КОМПЛЕКСНЫЕ (КООРДИНАЦИОННЫЕ) СОЕДИНЕНИЯ

 Современная координационная химия связана с именем швейцарского химика А. Вернера, сформулировавшего основные положения координационной теории (1893 г.).

ВЕРНЕР АЛЬФРЕД (12.XII.1866–15.XI.1919)

Швейцарский химик. Основоположник химии комплексных (координационных) соединений. Выдвинул и развил (1893) координационную теорию строения комплексных соединений, опровергающую представления о постоянстве чисел валентности. Предсказал (1899) существование оптически активных изомеров, не имеющих асимметрического углеродного атома. Нобелевская премия (1913).



Комплексы это соединения, образованные при координировании одним атомом одного или более ионов или молекул

Соединения, содержащие одну или несколько координационных сфер, называются комплексными

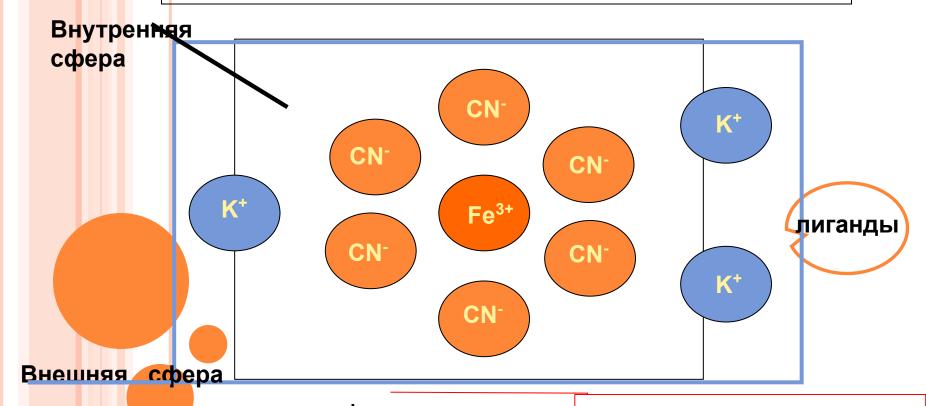
Комплексы это ионы и молекулы, состоящие из центральной частицы и координированных вокруг нее лигандов (аддендов)

Комплекс это центральный атом, окруженный набором лигандов

Комплексными называют соединения, в узлах кристаллов которых находятся комплексы, способные к самостоятельному существованию в растворе

КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

CIPULHME



$$K_3$$
 [Fe(CN)₆] \rightarrow 3K⁺ \rightarrow [Fe (CN)₆]³⁻

Ион комплексообразователя

Калий гексацианоферрат (III)

Центральный атом



• Формула комплексного иона или молекулы записывается, как правило, слева направо в следующей последовательности: центральный атом (ион), анионные, затем нейтральные лиганды с указанем их числа в виде правого нижнего индекса: [МLmXn]q.

Система комплексообразователь—лиганды называется внутренней координационной сферой, обычно отделяемой квадратными скобками от внешней координационной сферы: $K_4[Fe(CN)_6]$, $[Cr(NH_3)_6]Cl_3$, $[PtCl_2(NH_3)_2]$, $[Cr(CO)_6]$.

$$\square$$
 M + $nL \leftrightarrow [ML_n]$

где М – нейтральный атом, положительно или отрицательно заряженный условный ион, объединяющий (координирующий) вокруг себя другие атомы, ионы или молекулы L. Атом М получил название комплексообразователя или центрального атома.

В комплексных ионах $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[SiF_6]^{2-}$, $[Fe(CN)_4]^{4-}$, $[BF_6]^{4-}$ комплексообразователями являются медь(II), кремний(IV), железо(II), бор(III).

Чаще всего комплексообразователем служит атом элемента в положительной степени окисления.

Отрицательные условные ионы (т.е. атомы в отрицательной степени окисления) играют роль комплексообразователей сравнительно редко.

Это, например, атом азота(-III) в катионе аммония [NH]+ и т.п. Атом-4 комплексообразователь может обладать нулевой степенью окисления.

Так, карбонильные комплексы никеля и железа, имеющие состав

ЛИГАНДЫ

□Лигандами могут быть различные неорганические и органические ионы и молекулы. Важнейшими лигандами являются ионы CN⁻, F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, NO₂⁻, OH^- , SO_3S^{2-} , CO_2 -, CO_3 -, молекулы HO, NH, OH^- , OH^- , CO, карбамида (NH) CO, органических соединений 22- этилендиамина NH CH CH NH, ааминоуксусной кислоты NH CH COOH и этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА). Ноос- CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3 -CHOOC-CH₂

Координационным числом называют число атомов лигандов, непосредственно присоединенных к центральному атому. Лиганды характеризуются **дентатностью** (от английского «dent» – зуб). К лигандам, способным занимать только одно координационное место (монодентатным), относятся H_2O , NH_3 , C_5H_5N — пиридин (ру), другие полярные молекулы, однозарядные анионы CN-, Hal-, OH- и т. п. Некоторые лиганды могут занимать более одного координационного места, если содержат два и более донорных (со свободной электронной парой) атома. Такие лиганды называют многодентатными: NH_2 - CH_2 - CH_2 - NH_2 (en) – этилендиамин, NH_{2}^{2} –COO– (gly) – глицинат.

