состоянии



Электронное строение атома Ве в комплексном ионе  $[\text{BeF}_4]^{2-}$ :



Пунктирными стрелками показаны электроны фтора; две связи из четырех образованы по донорно-акцепторному механизму. В данном случае атом Ве является акцептором, а ионы фтора – донорами.

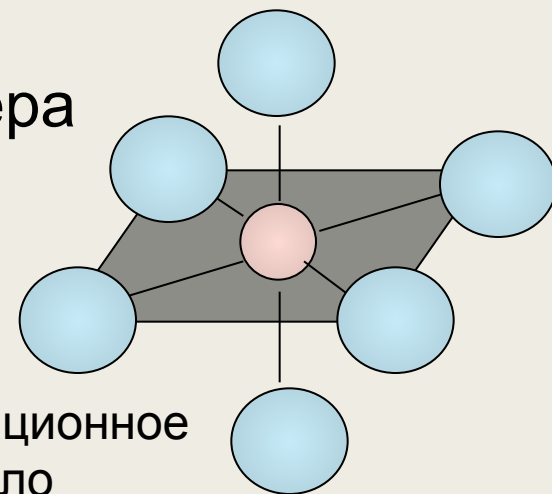
## ■ **Донорно-акцепторный механизм:**

лиганд предоставляет электронную пару (основание Льюиса), а центральный атом вакантную орбиталь (кислота Льюиса).

- **Координационные (комплексные) соединения характерны** прежде всего для d-элементов (а также f – элементов) – есть вакантные орбитали металла и они способны принимать электронную пару от лиганда.

Строение комплексных соединений.

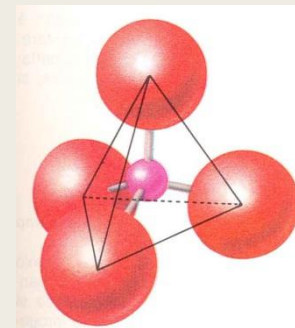
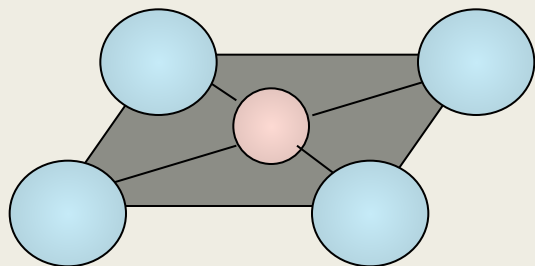
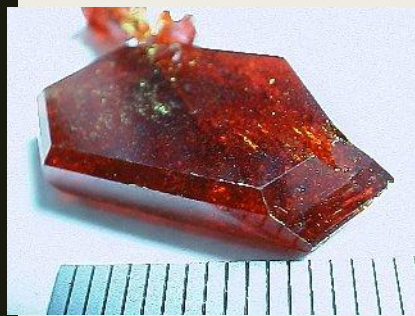
Внешняя сфера      Внутренняя сфера



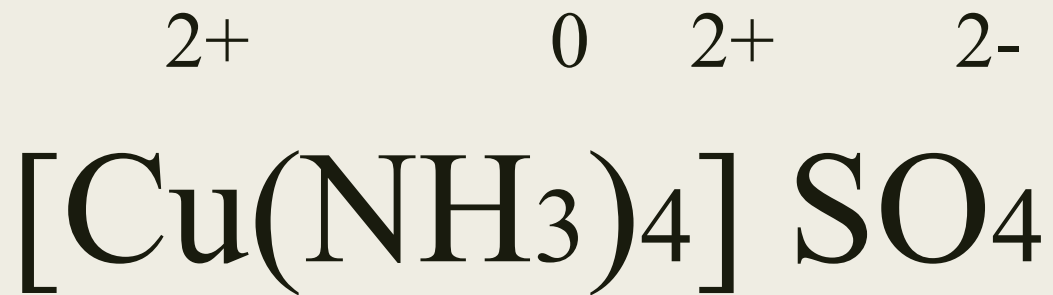
Ион-Комплексообразователь      Координационное число Лиганды



Внутренняя сфера      Внешняя сфера



Заряд комплексного иона равен алгебраической сумме зарядов иона-комплексобразователя и лигандов.



КОМПЛЕКСНЫЙ ИОН

# ЦЕНТРАЛЬНЫЙ АТОМ (ц. а.) (ион-комплексобразователь)

- Чаще всего центральными атомами являются ионы металлов d-элементов: Cu, Ag, Pt, Cr, Fe, Zn и др.

В состав некоторых комплексных соединений могут входить и ионы щелочных и щелочно-земельных металлов (Na, Ca, Mg).



# Координационное число (к. ч.)

Координационное число (к. ч.) не является неизменной величиной.

Даже для одних и тех же комплексообразователей и лигандов координационное число зависит от:

- заряда ц. а.
- размера ц.а.
- агрегатного состояния вещества, от концентрации, температуры.

# Заряд центрального иона является основным фактором, влияющим на координационное число

Заряд ц.а.	КЧ (подчеркнуто характерное)	Примеры
+1	<u>2</u> , 3	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$
+2	3, <u>4</u> , 6	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$
+3	4, 5, <u>6</u>	$\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$
+4	<u>6</u> , 8	$\text{H}_2[\text{SnCl}_6]$

Эмпирическое

правило:

*чаще всего КЧ*

*устойчивого комплекса в  
два раза больше степени  
окисления ц.а.*

$$КЧ = 2Z$$

# ЛИГАНДЫ

□ Лигандами могут быть:

- **нейтральные молекулы**  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$ ,  
карбамида  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ ,

