

## Лекция № 9

# Комплексные соединения

# Что такое комплексные соединения?

## Как они образуются?

валентнонасыщенные мол-лы  
(соединения первого порядка):

$\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  
 $\text{KI}$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$ , ...

молекулярные соединения  
(соединения высшего порядка):

гидраты, аммиакаты,  
двойные соли, ...

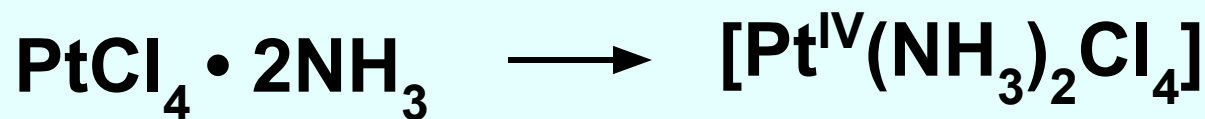
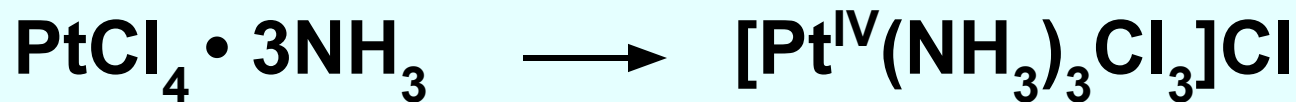
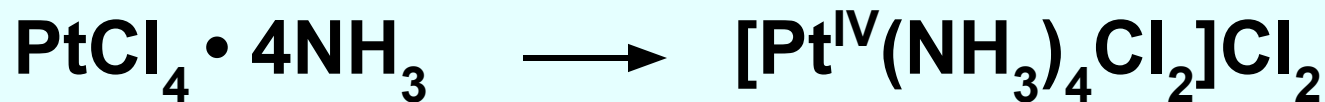
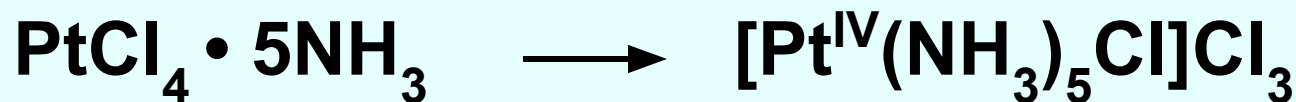
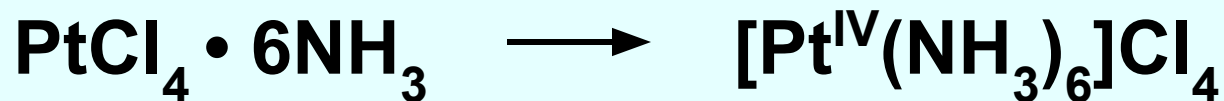


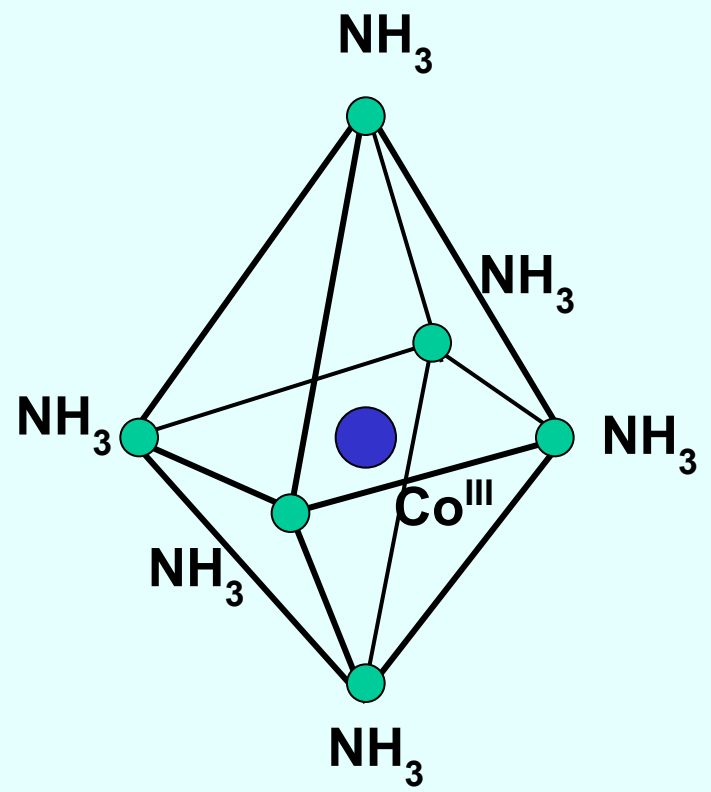
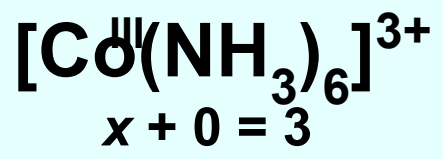
# Основные положения координационной теории Вернера