| Координационное число | Ионы | |
|--------------------------|---|--|
| 2 | Cu ^{+,} Ag ⁺ , Au ⁺ | |
| 4 | Cu^{2+} , Hg^{2+} , Sn^{2+} , Pt^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Au^{3+} , Al^{3+} | |
| 6 | Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Co ²⁺ , Co ³⁺ , Ni ²⁺ , Cr ³⁺ , Sn ⁴⁺ , Pt ⁴⁺ | |

НОМЕНКЛАТУРА

- Использование традиционных названий: [Pt(NH₃)₄][PtCl₄] – зеленая соль Магнуса К₄[Fe(CN)₆] – желтая кровяная соль NH₄[Cr(NCS)₄(NH₃)₂] – соль Рейнеке
- Формула по ЮПАК: квадратные скобки – центральный атом – анионные лиганды по алфавиту – катионные и нейтральные лиганды по алфавиту – мостиковые лиганды в порядке увеличения емкости
- Название по ЮПАК: координационная сфера – центральный атом – мостиковые лиганды – анионные лиганды по алфавиту – нейтральные лиганды по алфавиту – суффикс для анионного комплекса – степень окисления центрального атома

Классификация комплексных соединений

По заряду комплекса

Катионные комплексы

[Zn(NH₃)₄]Cl₂[Co(NH₃)₆]Cl₂

Анионные комплексы

K₂[BeF₄] Li[AlH₄] Нейтральные комплексы

[Ni(CO)₄] [Pt(NH₃)₂Cl₂]

По природе лиганда

Аммиакаты

 $[Pt(NH_3)_6]Cl_4$

Аквакомплексы

 $[\mathrm{Co(H_2O)}_6]\mathrm{Cl}_2$

Гидроксокомплексы

 $Na_2[Zn(OH)_4]$

Ацидокомплексы $K_2[PtCl_4]$

Номенклатура

- 1) В названии комплексного соединения первым указывают отрицательно заряженную часть **анион**, затем положительную часть **катион**.
- 2) Название **КОМПЛЕКСНОЙ ЧаСТИ** прежде всего называют лиганды **анионы**, прибавляя к их латинскому названию окончание «о». Например: Cl^- хлоро, CN^- циано, SCN^- тиоцианато, NO^{3-} нитрато, SO_3^{2-} сульфито, OH^- гидроксо и т. д.

При этом пользуются терминами: для координированного аммиака — аммин, для воды - аква, для оксида углерода (II) — карбонил.

- 3) Затем называют комплексообразователь, используя корень его латинского названия и окончание -ат, после чего римскими цифрами указывают (в скобках) степень окисления комплексообразователя.
- 4) После обозначения состава внутренней сферы называют внешнюю сферу.
- 5) В названии нейтральных комплексных частиц комплексообразователь указывается в именительном падеже, а степень его не указывается, так как она однозначно определяется, исходя из электронейтральности комплекса.

 K_3 [Fe(CN)₆]- гексоцианоферрат (III) калия [Li(H₂O)₄]NO₃ - нитрат тетрааквалития [Co(NH₃)₃Cl(NO₂)₂] — динитритохлоротриамминкобальт

Название комплексного соединения электролита начинается с аниона, употребляемого в именительном падеже, затем следует название катиона в родительном падеже. Число лигандов каждого вида обозначается греческими приставками ди-, три-тетра-, пента-, гекса-. Название комплексного аниона составляется из перечисления лигандов, корня латинского наименования центрального атома и суффикса -ат; в скобках римской цифрой обозначается степень его окисления или заряд координационного иона.

| СН ₃ СОО – ацетато | NO – нитрозо |
|--|--|
| CN – циано | NO ₂ — нитро |
| CO ₃ ²⁻ - карбонато | O ₂ ²⁻ - пероксо |
| С ₂ О ₄ ²⁻ - оксалато | ОН – гидроксо |
| Сl – хлоро | SO_3^{2-} — сульфито |
| Н – гидридо | SO ₃ S ²⁻ – тиосульфато |

| Н ₂ О – аква | NH ₃ – аммин |
|------------------------------|----------------------------------|
| NO – нитрозил | СО – карбонил |
| SO ₂ – диоксосера | РF ₃ – трифторофосфор |

| NH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂ (этилендиамин) – en | $P(C_2H_5)_3$ (триэтилфосфин) $-PEt_3$ |
|---|--|
| $(NH_2)_2$ CO $($ карбамид $) - ur$ | С ₅ Н ₅ N (пиридин) - <i>py</i> |

| N ₂ H ₅ ⁺ – гидразиний | NO ₂ + - нитроилий |
|---|-------------------------------|
| NO ⁺ – | Н ⁺ – гидро |

