

# Лекция 5

## Комплексные соединения

Рассматриваемые вопросы:

1. Общая характеристика и основные понятия
2. Координационная связь в комплексных соединениях.
3. Координационное число комплексообразователя и дентатность лигандов.
4. Монодентатные лиганды, хелаты, макроциклы.
5. Номенклатура комплексных соединений.
6. Устойчивость комплексных соединений в растворах.
7. Изомерия комплексных соединений.
8. Химическая связь в комплексных соединениях. Теория кристаллического поля.

## Общая характеристика и основные понятия

Комплексные соединения имеют сложный состав и могут быть образованы из простых соединений:



$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$



$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$

Комплексные соединения следует отличать от двойных солей:  $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ .

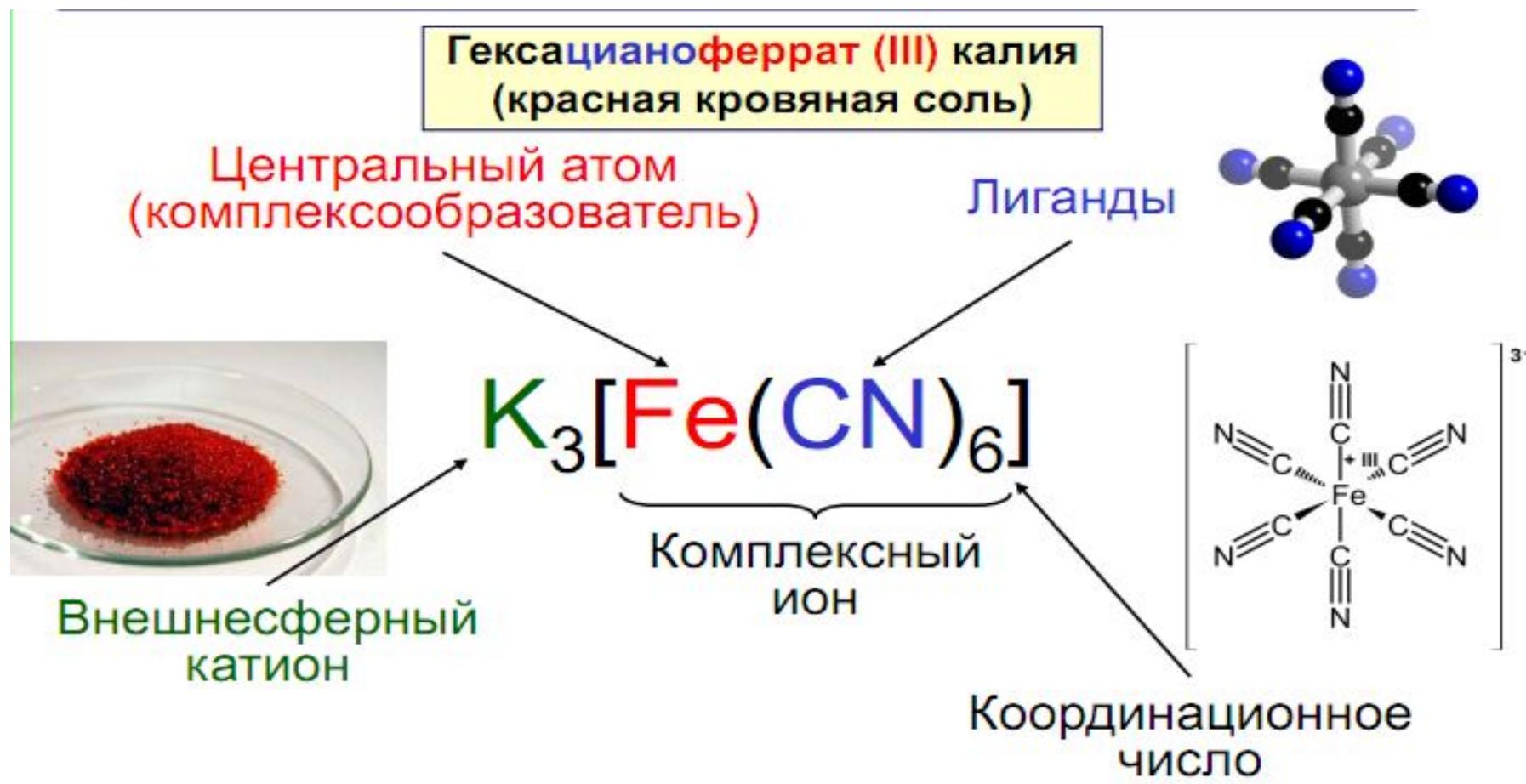
## Общая характеристика и основные понятия



**Альфред Вернер  
(1866 — 1919)  
Нобелевская премия по  
химии 1913 г  
«Создание теории строения  
комплексных соединений»**

## Общая характеристика и основные понятия

Комплексные соединения также называют *координационными*:



## Общая характеристика и основные понятия

**Комплексообразователи:** почти все элементы ПСХЭ.

Наиболее распространенные: ионы переходных металлов:



Наименее распространенные: ионы щелочных и щелочноземельных металлов.