□ **Что такое комплексная частица ?** □

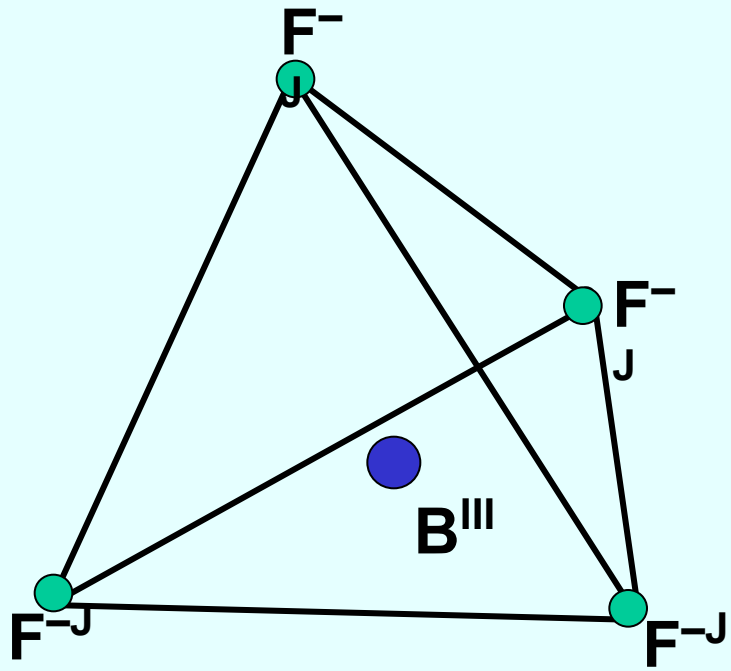
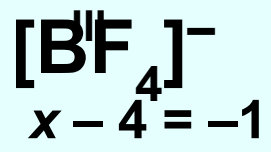
- Комплексообразователь: атом металла в положительной СО
- СО комплексообразователя + суммарный заряд лигандов = заряд комплексной частицы
- Этот заряд компенсируется внешнесферными ионами
- Связь комплексообразователя с лигандами более прочная нежели с внешнесферными ионами
- Координационное число комплексообразователя: число лигандов на внутренней сфере. Обычно равно удвоенной СО комплексообразователя. Определяет структуру комплекса.

## От эмпирических формул КС к координационным:

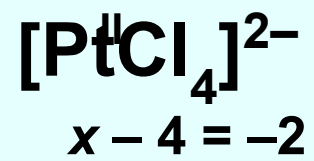




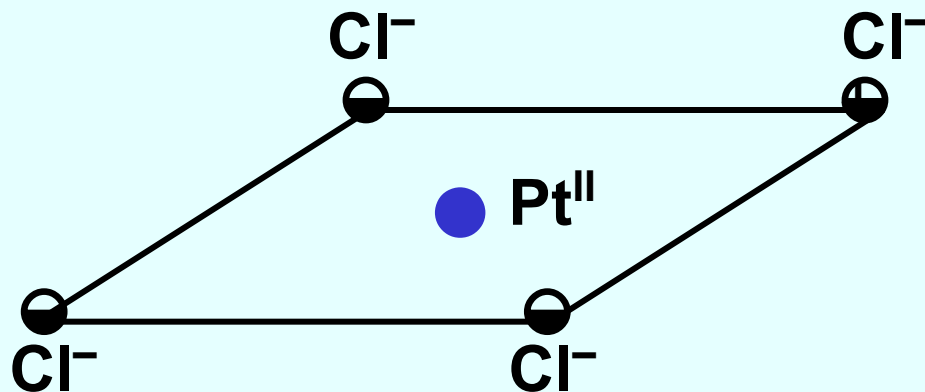
Октаэдр



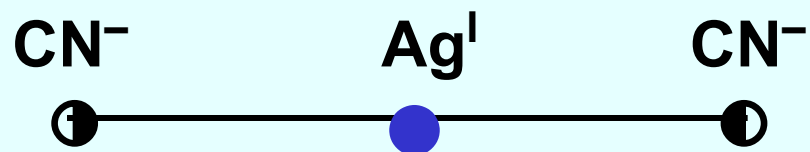
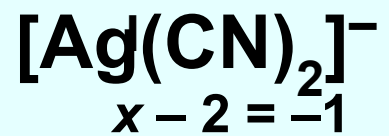
Тетраэдр



4



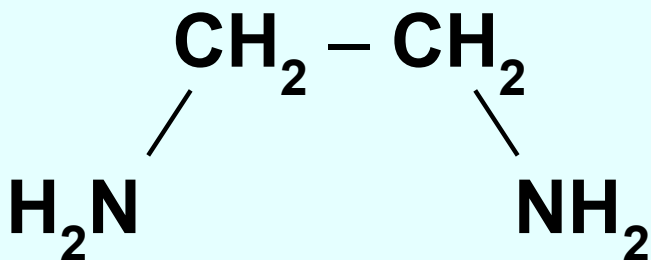
Квадрат



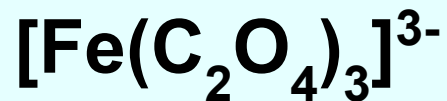
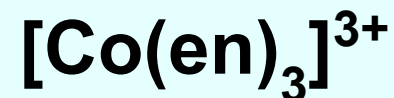
Линейная структура