этилендиамина  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ,

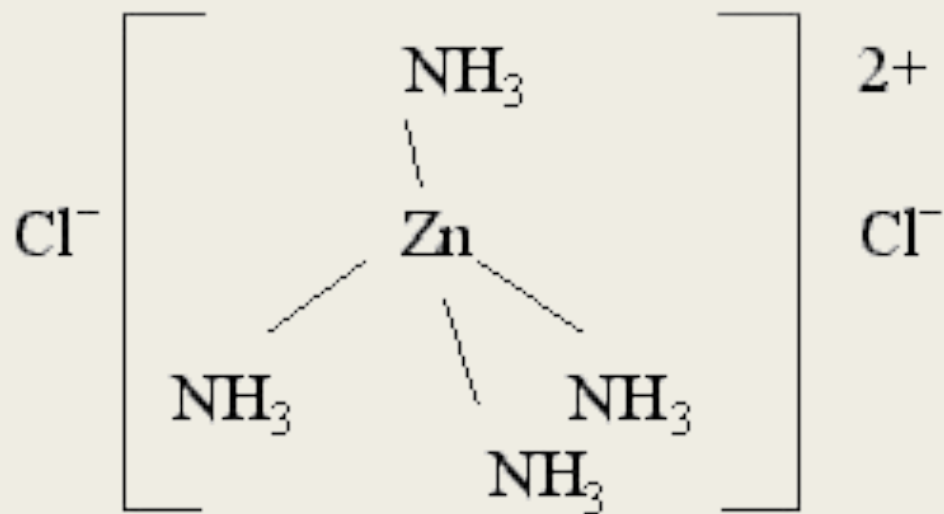
$\alpha$ -аминоуксусной кислоты  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ,

этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА).

- **ионы** ( $\text{CN}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ )

- *Дентатность лиганда определяется числом координационных мест, занимаемых лигандом в координационной сфере комплексообразователя.*
- *Различают **монодентатные лиганды**, занимающие во внутренней сфере одно место, **бидентатные лиганды**, занимающие два места, и **полидентатные лиганды**, занимающие несколько мест.*

К числу монодентатных лигандов относятся все галогенид-ионы, цианид-ион, аммиак, вода и другие.

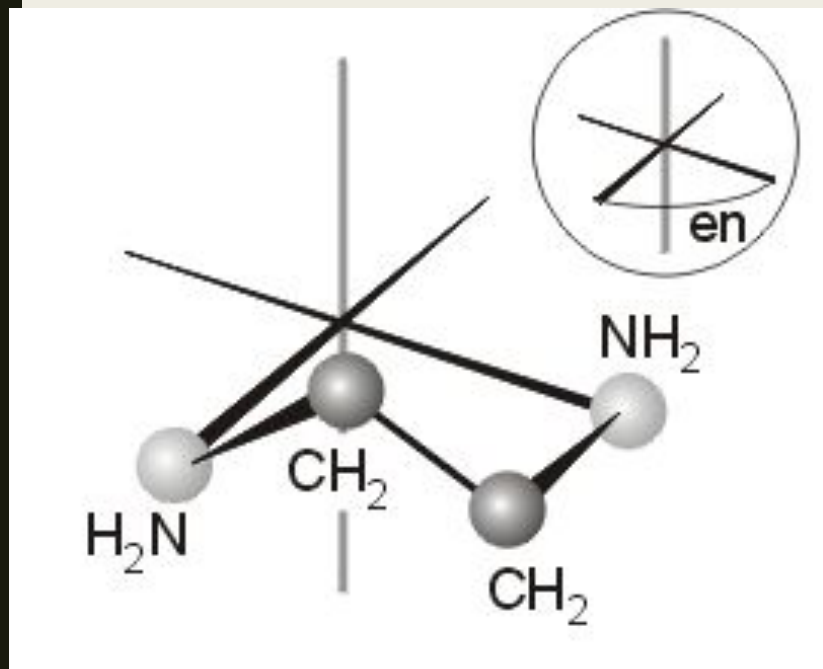


Лат. **dentalus** – имеющий  
зубы

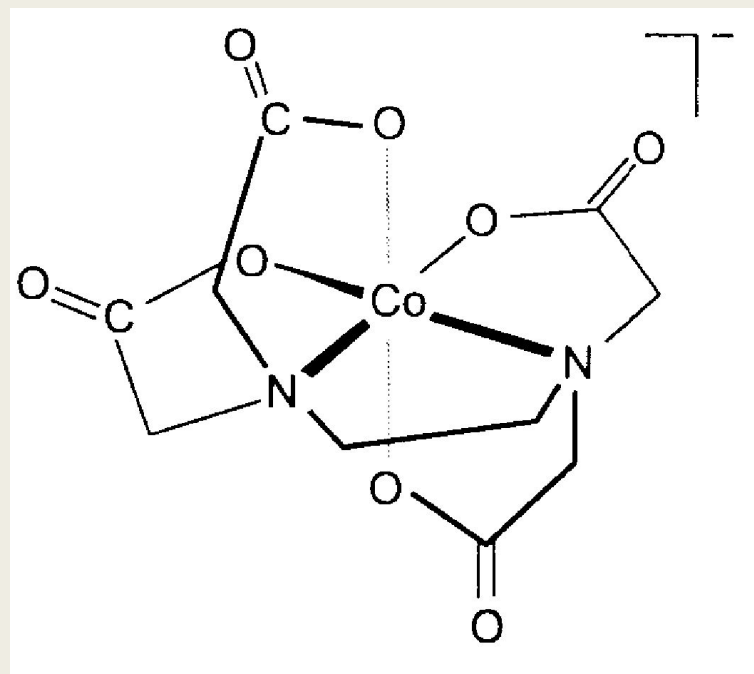
-монодентатные лиганды,  
содержат 1 донорный атом  
( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ )

**Полидентатные лиганды** (*dens, р. пад. dentis – лат. зуб*) – содержат несколько донорных атомов и занимают несколько координационных мест в координационной сфере.

Полидентатные лиганды часто образуют **хелаты** (от греч. «клешня») – комплексы, в которых лиганд и центральный атом образуют цикл.



