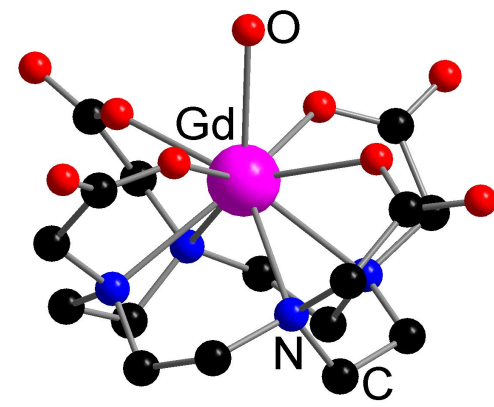
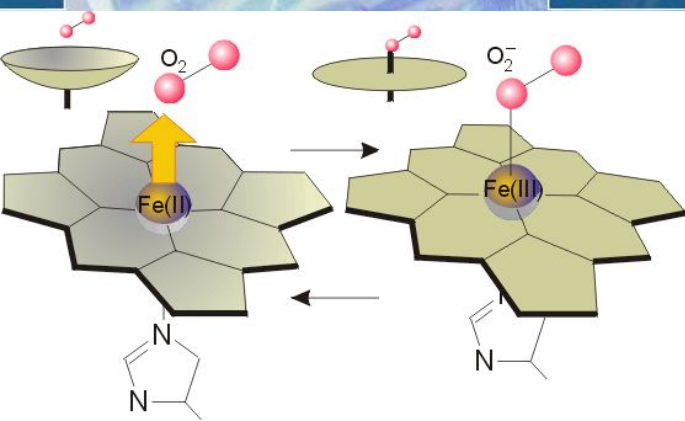


# Координационные (комплексные) соединения



# 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.

# Координационные (комплексные) соединения (КС)

до 1893 г. строение КС не было известно

- название присваивались именами известных химиков:

$\text{Pt} \cdot 6\text{NH}_3 \cdot 4\text{Cl} (\equiv [\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4)$  – соль Дрекселя;

$\text{Pt} \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 2\text{Cl} (\equiv \text{транс-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2])$  – соль Пейроне;

$2\text{Pd} \cdot 4\text{NH}_3 \cdot 4\text{Cl} (\equiv [\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PdCl}_4])$  – соль Вокелена;

$2\text{Pt} \cdot 4\text{NH}_3 \cdot 4\text{Cl} (\equiv [\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4])$  – зеленая соль Магнуса;

- или по окраске:

$\text{Co} \cdot 6\text{NH}_3 \cdot 3\text{Cl} (\equiv [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3)$  – лутеосоли кобальта  
(от лат. *luteus* – желтый);

$\text{Ir} \cdot 6\text{NH}_3 \cdot 3\text{Cl} (\equiv [\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3)$  – лутеосоли иридия  
(хотя окраска белая...?)

# Общие сведения о координационных соединениях

По своему содержанию химические соединения делятся на простые ( $H_2$ ,  $Cl_2$ ,  $O_2$  и т.д.) и сложные ( $H_2O$ ,  $H_2SO_4$ ,  $Na_3PO_4$ ).

В конце девятнадцатого века получены ещё более сложные по структуре и составу молекулярные соединения, называемые комплексными или координационными.

## ОПРЕДЕЛЕНИЯ:

**Комплексные соединения** – это химические соединения, кристаллические решетки которых состоят из комплексных групп, образованных ионами или молекулами, способными существовать самостоятельно.

**Комплексные соединения** – это молекулярные соединения, образование которых из простых веществ не связано с возникновением новых электронных пар.

# Координационные (комплексные) соединения (КС)

**Нобелевская премия по химии**

**Швейцарский химик Альфред Вернер (1866-1919)**



# Координационные (комплексные) соединения

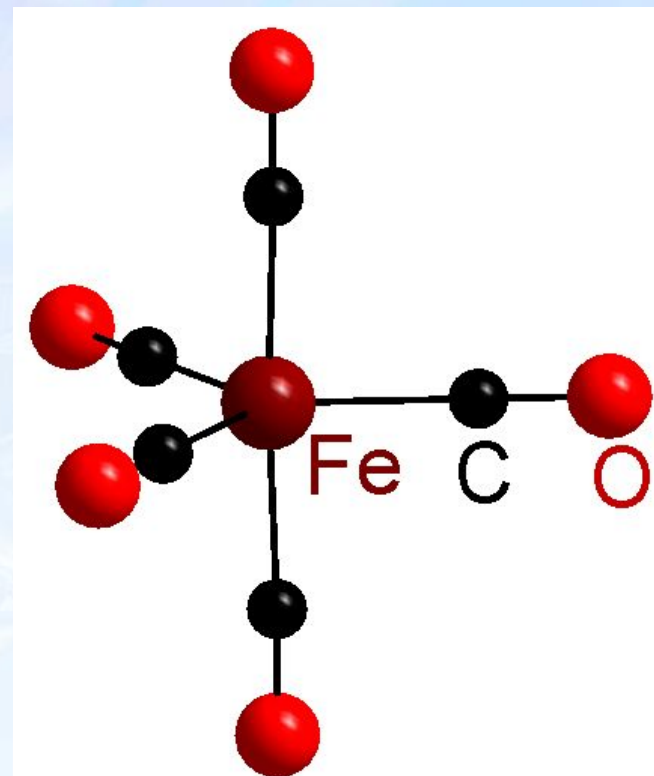
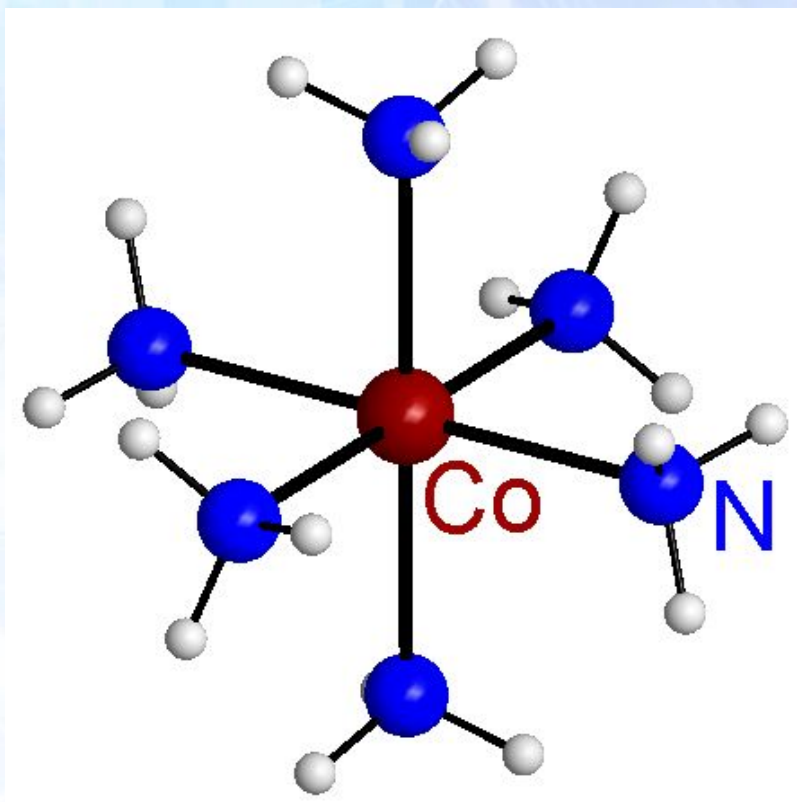
координационная теория Вернера – основа для создания номенклатуры и прорыв в теории строения этого класса соединений

## «АНАТОМИЯ» КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

лиганды (от лат. ligare – связывать, соединять)



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



$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  - комплекс

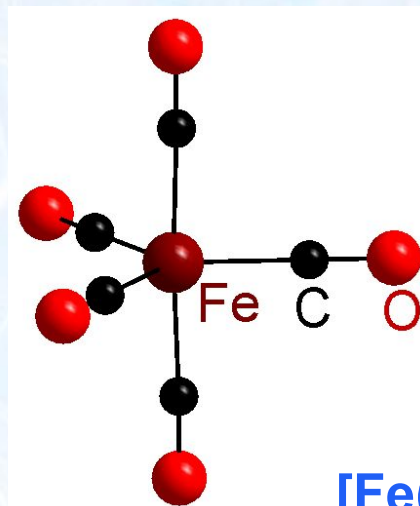
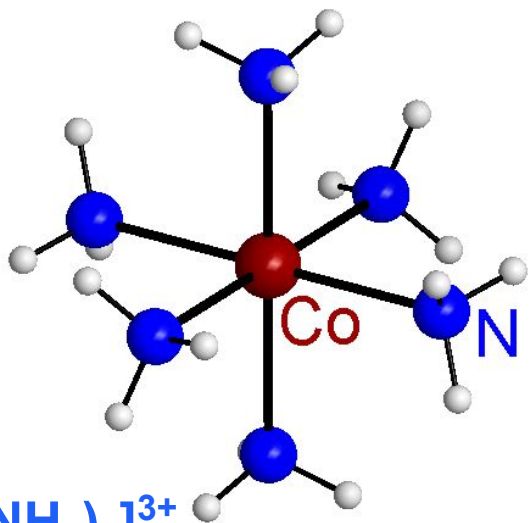
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  – комплексное соединение.