## Полиидентатные лиганды:



Этилендиамин (en)



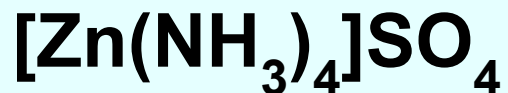
Оксалат-  
ион

# Номенклатура КС

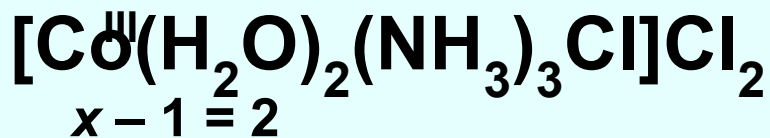


## Порядок перечисления фрагментов комплексной частицы:

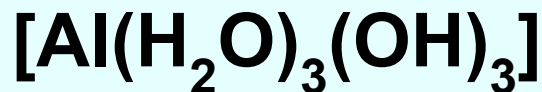
- ✓ Заряженные лиганды ( $\text{Cl}^{\ominus}$  — *хлоро*,  $\text{OH}^-$  — *гидроксо*,  $\text{CN}^-$  — *циано*) с указанием их числа (*ди-*, *три-*, *тетра-* ...)
- ✓ Нейтральные лиганды ( $\text{H}_2\text{O}$  — *аква*,  $\text{NH}_3$  — *аммин* и т. п.)
- ✓ Комплексообразователь (в катионе — русское название, в анионе — латинское с окончанием *-ат*)
- ✓ СО комплексообразователя



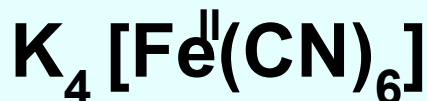
Сульфат тетраамминцинка (II)



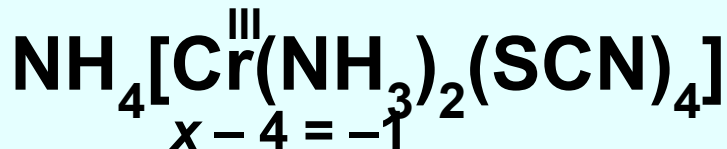
Хлорид хлоротриамминдиаквакобальта (III)



Тригидроксотриакваалюминий

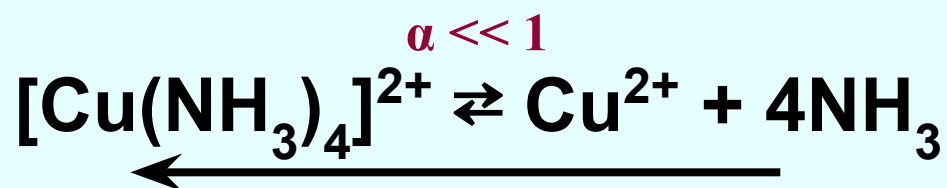


Гексацианоферрат (II) калия (жёлтая кровяная соль)



Тетрароданоdiamминхромат (III) аммония

# Диссоциация КС в водных растворах

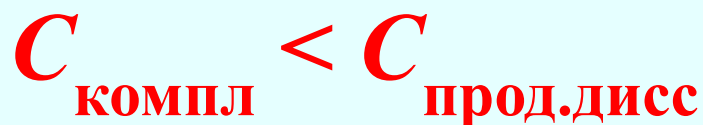
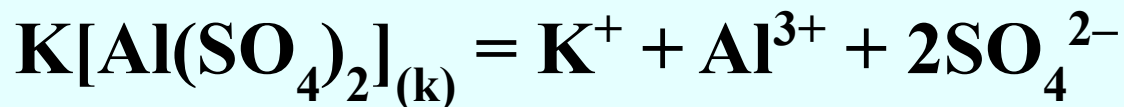
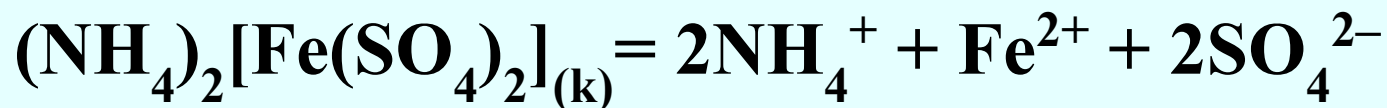


$C_{\text{компл}} \gg C_{\text{прод.дисс}}$

$$K_{\text{H}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}] [\text{NH}_3]^4}{[[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}]} = 2 \cdot 10^{-13}$$

## О связи $K_H$ с устойчивостью комплексной частицы

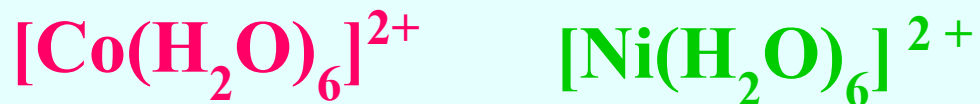
Двойные соли:



# Важнейшие типы КС

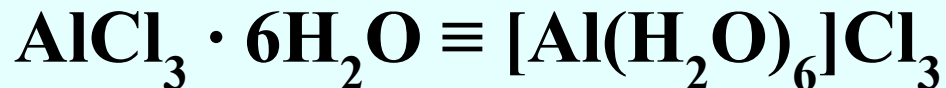
## 1. Аквакомплексы

Если лигандами является вода комплексы называются **аквакомплексами**



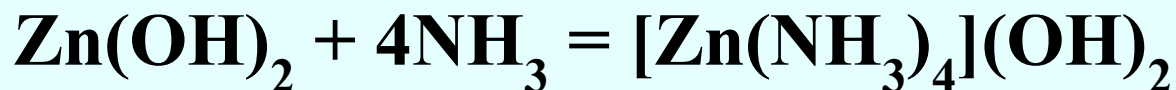
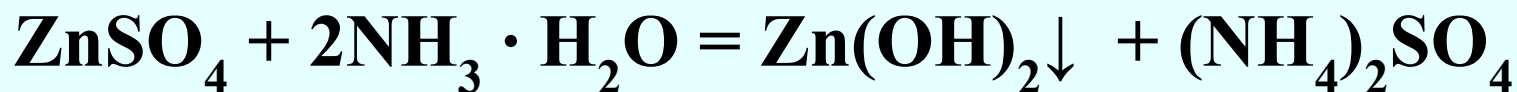
Как правило, **аквакомплексы** неустойчивы

**Аквакомплексы** образуются при выделении солей из водных растворов в виде кристаллогидратов



## 2. Амминокомплексы

В амминокомплексах лигандами являются молекулы  $\text{NH}_3$



комплексный гидроксид цинка

Комплексные гидроксиды относятся  
к сильным основаниям

### 3. **Ацидокомплексы**

В ацидокомплексах лигандами являются анионы различных кислот. К ним относятся цианидные, галогенидные, карбонатные, оксалатные и другие комплексы.

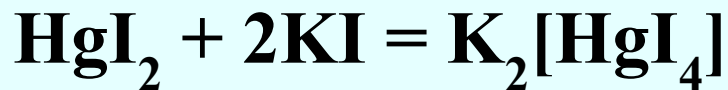
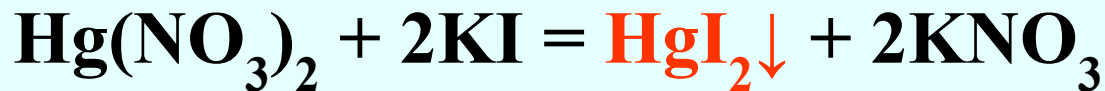
$\text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2]$  - безцветный

$\text{K}_2[\text{SiF}_6]$

$\text{H}_2[\text{SiF}_6]$

кремнефтористо-  
водородная кислота

Комплексные  
кислоты  
относятся к  
сильным  
электролитам

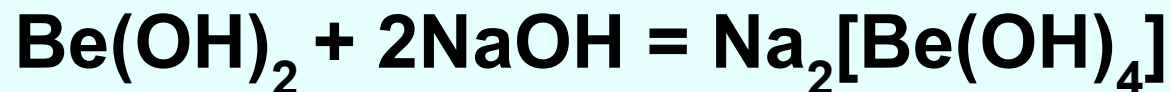
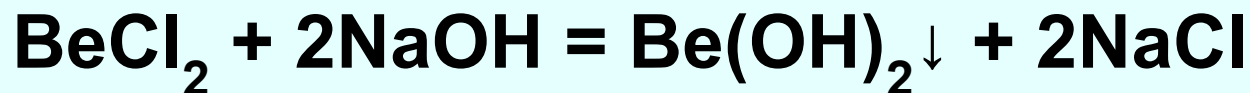
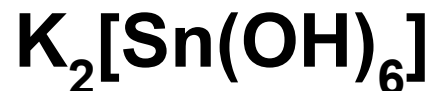


тетраиодомеркурат (II) калия  
(реактив Несслера)