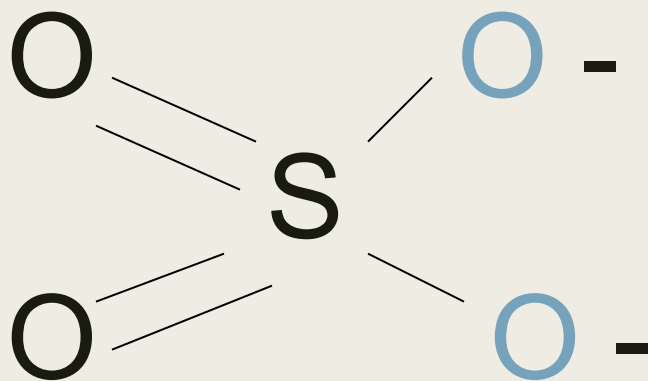
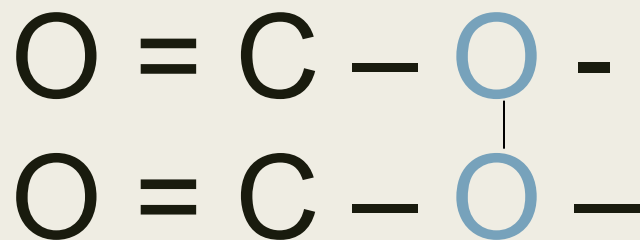
Этилендиамин (en) - лиганд



Этилендиаминтераацетато (edta)-лиганд

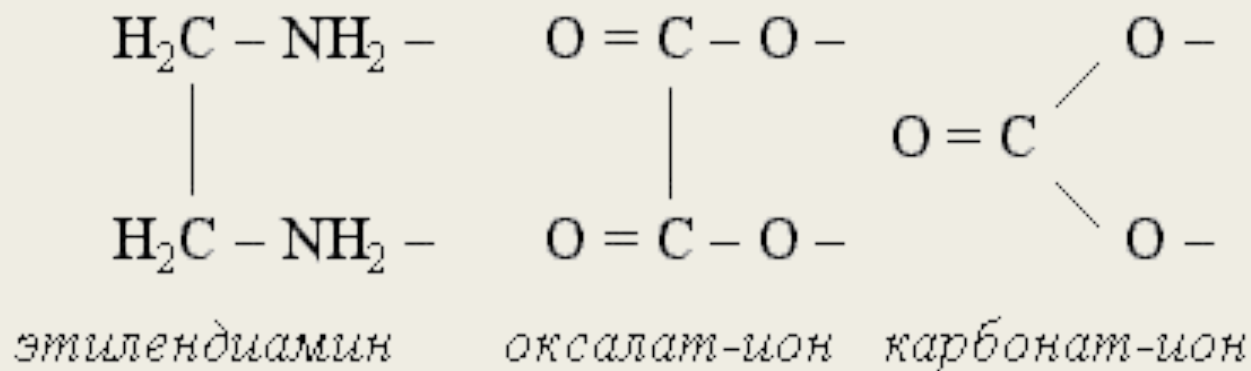


-бидентатные лиганды, содержат  
2 донорных атома и занимают два  
координационных места:



Существует целый ряд лигандов, которые в комплексах являются практически всегда **бидентатными**.

Это этилендиамин, карбонат-ион, оксалат-ион и др. Каждая молекула или ион бидентатного лиганда образует с комплексообразователем две химические связи в соответствии с особенностями своего строения:

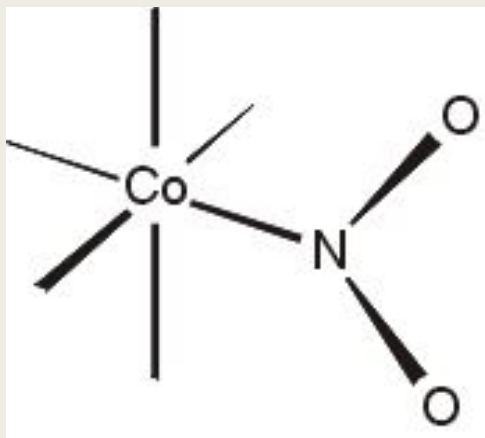


# ЛИГАНДЫ

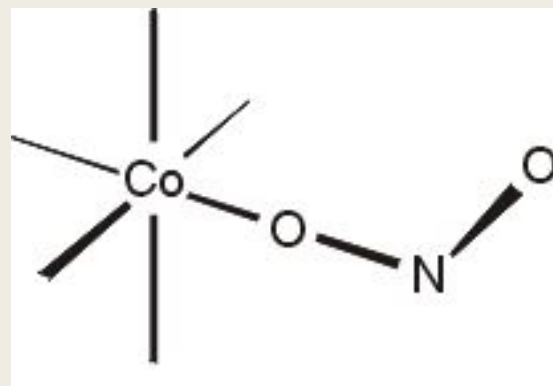
**Амбидентатные лиганды** – содержат несколько различных донорных атомов

Роданид анион  $\text{SCN}^-$ : если донорный атом S – **тиоцианато-лиганд**, если донорный атом N – **изотиоцианато-лиганд**

Цианид ион  $\text{CN}^-$ : если донорный атом C – **циано-лиганд**, если донорный атом N – **изоциано-лиганд**.

