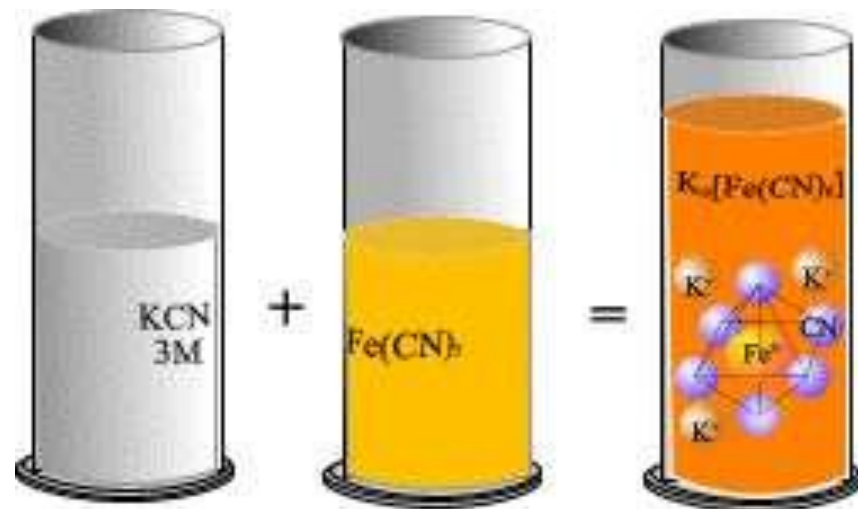
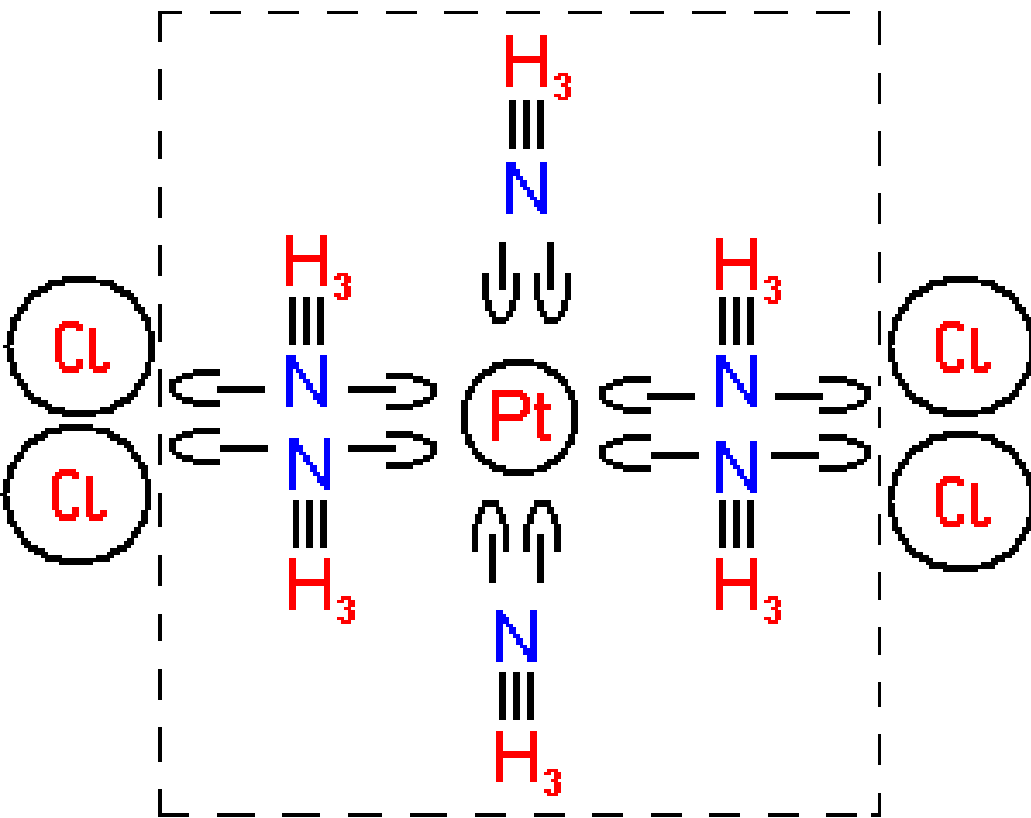
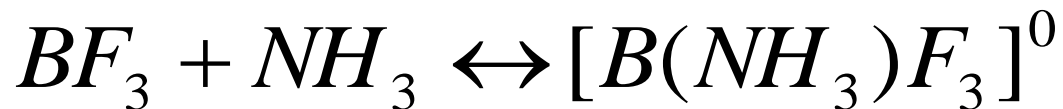
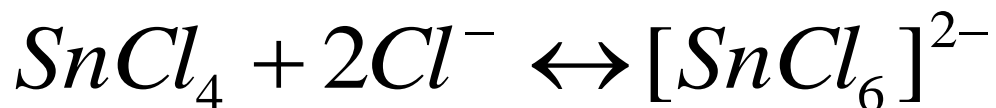
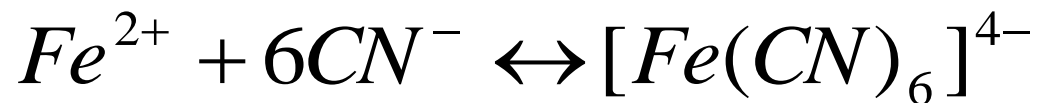
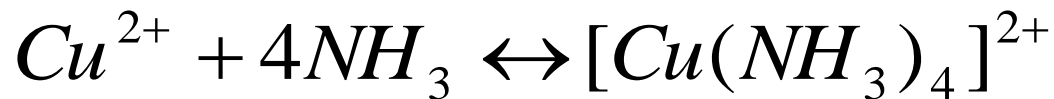


# Комплексные соединения

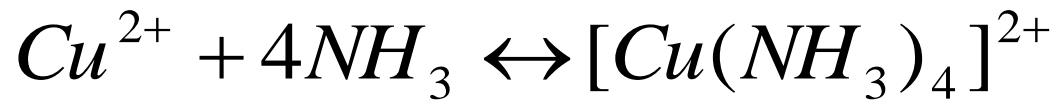


В различных реакциях, протекающих в растворе, принимают участие неизменные группировки атомов, выступающих либо в виде ионов ( $SO_4^{2-}$ ,  $OH^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $CO_3^{2-}$  и т.д.) либо в виде нейтральных молекул ( $NH_3$ ,  $CO$ ,  $NO$  и других)