#### 4. **Гидроксокомплексы**

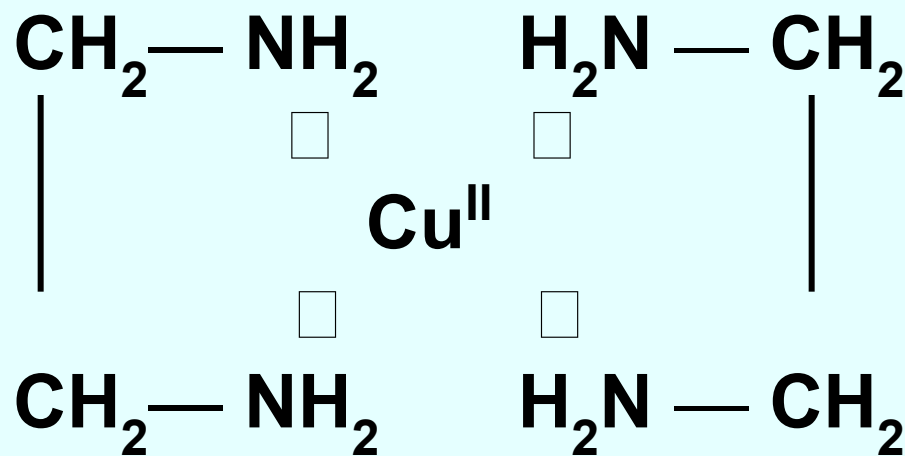
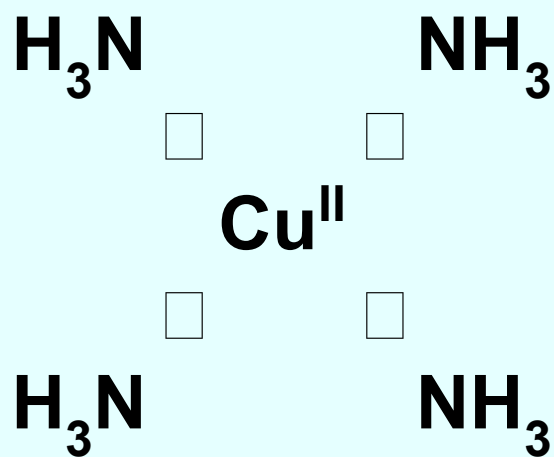
В гидроксокомплексах лигандами являются ионы  $\text{OH}^-$



