

# КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Некоторые примеры комплексных соединений:

Турнбулева синь

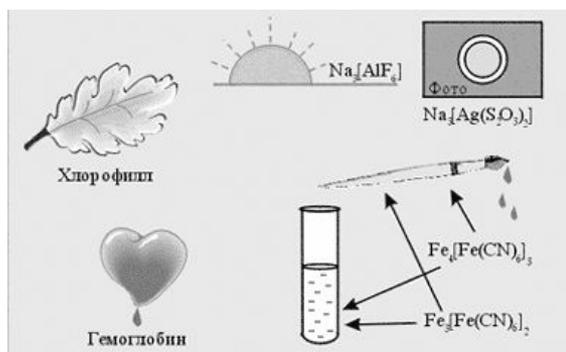
Берлинская лазурь

реагенты на ионы  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$

Гемоглобин

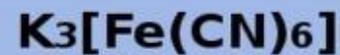
Хлорофилл

Многие **природные минералы** (например, **криолит**)

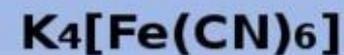


## Соли

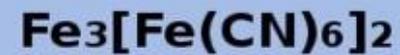
Красная кровяная соль



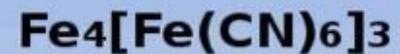
Желтая кровяная соль



Турнбулева синь

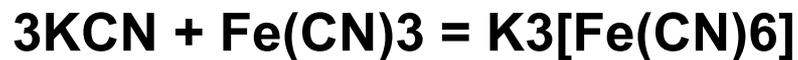
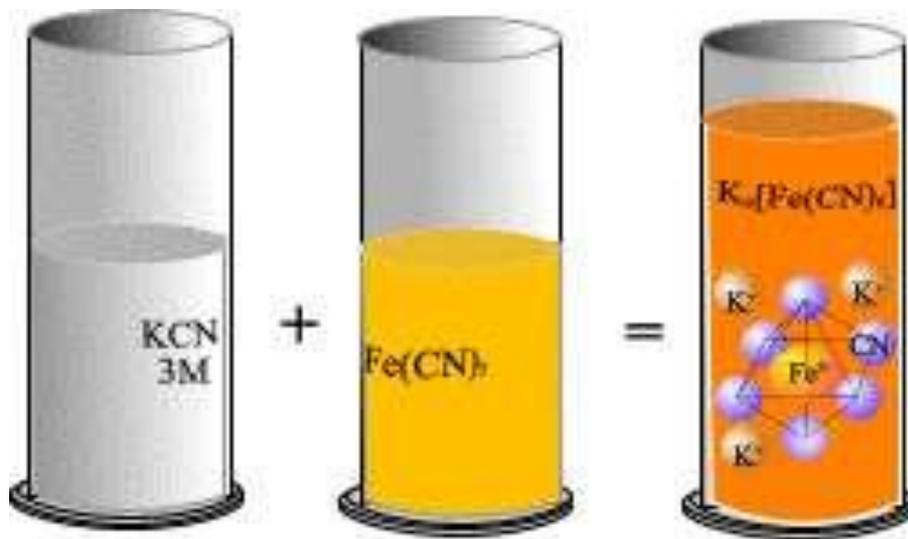


Берлинская лазурь



**Комплексными называются химические соединения сложного состава, состоящие из центрального атома и лигандов, скоординированных вокруг центрального атома**

**Комплексные соединения образуются из более простых**



# Что такое «комплексные соединения»

**Комплексное соединение** – это вещество, в узлах кристаллической решётки которого находятся сложные частицы (комплексные ионы или молекулы), построенные за счёт координации одним атомом обычных молекул и ионов; эти частицы способны существовать и при переходе вещества в растворённое или расплавленное состояние