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

**Лиганд** – ион или нейтральная молекула, которые связаны с центральным атомом.

**Донорный атом** – атом в лиганде, который непосредственно связан с центральным атомом.

**Координационное число (КЧ)** – число донорных атомов, которые связаны с центральным атомом.





- **Донорно-акцепторный механизм:**

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

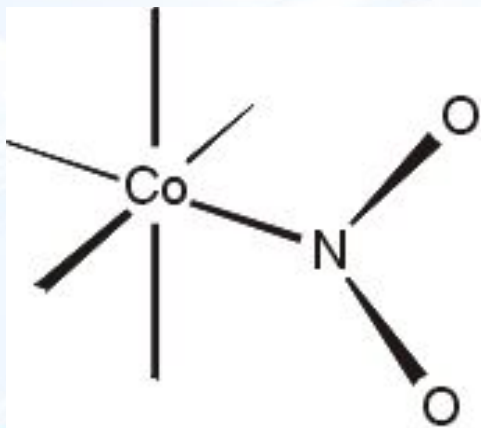
- **Координационные (комплексные) соединения характерны** прежде всего для d-элементов (а также f – элементов) – есть вакантные орбитали металла и они способны принимать электронную пару от лиганда.

# ЛИГАНДЫ

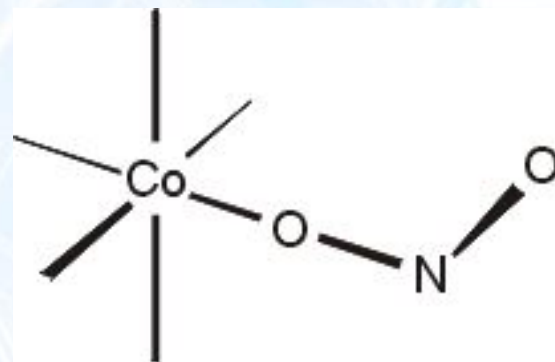
**Амбидентатные лиганды** – содержат несколько различных донорных атомов

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.



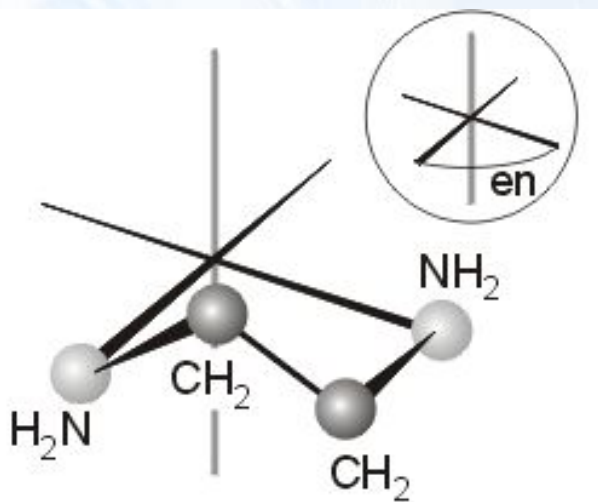
нитро-лиганд



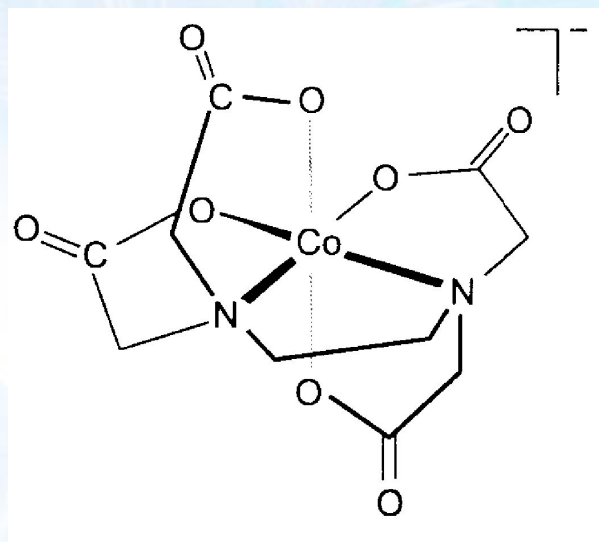
нитрито-лиганд

**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

# Примеры лигандов

Анионы бескислородных кислот

$F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$  (фторо-лиганд и т.д.)

Пример:  $K_2[HgI_4]$  – *тетраиодомеркурат(II) калия*

Донорный атом O

Остатки кислородсодержащих кислот

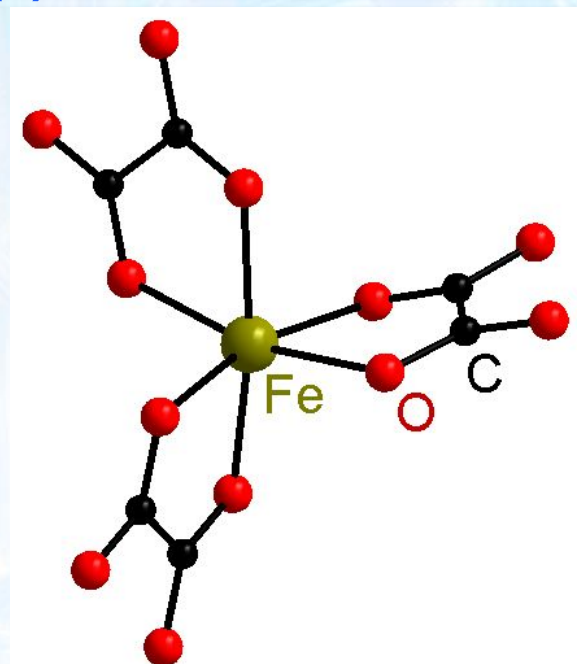
$CH_3COO^-$  - ацетато-лиганд

$CO_3^{2-}$  - карбонато-лиганд

$C_2O_4^{2-}$  - оксалато-лиганд

$SO_4^{2-}$  - сульфато-лиганд

Пример:  $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$  –  
*триоксалатоферрат(III) калия*



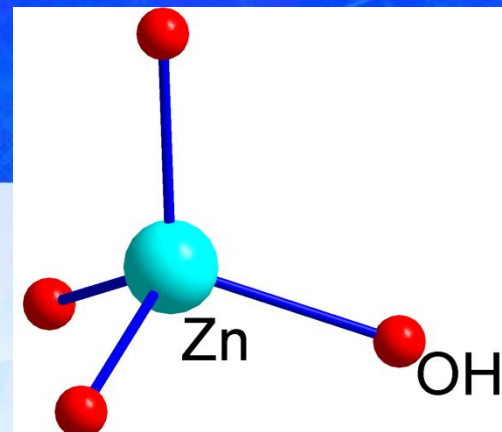
## Донорный атом O

$\text{OH}^-$  - гидроксо-лиганд

$\text{O}^{2-}$  - оксо-лиганд

$\text{O}_2^{2-}$  - пероксо-лиганд

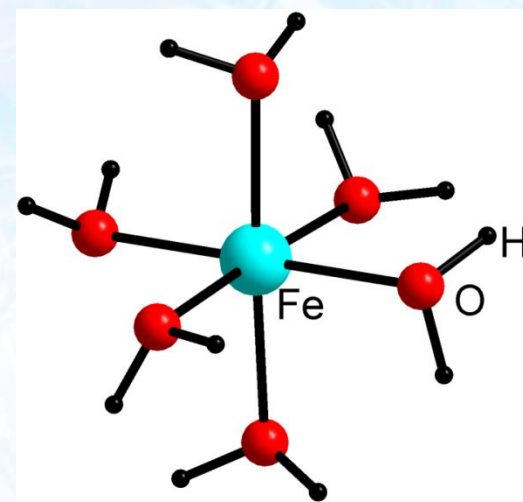
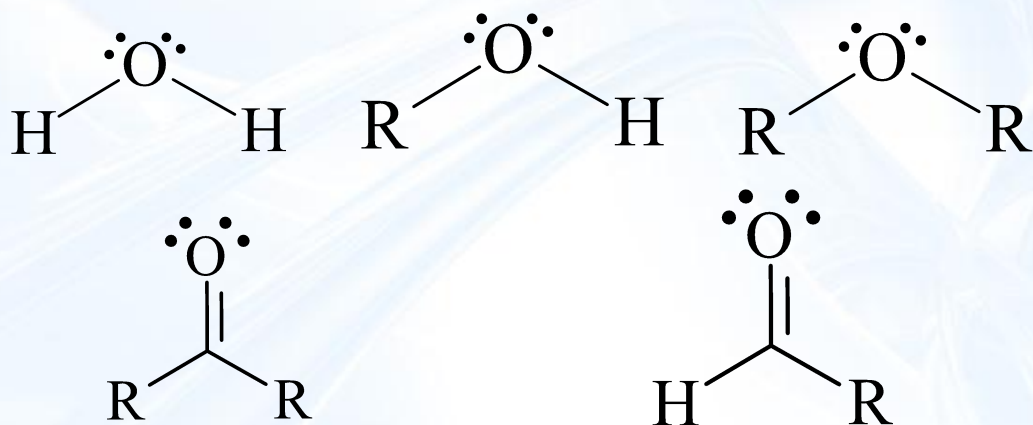
$\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$  – тетрагидроксоцинкат(II) калия