Гидроксокомплексы образуют металлы, чьи гидроксиды амфотерны

# Хелаты

В хелатах комплексообразователь и лиганды образуют замкнутые циклы

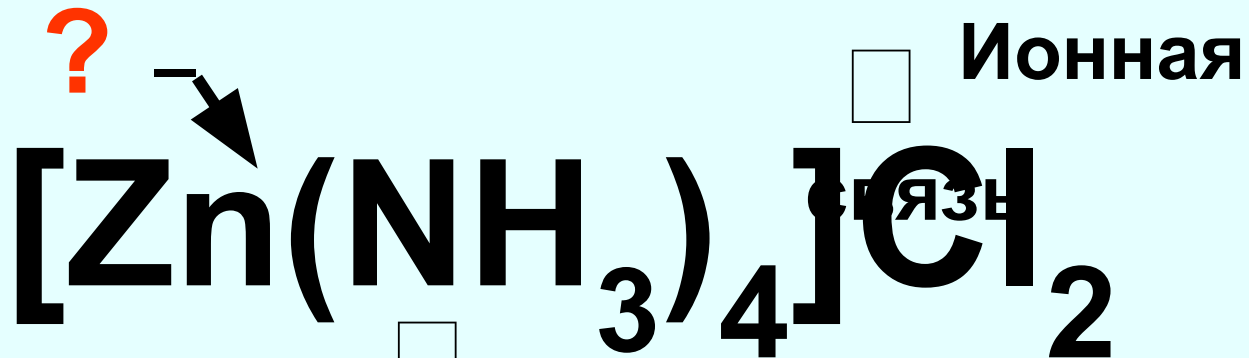


Хелаты отличаются повышенной прочностью

Правило Чугаева: наиболее устойчивы хелаты с 5–6-членными циклами

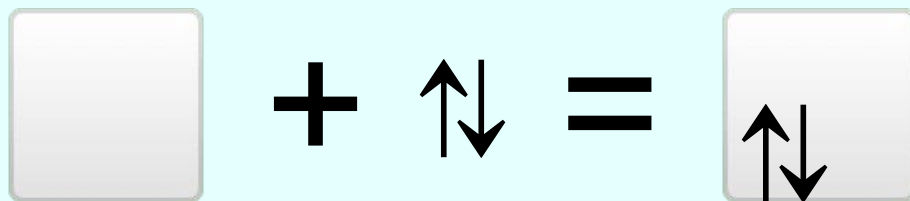
“Хелат” – клешни рака

# Природа химической связи в КС

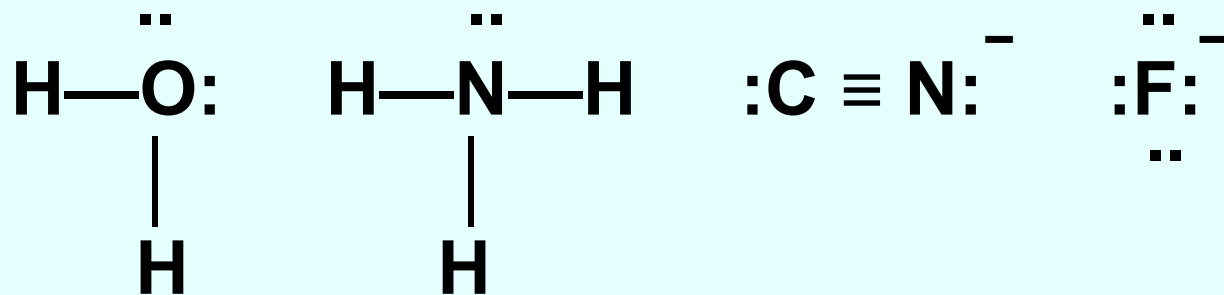


**Ковалентная связь**

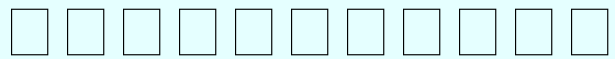
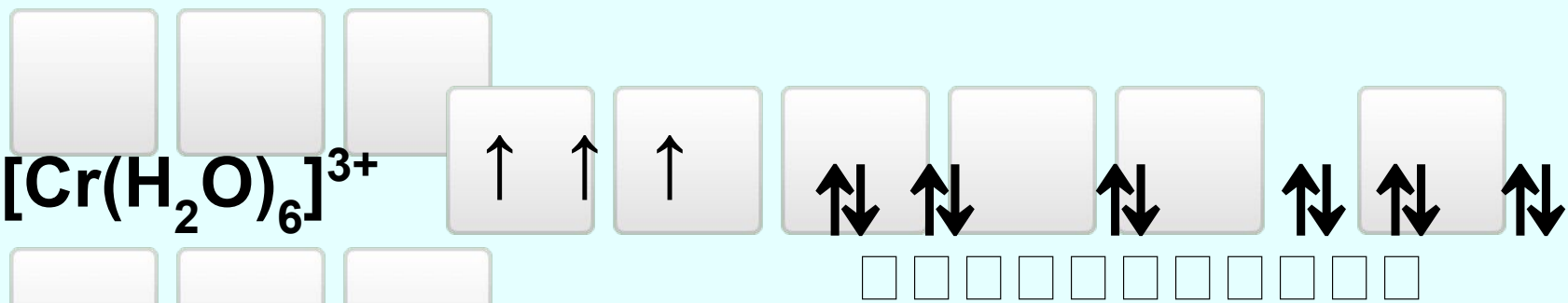
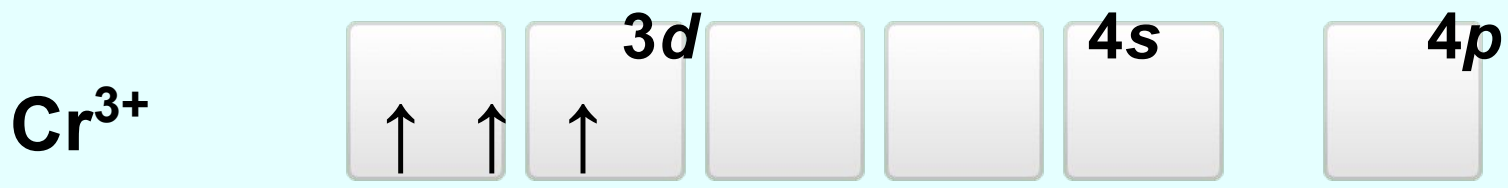
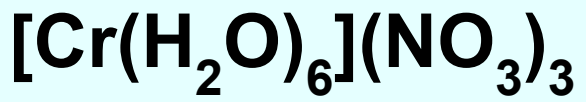
**1** Координационная связь является ковалентной и образована по донорно-акцепторному механизму



$\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{F}^-$ , ...

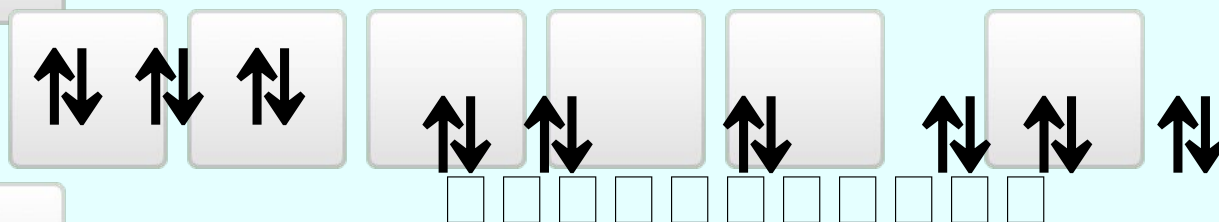
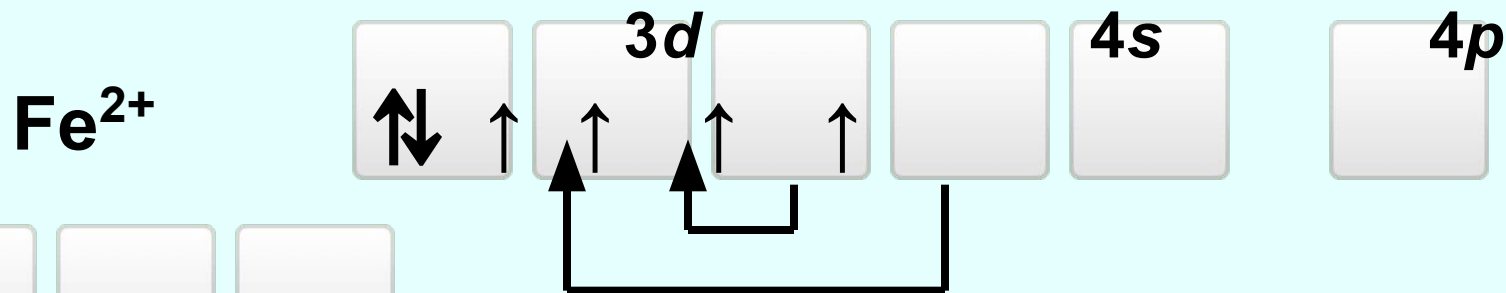
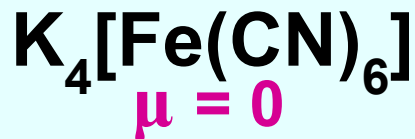