- $\mathbf{K}_{2}[\mathbf{CuCl}_{4}]$
- $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$
- $[Co(NO_2)_2(NH_3)_4]C1$
- [PtCl₄(H₂O)₂]
- $[Cr(NH_3)_6][Fe(CN)_6]$
- $\mathbf{K}_{3}[\mathbf{AlF}_{6}]$
- $\mathbb{L}_{4}[\text{Fe(CN)}_{6}]$
- $[CoN_3(NH_3)_5]SO_4$

- \square [Ru(HSO₃)₂(NH₃)₄]
- [CrCl₂(NH₃)₄]Cl
- $K_4[Ni(CN)_4]$
- [Cu(NH₃)₂]OH
- $[Co(H_2O)_6]Cl_2$
- $\mathbf{K}[\mathbf{AgF}_{4}]$
- $\mathbf{K}[\mathbf{Au}(\mathbf{OH})_4]$
- $\mathbb{I} \mathbb{K}_{2}[Cr(CN)_{2}O_{2}(O_{2})NH_{3}]$

КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ:

- Дицианоаргентат калия
- Гексанитрокобальтат (III) калия
- Хлорид гексаамминникеля (II)
- □ Гексацианохромат (III) натрия
- □ Бромид гексаамминкобальта (III)
- Сульфат тетраамминкарбонатхрома (III)
- Нитрат диакватетраамминникеля (II)
- Трифторогидроксобериллат магния

ВИДЫ

Комплексные соединения бывают катионные $[Cr(NH_3)]Cl_3$, анионные $K_4[Fe(CN)_6]$, катион-анионные $[Cr(NH_3)_6]$ $[Fe(CN)_6]$ и нейтральные $[PtCl_2(NH_3)_2]$.

Положения метода валентных связей

1. В комплексе связь между комплексообразователем и лигандами координационная (ковалентная, донорно-акцепторная).

Ионы внешней и внутренней сферы связаны ионной связью.

Донор электронов - лиганд с неподеленными электронными парами.

Акцептор электронов – комплексообразователь со свободными орбиталями.

Степень перекрывания орбиталей - мера прочности связи.

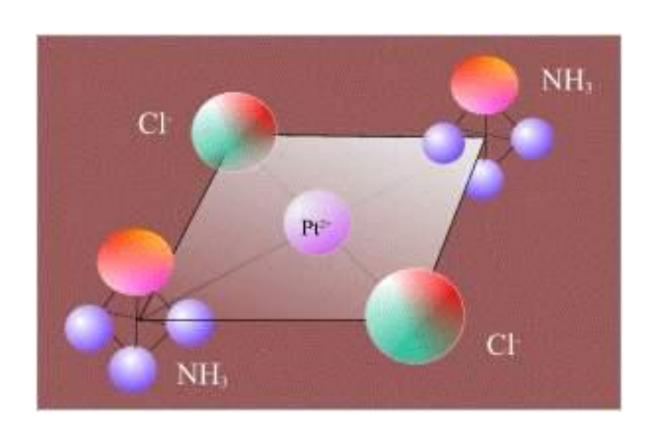
- 2. В образовании связей участвуют гибридизованные орбитали комплексообразователя, что определяет геометрию комплекса.
- 3. Магнитные свойства определяются наличием неспаренных электронов.

| Тип гибридизации | кч | Геометрия комплекса | Примеры |
|---------------------|----|------------------------|---|
| sp | 2 | линейная | [Ag(CN) ₂] ⁻ [Cu(NH ₃) ₂] ⁺ |
| sp^2 | 3 | треугольная | [HgI ₃] |
| sp^3 | 4 | тетраэдр | $[Be(OH)_4]^{2-}$ $[MnCl_4]^{2-}$ $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ |

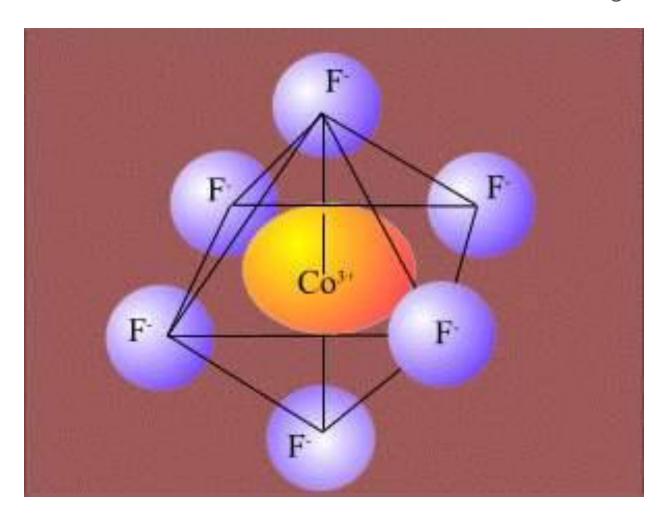
| dsp^2 | 4 | квадрат | $[Ni(CN)_4]^{2-}$ $[PtCl_4]^{2-}$ $[Pt(NH_3)_2Cl_2]^0$ |
|------------------|---|----------------------------|---|
| $sp^3d(z^2)$ | 5 | тригональная бипирамида | [Fe(CO) ₅] |
| $sp^3d(x^2-y^2)$ | 5 | квадратная пирамида | [MnCl ₅] ³⁻ [Ni(CN) ₅] ³⁻ |

| sp^3d^2 , d^2sp^3 | 6 | октаэдр | $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ $[SnCl_6]^{2-}$ $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ $[Fe(CN)_6]^{3-}$ |
|-----------------------|---|------------------------------|---|
| sp^3d^3 | 7 | пентагональная бипирамида | [V(CN) ₇] ⁴⁻ [ZrF ₇] ³⁻ |