**Швейцарский химик,  
выдвинувший и  
развивший  
координационную  
теорию строения  
комплексных  
соединений**

**Лауреат Нобелевской  
премии 1913 г.**



**Альфред  
Вернер**

**1866-1919**

# Строение

- Большинство комплексных соединений имеют **внутреннюю и внешнюю сферы**. Записывая химические формулы комплексных соединений, внутреннюю сферу заключают в квадратные скобки. Например, в комплексных соединениях  $K[Al(OH)_4]$  и  $[Ca(NH_3)_8]Cl_2$ , внутренней сферой являются группы атомов (комплексы) —  $[Al(OH)_4]^-$  и  $[Ca(NH_3)_8]^{2+}$ , а внешней сферой — ионы  $K^+$  и  $Cl^-$  соответственно.
- **Центральный атом или ион** внутренней сферы называют **комплексообразователем**. Обычно, в качестве комплексообразователей выступают атомы или ионы металлов с достаточным количеством свободных орбиталей – это p-, d-, f- элементы:  $Cu^{2+}$ ,  $Pt^{2+}$ ,  $Pt^{4+}$ ,  $Ag^+$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  и др. Но это может быть и атомы элементов, образующих неметаллы. Заряд комплексообразователя обычно положительный, но также может быть отрицательным или равным нулю и равен сумме зарядов всех остальных ионов. В приведенных выше примерах комплексообразователями являются ионы  $Al^{3+}$  и  $Ca^{2+}$ .
- **Комплексообразователь окружен** и связан сигма-связью с ионами противоположного знака или нейтральными молекулами, так называемыми **лигандами**. В качестве лигандов в комплексных соединениях могут выступать такие анионы, как  $F^-$ ,  $OH^-$ ,  $CN^-$ ,  $CNS^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $C_2O_4^{2-}$  и др., или нейтральные молекулы  $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $CO$ ,  $NO$  и др. В наших примерах это – ионы  $OH^-$  и молекулы  $NH_3$ . Количество лигандов в различных комплексных соединениях лежит в пределах от 2 до 12. А само число лигандов (число сигма-связей) называется координационным числом (к.ч.) комплексообразователя. В рассматриваемых примерах к.ч. равно 4 и 8.

**Комплексные соединения состоят из:**

**□ комплексообразователей** (Me, реже неметаллы: Si, P и др.);

**□ лигандов** (ионов или полярных молекул);

**□ ионов внешней сферы** (могут отсутствовать)

Комплексный ион, состоящий из комплексообразователя и лигандов, образует внутреннюю сферу комплексного соединения

А вокруг - внешняя сфера

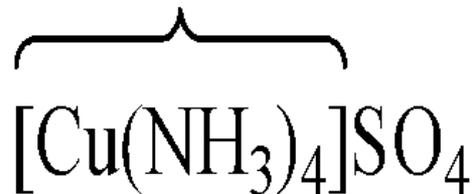
Если комплексный ион – катион, то внешнюю сферу составляют анионы – галогениды, сульфат, гидроксид, нитрат .

Если комплексный ион – анион, то внешнюю сферу составляют катионы – калий, натрий и др.

Если внутренняя сфера образована донорно-акцепторным взаимодействием, то внешняя связана с внутренней электростатическим притяжением.

**Заряд внешней сферы по величине совпадает с зарядом внутренней сферы**

Комплексный ион



Ион внешней сферы

комплексобразователь

Lig

Координационное  
число  
комплексобразователя

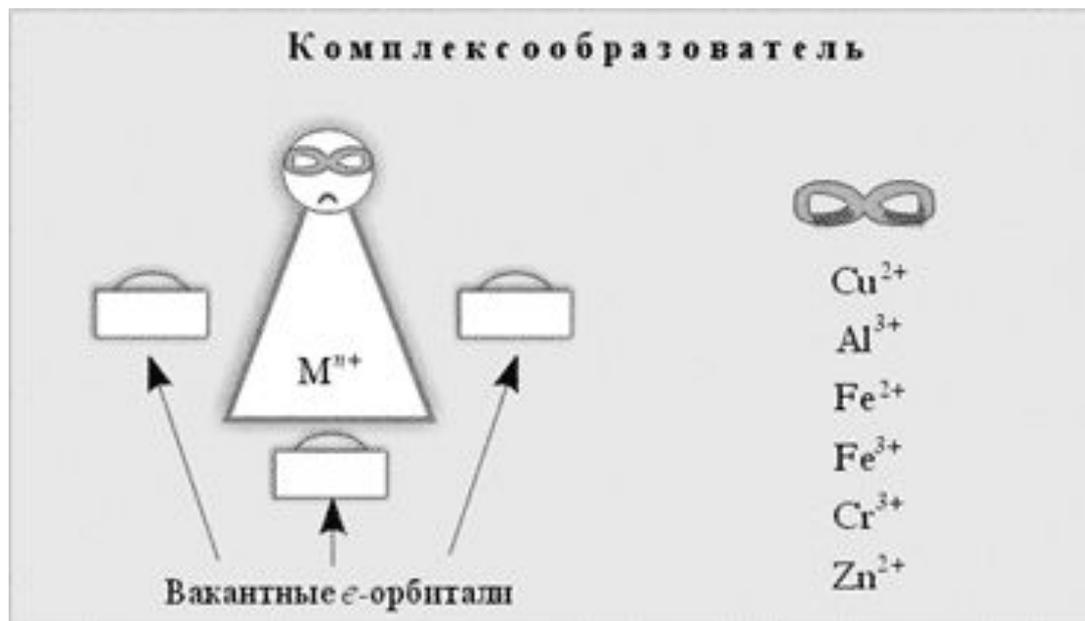


# А. Вернер (швейцарский химик): Координационная теория строения комплексных соединений

## Комплексообразователь

Это положительный ион, имеющий свободные электронные орбитали

Комплексообразователем могут быть следующие ионы:  
 $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$