**2** При образовании координационной связи из-за близости энергии последних электронных подуровней атома комплексообразователя его АО гибридизуются



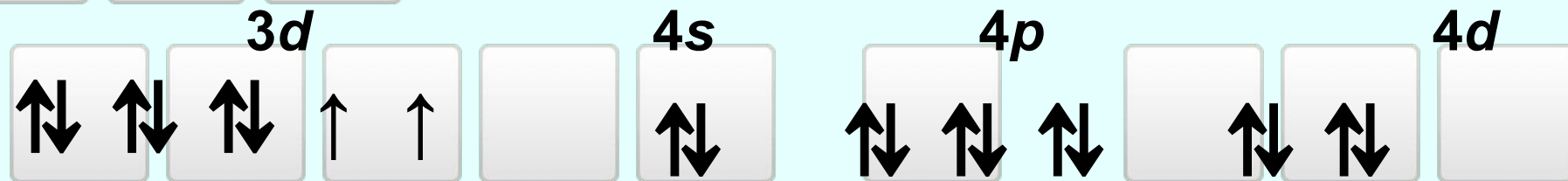
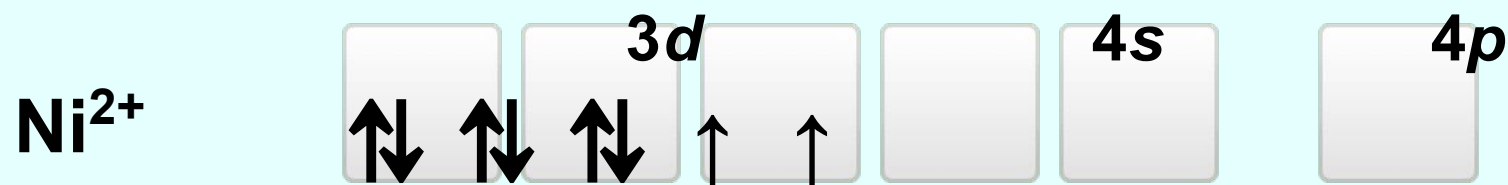
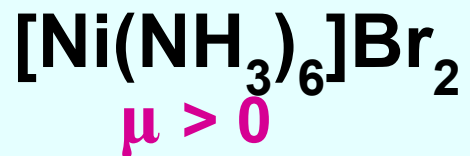
$d^2 sp^3$   
октаэдр

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_3$  - парамагнетик



октаэдр

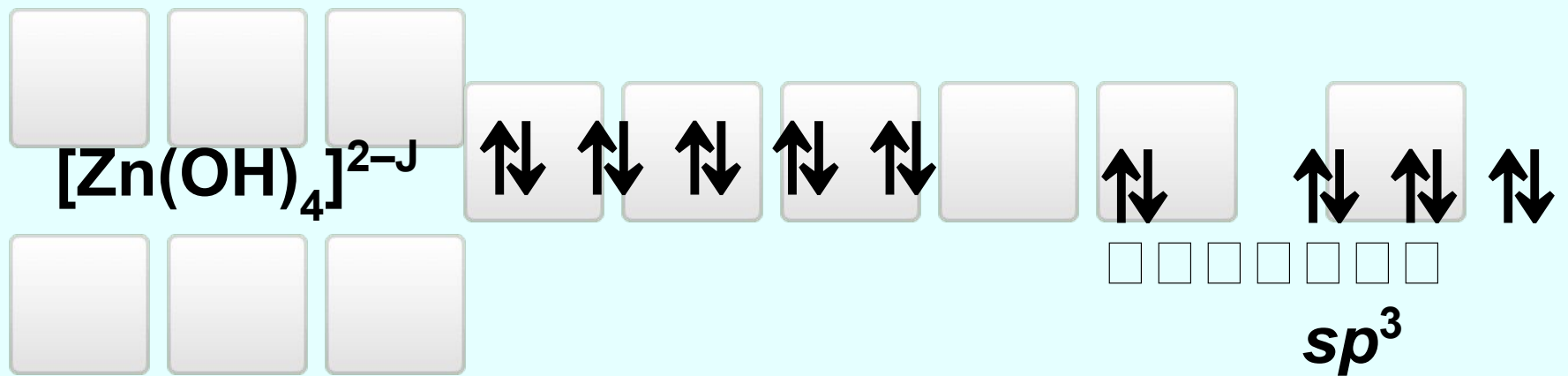
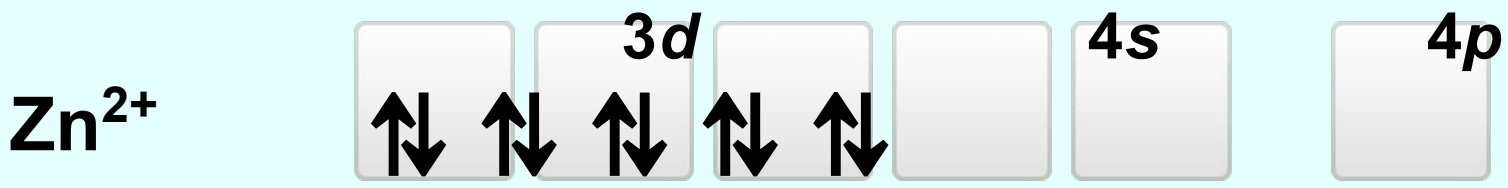
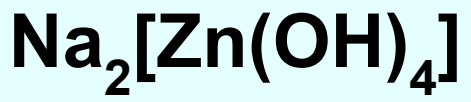
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  - диамагнетик