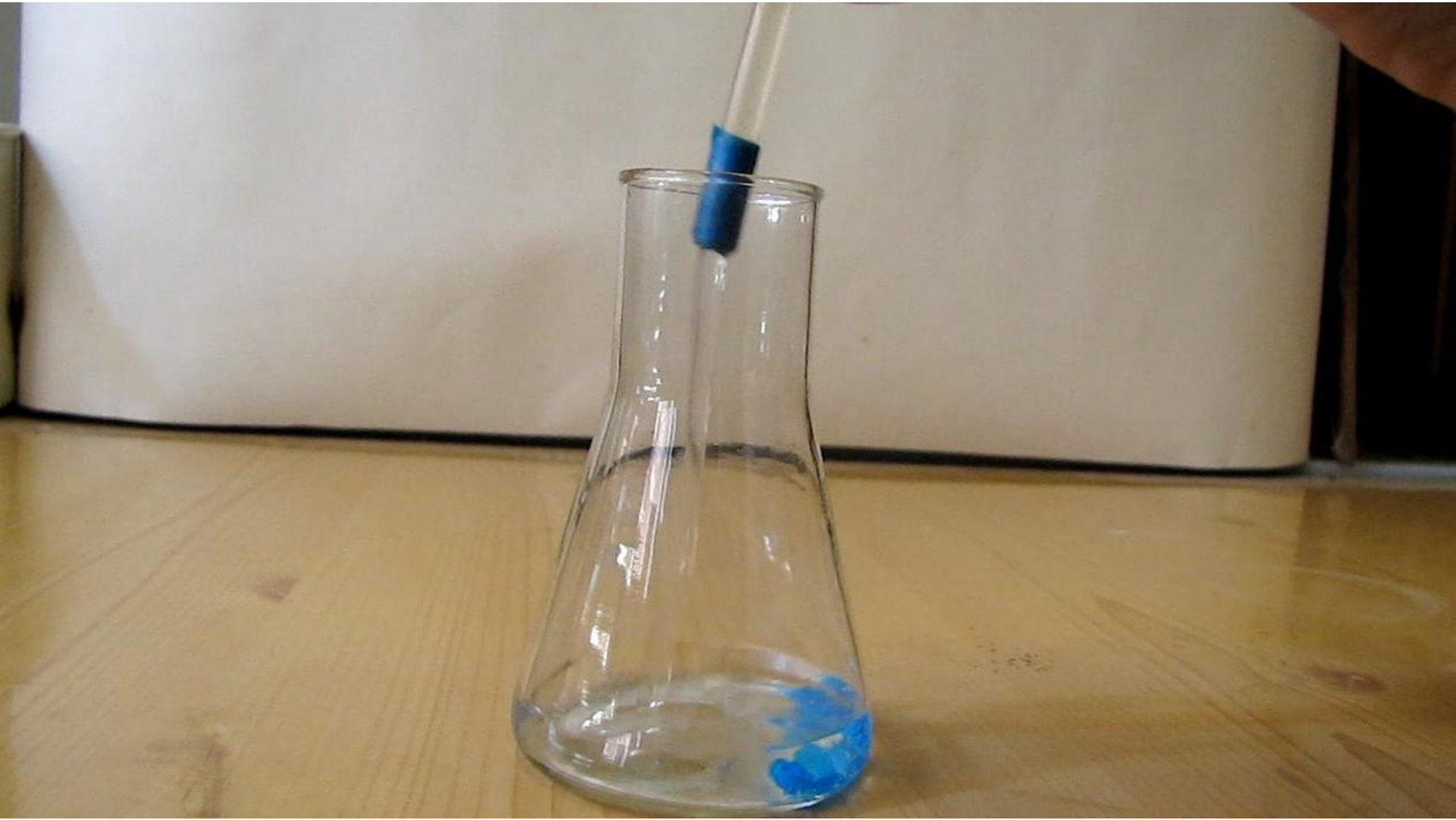
Эти неизменные группировки атомов способны к взаимодействию в растворе с ионами металлов или нейтральными молекулами с образованием более сложных частиц.



Во всех случаях знак обратимости подчеркивает, что образование сложных частиц (ионов и молекул) не протекает до конца, в растворе всегда можно найти не только продукты реакции, но и исходные ионы и молекулы.



Образовавшиеся новые соединения приобретают новые свойства, отличные от свойств составляющих их простых соединений – например, совершенно иную окраску, растворимость и способность взаимодействовать с различными реагентами.



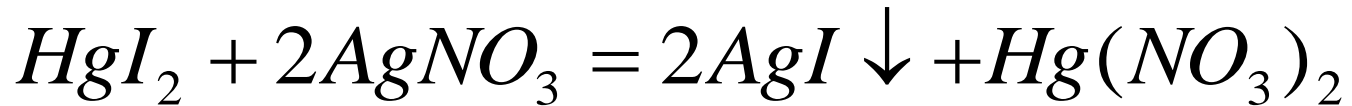




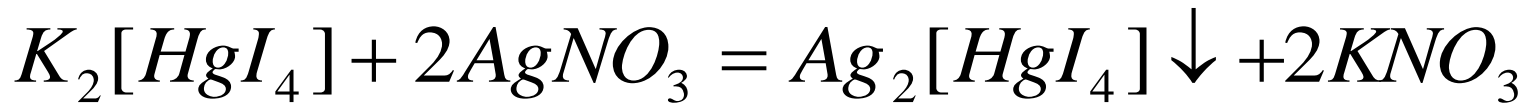
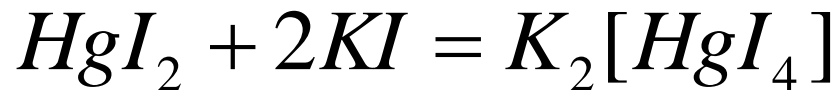




Иодид ртути(II) взаимодействует в растворе с нитратом серебра с образованием малорастворимого иодида серебра.



После образования сложного соединения с иодидом калия, свойства иодида ртути(II) как индивидуального вещества исчезают. Продукт реакции обладает другими химическими свойствами, поскольку образовавшийся сложный анион ведет себя в обменных реакциях как неразрывное целое.



Подобные сложные образования получили название комплексных ионов или молекул.



- Комплексными соединениями называют сложные соединения, образующиеся при взаимодействии более простых неизменных частиц (атомов, ионов или молекул), каждая из которых способна существовать независимо в обычных условиях.
- Реакции, в результате которых образуются комплексные соединения, называют реакциями комплексообразования.

Комплексные соединения называют часто координационными соединениями, подчеркивая тем самым способность простых неизменных частиц определенным образом располагаться (координироваться) друг около друга в комплексном ионе или комплексной молекуле.

# Основные понятия координационной теории



## Альфред Вернер

(12.12.1866 —  
15.11.1919)

швейцарский химик,  
создатель

координационной теории,  
лауреат Нобелевской  
премии по химии (1913)

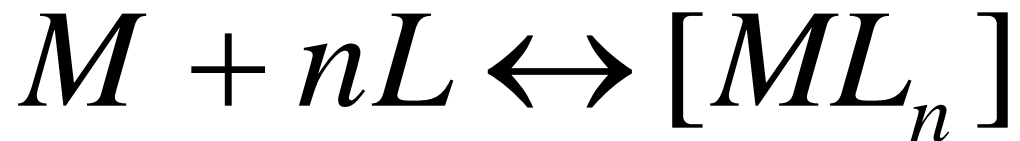
Основы современной координационной теории были изложены в конце 19 века швейцарским химиком Альфредом Вернером, обобщившим в единую систему весь накопившийся к тому времени экспериментальный материал по комплексным соединениям.

Им были введены понятия о центральном атоме (комплексобразователь) и его координационном числе, внутренней и внешней сфере комплексного соединения, изомерии комплексных соединений, предприняты попытки объяснения природы химической связи в комплексах.

Все основные положения координационной теории Вернера используются и в настоящее время. Исключение составляет его учение о природе химической связи, которое представляет сейчас лишь исторический интерес.

# Комплексообразователь

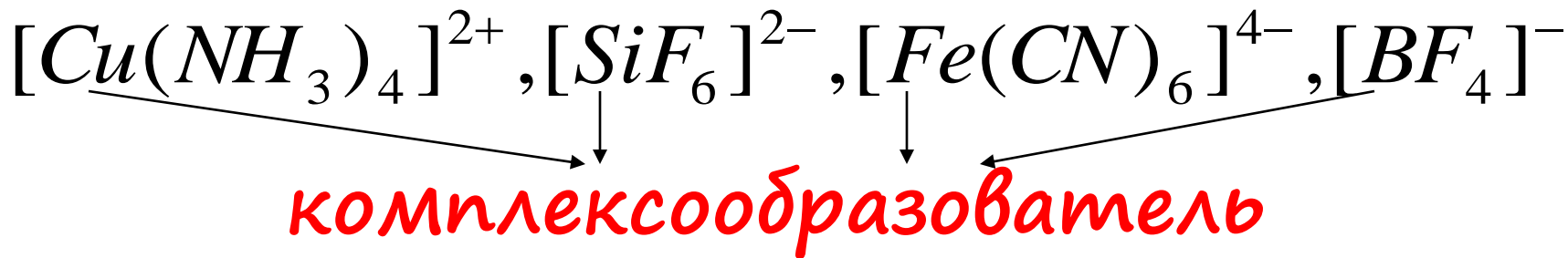
Образование комплексного иона или нейтрального комплекса можно представить себе в виде обратимой реакции общего типа:



где  $M$  – нейтральный атом, положительно или отрицательно заряженный условный ион, объединяющий (координирующий) вокруг себя другие атомы, ионы или молекулы  $L$ .

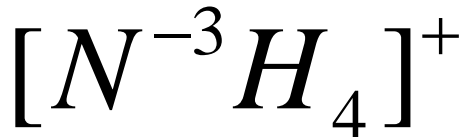
Атом  $M$  получил название комплексообразователя или центрального атома.