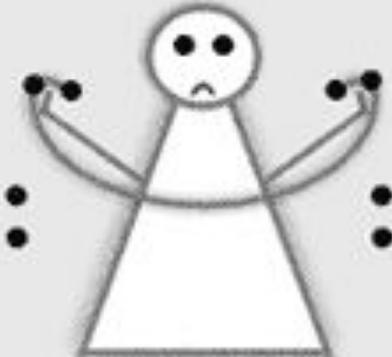
В состав комплексного иона входят лиганды  
(от лат. ligo – привязываю)

У лиганд есть неподеленные электронные пары

Лигандами могут быть нейтральные молекулы и отрицательные ионы

Лиганды

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)

Важнейшей характеристикой лиганда является его **дентантность** – число связей, образованных с комплексообразователем

# Классификация лигандов

## □ Монодентатные лиганды:

а) **анионы**:  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  
 $\text{CNS}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ;

б) **молекулы**:  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ;

в) **катионы**:  $\text{NH}_2\text{NH}_3^+$ .

## □ бидентантные лиганды

а) анионы:  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ;

б) молекулы:

$\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$  (этилендиамин)

$\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$  (глицин)

## □ полидентантные лиганды

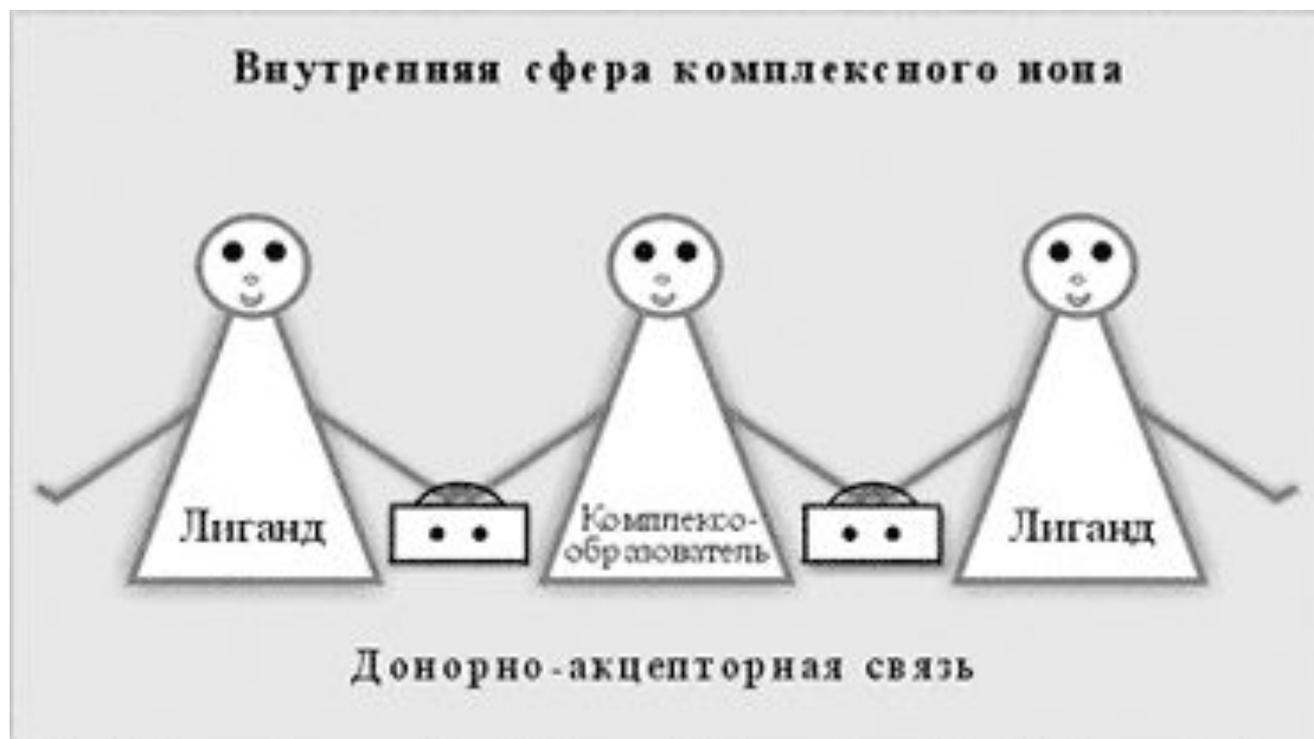
Важнейшими из них являются

**КОМПЛЕКСОНЫ** –

**аминополикарбоновые кислоты и их соли**

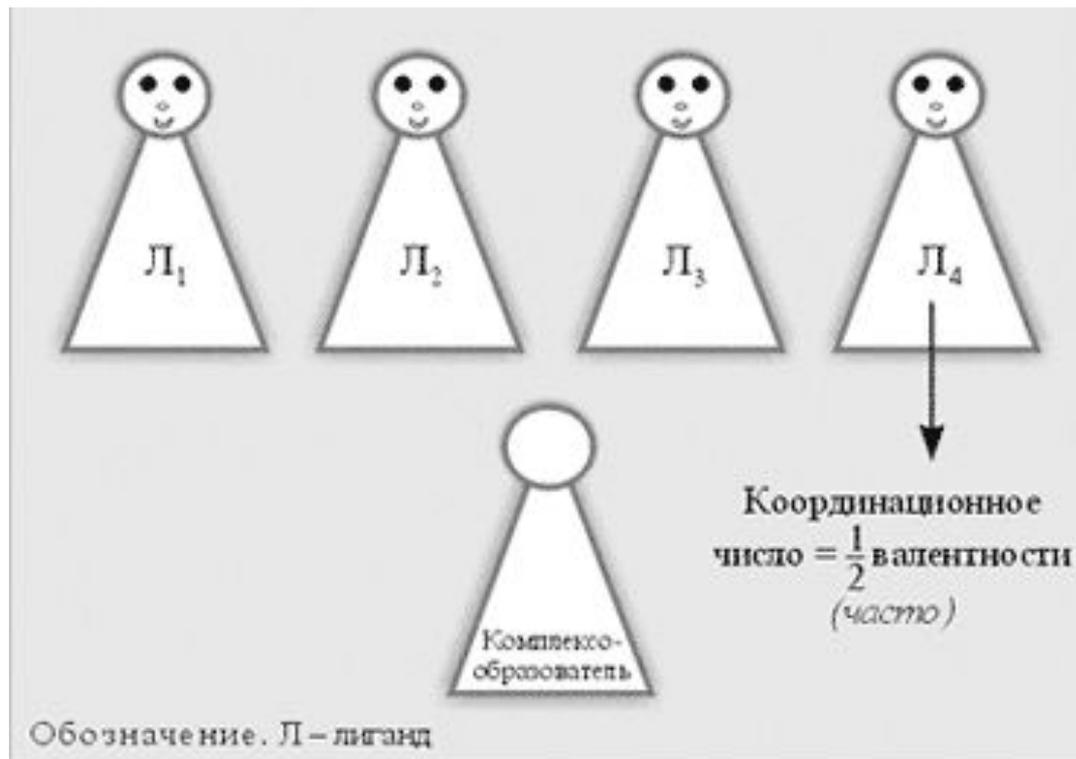
Если комплексообразователь принимает неподделенные электронные пары лигандов на свои свободные электронные орбитали, то образуется:

**КОМПЛЕКСНЫЙ ИОН**



Число лигандов, связанных с комплексообразователем, называется координационным числом (КЧ)

Часто, но не всегда, координационное число в два раза превышает валентность. Например, КЧ иона алюминия равно 6, трехвалентного железа – 6, цинка – 4