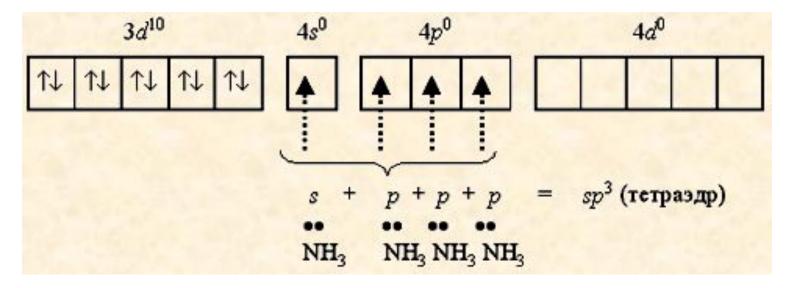
${\rm KBAДРАТНЫЙ KOMПЛЕКС}$ ${\rm [PT(NH_3)_2CL_2]}$



ОКТАЭДРИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКСНЫЙ ИОН $[COF_6]^3$ -



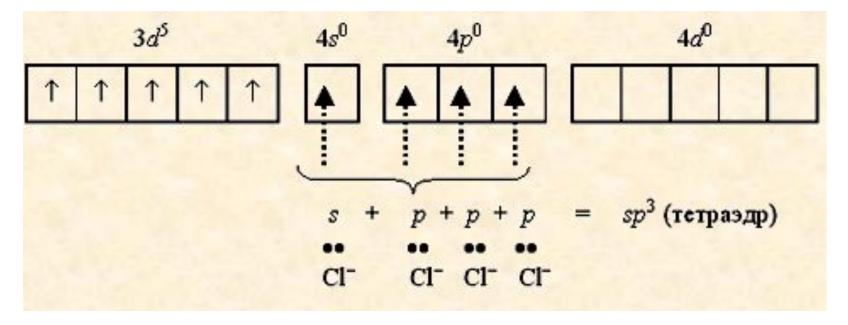
катион [Zn(NH₃)₄]²⁺



NH₃
2+
NH₃
NH₃
NH₃

диамагнитен

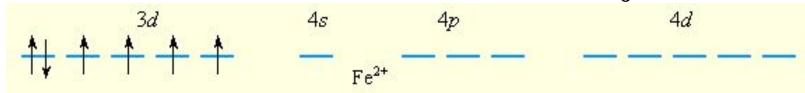
$$[MnCl_4]^{2-}$$

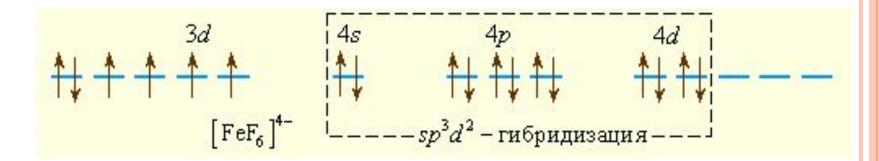


Парамагнитен

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

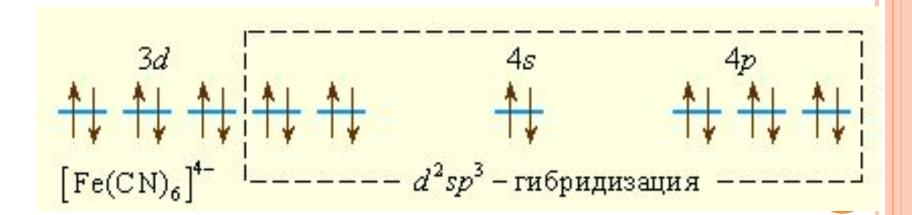
 $lue{}$ Образование парамагнитного иона $[{
m FeF}_6]^{4-}$