Электронейтральные молекулы с донорными атомами O:

$\text{H}_2\text{O}$  – аква-лиганд

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_3$  – гексаакважелезо(III) перхлорат



## Электронейтральные молекулы с донорными атомами N

$\text{NH}_3$  – аммин (лиганд)

Пиридин (Py)

Этилендиамин (en)

$[\text{Pt}(\text{en})_2]\text{Cl}_2$  – бис(этилендиамин)платина(II) хлорид

## Электронейтральные молекулы с донорными атомами S

$\text{H}_2\text{S}$  (“плохой” лиганд)

Тиоэфиры, тиоспирты, тиомочевина (Thio)

## Электронейтральные молекулы с донорными атомами P

$\text{Ph}_3\text{P}$  – трифенилфосфин

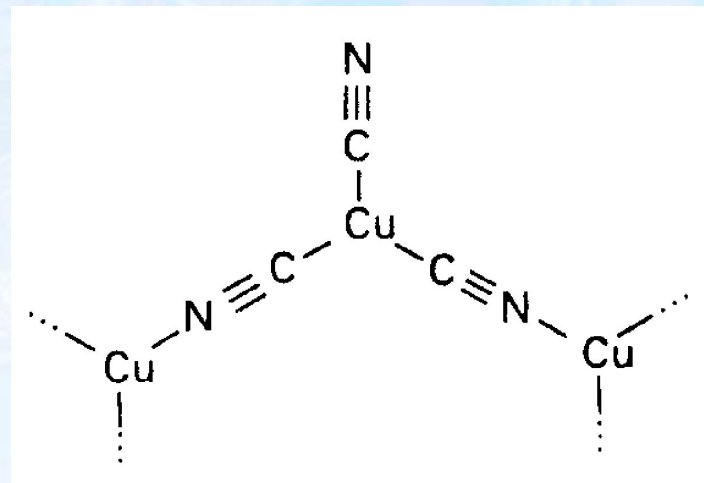
$[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$  – тетраakis(трифенилфосфин)платина

# КООРДИНАЦИОННЫЕ ЧИСЛА И КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИЭДРЫ

Низкие КЧ = 2, 3 – встречаются редко

КЧ = 2 характерно для Cu(I), Ag(I), Au(I) и Hg(II), линейные комплексы ( угол 180°)

11	12
Cu(I) $X - Cu - X$ <sup>-</sup> $X = Cl, Br$	
Ag(I) $H_3N - Ag - NH_3$ <sup>+</sup>	
Au(I) $R_3P - Au - PR_3$ <sup>+</sup>	$H_3C - Hg - CH_3$



КЧ = 3 встречается очень редко,  $K[Cu(CN)_2]$

# НОМЕНКЛАТУРА (ИЮПАК) КС

## Построение формул:

1. Сначала записывают катион, затем анион:



2. Если в состав внутренней сферы входят разные по заряду лиганды, их располагают:



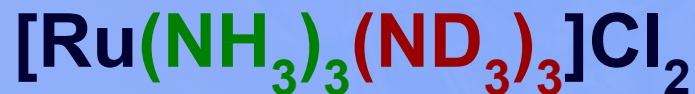


# НОМЕНКЛАТУРА (ИЮПАК) КС

## Построение формул:

3. Если в состав внутренней сферы входят несколько одинаковых по заряду лигандов:  
перечисление по алфавиту

4. При одинаковом химическом, но разном изотопном составе: **лиганд с более тяжелом изотопом данного элемента** располагают после лиганда с более легким изотопом:



# НОМЕНКЛАТУРА (ИЮПАК) КС

## Построение названий:

1. Названия "читаются" слева направо по правильно составленной формуле:

сначала катион,

затем

анион

# НОМЕНКЛАТУРА (ИЮПАК) КС

## Названия лигандов:

### 2. Названия отрицательных лигандов:

корень + -о-

$\text{Br}^-$  – бромо;  $\text{O}^{2-}$  – оксо;

$\text{Cl}^-$  – хлоро;  $\text{O}_2^{2-}$  – пероксо;

$\text{F}^-$  – фторо;  $\text{O}_3^-$  – озоно;

$\text{I}^-$  – иодо;

$\text{N}^{3-}$  – нитридо;

$\text{H}^-$  – гидридо;  $\text{N}_3^-$  – азидо;

$\text{S}^{2-}$  – **тио** (традиционно);  $\text{S}_2^{2-}$  – дисульфидо(2-);

$\text{S}_5^{2-}$  – пентасульфидо(2-);

# НОМЕНКЛАТУРА (ИЮПАК) КС

Названия отрицательных лигандов: корень + -о-

$\text{OH}^-$  – гидроксо;

$\text{NO}^-$  – нитрозо;

$\text{CN}^-$  – циано;

$\text{NH}_2^-$  – амидо;  $\text{NH}^{2-}$  – имидо;

$\text{NCS}^-$  – тиоцианато-N (координация через атом N);

$\text{SNC}^-$  – тиоцианато-S (координация через атом S);

(изотиоцианато)

# НОМЕНКЛАТУРА (ИЮПАК) КС

Названия отрицательных лигандов: корень + -о-

$\text{CO}_3^{2-}$  – карбонато;

$\text{NO}_3^-$  – нитрато;

$\text{NO}_2^-$  – нитро (координация через атом N);

$\text{ONO}^-$  – нитрито (координация через атом O);

$\text{SO}_4^{2-}$  – сульфато;

$\text{PO}_4^{3-}$  – фосфато;

$\text{SO}_3(\text{S})^{2-}$  – тиосульфато;

# НОМЕНКЛАТУРА (ИЮПАК) КС

Названия отрицательных лигандов: корень + -о-

$\text{HCOO}^-$  – формиато;

$\text{CH}_3\text{COO}^-$  – ацетато;

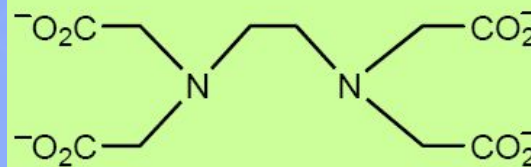
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$  – бутирато;

– 2-метилпропионато;

$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{COO}^-$

$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$   $\overset{\text{CH}_3}{|}$  – оксалато;

$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$  – бензоато;



Этилендиаминтетра-  
ацетато (edta)

# НОМЕНКЛАТУРА (ИЮПАК) КС

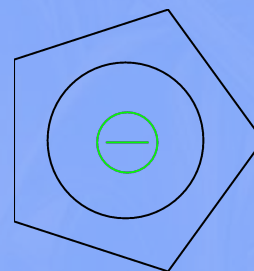
Названия отрицательных органических углеводородов:

без соединительной гласной

$C_6H_5^-$  – фенил;



$C_5H_5^-$  – циклопентадиенил;



# НОМЕНКЛАТУРА (ИЮПАК) КС

Названия положительных лигандов:

корень + -ий-

$\text{NO}^+$  – нитрозилий;

$\text{NO}_2^+$  – нитроилий;

$\text{N}_2\text{H}_5^+$  – гидразиний



# НОМЕНКЛАТУРА (ИЮПАК) КС

Названия нейтральных лигандов: без изменений

$N_2$  – диазот;

$SO_2$  – диоксосера;

$CS_2$  – сероуглерод;

$N_2H_4$  – гидразин;

$NH_2OH$  – гидроксилламин;

$C_2H_4$  – этилен;

$P(C_6H_5)_3$  – трифенилфосфин;