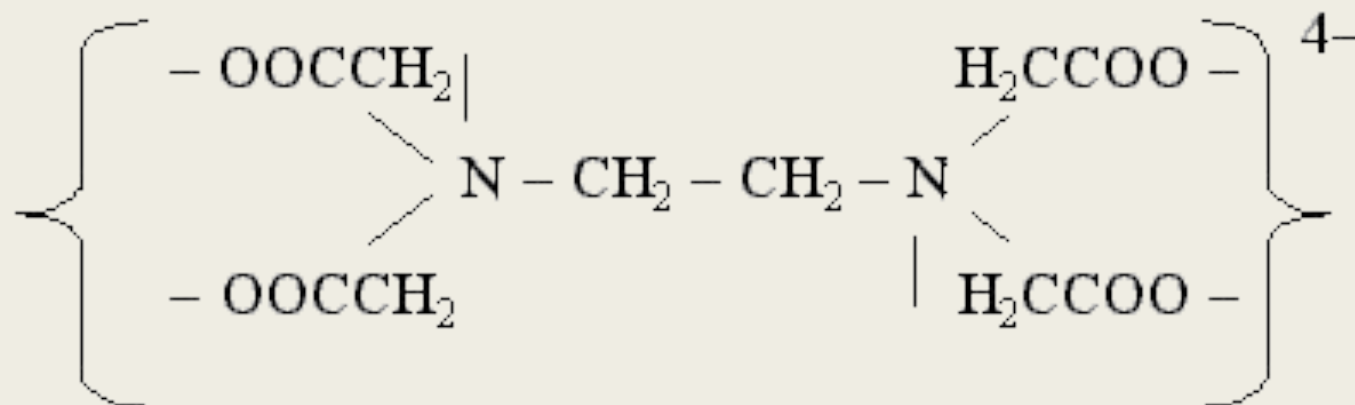


**нитро-лиганд**



**нитрито-лиганд**

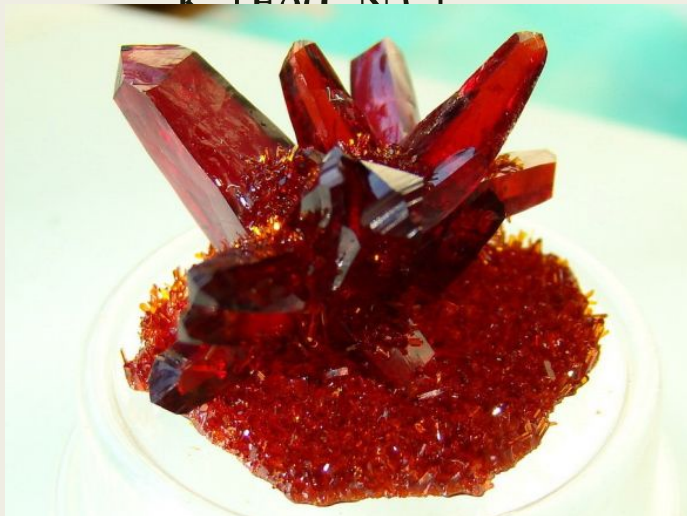
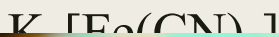
Примером гексадентатного лиганда может служить анион этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА):



# Номенклатура

Основы современной номенклатуры комплексных соединений были заложены Альфредом [Вернером](#). До его работ в этой области химии не существовало никакой системы. Комплексные соединения называли, руководствуясь их внешним видом или происхождением, например:

**красная кровяная соль**



**желтая кровяная соль**



# Классификация и номенклатура комплексных соединений

По характеру заряда внутренней сферы различают катионные, анионные и нейтральные комплексы.

*Например:*

- 1)  $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  - катионный комплекс
- 2)  $[\text{Fe}^{3+}(\text{CN})_6]^{3-}$  - анионный комплекс
- 3)  $[\text{Zn}^{2+}(\text{OH})_2(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{0}$  - нейтральный комплекс

Число лигандов –  
греч. числит.

- 1 – (моно)
- 2 – ди
- 3 – три
- 4 – тетра
- 5 – пента
- 6 – гекса
- 7 – гепта ...

**Название комплекса:**

**число лигандов каждого  
типа → название  
лигандов → название  
комплексобр. в нужной  
форме**

- *Число сложных лигандов:  
бис-, трис-, тетракис-,  
пентакис- ...*
- *$[M(en)_4]$  - тетракис  
(этилендиамин)...*
- *$[M(SO_4^{2-})_2]$  бис  
(сульфато-)...*

# I. Номенклатура катионных комплексов

- Греческим числительным называют число лигандов:

1-моно, 2-ди, 3-три, 4-тетра, 5-пента, 6-гекса

- Называют лиганды:

а) нейтральные молекулы (их называют в первую очередь):  $\text{H}_2\text{O}$  – аква;  $\text{NH}_3$  – аммин;  $\text{CO}$  – карбонил;  $\text{NO}$  – нитрозил.

б) лиганды-анионы называют с окончанием «-о»:

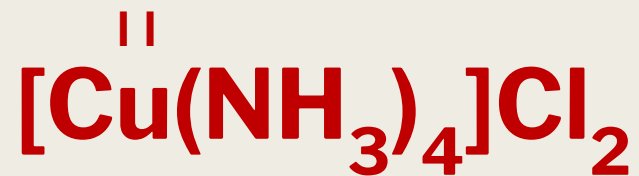
$\text{OH}^-$  - гидроксо;  $\text{Cl}^-$  -хлоро;  $\text{Br}^-$  - бромомо;  $\text{I}^-$  - иодо;  
 $\text{NO}_2^-$  - нитро;  $\text{NO}_3^-$  - нитрато;  $\text{SO}_4^{2-}$  - сульфато;

$\text{CN}^-$  - циано;  $\text{SCN}^-$  - родано.

- Называют комплексообразователь русским наименованием.
- Отмечают валентность комплексообразователя римской цифрой в скобках.



Примеры:



Хлорид тетраамминмеди(II)

$\text{H}_2\text{O}$  – аква

$\text{NH}_3$  – аммин

$\text{Cl}^-$  – хлоро-

$\text{NO}_2^-$  – нитро

$\text{CN}^-$  – циано-

$\text{SCN}^-$  – родано-

1 – моно

2 – ди

3 – три

4 – тетра

5 – пента

6 – гекса

***Примеры:***

**[Ag<sup>I</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]OH – гидроксид диамминсеребра(I);**

**[Co<sup>III</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub> – хлорид гексаамминкобальта (III);**

**[Cr<sub>2</sub><sup>III</sup>(OH)(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]Cl<sub>4</sub> – хлорид  
нонаамминдигидроксодихрома(III).**

## **II. Номенклатура анионных комплексов**

- *Греческим числительным называют число лигандов.*
- *Называют лиганды.*
- *Называют комплексообразователь латинским наименованием с окончанием «-ат».*
- *Отмечают валентность комплексообразователя римской цифрой в скобках.*