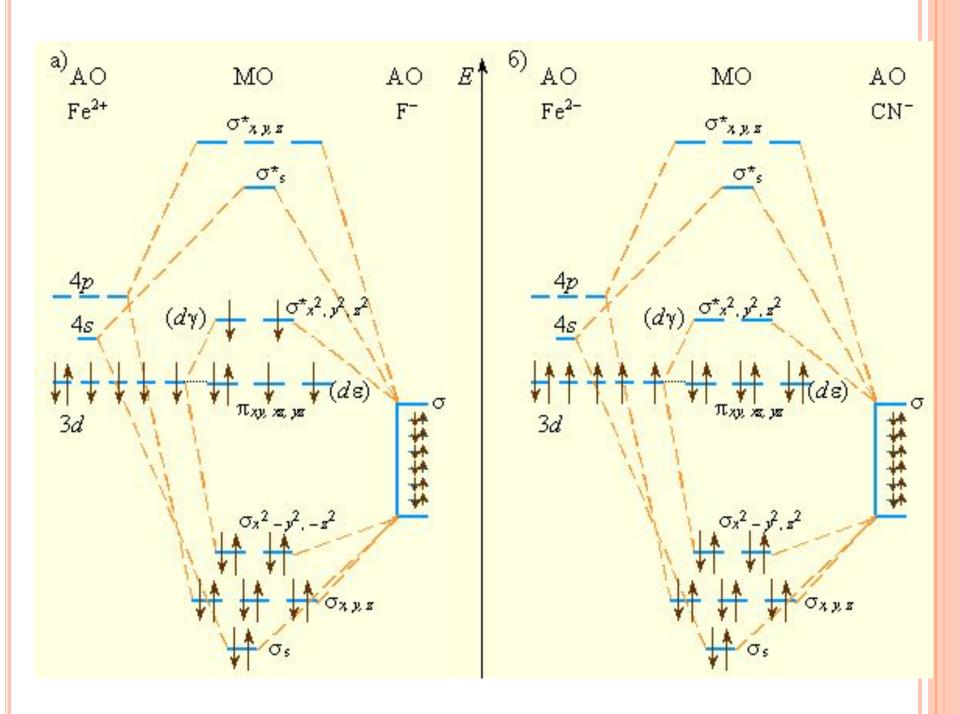




комплексных соединениях

Поны CN— значительно сильнее взаимодействуют с ионом железа (II), следствием чего является спаривание d-электронов центрального иона и образование низкоспинового комплекса $[\mathrm{Fe}(\mathrm{CN})_6]^{4-}$ с d^2sp^3 -гибридизацией.





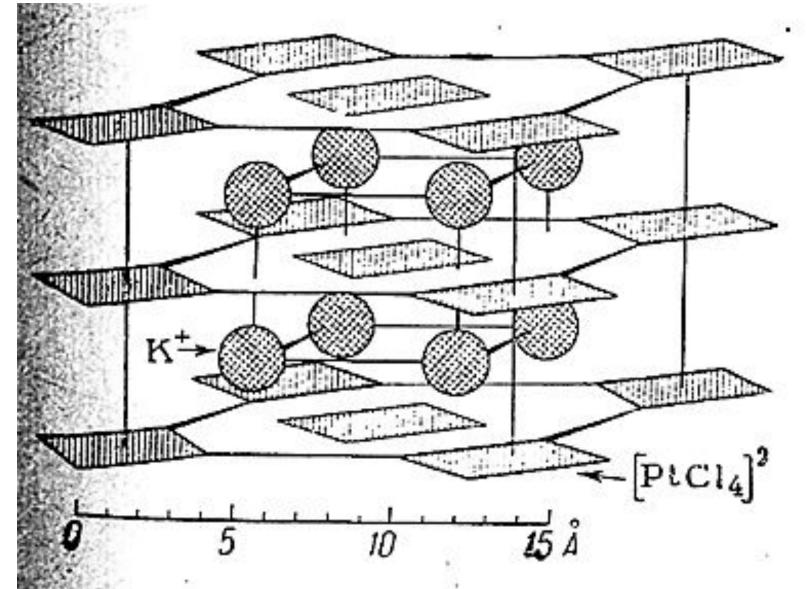


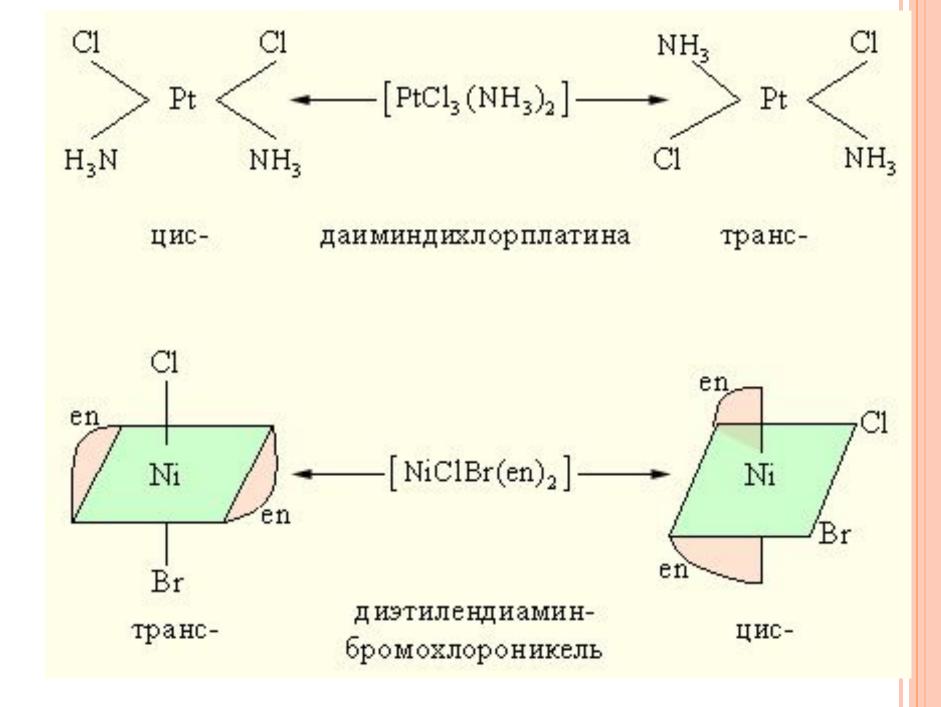
Рис. 200. Кристаллическая структура $K_2[PtCl_4]$.