В комплексных ионах



Чаще всего комплексообразователем служит атом элемента в положительной степени окисления.

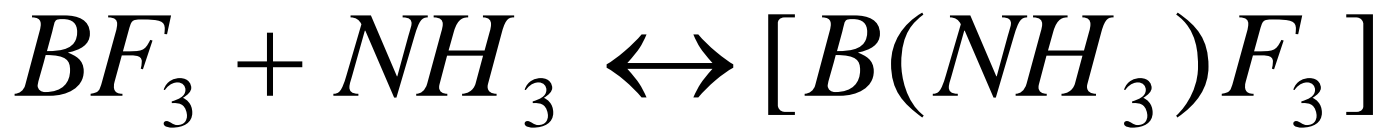
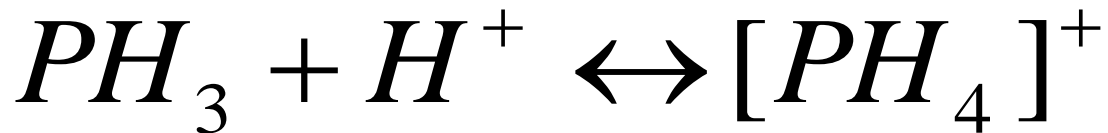
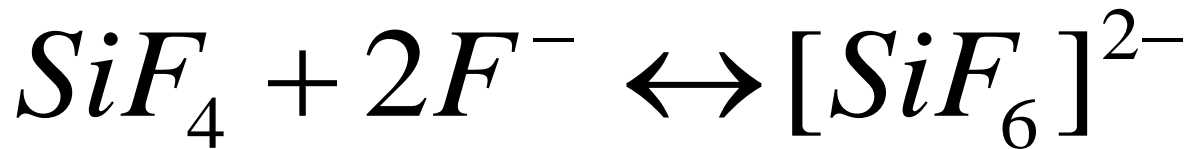
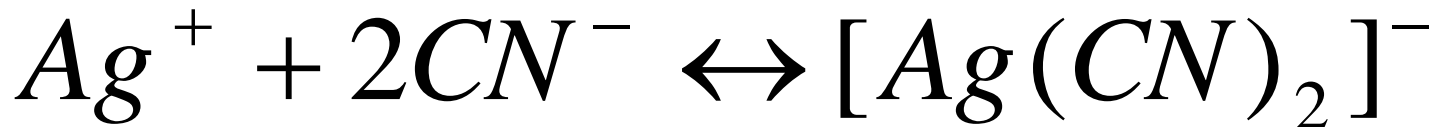
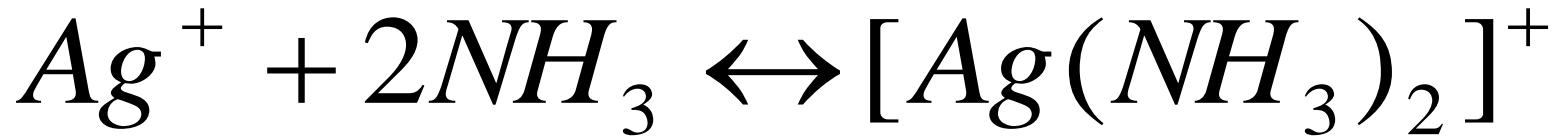
Атомы в отрицательной степени окисления играют роль комплексообразователей сравнительно редко.



Атом-комплексообразователь может обладать нулевой степенью окисления.

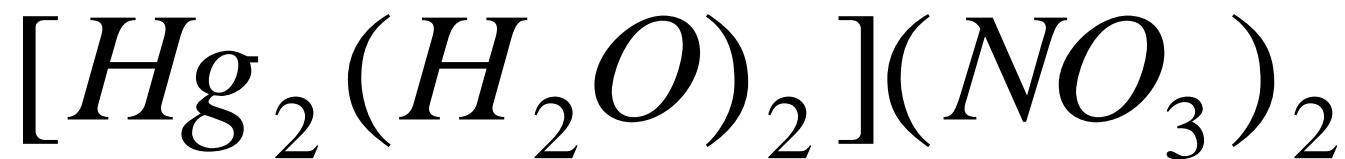


Комплексообразователь может участвовать в реакциях получения комплексов, как будучи одноатомным ионом, так и находясь в составе молекулы:

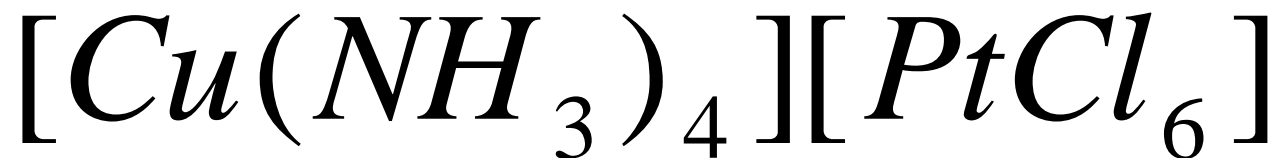




В комплексной частице может быть два и более атомов-комплексообразователей. В этом случае говорят о многоядерных комплексах.



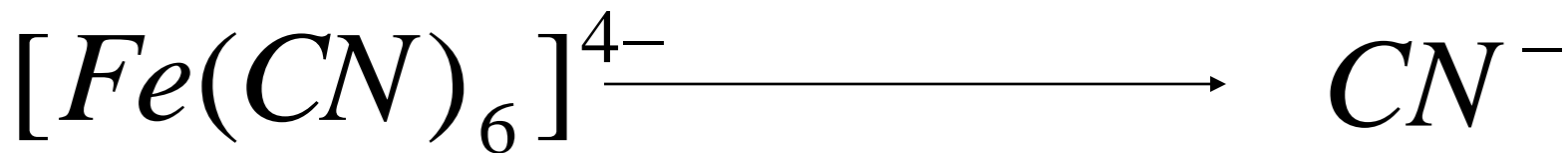
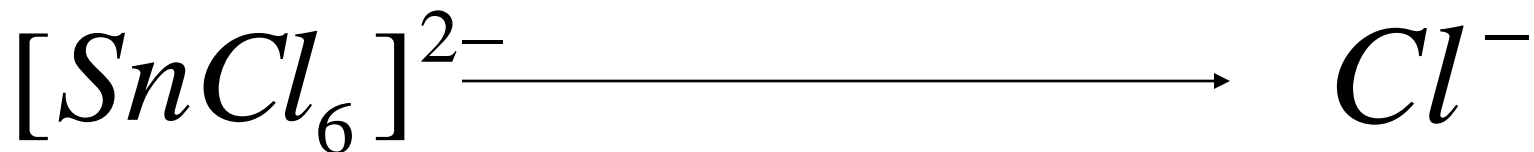
Комплексное соединение может включать несколько комплексных ионов, в каждом из которых содержится свой комплексообразователь.



# Лиганды

В комплексном ионе или нейтральном комплексе вокруг комплексообразователя координируются ионы, атомы или простые молекулы (L).

Все эти частицы, имеющие химические связи с комплексообразователем, называются лигандами (от латинского "ligare" - связывать).



Лиганды, как правило, не связаны друг с другом, и между ними действуют силы отталкивания. В отдельных случаях наблюдается межмолекулярное взаимодействие лигандов с образованием водородных связей.

Лигандами могут быть различные неорганические и органические ионы и молекулы.

ионы  $CN^-$ ,  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $OH^-$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $C_2O_4^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$ ,

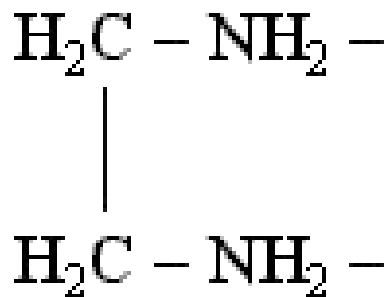
молекулы  $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $CO$ ,

# Дентатность лиганда

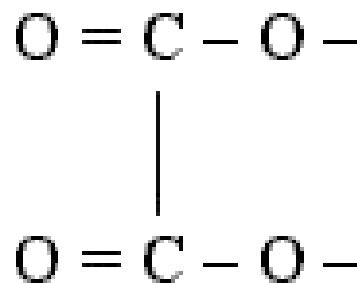
Чаще всего лиганд бывает связан с комплексообразователем через один из своих атомов одной химической связью. Такого рода лиганды получили название монодентатных.