**Примеры:**



**Гексацианоферрат(III) калия**

$\text{H}_2\text{O}$  – аква

$\text{NH}_3$  – аммин

$\text{Cl}^-$  – хлоро-

$\text{NO}_2^-$  – нитро

$\text{CN}^-$  – циано-

$\text{SCN}^-$  – родано-

1 – моно

2 – ди

3 – три

4 – тетра

5 – пента

6 – гекса

**Примеры:**

**$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$**  – гексацианоферрат  
(III)-ион

**$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$**  – дицианоаргентат(I)-  
ион

**$\text{K}_2[\text{HgI}_4]$**  – тетраиодомеркурат  
(II) калия

**$\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$**  – гексахлороплатинат  
(IV) калия

Ag – аргент-

Au – аур-

Cu – купр-

Fe – ферр-

Hg – меркур-

Mn – манган-

Ni – никкол-

Pb – плюмб-

Sb – стиб-

Sn – станн-

### **III. Номенклатура нейтральных комплексов**

- *Греческим числительным называют число лигандов.*
- *Называют лиганды.*
- *Называют комплексообразователь русским наименованием.*
- *Валентность комплексообразователя не указывают.*

*Примеры:*

**[Ni(CO)<sub>4</sub>]** – тетракарбонилникель;

**[Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>]** – октакарбонилдикобальт;

**[Al<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>]** – гексахлородиалюминий;

**[Co<sup>III</sup>Cl<sub>3</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]** – триамминтрихлорокобальт;

**[Co<sup>II</sup>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]** – тетрааквадинитрокобальт.

## По природе лиганда

1) **Аммиакаты** — комплексы, в которых лигандами служат молекулы аммиака, например:



2) **Аквакомплексы** — комплексы, в которых лигандом выступает вода:

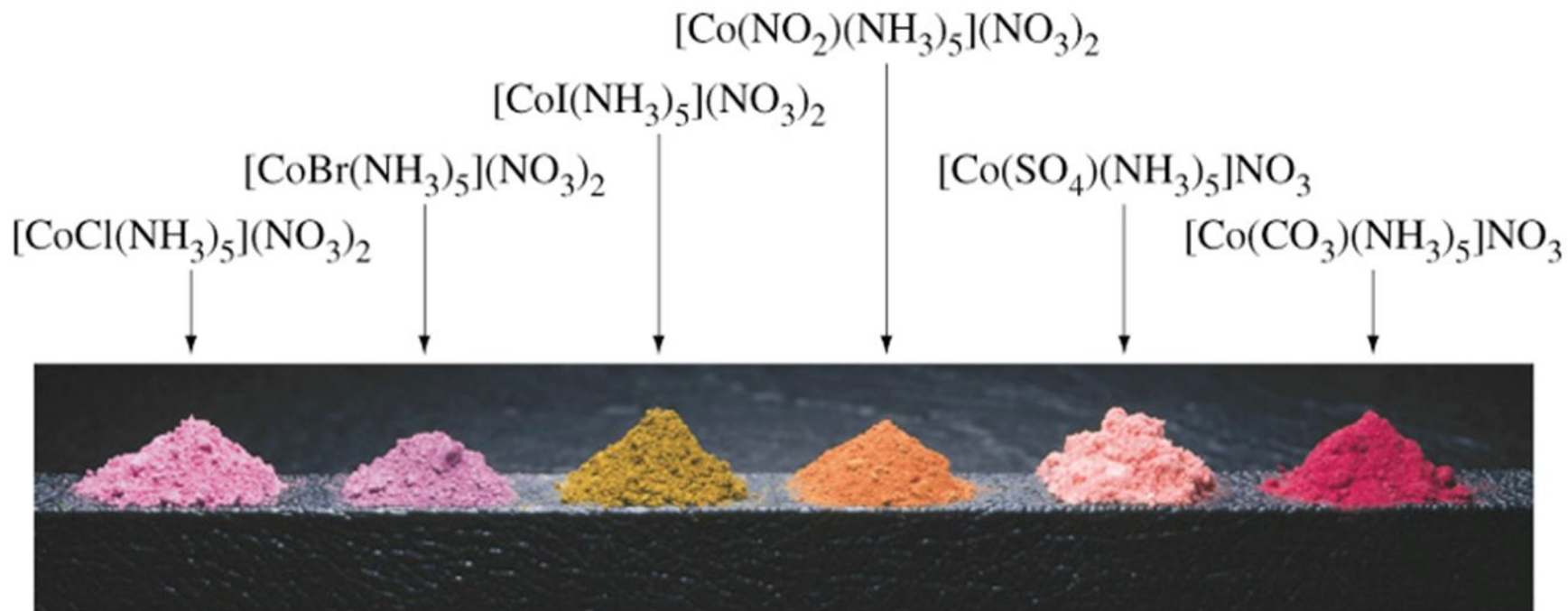
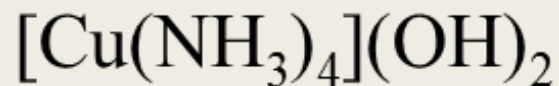


3) **Карбонилы** — комплексные соединения, в которых лигандами являются молекулы оксида углерода(II):