Гидратная (сольватная) изомерия обусловлена различным расположением молекул воды и анионных лигандов между внутренней и внешней сферами. Например, $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ существует по крайней мере в трех изомерных формах: $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ – фиолетового цвета, $[CrCl(H_2O)_5]Cl_2\cdot H_2O$ –сине-зеленого цвета, $[CrCl_2(\bar{H}_2O)_4]C\bar{l}\cdot 2\bar{H}_2O$ — зеленого цвета.

Ионизационная изомерия характеризуется различным распределением ионов между внешними и внутренними сферами комплексных соединений и, как следствие этого, различным характером диссоциации на ионы. Hапример, для соединения CoBrSO₄·5NH₃ известны два изомера: $[CoBr(NH_3)_5]SO_4$ – красно-фиолетового цвета и $[CoSO_4(NH_3)_5]Br$ – красного цвета.

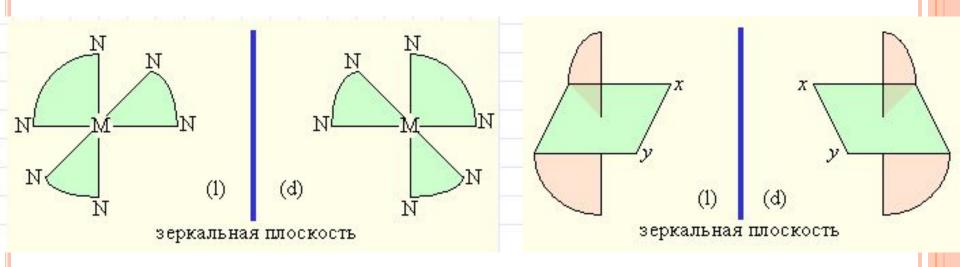
- Координационная изомерия заключается в различном распределении лигандов во внутренних координационных сферах.
- □ По-разному взаимодействуют с $AgNO_3$ два изомера $[Co(NH_3)_6] \cdot [Cr(CN)_6]$ и $[Cr(NH_3)_6] \cdot [Co(CN)_6]$. Первое соединение дает осадок $Ag_3[Cr(CN)_6]$, а второе осадок $Ag_3[Co(CN)_6]$.

Геометрическая изомерия (цис-транс изомерия) состоит в различном пространственном расположении лигандов вокруг центрального атома. Так, [PtCl₂(NH₃)₂] существует в виде двух изомерных форм, отличающихся друг от друга рядом свойств.

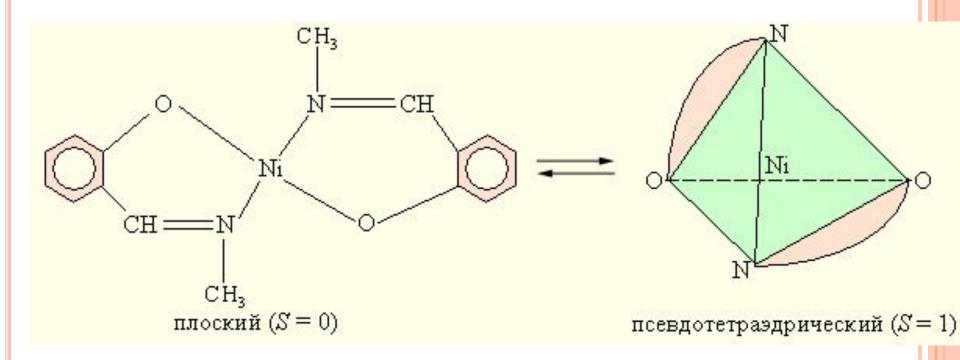


Оптическая изомерия. Оптическая изомерия характеризуется способностью вращать плоскость поляризации плоскополяризованного света. Два изомера отличаются друг от друга направлением вращения плоскости поляризации: один называют правым, другой — левым изомером. Правые и левые изомеры оказываются зеркальными изображениями друг друга и не могут быть совмещены в пространстве.

Из двух геометрических изомеров диэтилендиаминбромохлороникеля (II) только цисизомер может существовать в виде двух оптических модификаций. Изомеры такого рода называются энантиомерами.

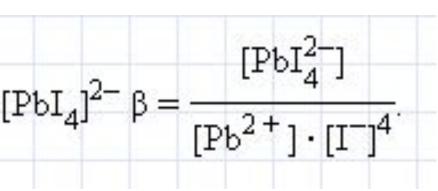


Структурная изомерия. Структурными называют такие координационные изомеры, в которых происходит изменение симметрии (стереохимии) координационной сферы. Так, у бис (N-метилсалицилиденамината) никеля (II) наблюдается равновесие между плоским и псевдотетраэдрическим строением.