К числу монодентатных лигандов относятся галогенид-ион, цианид-ион, аммиак, вода, гидроксид-ион, тиоцианат-ион, монооксид углерода.

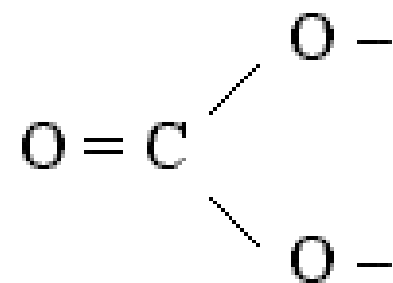
Существует целый ряд лигандов, которые в комплексах являются практически всегда бидентатными. Это этилендиамин, карбонат-ион, оксалат-ион и т.п. Каждая молекула или ион бидентатного лиганда образует с комплексообразователем две химические связи в соответствии с особенностями своего строения:



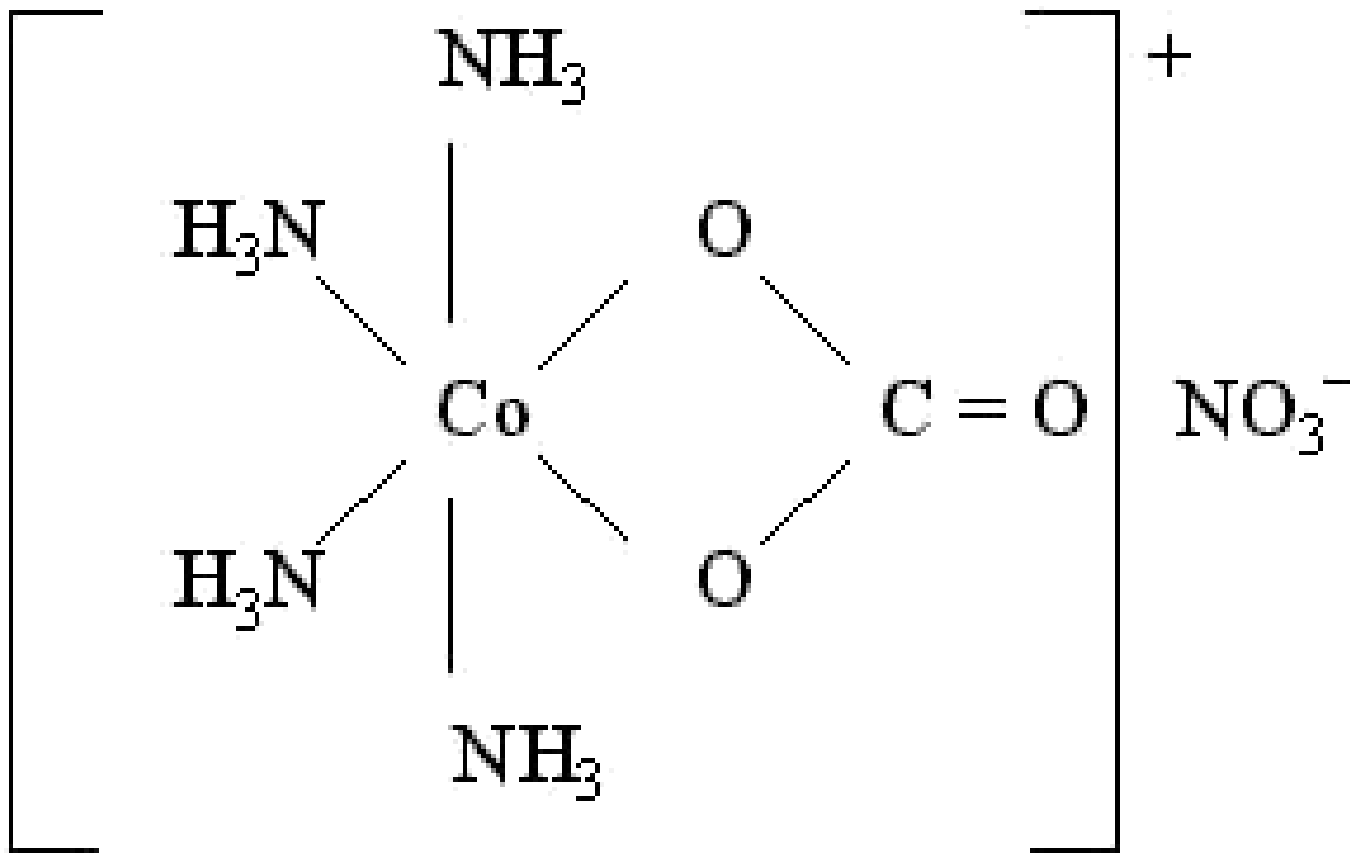
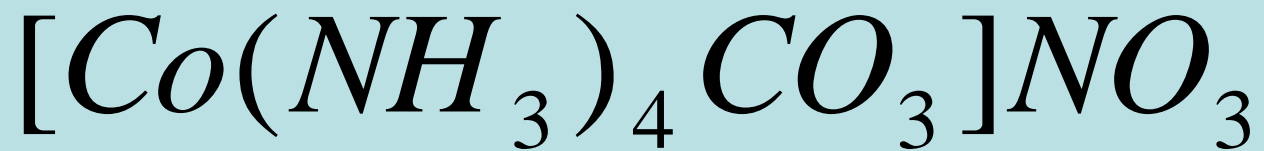
этилендиамин



оксалат-ион

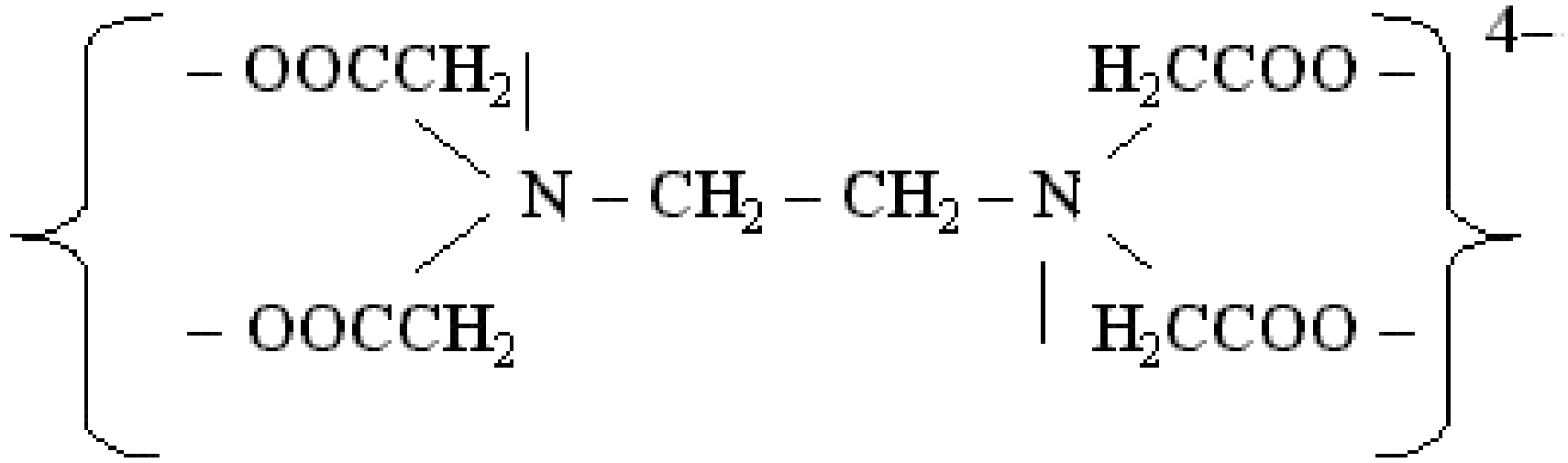


карбонат-ион





Примером гексадентатного лиганда может служить анион этилендиаминтетрауксусной кислоты:



# Координационное число

Координационное число (КЧ) – это количество химических связей, которые комплекссообразователь образует с лигандами.

КЧ определяется строением электронной оболочки комплекссообразователя и валентными возможностями центрального атома.