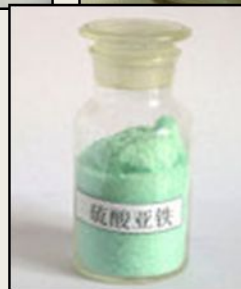
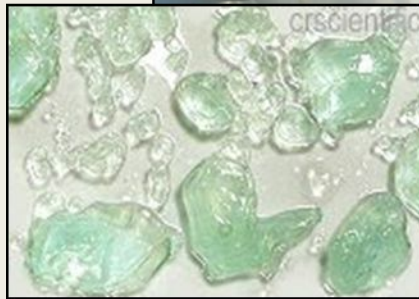
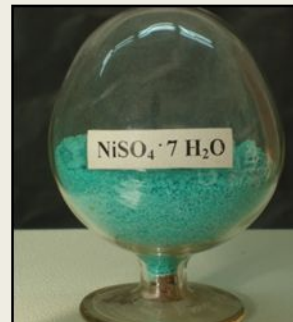
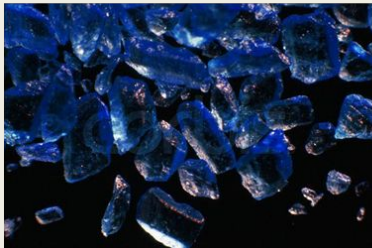
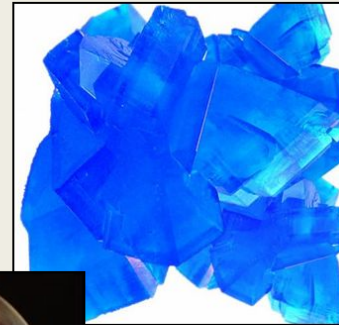
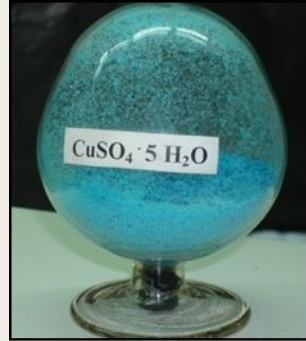
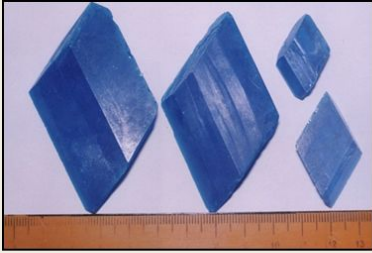




# Аммиакаты (амины)



# Аквакомплексы



4) **Ацидокомплексы** — комплексы, в которых лигандами являются кислотные остатки.



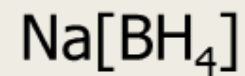
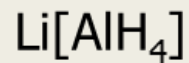
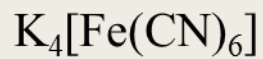
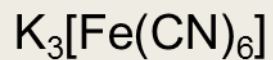
5) **Гидроксокомплексы** — комплексы, в которых в качестве лигандов выступают гидроксид-ионы:



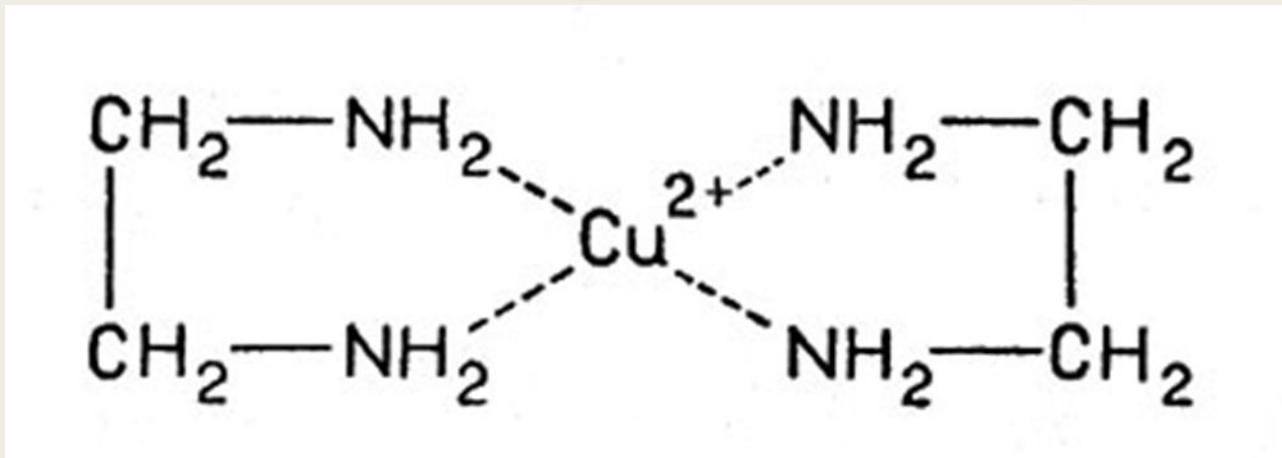
6) **Смешанные комплексы** включают в себя различные лиганды. Например:



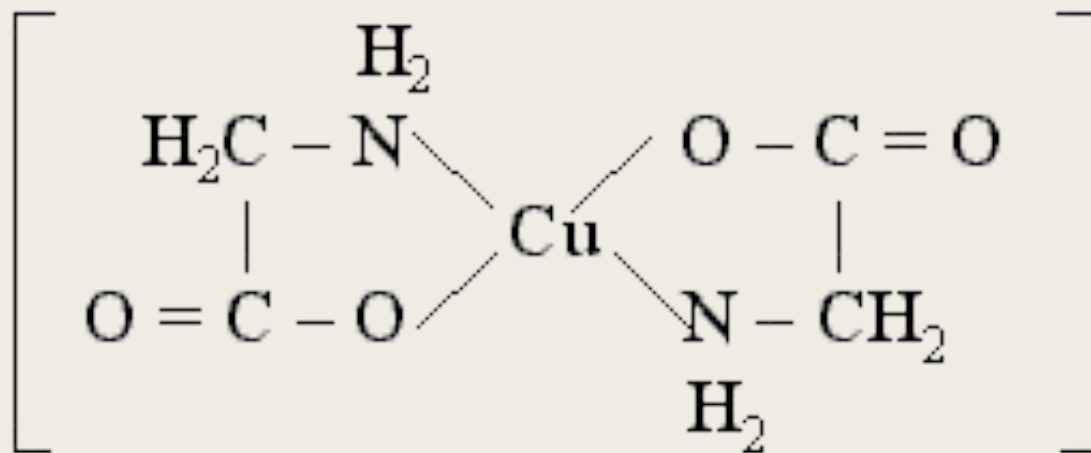
# Ацидо- и цианидокомплексы



7) Циклические (хелатные) комплексы содержат полидентантный лиганд, который захватывает центральный ион подобно клешням, образуя цикл. Между центральным атомом и лигандом образуется только один вид связи, например:



8) **Внутрикомплексные соединения** – комплексы, в которых полидентантный лиганд образует с центральным атомом циклическое соединение за счет разных типов связи: донорно-акцепторной и ионной.