Устойчивые комплексы образуют и некоторые неметаллы:



Существуют комплексы на основе благородных газов:



## Общая характеристика и основные понятия

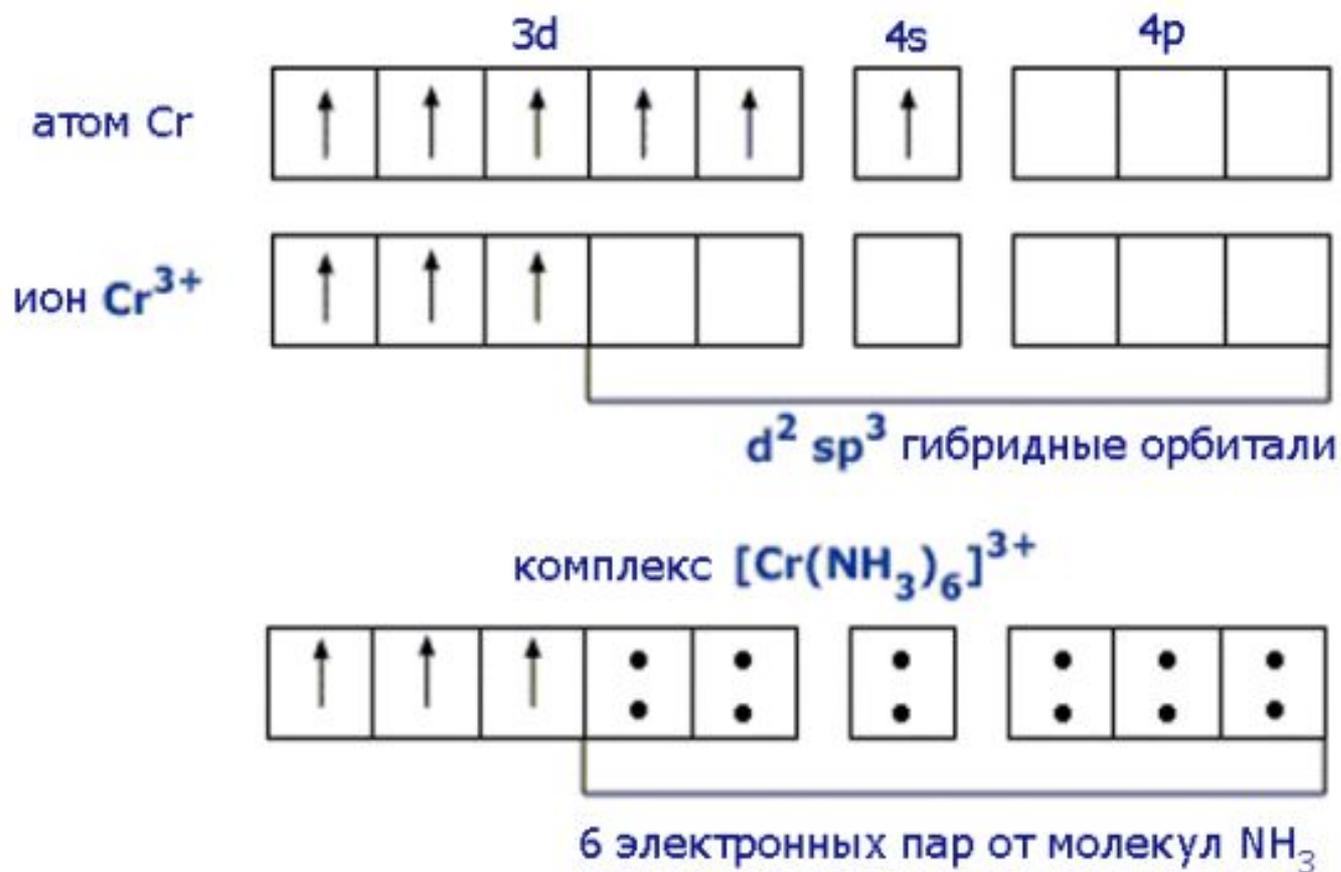
**Лиганды:** электроотрицательные атомы N, P, As, Sb, O, S, Se, Te, F, Cl, Br, I, входящие в состав отрицательных ионов либо полярных молекул.