# НОМЕНКЛАТУРА (ИЮПАК) КС

Названия нейтральных лигандов: без изменений

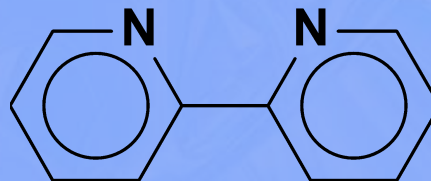
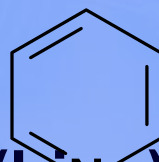
$\text{NH}_3$  – аммин;

$\text{CH}_3\text{NH}_2$  – метиламин;

$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  – этилендиамин (en);

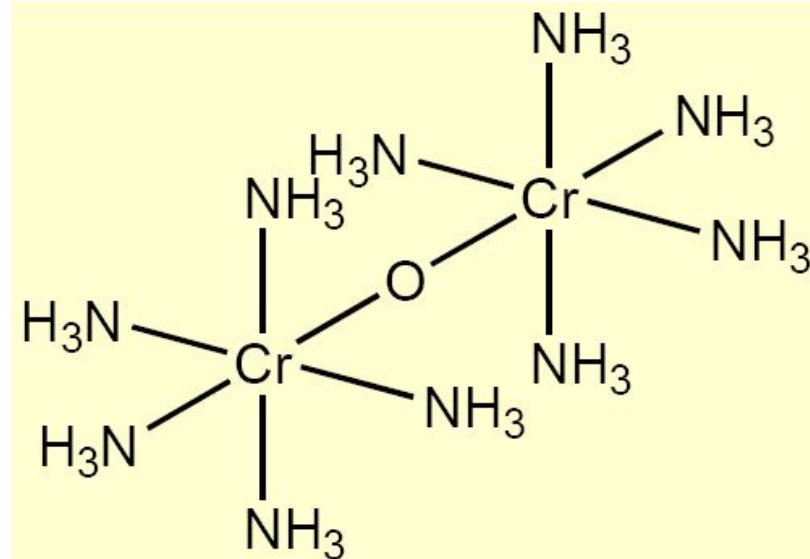
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  – пиридин (py);

$(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2$  – бипиридил (bipy);



# НОМЕНКЛАТУРА (ИЮПАК) КС

Префикс	Альтернативный префикс	Значение
Моно-		1
Ди-	Бис-	2
Три-	Трис-	3
Тетра-	Тетракис-	4
Пента-	Пентакис-	5
Гекса-	Гексакис	6



$[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$  – хлорид трис(этилендиамин)кобальта(III)

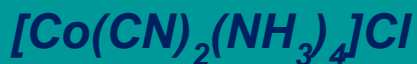
$[(\text{NH}_3)_5\text{Cr O Cr}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_4$  – хлорид

( $\mu$ -оксо)бис(пентаамминхрома(III))

# Классификация комплексных соединений по разным признакам

## 1. По знаку электрического заряда комплекса

### Катионные



Тетраамминдициано-  
кобальт (III)  
хлорид

### Анионные



Калий  
гексацианоферрат  
(II)

### Нейтральные



Тетракарбонил  
никель (II)

# Классификация комплексных соединений по разным признакам

## 2. По принадлежности к определённому классу соединений

### **КОМПЛЕКСНЫЕ**

**КИСЛОТЫ**



*водород  
тетрахлороаурат(III)*

**ОСНОВАНИЯ**



*диамминсеребро(I)  
гидроксид*

**СОЛИ**



*калий  
тетрайодомеркурат(II)*

# Классификация комплексных соединений по разным признакам

## 3. По природе лигандов

Аквакомплексы



Ацидокомплексы



Разнолигандные



Аммиакаты



Цианидные



Гидроксокомплексы



Карбонилы



Карбонатные



# Классификация комплексных соединений по разным признакам

## Полиядерные



$\mu$  - гидроксо- бис-[пентаамминхром (III)] хлорид

## Изо- и гетерополикислоты



водород  $\mu$ -оксо-бис- [триоксохромат(VI)]



водород  $\mu$ -оксо-бис- [диоксосиликат(IV)]

фосфорномолибденовая  
фосфорновольфрамовая  
кремниймолибденовая  
кремнийвольфрамовая  
боровольфрамовая



# Классификация комплексных соединений по разным признакам

По наличию или отсутствию циклов

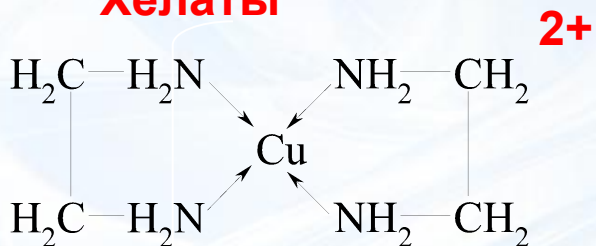
$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$   
берлинская лазурь

Простые

$\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$   
турнбулева синь

Циклические

Хелаты



[[бис-этилендиамин)купрум (II)]  
катион

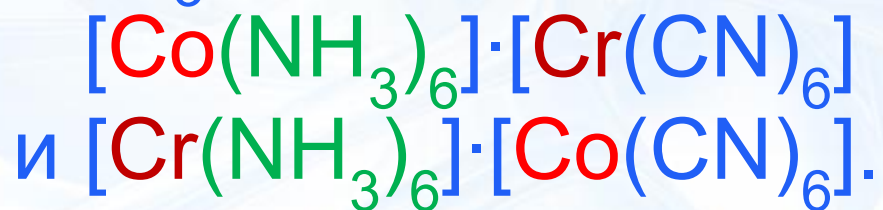
Внутрикомплексные  
соединения





# Изомерия координационных соединений

Координационная изомерия заключается в различном распределении лигандов во внутренних координационных сферах. По-разному взаимодействуют с  $\text{AgNO}_3$  два изомера –



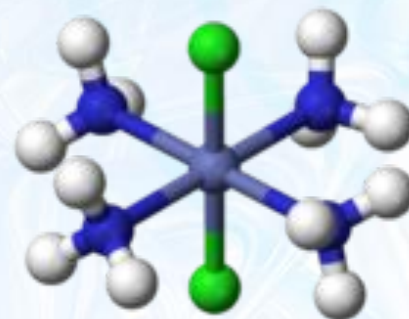
Первое соединение дает осадок  $\text{Ag}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ , а второе – осадок  $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ .

# Изомерия координационных соединений

Геометрическая изомерия (цис-транс изомерия) состоит в различном пространственном расположении лигандов вокруг центрального атома. Так,  $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$  существует в виде двух изомерных форм, отличающихся друг от друга рядом свойств.



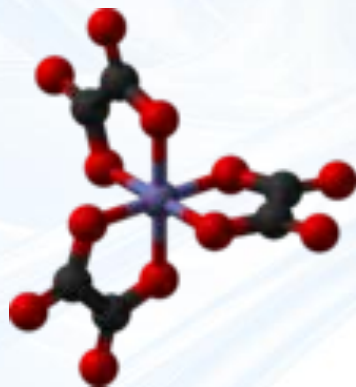
*цис*- $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$



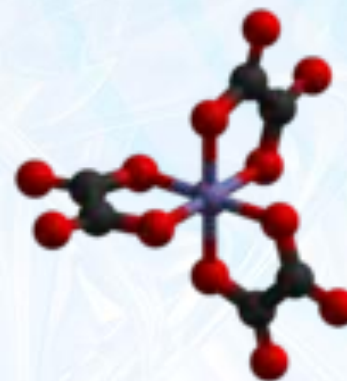
*транс*- $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$

# Изомерия координационных соединений

**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



$\Lambda$ -[Fe(ox)<sub>3</sub>]<sup>3-</sup>



$\Delta$ -[Fe(ox)<sub>3</sub>]<sup>3-</sup>

# Изомерия координационных соединений

## Структурная изомерия

**Гидратная (сольватная) изомерия** заключается в различном распределении молекул растворителя между внутренней и внешней сферами комплексного соединения.

Например:  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$  (фиолетовый),

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (светло-зеленый),

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (темно-зеленый).

**Ионизационная изомерия** определяется различным распределением заряженных лигандов между внутренней и внешней сферами комплекса.

Примеры соединений:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$  (красно-фиолетовый),

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$  (красный).