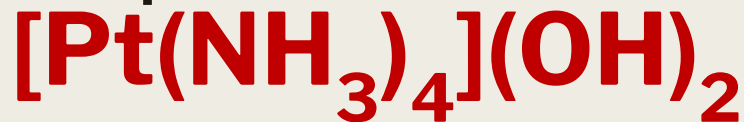


Лиганд  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$  (глицинат-ион) относят к категории **бидентатных** лигандов, образующих две химические связи с комплексообразователем – через атом кислорода карбоксильной группы и через атом азота аминогруппы.

# Упражнение 1

дайте название  
комплексному соединению

- Первое основание Рейзе



- Соль Чугаева  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$

- Соль Цейзе  $\text{K}[\text{PtCl}_3\text{C}_2\text{H}_4]$

- Пурпуреосо́ль  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$

- Кро́цеосо́ль  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$



# **КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В РАСТВОРАХ**



# Химические свойства

Комплексные соединения можно условно разделить на две большие группы: электролиты и неэлектролиты.

К неэлектролитам относят нейтральные комплексы.

## 1. Отщепление ионов внешней сферы

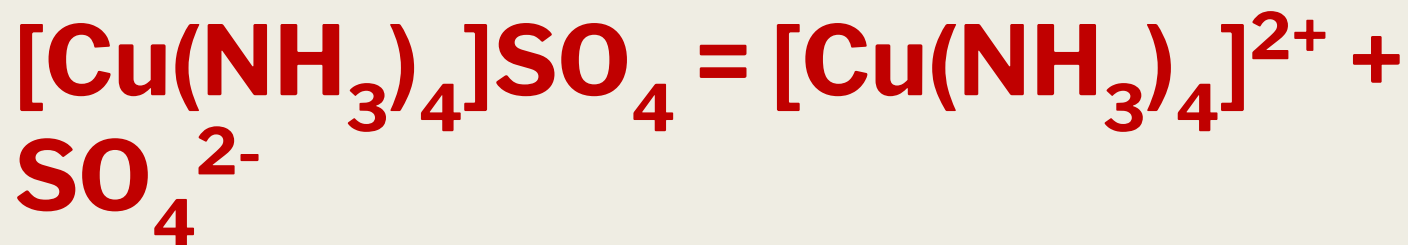
Комплексы, имеющие ионную внешнюю сферу, в растворе подвергаются **диссоциации на комплексный ион и ионы внешней сферы** и ведут себя в разбавленных растворах как **сильные электролиты**.



# Комплексные соединения в растворах

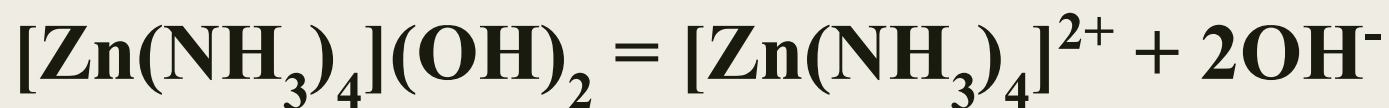


## Первичная диссоциация комплексных соединений

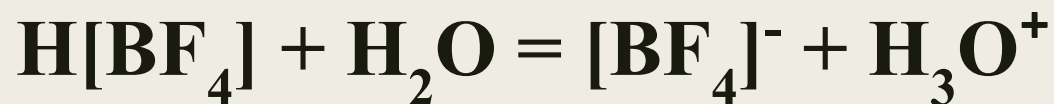


Если во внешней сфере комплексного соединения находятся гидроксид-ионы, то это соединение – **сильное основание** (диссоциация идет нацело,  $\text{pH} > 7$ ).

Пример соединения этого типа – гидроксид тетраамминцинка (II):



Комплексные соединения с внешнесферными катионами водорода, например, тетрафторобората водорода в водном растворе **нацело** подвергаются протолизу. Они являются **сильными кислотами**:



## 2. Обратимая диссоциация комплексов.

Комплексные ионы подвергаются **обратимой электролитической диссоциации** как **слабые электролиты**.



(первичная диссоциация)

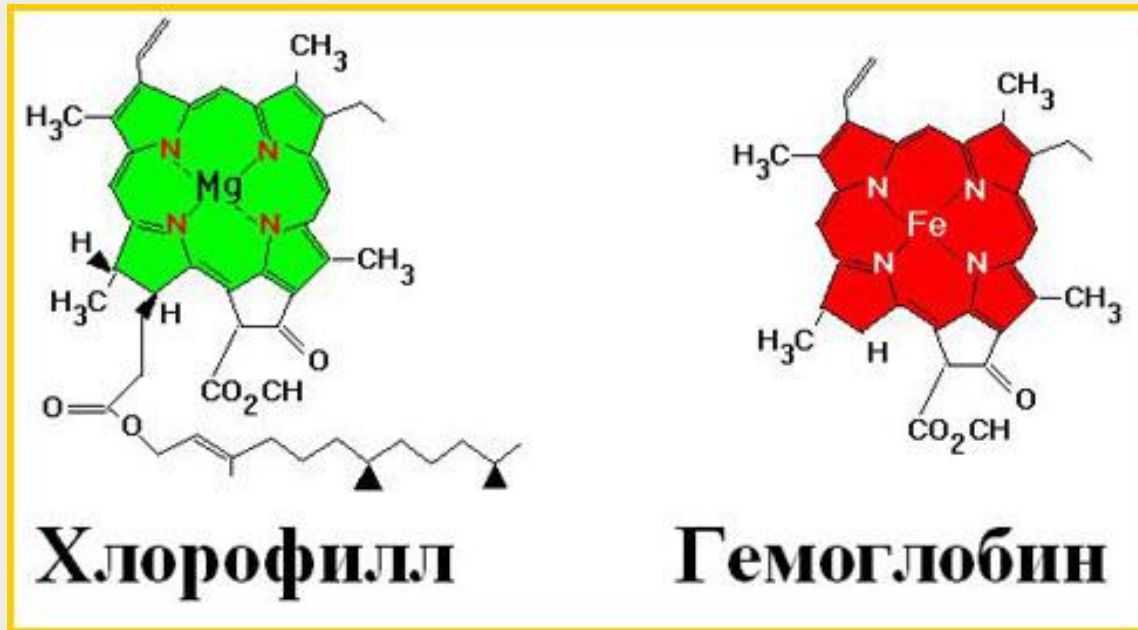


(вторичная диссоциация)