Координируются вокруг атома (или иона) комплексообразователя, образуя с ним ковалентные (координационные) связи по донорно-акцепторному механизму:



## Координационная связь

Образование связи в комплексном соединении с позиций МВС:



## **Координационное число комплексообразователя и дентатность лигандов**

**Координационное число комплексообразователя — это число свободных орбиталей, предоставляемых для образования связи.**

**Определяется как произведение числа лигандов на их дентатность.**

**Дентатность лиганда — это число неподеленных электронных пар, предоставляемых для образования связи.**

## Координационное число комплексообразователя и дентатность лигандов

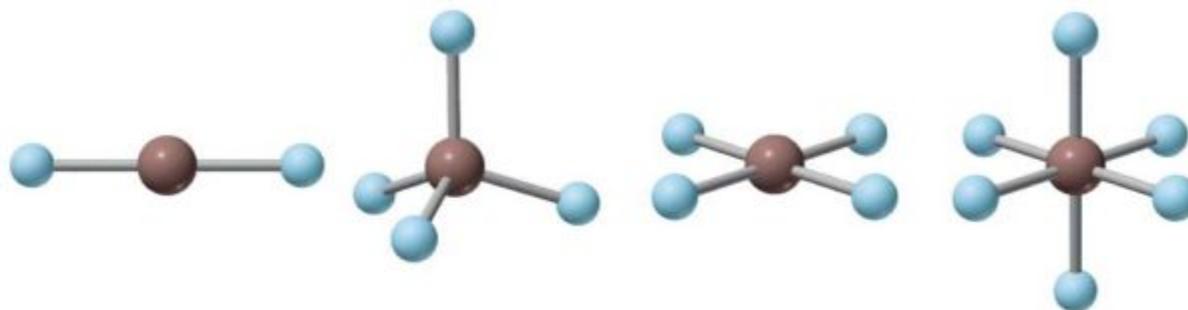
**Т а б л и ц а 2.1. Координационные числа, характерные для ионов некоторых металлов**

<i>Ионы <math>M^+</math></i>	<i>КЧ</i>	<i>Ионы <math>M^{2+}</math></i>	<i>КЧ</i>	<i>Ионы <math>M^{3+}</math></i>	<i>КЧ</i>
$Cu^+$	2, 4	$Be^{2+}$	4	$Sc^{3+}$	6
$Ag^+$	2	$Mn^{2+}$	4, 6	$Cr^{3+}$	6
$Au^+$	2, 4	$Fe^{2+}$	6	$Fe^{3+}$	6
		$Co^{2+}$	4, 6	$Co^{3+}$	6
		$Ni^{2+}$	4, 6	$Rh^{3+}$	6
		$Cu^{2+}$	4, 6	$Au^{3+}$	4
		$Zn^{2+}$	4, 6		
		$Pt^{2+}$	4		
		$Pd^{2+}$	4		

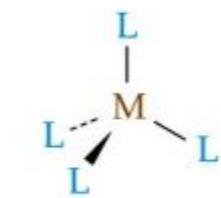
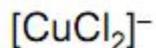
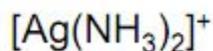
**Величина координационного числа зависит от размера, заряда и электронной конфигурации иона-комплексообразователя.**

## Координационное число комплексообразователя и дентатность лигандов

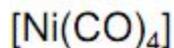
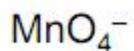
Различным значениям координационных чисел соответствуют следующие наиболее типичные геометрические группировки:



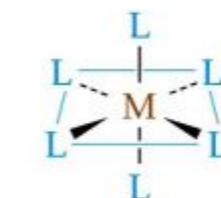
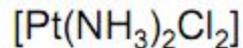
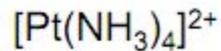
Линейный



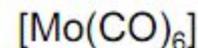
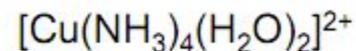
Тетраэдрический



Квадратный



Октаэдрический



## Координационное число комплексообразователя и дентатность лигандов

Зависимость значений координационных чисел от отношения  
размеров комплексообразователя и лигандов

$$r(\text{Me})/r(\text{L})$$

$r(\text{Me})$  — радиус комплексообразователя

$r(\text{L})$  — радиус лиганда

При  $0,22 < r(\text{Me})/r(\text{L}) < 0,41$  КЧ комплексообразователя = 4,  
устойчива тетраэдрическая координация;

При  $0,41 < r(\text{Me})/r(\text{L}) < 0,65$  КЧ комплексообразователя = 6,  
устойчива октаэдрическая координация.

## Координационное число комплексообразователя и дентатность лигандов

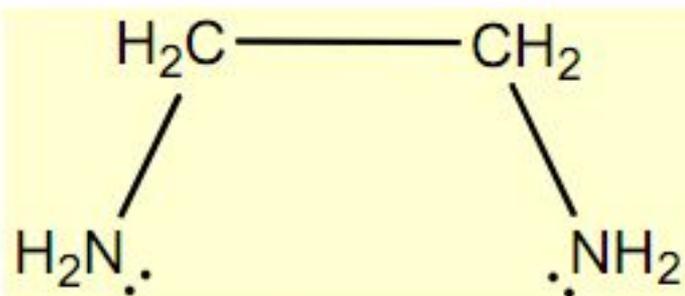
*Dentate* (англ.) - зубчатый

По числу атомов, выступающих в качестве донорных:

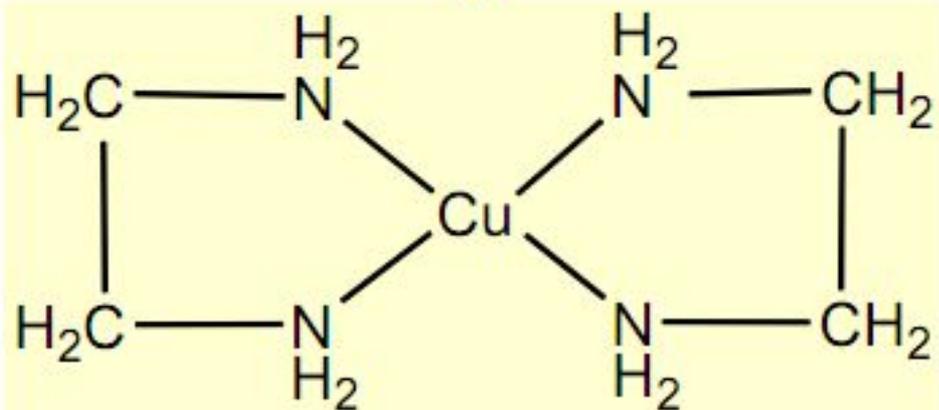
<u>Монодентатные:</u>	занимают <b>одно</b> координационное место у катиона
<u>Полидентатные:</u>	занимают <b>два и более</b> мест у одного и того же координационного центра

Наиболее распространенные монодентатные лиганды:  
 $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$ ,  $\text{PX}_3$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ ),  $\text{CO}$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{H}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ .

## Координационное число комплексообразователя и дентатность лигандов

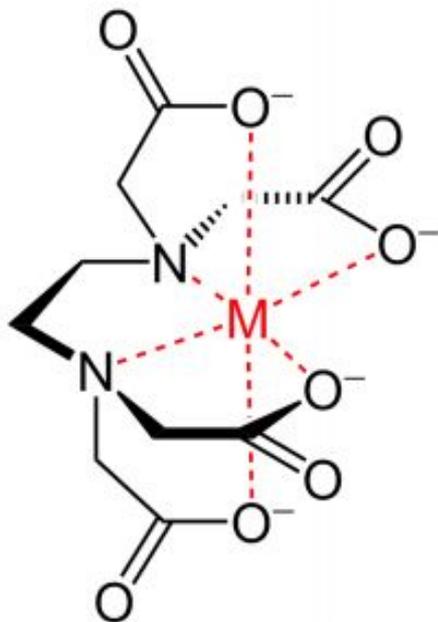
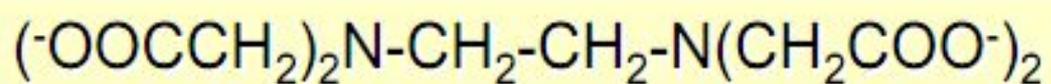
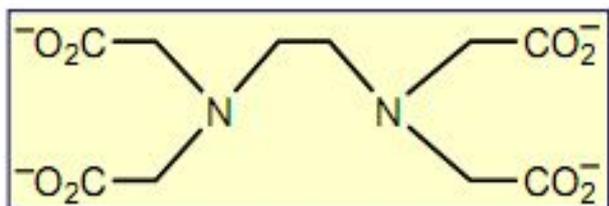


Этилендиамин

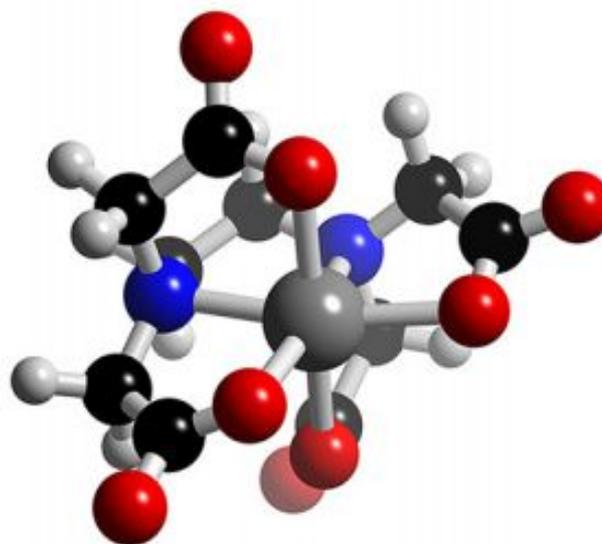


Хелатные лиганды — полидентатные лиганды, образующие несколько координационных связей с одним и тем же атомом или ионом (если позволяет строение).