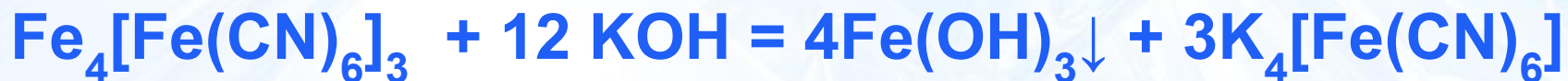
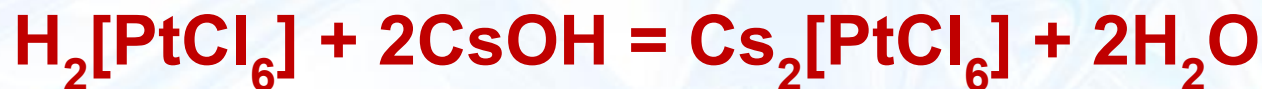
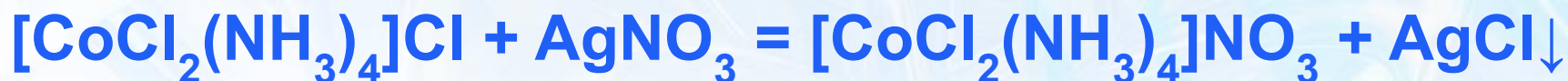
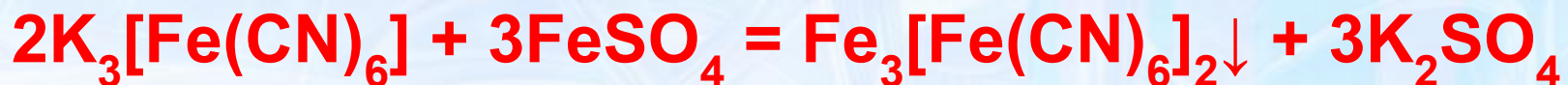
## *2. Реакции комплексных соединений.*

*Устойчивость  
комплексных соединений и  
константа нестойкости*

# Диссоциация КС по внешней сфере (первичная диссоциация)



# Реакции комплексных соединений по внешней сфере



# Константы комплексообразования

Присоединение лиганда L к иону (атому) – комплексообразователю M с образованием координационного соединения ML



Если комплекс образуется, то константу равновесия называют константой образования:

$$\beta = \frac{[ML]}{[M][L]}$$

Для реакции образования комплекса ML<sub>n</sub>:

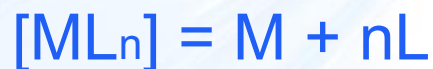


Общая константа образования:

$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n}$$

$$K_{\text{неуст}} = \beta_n^{-1}$$

Величина, обратная константе образования, называется константой неустойчивости ( $K_{\text{неуст}} = \beta^{-1}$ ) т. к. она характеризует способность комплекса к диссоциации:



$$K_H = \frac{[M][L]^n}{[ML_n]}$$



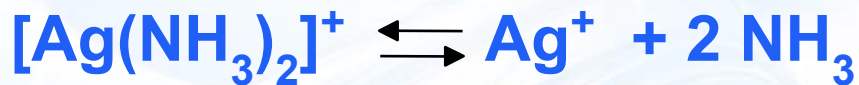
# Диссоциация КС по внутренней сфере (вторичная диссоциация)



$$K_{\text{H}}^2 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+ [\text{NH}_3]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = 1,2 * 10^{-4}$$



$$K_{\text{H}}^1 = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+} = 4,8 * 10^{-4}$$

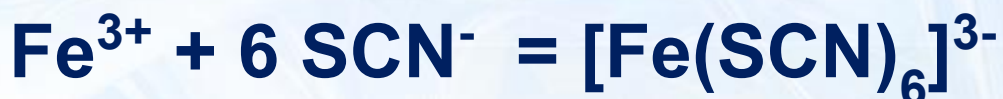


$$K_{\text{уст}} = \frac{1}{K_{\text{H}}}$$

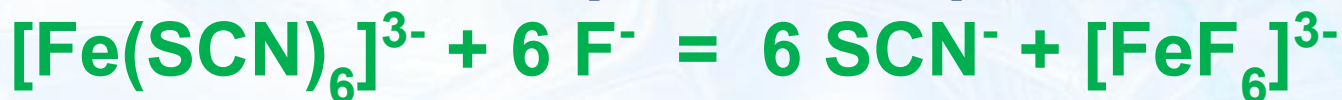
$$K_{\text{H}}^{\text{общ}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = 5,8 * 10^{-8}$$

# Реакции комплексных соединений с разрушением комплекса

## 1. Образование более прочного комплекса



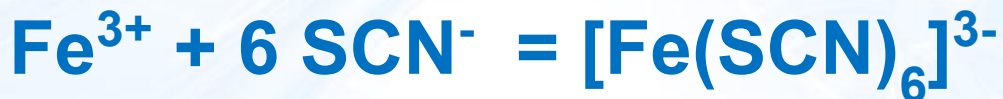
красная окраска



отсутствие окраски

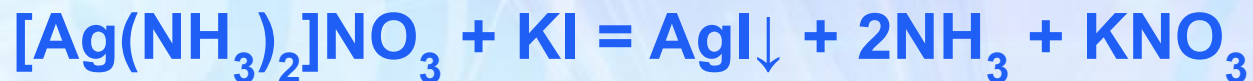


отсутствие окраски



красная окраска

## 2. Образование малорастворимого соединения



## 3. Разбавление



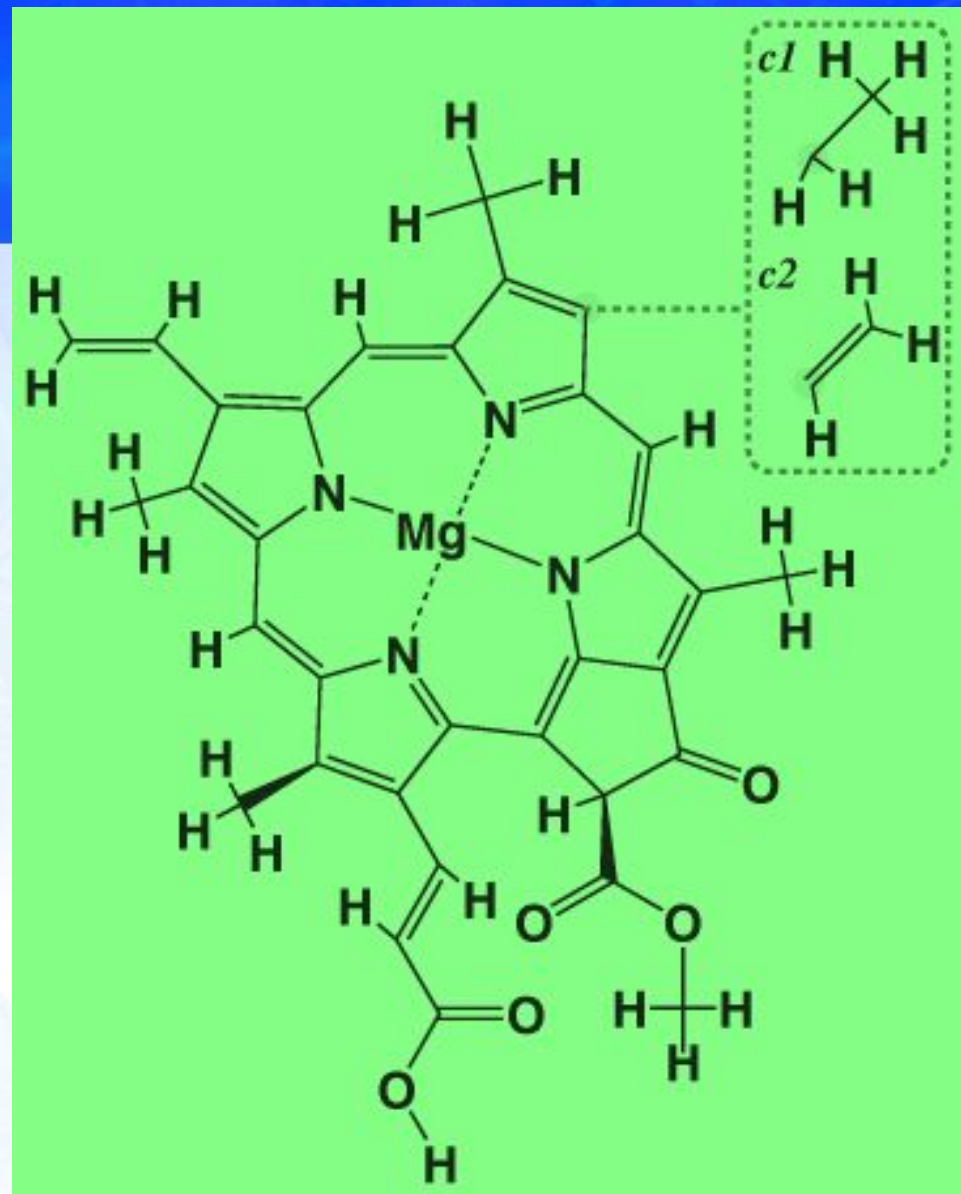
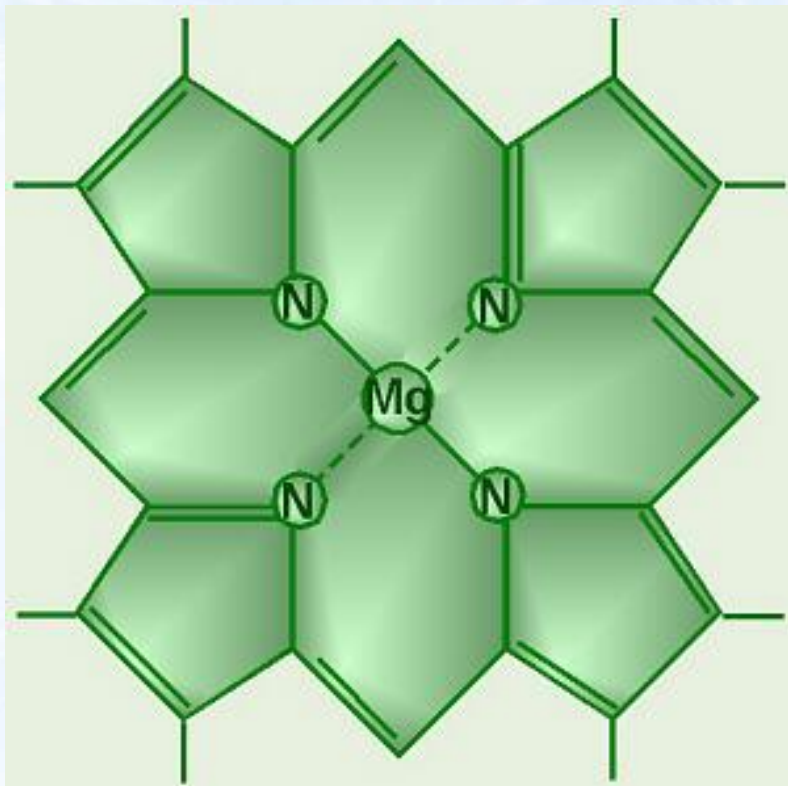
## 4. Нагревание