Когда комплекссообразователь координирует монодентатные лиганды, то координационное число равно числу присоединяемых лигандов.

А число присоединяемых к комплекссообразователю полидентатных лигандов всегда меньше значения координационного числа.

Значение координационного числа комплексообразователя зависит от его природы, степени окисления, природы лигандов и условий (температуры, природы растворителя, концентрации комплексообразователя и лигандов и др.), при которых протекает реакция комплексообразования.

Значение КЧ может меняться в различных комплексных соединениях от 2 до 8 и даже выше.

Наиболее распространенными координационными числами являются 4 и 6.

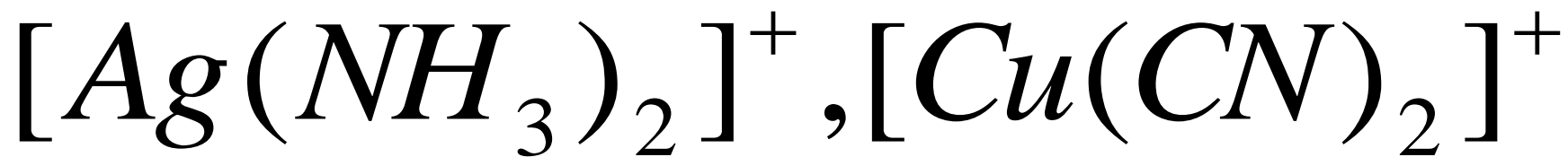
Между значениями координационного числа и степенью окисления элемента-комплексообразователя существует определенная зависимость.

Для элементов-комплексообразователей, имеющих степень окисления **+1**

( $Ag(I)$ ,  $Cu(I)$ ,  $Au(I)$  и др.)

наиболее характерно

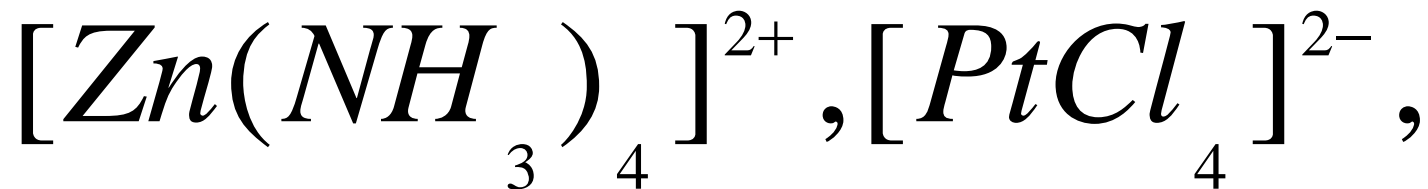
**координационное число 2.**



Элементы-комплексообразователи со степенью окисления **+2**

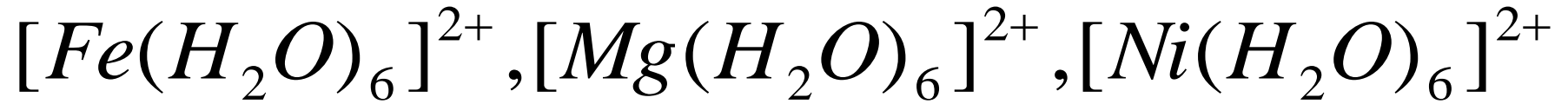
(*Zn(II)*, *Pt(II)*, *Pd(II)*, *Cu(II)* и др.)

часто образуют комплексы, в которых проявляют  
**координационное число 4.**



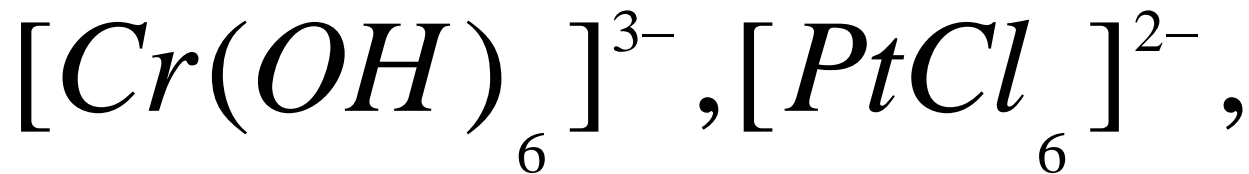
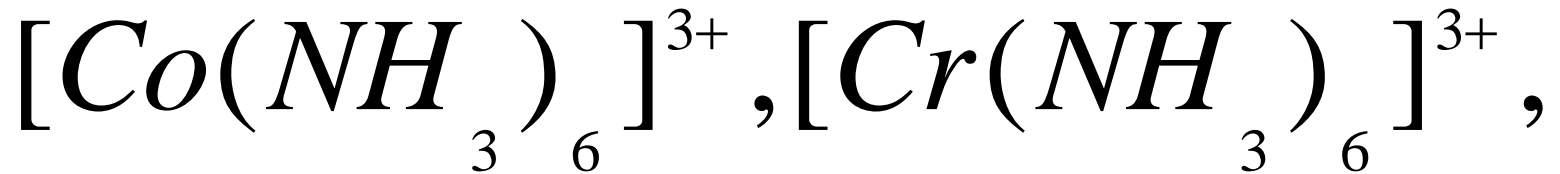


В аквакомплексах координационное число комплексообразователя в степени окисления **+2** чаще всего **равно 6**:



Элементы-комплексообразователи, обладающие степенью окисления **+3** и **+4**, имеют в комплексах, как правило, **КЧ = 6**.

*(Pt(IV), Al(III), Co(III), Cr(III), Fe(III))*

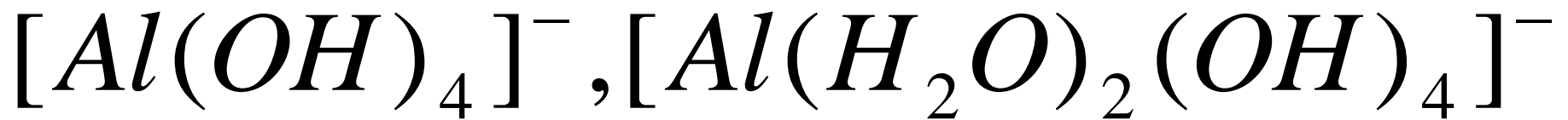


Известны комплексообразователи, которые обладают практически постоянным координационным числом в комплексах разных типов.

$\text{Co(III)}$ ,  $\text{Cr(III)}$  или  $\text{Pt(IV)}$  -  $\text{КЧ} = 6$

$\text{V(III)}$ ,  $\text{Pt(II)}$ ,  $\text{Pd(II)}$ ,  $\text{Au(III)}$  -  $\text{КЧ} = 4$ .

Большинство комплексообразователей имеет переменное координационное число. Например, для  $\text{Al(III)}$  возможны  $\text{КЧ} = 4$  и  $\text{КЧ} = 6$ .



Координационные числа 3, 5, 7, 8 и 9 встречаются сравнительно редко. Есть всего несколько соединений, в которых  $\text{КЧ}$  равно 12.

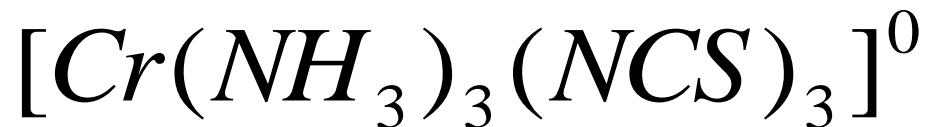
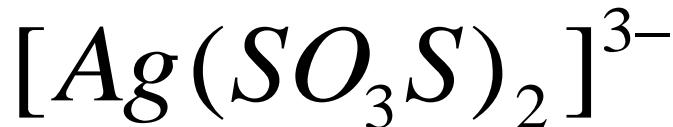
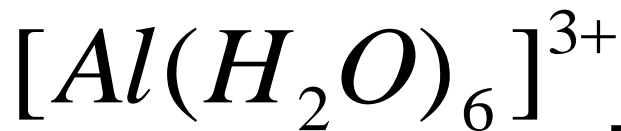