## Координационное число комплексообразователя и дентатность лигандов



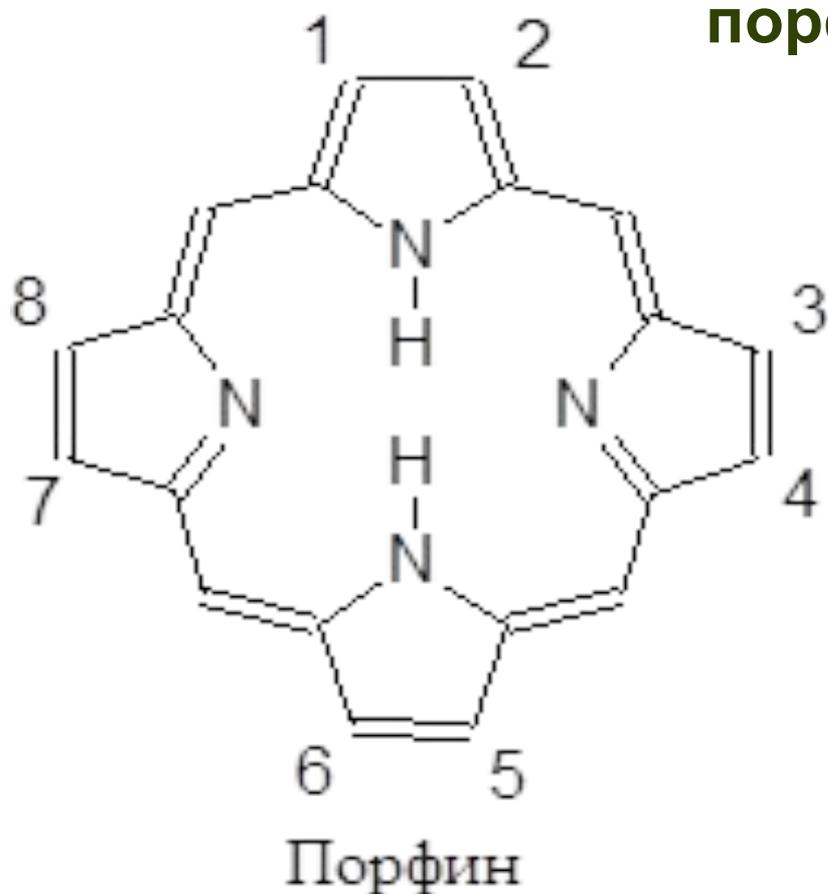
3D структурная формула



3D молекулярная модель

## Координационное число комплексообразователя и дентатность лигандов

Хелаты с макроциклическими лигандами на основе порфина.

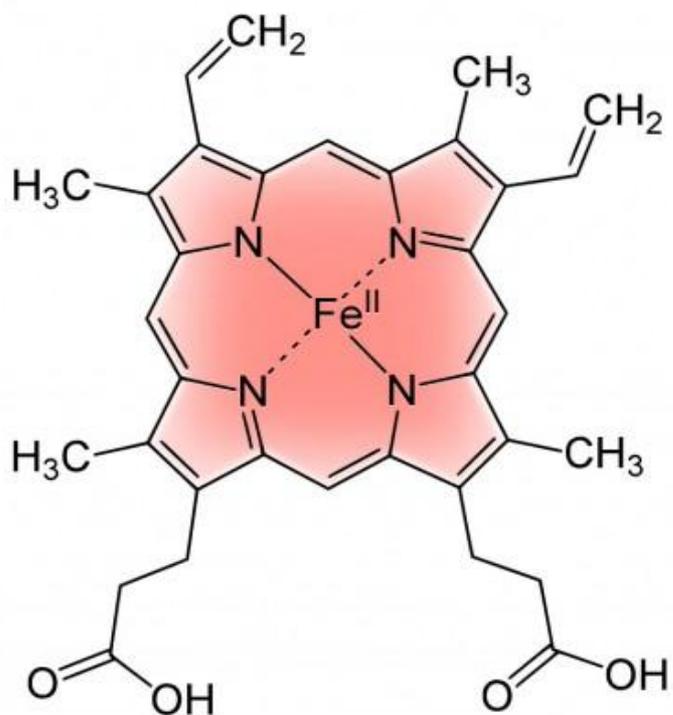


Порфин — плоский макроцикл, ароматическая сопряженная система, тетрадентатный лиганд.

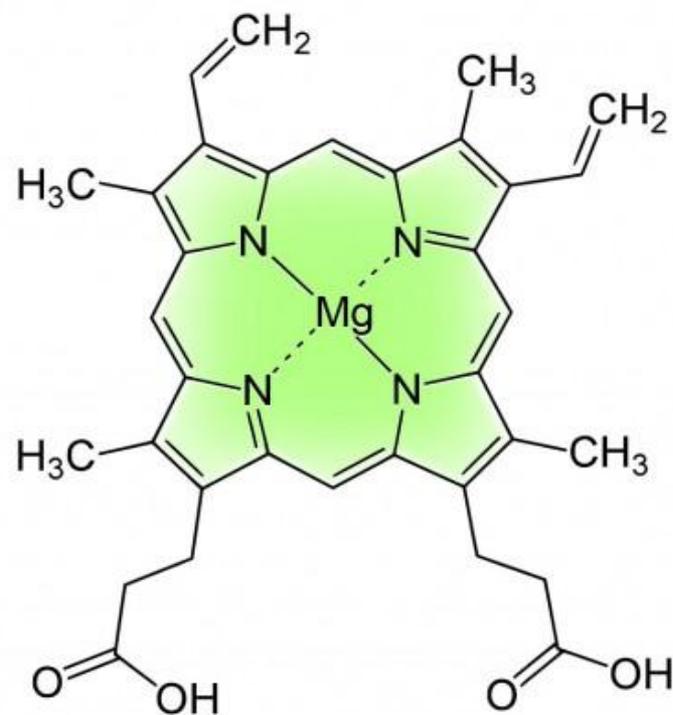
Пофирины — продукты замещения порфина, содержат заместители в пиррольных циклах.