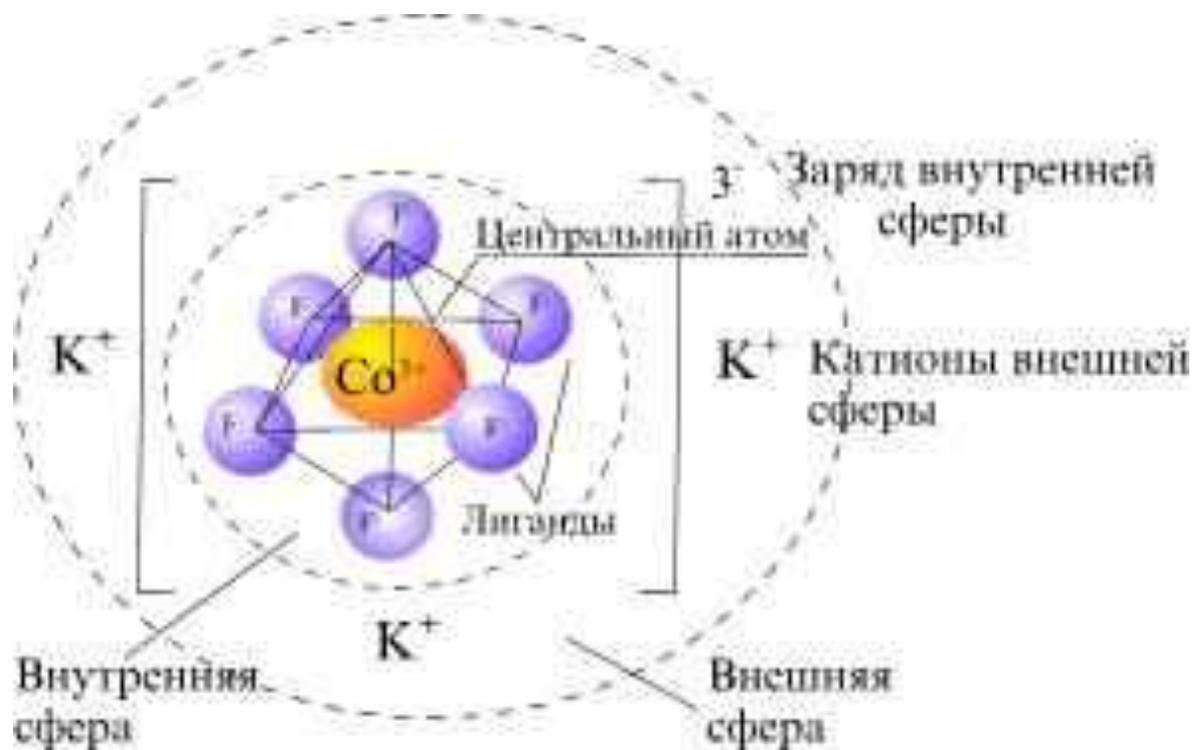


# Координационное число - число связей, образованных им с лигандами

Степень окисления Me	Комплексное число
+ 1	2
+ 2	4, 6
+ 3	4, 6
+ 4	6, 8

**В квадратные скобки ставят собственно комплекс**

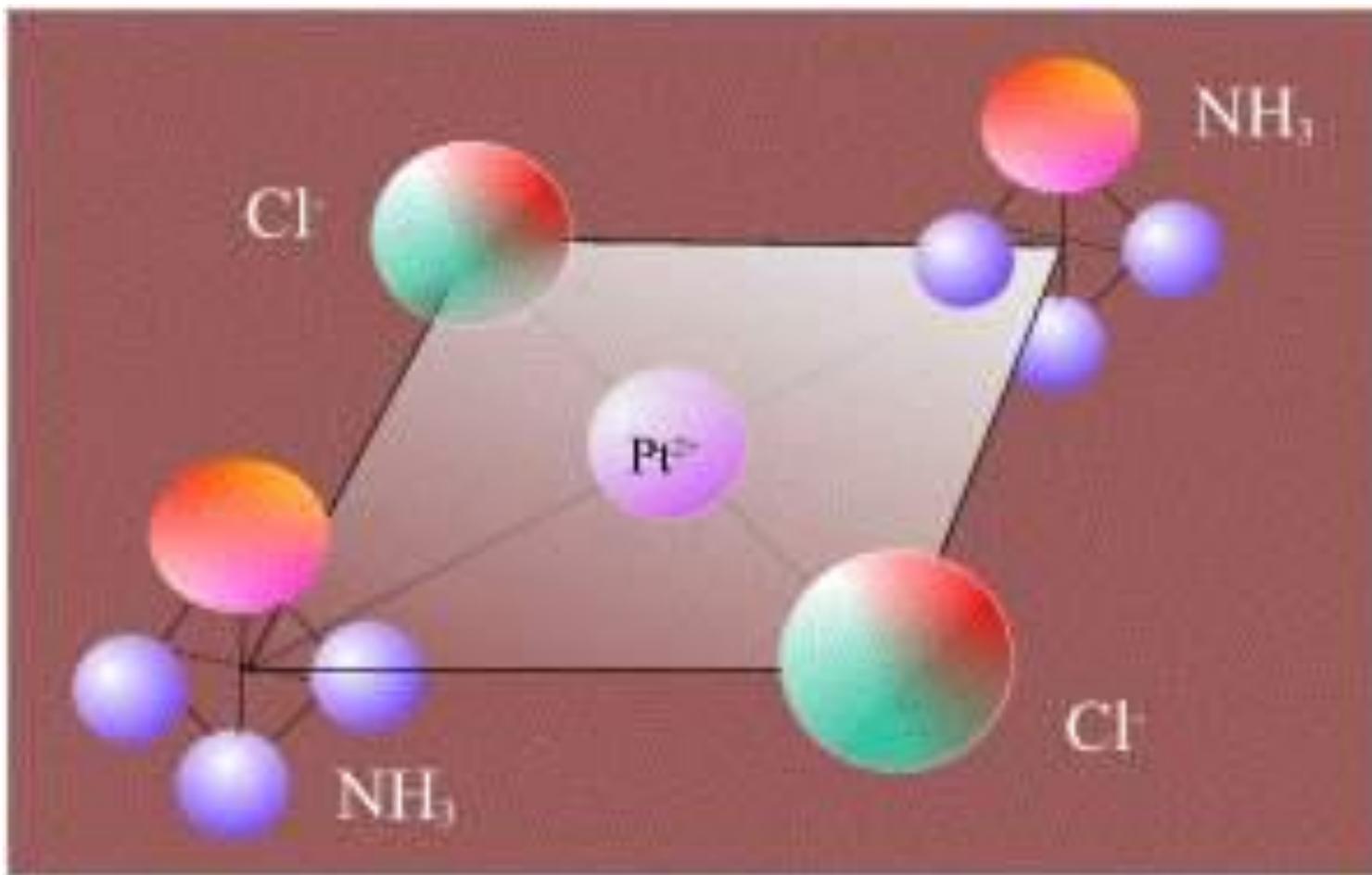
**Внутри скобок - внутренняя координационная сфера, а за скобками - внешняя**