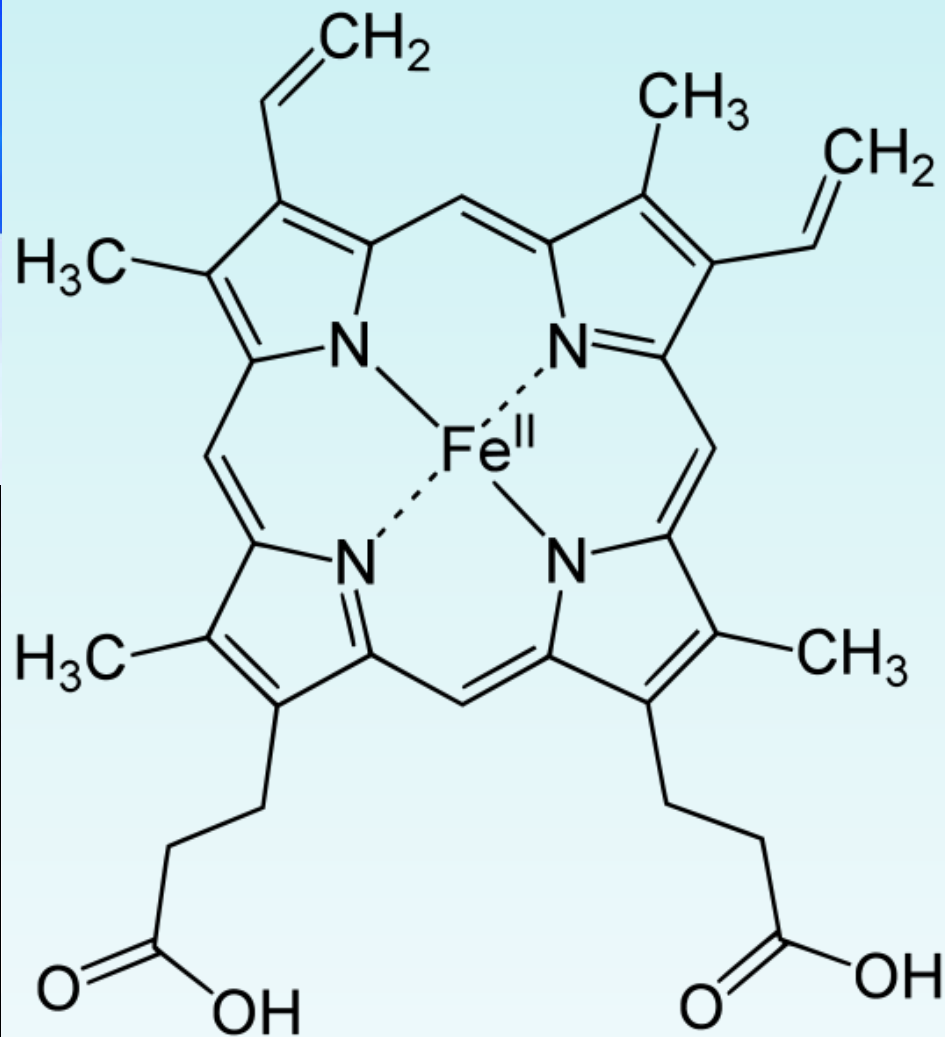
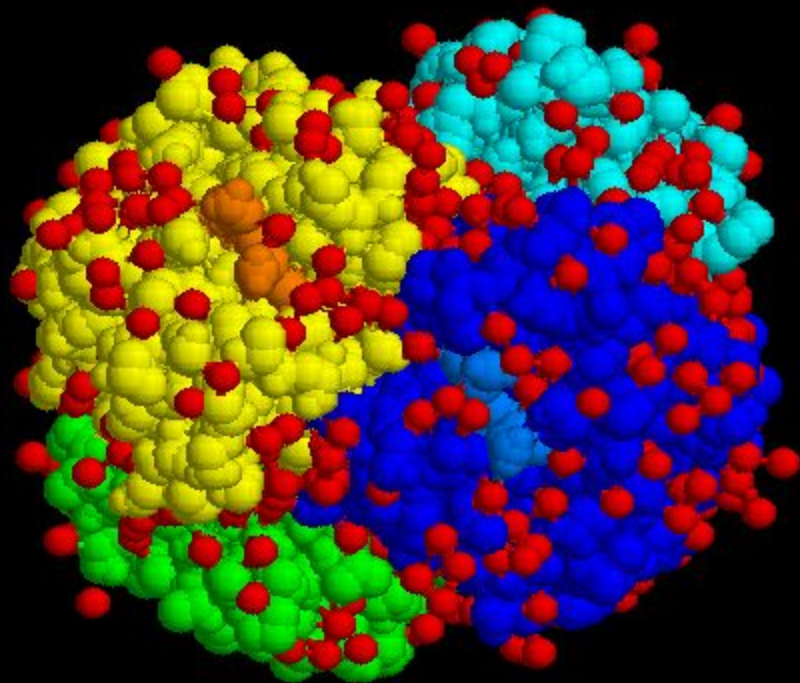
## 5. Окислительно-восстановительные реакции