## Координационное число комплексообразователя и дентатность лигандов

### Порфирины — хлорофилл и гем крови



Формула гемоглобина



Формула хлорофилла

## Координационное число комплексообразователя и дентатность лигандов

Амбидентатные лиганды — присоединяются к комплексообразователю разными способами.

**NCS<sup>-</sup> :**

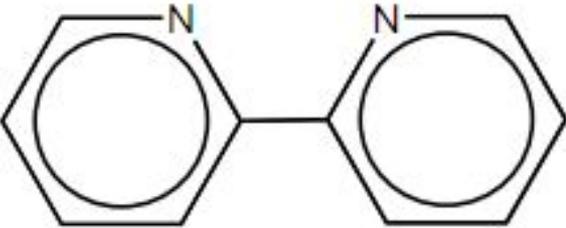
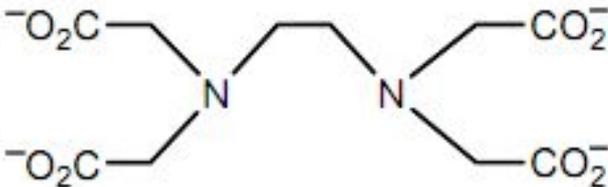
**M—SCN** (тиоционатные комплексы)  $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$

**M—NCS** (изотиоционатные комплексы)  $[\text{Zn}(\text{NCS})_4]^{2-}$

Способ определяется природой комплексообразователя.

**NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, CO, (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO, (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CS** и др.

## Номенклатура комплексных соединений

Лиганд	Название	Лиганд	Название
$\text{H}_2\text{O}$	Аква	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	Этилендиамин ( <b>en</b> )
$\text{NH}_3$	Аммин	$\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3^-$	Ацетилацетонато ( <b>acac</b> )
$\text{CO}$	Карбонил	$\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_2$	Диэтилентриамин ( <b>dien</b> )
$\text{Cl}^-$	Хлоро	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2^-$	Глицинато ( <b>gly</b> )
$\text{CN}^-$	Циано		2,2'-Бипиридин ( <b>bpy</b> )
$\text{OH}^-$	Гидроксо		
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	Оксалато ( <b>ox</b> )		
$\text{O}^{2-}$	Оксо		Этилендиаминтетраацетато ( <b>edta</b> )
$\text{H}^-$	Гидридо		

## Номенклатура комплексных соединений

$K_4[Fe(CN)_6]$  — гексацианоферрат (II) калия

$Na_2[ZnCl_4]$  — тетрахлоороцинкат натрия

$K_3[Fe(SCN)_5NO]$  — пентатиоционатонитрозилферрат (II) калия

$[CoNO(NH_3)_5]Cl_2$  — дихлорид нитрозопентаамминкобальта (III)

$[Co(NO_2)(NH_3)_5]SO_4$  — сульфат нитропентаамминкобальта (III)

$[Co(ONO)(H_2O)_5](NO_3)_2$  — динитрат нитритопентааквакобальта (III)

$[Fe(CO)_5]$  — пентакарбонилжелезо

$[Co(NO_2)_2(en)_2]$  — динитритобис(этилендиаммин) кобальт (II)

**Определить заряд иона-комплексобразователя!**

## Устойчивость комплексных соединений в водных растворах

Комплексные соединения с заряженной координационной сферой — сильные электролиты:



Координационная сфера диссоциирует как **слабый** электролит:

- 1)  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \leftrightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_5]^{3-} + \text{CN}^-$
- 2)  $[\text{Fe}(\text{CN})_5]^{3-} \leftrightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_4]^{2-} + \text{CN}^-$
- 3)  $[\text{Fe}(\text{CN})_4]^{2-} \leftrightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_3]^- + \text{CN}^-$
- 4)  $[\text{Fe}(\text{CN})_3]^- \leftrightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_2] + \text{CN}^-$
- 5)  $[\text{Fe}(\text{CN})_2] \leftrightarrow [\text{Fe}(\text{CN})]^+ + \text{CN}^-$
- 6)  $[\text{Fe}(\text{CN})]^+ \leftrightarrow [\text{Fe}]^{2+} + \text{CN}^-$