УСТОЙЧИВОСТЬ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ В РАСТВОРАХ

Химические свойства комплексного иона с известной электронной конфигурацией и геометрическим строением определяются двумя факторами: а) способностью равновесной системы при определенных условиях к превращениям; б) скоростью с которой могут происходить превращения, ведущие к достижению равновесного состояния системы.



$$[\text{Cu(NH}_3)_4]\text{SO}_4 = [\text{Cu(NH}_3)_4]^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$$
 $K_3[\text{Fe(CN)}_6] = 3 \text{ K}^+ + [\text{Fe(CN)}_6]^{3-}$

$$[\text{Zn(NH}_3)_4](\text{OH})_2 = [\text{Zn(NH}_3)_4]^{2+} + 2 \text{ OH}^{-}$$

Диссоциация КС по внешней сфере (первичная диссоциация)

$$K_3[Fe(CN)_6] \stackrel{\longleftarrow}{\longrightarrow} K^+ + [Fe(CN)_6]^{3-}$$

$$[Ag(NH_3)_2]CI \stackrel{\longleftarrow}{\longrightarrow} [Ag(NH_3)_2]^+ + CI^-$$

Диссоциация КС по внутренней сфере (вторичная диссоциация)

$$[Ag(NH_3)_2]^+ \longrightarrow [Ag(NH_3)]^+ + NH_3$$

$$[Ag(NH_3)]^+ \longrightarrow Ag^+ + NH_3$$

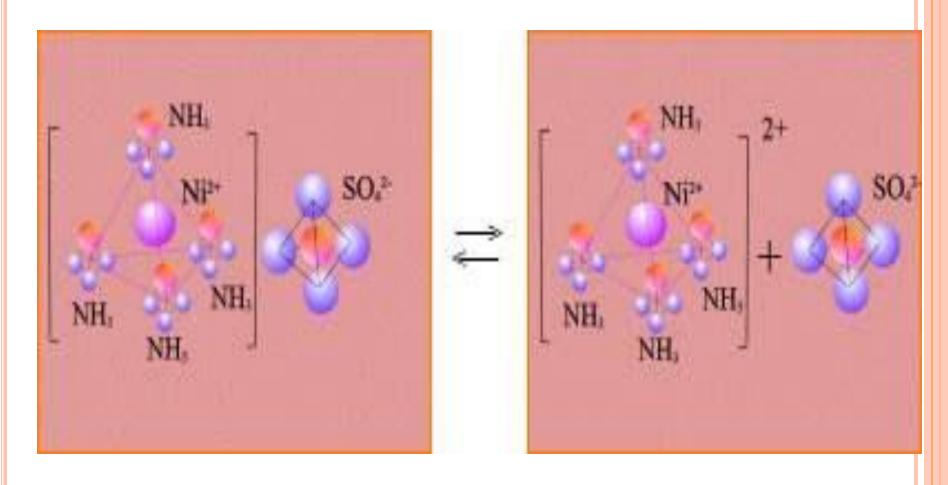
$$K_{H}^{2} = \frac{\left[\left[Ag(NH_{3})^{+} \right] \left[NH_{3} \right]}{\left[\left[Ag(NH_{3})_{2}^{-} \right]^{+} \right]} = 1,2 \cdot 10^{-4}$$

$$K_{H}^{1} = \frac{[Ag^{+}][NH_{3}]}{[[Ag(NH_{3})]^{+}]} = 4.8 \cdot 10^{-4}$$

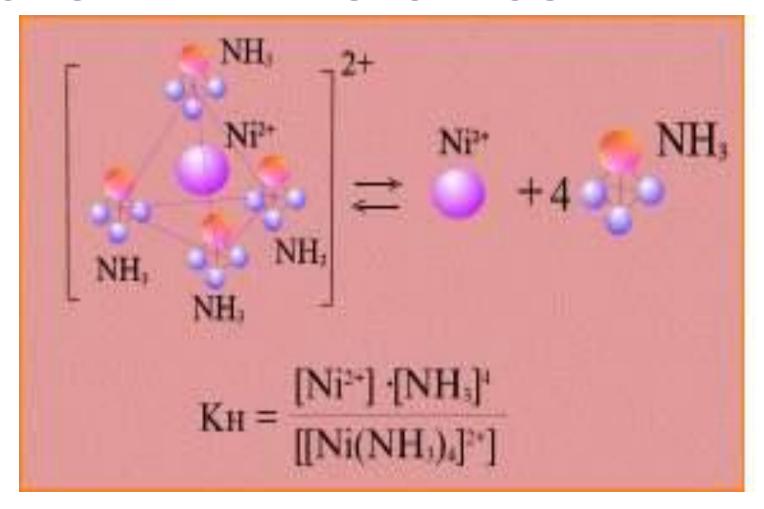
$$[Ag(NH_3)_2]^+ \longrightarrow Ag^+ + 2NH_3$$

$$\mathbf{K}_{\text{yet}} = \frac{1}{\mathbf{K}_{\text{H}}}$$
 $\mathbf{K}_{\text{H}}^{\text{OGW}} = \frac{[\text{Ag}^{+}][\text{NH}_{3}]^{2}}{[\text{A} (\text{NH}_{3})_{2}]^{+}} = 5.8 \cdot 10^{-8}.$