...

$$sp^3d^2$$

октаэдр

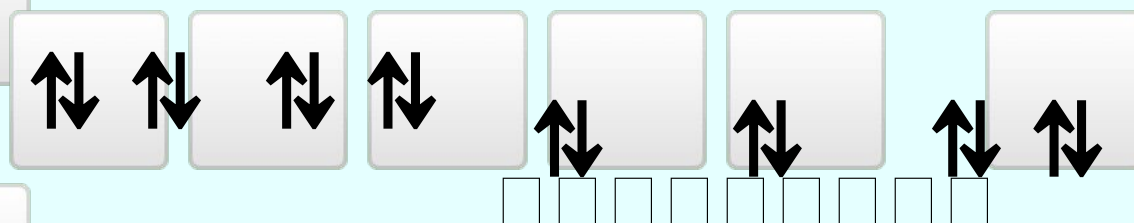
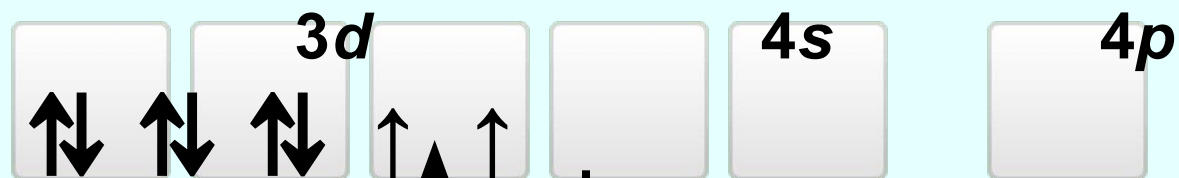


$sp^3$   
тетраэдр





$$\mu = 0$$

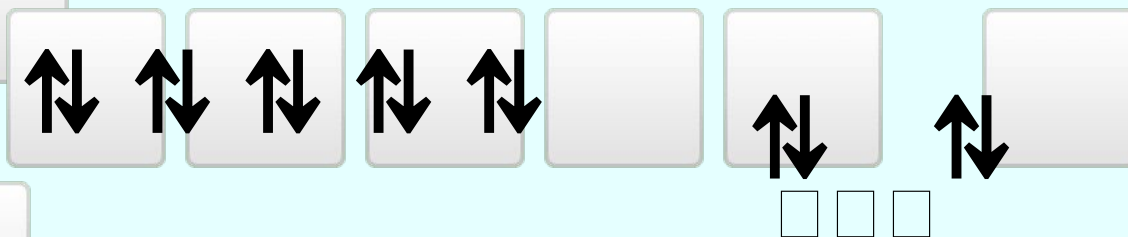
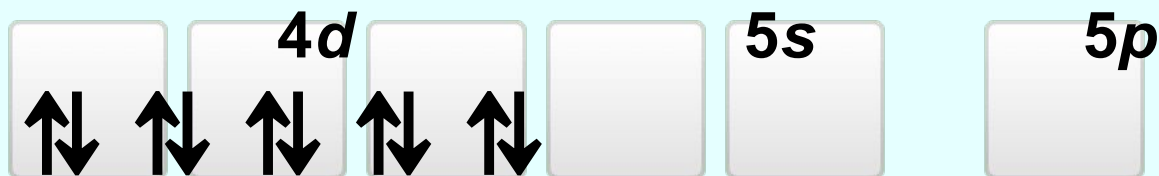
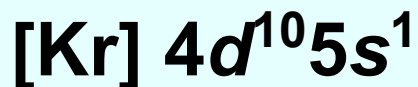


$$dsp^2$$

квадрат



2



*sp*

линейная  
структура