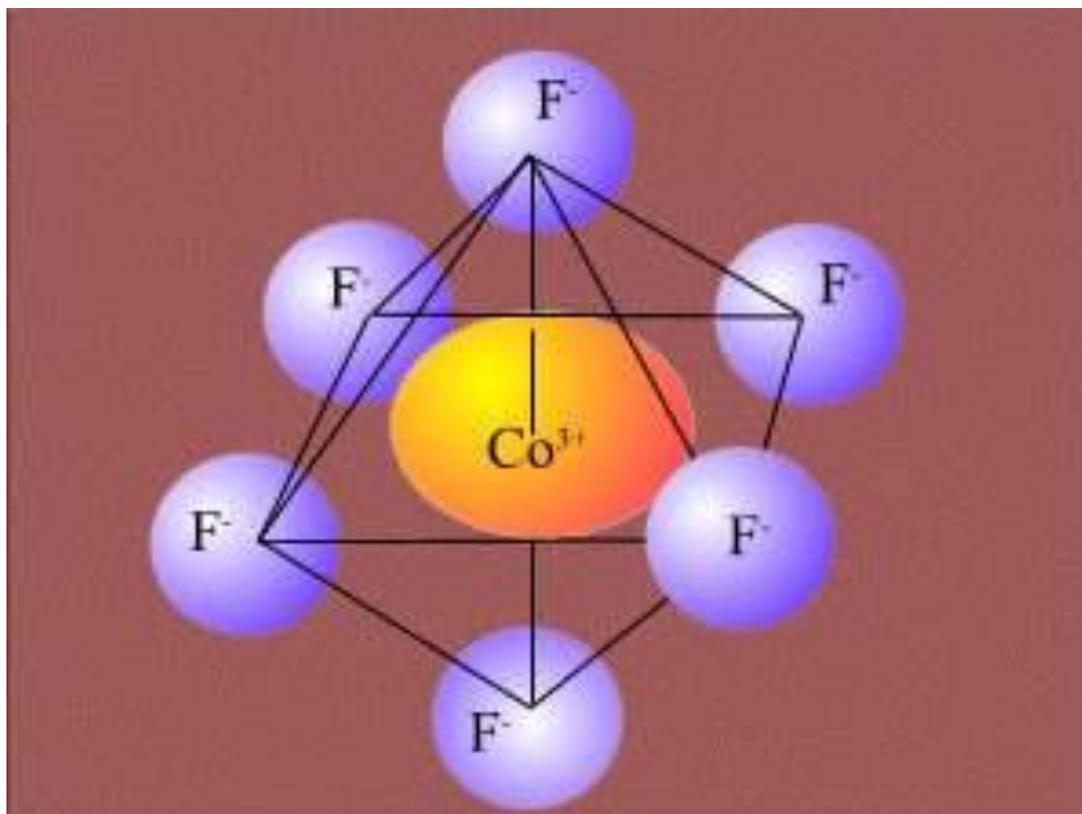
Комплексы (комплексные, координационные соединения) - это молекулы или ионы, обладающие высокой симметрией, имеющие атом в центре симметрии - центральный атом, комплексообразователь

Вокруг центрального атома располагаются атомы или группы атомов - лиганды, которые и образуют симметричную фигуру

# Квадратный комплекс $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$



# Октаэдрический комплексный ион $[\text{CoF}_6]^{3-}$



## **Комплексные соединения классифицируются по заряду комплексов:**

- катионные -  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , анионные -  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ , нейтральные -  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]_0$ ;
- по составу и химическим свойствам: кислоты -  $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ , основания -  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ , соли -  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$ ;
- по типу лигандов: гидроксокомплексы -  $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ , аквакомплексы -  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ , ацидокомплексы (лиганды - анионы кислот) -  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , комплексы смешанного типа -  $\text{K}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_4$ .