## Устойчивость комплексных соединений в водных растворах

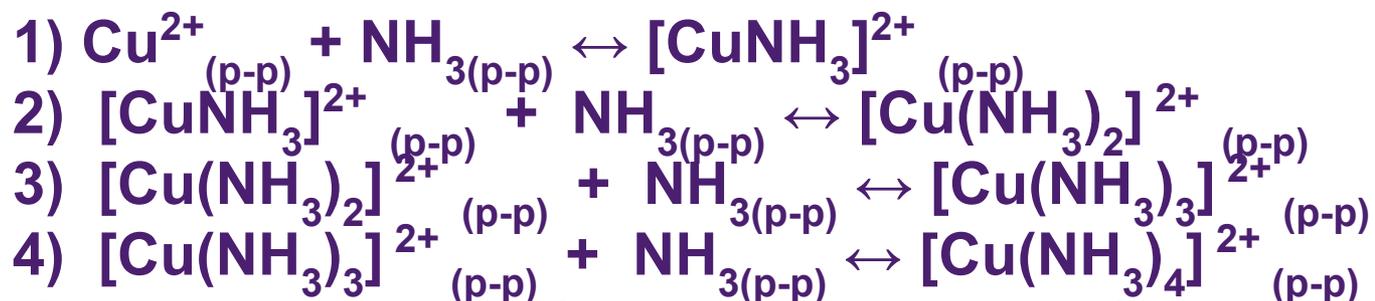
Каждая степень диссоциации может быть охарактеризована константой диссоциации, которая в данном случае называется *константой нестойкости* комплекса:  $K_{\text{нест}}$

Произведение констант нестойкости по всем степеням есть общая константа нестойкости  $\beta^-$ :

$$\beta^- ([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}) = K_{\text{нест}1} \cdot K_{\text{нест}2} \cdot K_{\text{нест}3} \cdot K_{\text{нест}4} \cdot K_{\text{нест}5} \cdot K_{\text{нест}6}$$

## Устойчивость комплексных соединений в водных растворах

Образование комплекса тоже ступенчатый процесс:



Каждая ступень образования может быть охарактеризована **константой устойчивости** комплекса:  $K_{\text{уст}}$

**Произведение констант устойчивости по всем ступеням есть общая константа устойчивости  $\beta$ :**

$$\beta \cdot ([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) = K_{\text{уст1}} \cdot K_{\text{уст2}} \cdot K_{\text{уст3}} \cdot K_{\text{уст4}}$$

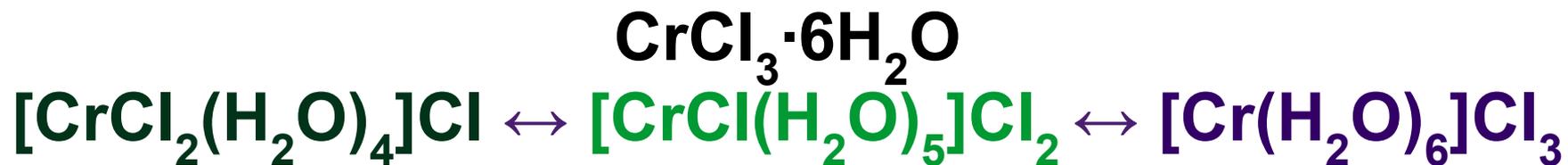
Чем больше константа устойчивости, тем прочнее комплекс

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \beta$$

## Изомерия комплексных соединений

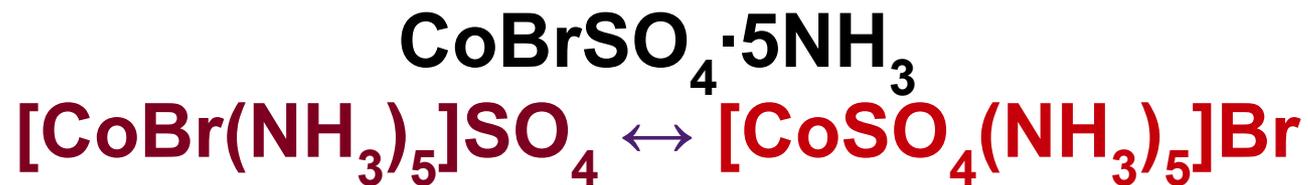
Изомеры — соединения, одинаковые по составу и массе, но разные по строению.

1) **Гидратная (сольватная) изомерия** — обусловлена различным распределением молекул воды и анионных лигандов между внешней и внутренней сферами.