# Внутренняя и внешняя сфера

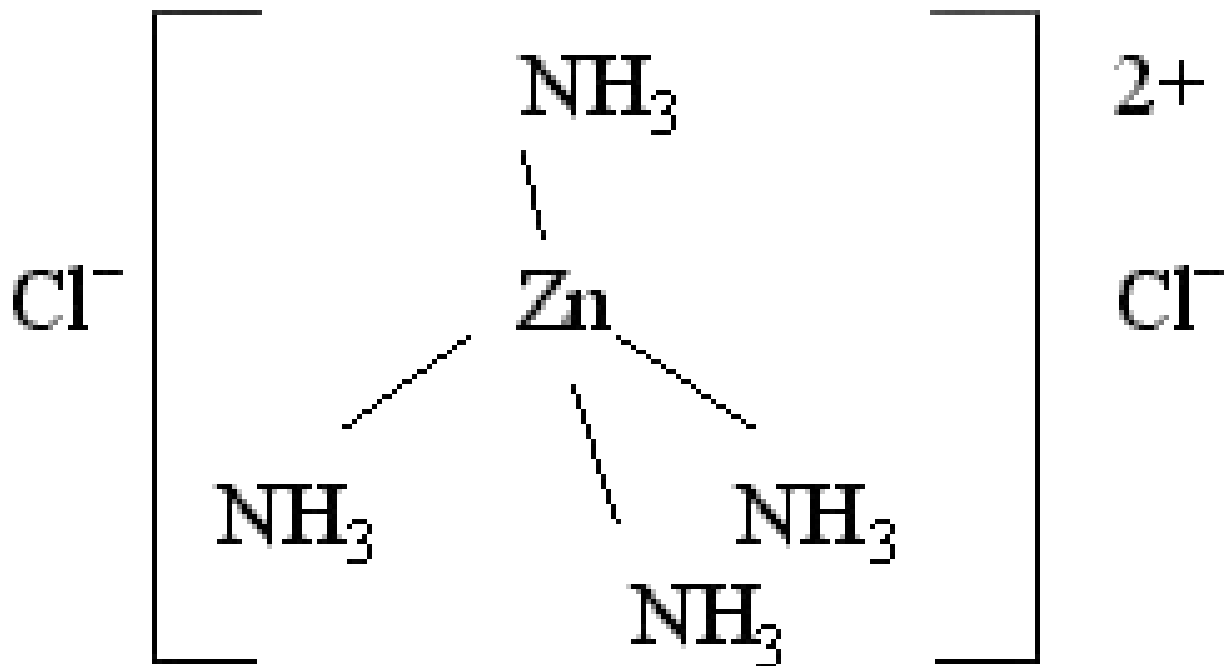
Лиганды, непосредственно связанные с комплексообразователем, образуют вместе с ним внутреннюю (координационную) сферу комплекса.



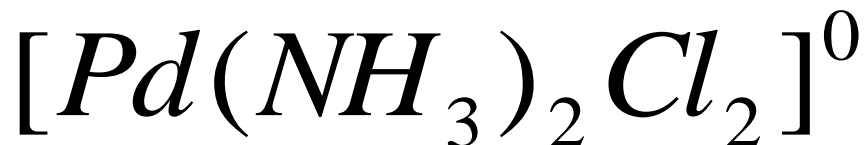
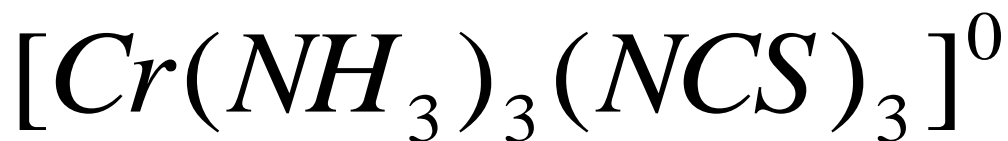
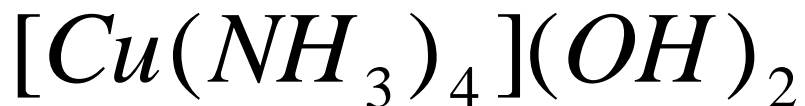
В зависимости от соотношения суммарного заряда лигандов и комплексообразователя внутренняя сфера может иметь положительный, отрицательный, или нулевой заряд.



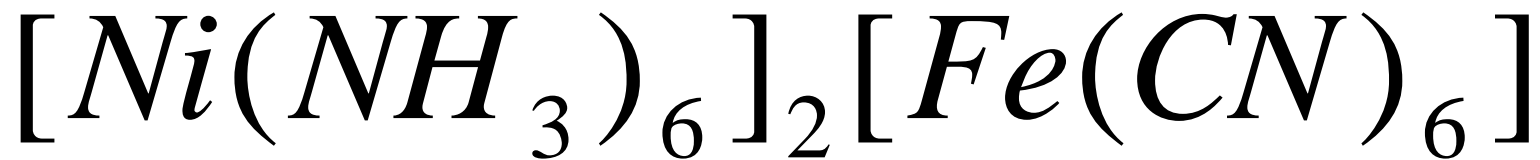
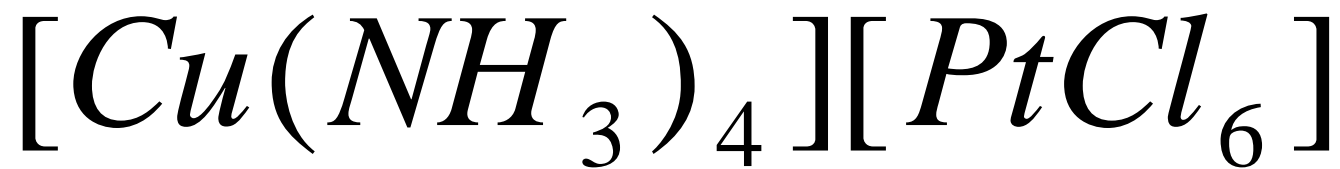
Ионы, нейтрализующие заряд внутренней сферы, но не связанные с комплексообразователем ковалентно, образуют внешнюю сферу комплексного соединения.



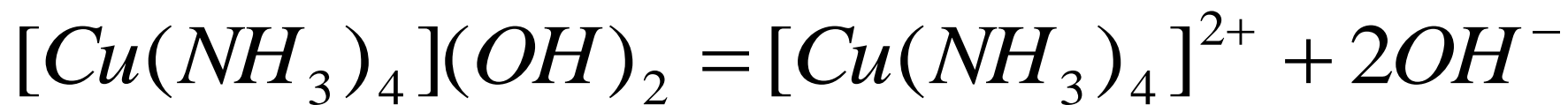
Изображая формулу комплексного соединения, внешнесферные ионы располагают за квадратными скобками.



Обычно внешнюю сферу составляют простые одноатомные или многоатомные ионы. Однако возможны случаи, когда комплексное соединение состоит из двух и более внутренних сфер, выполняющих функции катионной и анионной части соединения. Здесь каждая из внутренних сфер является внешней по отношению к другой.

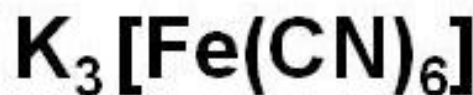


При растворении в воде комплексные соединения необратимо диссоциируют на ионы:



Внешняя  
сфера

Внутренняя сфера



Координационное  
число

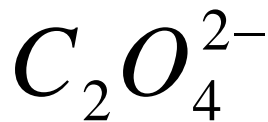
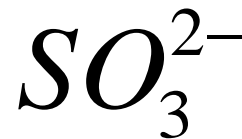
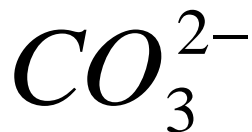
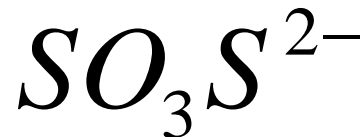
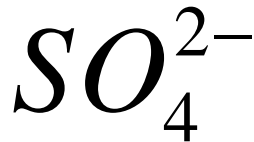
Ион-комплексобразователь  
(центральный атом)

Лиганды

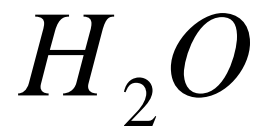


# Номенклатура комплексных соединений. Названия лигандов

Названия анионных лигандов получают концевую гласную -о, которой сопровождается название соответствующего аниона (или корня названия аниона):



Для нейтральных лигандов используют номенклатурные названия веществ без изменений, кроме веществ, которые, выступая в роли лигандов, получают специальные названия.