## **Названия комплексов строятся по общим правилам IUPAC : читаются и записываются справа налево:**

- лиганды - с окончанием - о,
- анионы - с окончанием - ат.

Некоторые лиганды могут иметь особые названия. Например, молекулы - лиганды  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NH}_3$  называют акво- и аммин, соответственно

# Номенклатура КС (1960, ИЮПАК)

- 1) вначале называют катионы, затем анионы. Названия комплексных анионов заканчиваются суффиксом – *ат*;
- 2) В комплексном ионе сначала называют лиганды-анионы, затем лиганды-молекулы, затем лиганды-катионы:
  - $\text{NH}_3$  – аммин
  - $\text{H}_2\text{O}$  – аква
  - $\text{CO}$  – карбонил

## Названия лигандов-анионов заканчиваются на – о:

$\text{OH}^-$  – гидроксо

$\text{NO}_2^-$  – нитро

$\text{NO}_3^-$  – нитрато

$\text{CN}^-$  – циано

$\text{CNS}^-$  – родано

$\text{SO}_4^{2-}$  – сульфато

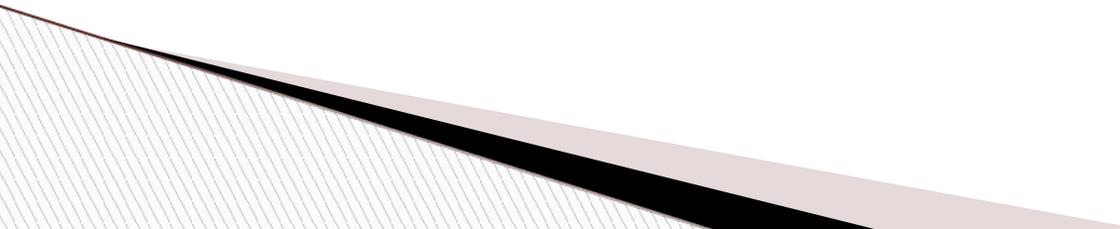
## Катион-лиганд гидразиниум



**Названия некоторых комплексообразователей** зависит от их положения в КС

<b>Me</b>	<b>Названия</b>	
	<b>В комплексном катионе</b>	<b>В комплексном анионе</b>
<b>Fe</b>	<b>Железо</b>	<b>Феррат</b>
<b>Hg</b>	<b>Ртуть</b>	<b>Меркурат</b>
<b>Au</b>	<b>Золото</b>	<b>Аурат</b>
<b>Ag</b>	<b>Серебро</b>	<b>Аргентат</b>
<b>Cu</b>	<b>Медь</b>	<b>Купрат</b>
<b>Sn</b>	<b>Олово</b>	<b>Станат</b>

**Степень окисления  
комплексобразователя указывают, если  
у металла их несколько**





натрий тетрагидроксоалюминат



тетраамминмедь(II) сульфат



аммоний тетранитродиаамминкобальтат  
(III)



# Свойства

## □ Кисотно-основные свойства комплексных соединений:

- При образовании комплекса лиганд передает иону металла часть своей электронной плотности, атомы водорода в лиганде приобретают дополнительный (+) заряд и становятся более «кислыми»
- Поэтому молекула воды во внутренней сфере комплекса по сравнению с обычной водой проявляет кислотные свойства тем более сильные, чем сильнее поляризующее действие центрального иона.

□ *Процессы комплексообразования сказываются практически на свойствах всех частиц, образующих комплекс. Чем выше прочность связей лиганда и комплексообразователя, тем в меньшей степени в растворе проявляются свойства центрального атома и лигандов и тем заметнее сказываются особенности комплекса.*

□ Процесс образования комплексов оказывает влияние на **кисотно-основные свойства комплексного соединения**. Образование комплексных кислот сопровождается увеличением силы кислоты или основания соответственно. Так, при образовании комплексных кислот из простых энергия связи с ионами  $H^+$  падает и сила кислоты соответственно растет. Если во внешней сфере находится ион  $OH^-$ , то связь между комплексным катионом и гидроксид-ионом внешней сферы уменьшается, и основные свойства комплекса увеличиваются.