- хлорофилл

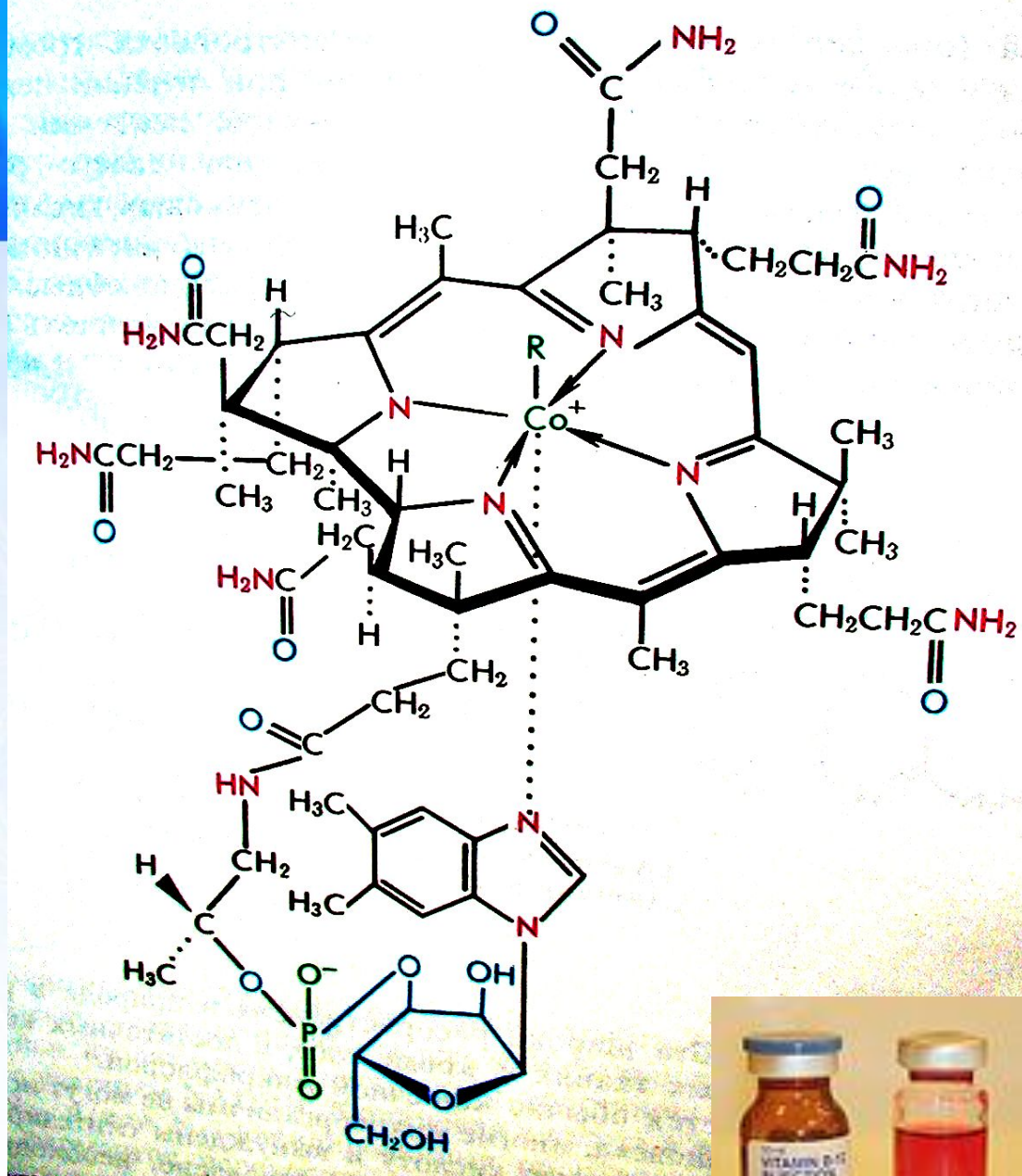


- Гемоглобин



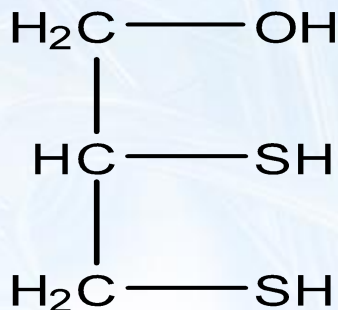
# B<sub>12</sub>

Витамин В<sub>12</sub>



# ПРИМЕНЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ В МЕДИЦИНЕ

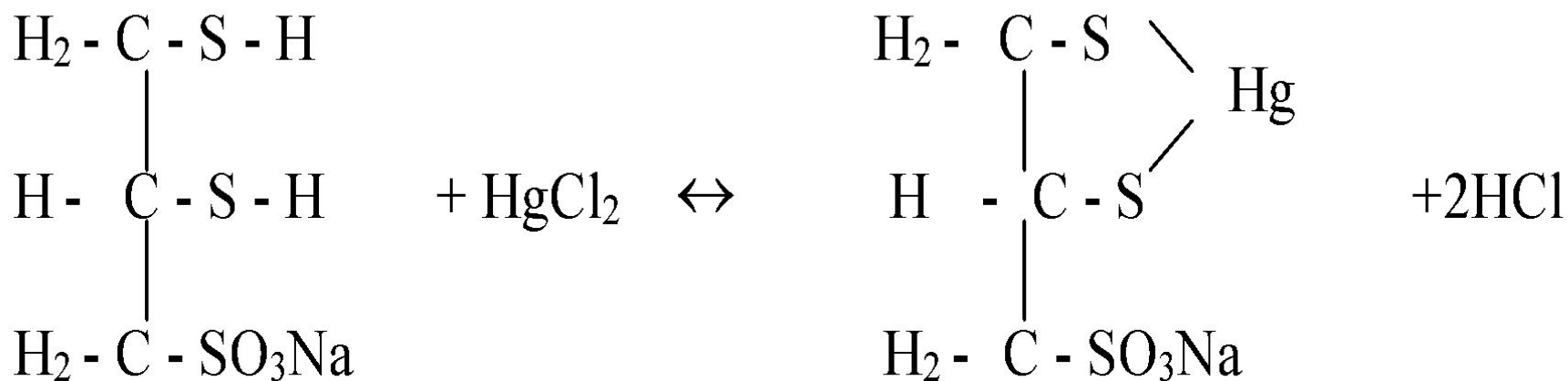
Вещества, устраняющие последствия воздействия ядов на биологические структуры и инактивирующие яды, посредством химических реакций, называют антидотами. Один из первых антидотов, который применили в хелатотерапии является британский антилюизит (*унитиол*):



Этот препарат эффективно выводит из организма мышьяк, ртуть, хром и висмут. Применение препаратов данного ряда основано на образовании более прочных комплексов с ионами металлов, чем комплексы этих же ионов с серосодержащими группами белков, аминокислот и углеводов.

# -антидоты: (унитиол)

## Меркаптидная связь

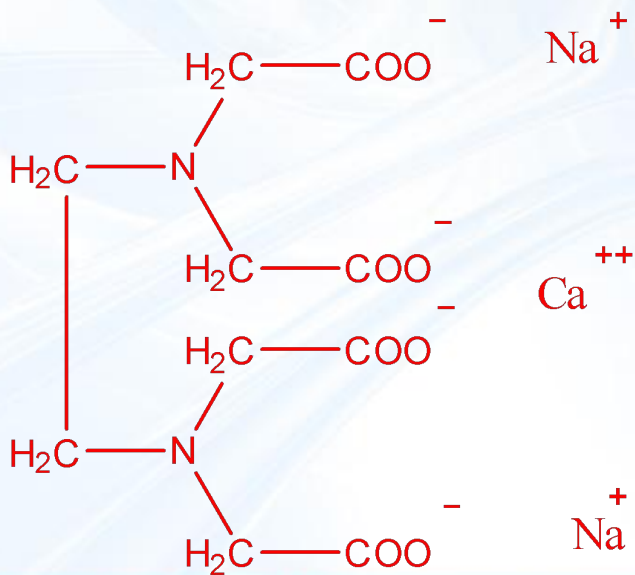


**ЭДТА, Na<sub>2</sub>ЭДТА,  
Na<sub>2</sub>CaЭДТА**



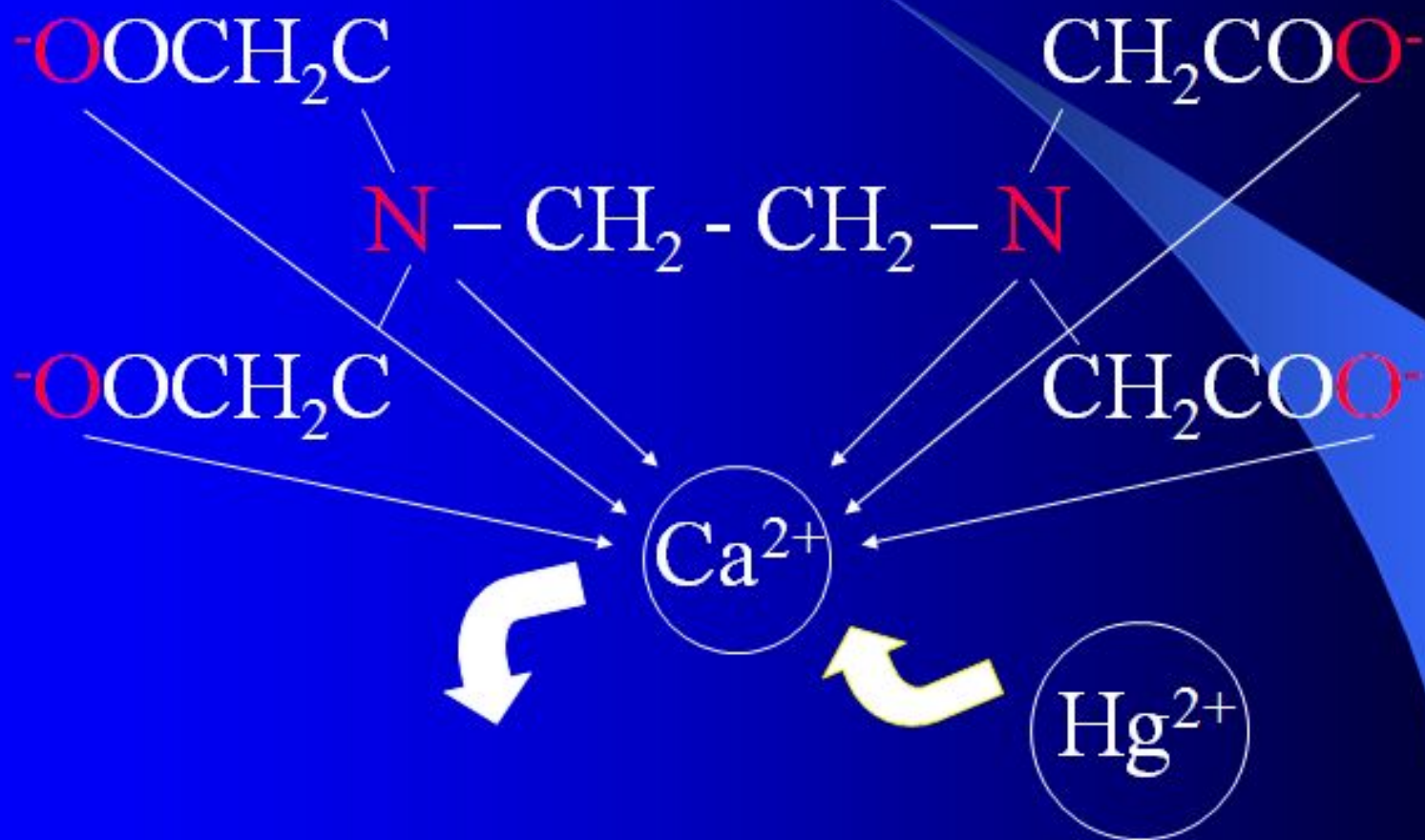
# ПРИМЕНЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ В МЕДИЦИНЕ