ДИССОЦИАЦИЯ КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ [NI(NH3)4]SO4 В ВОДНОМ РАСТВОРЕ



ДИССОЦИАЦИЯ КОМПЛЕКСНОГО ИОНА И ЗАПИСЬ ВЫРАЖЕНИЯ КОНСТАНТЫ НЕСТОЙКОСТИ



РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Реакции с участием координационных соединений делятся на четыре основных типа: 1) присоединение, замещение или отщепление лиганда; 2) изомеризации координационного полиэдра; 3) реакции связанного лиганда; и 4) реакции электронного переноса.

 Комплексные ионы участвуют в реакциях обмена с образованием более прочного или менее растворимого соединения:

$$K_4[Fe(CN)_6] + 2MCl_2 = M_2[Fe(CN)_6] + 4KCl$$

ПРИСОЕДИНЕНИЕ, ЗАМЕЩЕНИЕ ИЛИ ОТЩЕПЛЕНИЕ ЛИГАНДА

1а. Присоединение лиганда сопровождается изменением степени окисления реагирующих центрального атома и лигандов

$$P + 5/2F_2 = PF_5$$
; $S + 3F_2 = SF_6$

$$Cr + 6CO = Cr(CO)_6$$
 $PF_5 + NaF = Na[PF_6].$

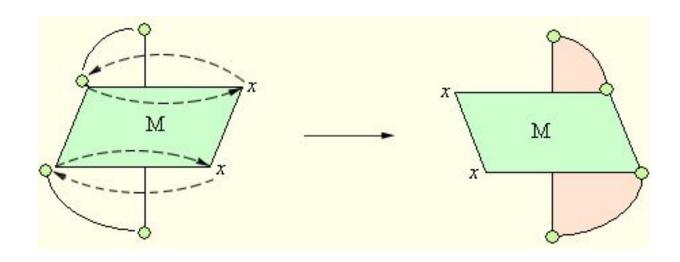
- 1б. Замещение лиганда с разрывом связи металл—донорный атом кинетически совпадает с повышением их констант образования.
- 1в. Отщепление лиганда с разрывом связи сопровождается внутримолекулярным окислительно-восстановительным взаимодействием

$$K_2[PtI_6] = K_2[PtI_4] + I_2$$

ИЗОМЕРИЗАЦИИ КОМПЛЕКСНЫХ ПОЛИЭДРА

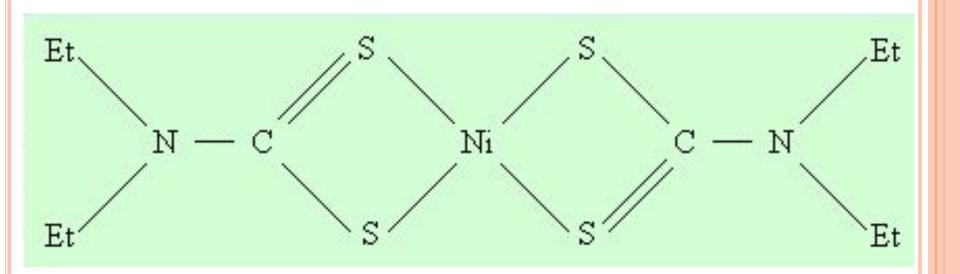
Изомеризация – весьма распространенное явление среди геометрических и оптических изомеров:

цис-
$$[PtCl_2(NH_3)_2] \rightleftharpoons \tau pahc-[PtCl_2(NH_3)_2].$$



РЕАКЦИИ СВЯЗАННОГО ЛИГАНДА

 Реакции связанного лиганда многообразны и в некоторых случаях служат основой получения новых органических и неорганических соединений.



РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОННОГО ПЕРЕНОСА

Реакции электронного переноса сопровождаются изменением степени окисления центрального иона и вызваны образованием более устойчивых электронных конфигураций за счет увеличения энергии стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП).

$$\begin{aligned} \left[\operatorname{Fe}(\operatorname{CN})_{6}\right]^{3-} &\to \left[\operatorname{Fe}(\operatorname{CN})_{6}\right]^{4-} \\ & \left[\operatorname{Co}(\operatorname{C}_{2}\operatorname{O}_{4})_{3}\right]^{4-} &\to \left[\operatorname{Co}(\operatorname{C}_{2}\operatorname{O}_{4})_{3}\right]^{3-} \end{aligned}$$

Процессы образования и разрушения комплексов используются:

- в аналитической химии;
- при выделении химических элементов;
- в гальванотехнике;
- в борьбе с коррозией металлов;
- в производстве ядерного горючего;
- в практике дезактивации;
- при индикации токсических соединений
- при производстве веществ с заранее заданными свойствами в качестве катализаторов и т.д.