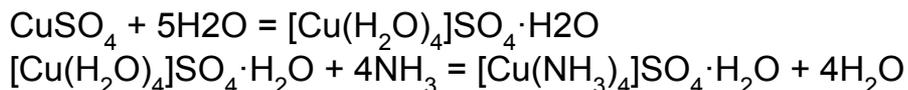
# Получение комплексных соединений

1. В результате реакций соединения:

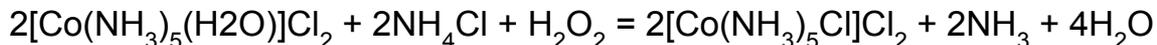


2. По реакции замещения лиганда во внутренней сфере:

Некоторые комплексы способны к быстрому замещению лигандов. Такие комплексы называются **лабильными**. У других же этот процесс происходит очень медленно – это **инертные комплексы**.

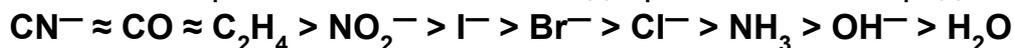


3. С помощью окислительно-восстановительных реакций:



4. С помощью реакций, использующих реакции трансвлияния лигандов:

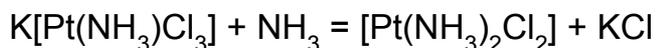
Некоторые лиганды оказывают трансвлияние, т.е. способствуют замещению групп, расположенных в транс-положении. Лиганды расположены в ряд по уменьшению их **трансевлияния**:



При воздействии  $\text{NH}_3$  на  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ , сначала один из четырех лигандов замещается молекулой аммиака:



При дальнейшем воздействии аммиака замещается еще один лиганд. Ионы  $\text{Cl}^-$ , находящиеся в транс-положении не замещаются, т.к. их трансвлияние больше, чем молекулы  $\text{NH}_3$ , и тем самым, они сильнее связаны с комплексообразователем:



# Комплексные соединения

Электролиты

Неэлектролиты

Кислоты



Основания



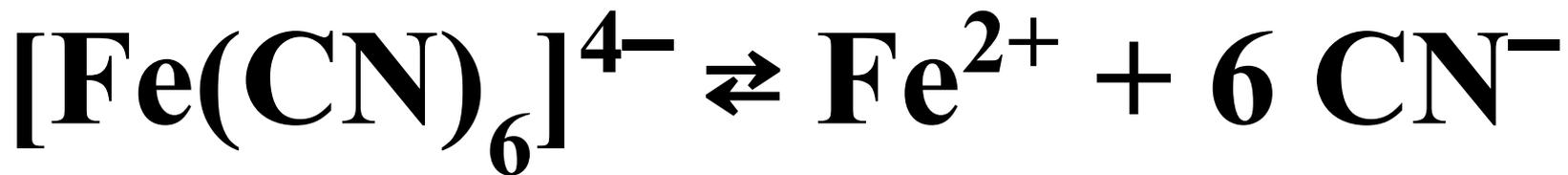
Соли



**Различают первичную (необратимую)  
диссоциацию:**



**и вторичную (обратимую)  
диссоциацию КС:**



Константа равновесия, описывающая  
вторичную диссоциацию КС,  
называется **константой нестойкости**  
( $K_H$ ):

$$K_H = \frac{[Fe^{2+}][CN^-]^6}{[[Fe(CN)_6]^{4-}]}$$

Чем меньше  $K_H$ , тем устойчивее  
комплексное соединение



$$1,3 \cdot 10^{-3}$$

$$6,8 \cdot 10^{-8}$$

$$1,0 \cdot 10^{-21}$$

увеличение устойчивости КС



Устойчивость комплексов можно охарактеризовать при помощи константы устойчивости ( $K_y$ ):

$$K_y = \frac{1}{K_H}$$

**Причины устойчивости КС  
лежат в их строении:**

**а) чем меньше ионный радиус  
комплексообразователя и  
больше его заряд, тем сильнее  
притяжение лигандов и  
устойчивее КС**

**s-Me**

**p-Me**

**d-Me**



**увеличение комплексообразующей  
способности**

**б) чем выше дентантность лиганда,  
тем устойчивее КС:**

<b>КС</b>	<b><math>K_H</math></b>
<b><math>[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{2+}</math></b>	<b><math>1,0 \cdot 10^{-5}</math></b>
<b><math>[\text{Co}(\text{Гли})_2]</math></b>	<b><math>3,3 \cdot 10^{-9}</math></b>
<b><math>[\text{CoY}]^{2-}</math></b>	<b><math>1,0 \cdot 10^{-16}</math></b>