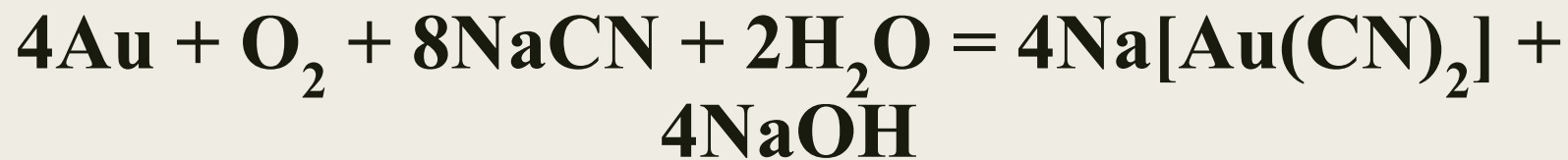
Вторичная диссоциация подчиняется закону действия масс и характеризуется соответствующей константой равновесия, которая называется константой нестойкости комплексного иона:

# Применение

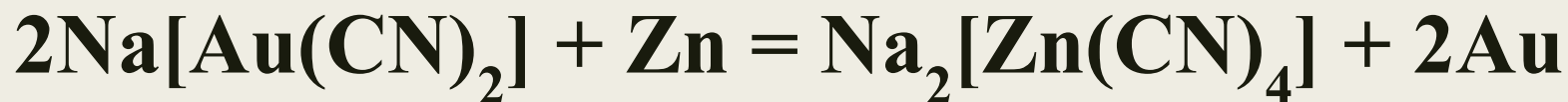
- Комплексные соединения играют большую роль в жизнедеятельности организмов, например, гемоглобин, хлорофилл являются комплексными соединениями.



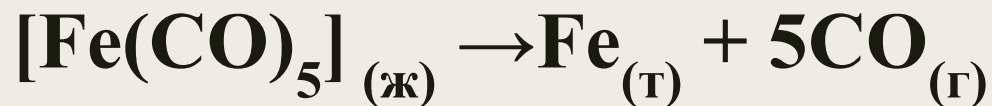
- Комплексные соединения используются для извлечения металлов из руд. Например, для отделения золота от породы руду обрабатывают раствором цианида натрия в присутствии кислорода:



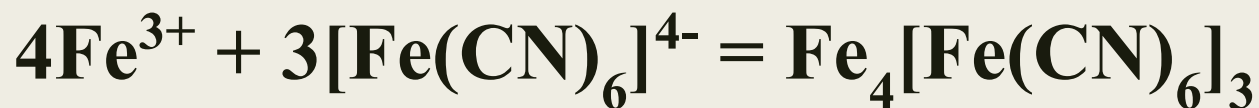
Из полученного раствора золото выделяют действием цинковых стружек:



- Для получения чистых железа, никеля, кобальта используют термическое разложение карбониллов металлов. Эти соединения - летучие жидкости, легко разлагающиеся с выделением соответствующих металлов.



- $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  - желтая кровавая соль, содержащий ион железа  $\text{Fe}^{2+}$ , является реактивом на ионы железа  $\text{Fe}^{3+}$  в растворе:

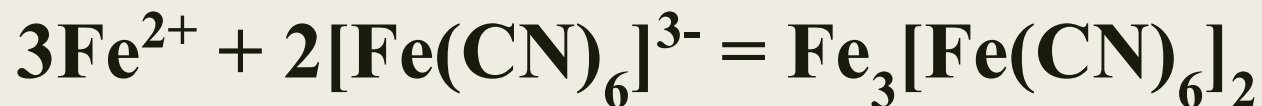


**берлинская лазурь**

$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  гексацианоферрат (II) железа (III) используется как краситель.



- $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  - красная кровяная соль является реактивом на обнаружение ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в растворе:



**турнбуллева синь**

$\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  гексацианоферрат (III) железа (II)

- Комплексные цианиды серебра  $K[Ag(CN)_2]$  применяют для гальванического серебрения, так как при электролизе растворов обычных солей серебра не образуется плотно прилегающего слоя.
- В машиностроительной технологии широко используют  $K_2[Ni(CN)_4]$ , из которого электролизом хорошо осаждается никель (процесс никелирования).
- Многие КС обладают каталитической активностью, поэтому их широко используют в неорганическом и органическом синтезах.

Таким образом, с использованием комплексных соединений связана возможность получения многообразных химических продуктов: лаков, красок, металлов, фотоматериалов, катализаторов, надежных средств для переработки и консервирования пищи и т.д.

# Раздел дополнительных заданий

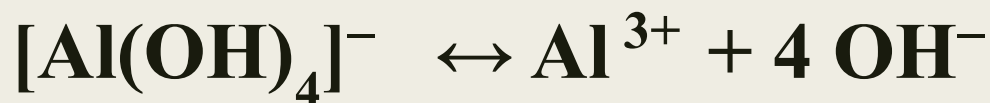


$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$  – гидроксид диамминсеребра (I)





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



## Задание

Определите структуру молекул, дайте название комплексу, запишите уравнения первичной и вторичной диссоциации,  $K_{\text{нест.}}$