# Номенклатура комплексных соединений.

## 1. Названия лигандов

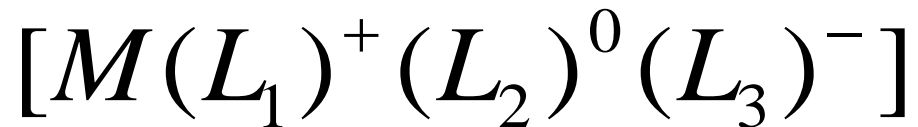
$L^-$ : окончание «о»	
$F^-$	фторо-
$Cl^-$	хлоро-
$O^{2-}$	оксо-
$S^{2-}$	тио-
$OH^-$	гидроксо-
$SO_4^{2-}$	сульфато-
$CN^-$	циано-
$NO_2^-$	нитро-
$H^-$	гидридо-
$(H^+)$	(гидро-)

$L^0$ : название	
$H_2O$	аква
$NH_3$	аммин
$CO$	карбонил
$NO$	нитрозил
py	пиридин $C_5H_5N$
en	этилендиамин $NH_2CH_2CH_2NH_2$

$L^+$ : окончание «ий»	
$N_2H_5^+$	гидразиний
$H^+$	гидро-

# Порядок перечисления лигандов

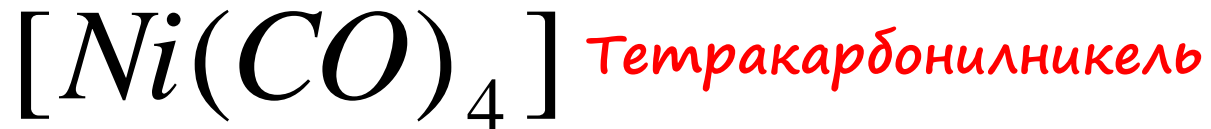
При составлении формулы одноядерного комплекса (ионного или нейтрального) слева ставят символ центрального атома (комплексообразователя), а затем перечисляют лиганды в порядке уменьшения их зарядов от положительных значений к отрицательным:



Перечисление лигандов ведут от отрицательного заряда лиганда к нейтральному и затем положительному, т.е. справа налево по формуле соединения.

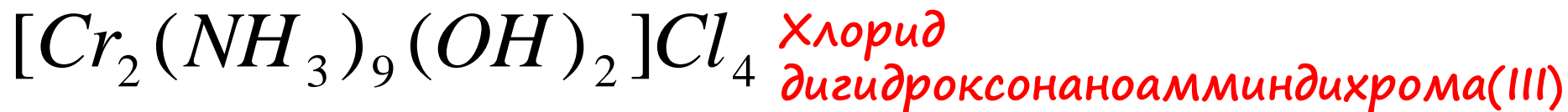
# Нейтральные КОМПЛЕКСЫ

Названия комплексов без внешней сферы состоят из одного слова. Вначале указывается число и названия лигандов (для лигандов каждого вида отдельно), затем название центрального атома в именительном падеже (в случае многоядерных комплексов – с указанием числа центральных атомов).



# Комплексные катионы

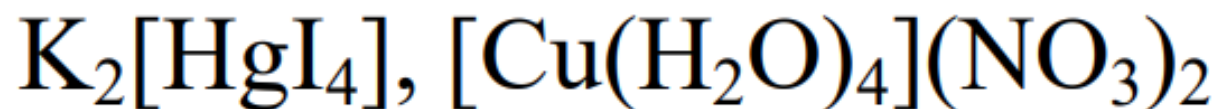
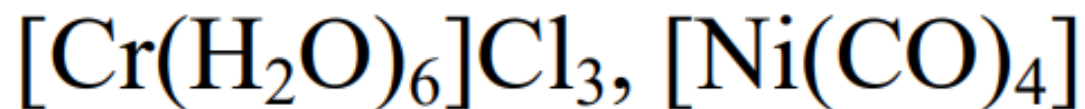
Названия комплексных катионов состоят из числа и названия лигандов и названия комплексообразователя (для многоядерных комплексов – с указанием их числа). Обозначение степени окисления комплексообразователя дают римскими цифрами в скобках после названия.



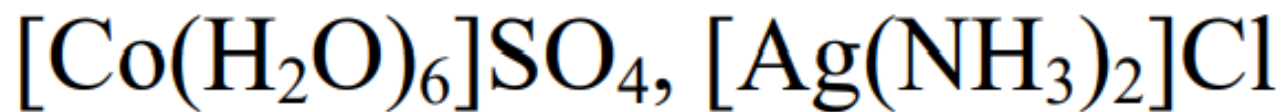
# Комплексные анионы

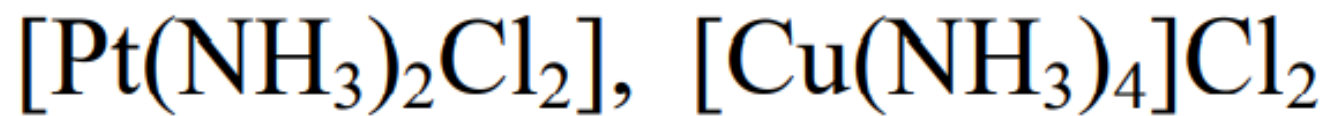
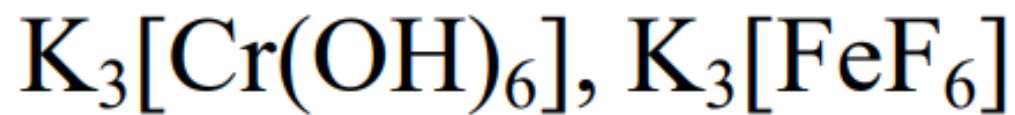
Название комплексного аниона строится из числа и названия лигандов, корня названия элемента-комплексобразователя, суффикса – «ат» и указания степени окисления комплексобразователя.

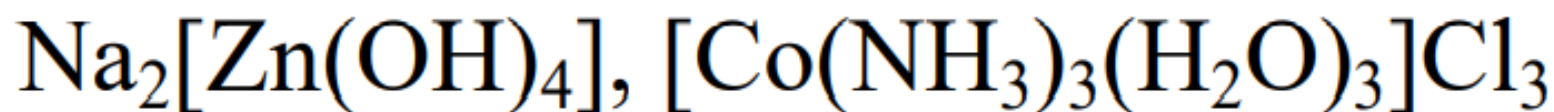
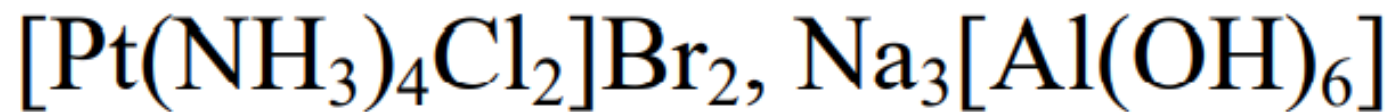
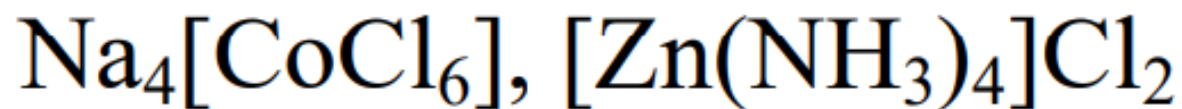
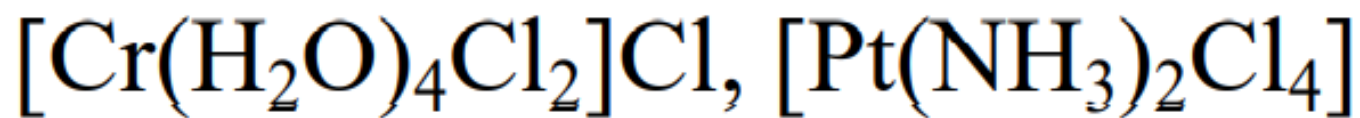