Для выведения свинца используют препараты на основе ЭДТА. Введение в организм в больших дозах препаратов опасно, так как они связывают ионы кальция, что приводит к нарушению многих функций. Поэтому применяют **тетацин**,  $\text{CaNa}_2$  ЭДТА, который используют для выведения свинца, кадмия, ртути, итрия, церия и др. редкоземельных металлов и кобальта.

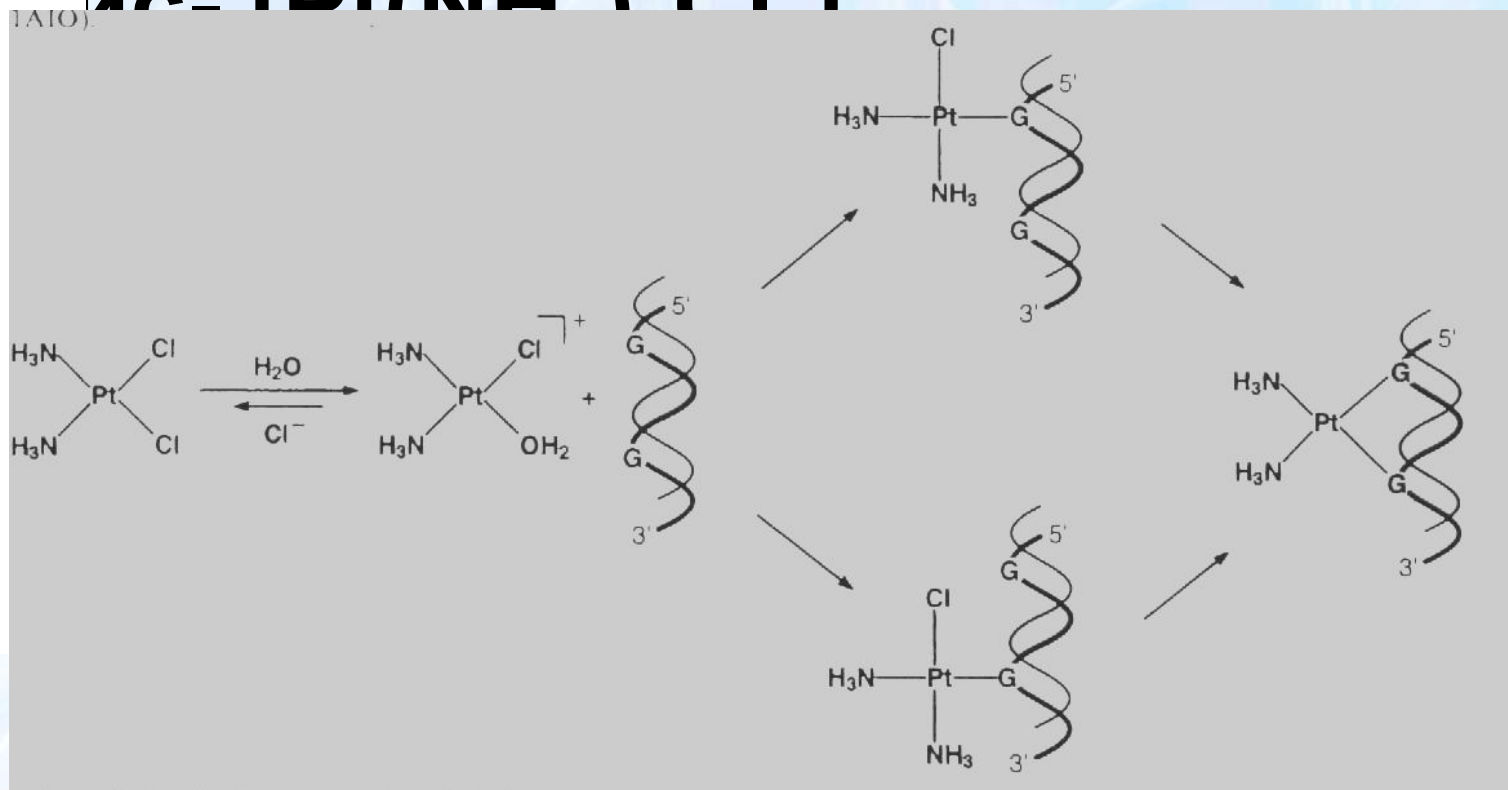


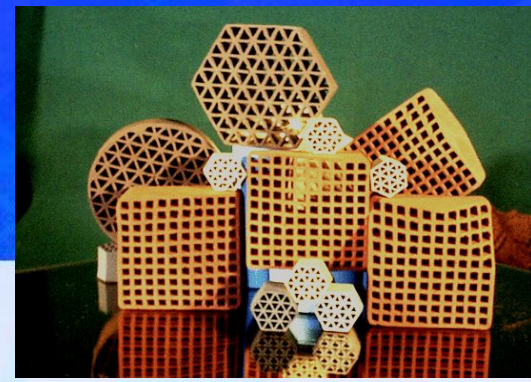
Тетацин вводят в организм в виде 5-10% р-ра, основой которого является физиологический раствор. Для связывания яда, находящегося в желудке используют промывание тетацином желудка. Эффективно и быстро действует препарат при применении ингаляционного метода введения тетацина. Он быстро всасывается и долго циркулирует в крови. Кроме того, тетацин используют при защите от газовой гангрены. Он ингибирует действие ионов цинка и кобальта, которые являются активаторами фермента лецитиназы, который является токсином газовой гангрены.

# -КОМПЛЕКСОНЫ: (ТЕТАЦИН)



# противоопухолевый препарат: цис-изомер дихлородиамминплатины (цис-платин)





$t_{\text{плавл.}}(\text{Pt}) = 1772^\circ\text{C}$

$t_{\text{плавл.}}(\text{Cu}) = 1085^\circ\text{C}$

???

? сплав PtCu ?

решение  
есть!

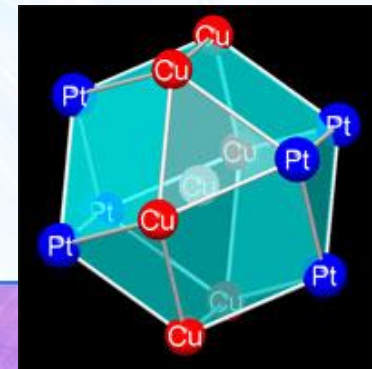


создание  
НОВЫХ  
катализаторов

## ДВОЙНЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЛИ

- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 + \text{K}_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow$   
 $\rightarrow [\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O} \downarrow$
- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{400^\circ\text{C}}$  интерметаллид

PtCu



**Благодарю за внимание**

**Дякую за увагу**

**Thank you for attention**

**Merci de votre attention**

**Gracias por su atención**

**Dziękuję za uwagę**

**Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit**

**Σας ευχαριστώ για την προσοχή σας**

**तुम अपना ध्यान के लिए धन्यवाद**

**شكرا لكم على اهتمامكم**

**Obrigado pela sua atenção**

**Vi ringrazio per l'attenzione**

**תודה על תשומת הלב שלך**

**Dank u voor uw aandacht**

**Takk for oppmerksomheten**

**Děkujeme za vaši pozornost**

**Благодаря ви за вниманието**