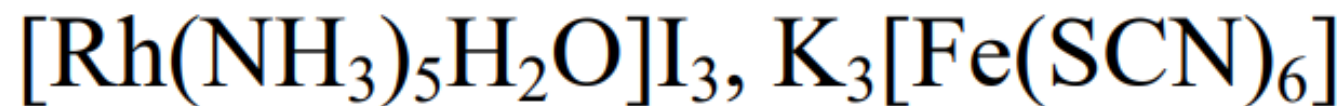


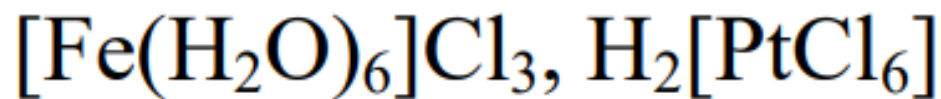
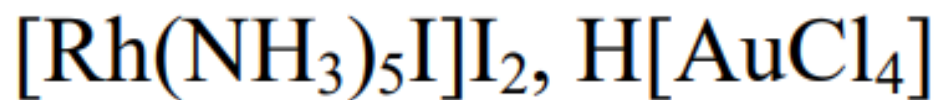
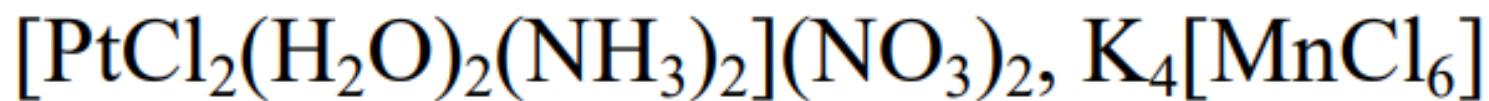














# Классификация комплексных соединений

1. По типу  
лиганда



# Аквакомплексы



# Гидроксокомплексы



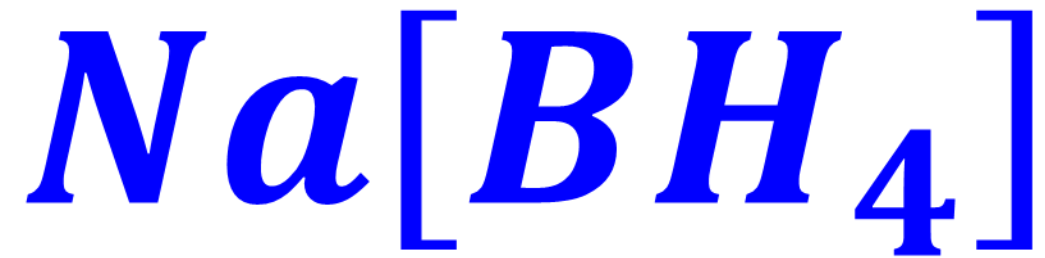
# Амминокомплексы



# Ацидокомплексы



# Гидридокомплексы



2. По  
электрическому  
заряду

# Катионные комплексы



# Анионные комплексы





# Нейтральные комплексы



3. По  
количеству  
комплексобразо  
вателей

# Одноядерные комплексы



# Многоядерные комплексы

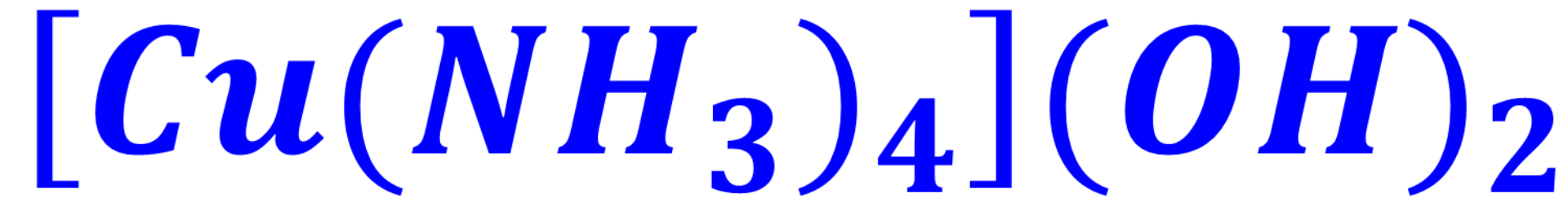


4. По  
химическим  
свойствам

# Кислоты



# Основания



*Соли*





# Неэлектролиты



5. По  
количеству  
мест,  
занимаемых  
лигандом

# Моноденитатные комплексы



# Бидентантные комплексы





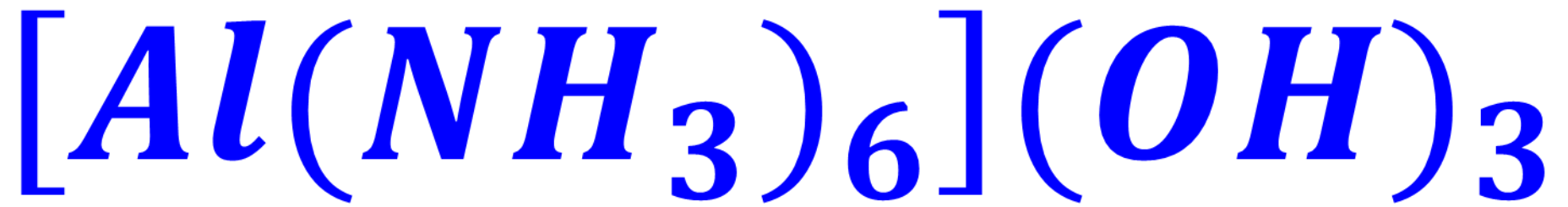
# Номенклатура комплексных соединений

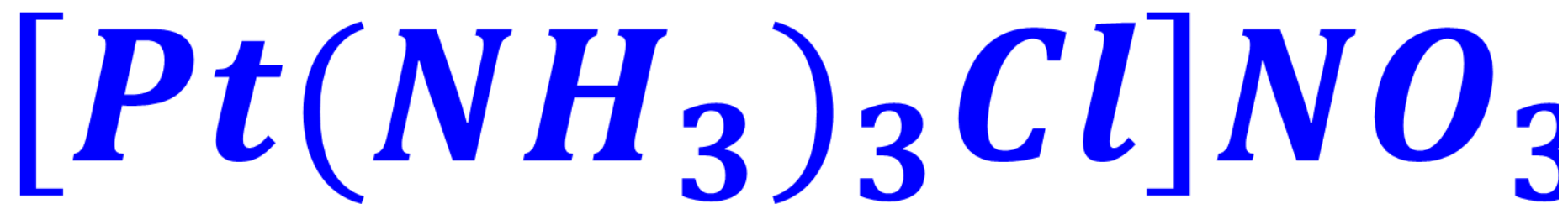














***K[AuCl<sub>4</sub>]***





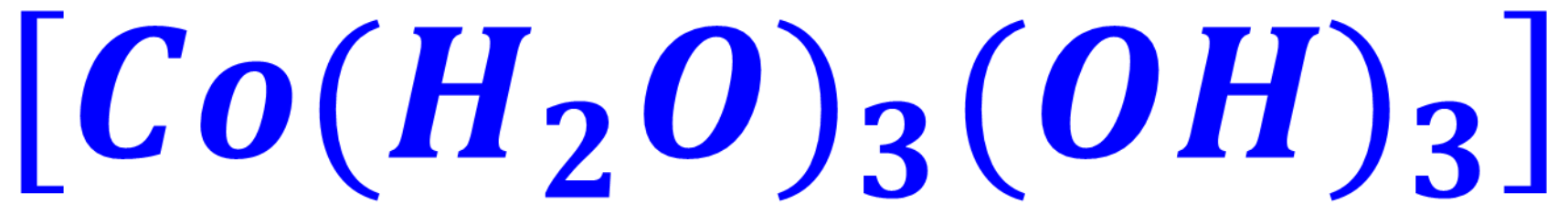












Составление формул  
комплексных  
соединений

Трихлоромононитродиаминоплатина(IV)

Динитромонохлоротриамминкобальт(III)

Бромид монобромотриамминплатина(II)



Хлорид  
монохлоромононитротетраамминплатина  
(IV)

Иодид гексаамминжелеза(III)

Тетранитродиаминаминокобальтат(III) калия

Монобромопентанитроплатинат(IV) калия

Гексахлороплатинат(IV) натрия

Гексацианоферрат(III) калия

Электролитическая  
диссоциация  
комплексных  
соединений