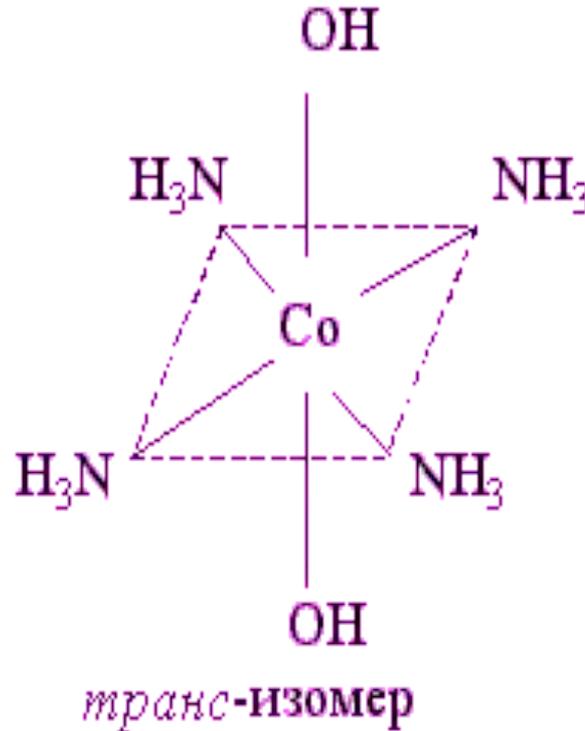
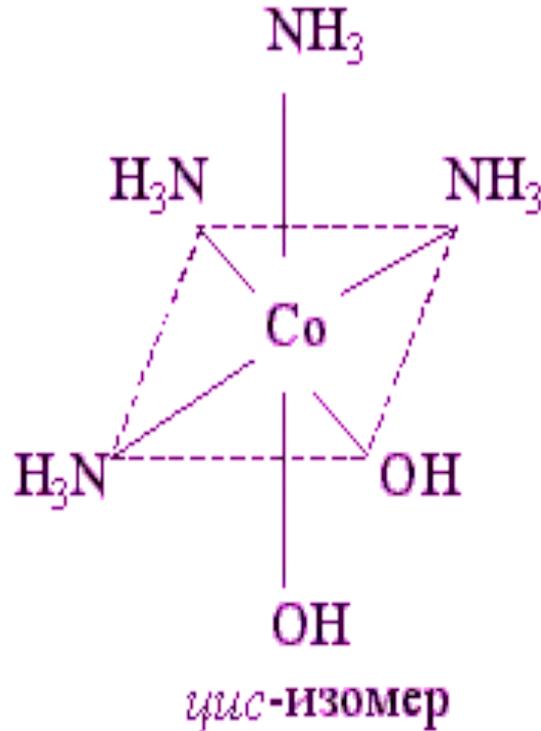
## Изомерия комплексных соединений

2) **Ионизационная изомерия** — характерна только для катионных (!) комплексов. Обусловлена различным распределением ионов между внешней и внутренней сферами.



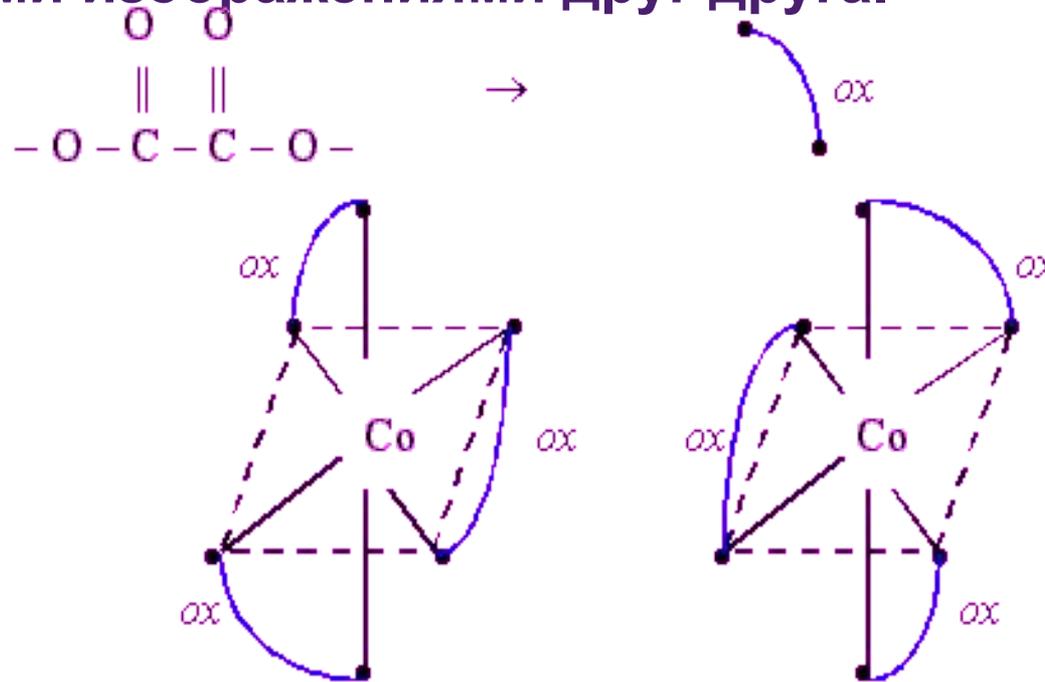
## Изомерия комплексных соединений

4) **Геометрическая (цис-транс) изомерия** — обусловлена различным распределением лигандов вокруг центрального атома.



## Изомерия комплексных соединений

5) **Оптическая изомерия** — наиболее сложный вид стереоизомерии. Оптические изомеры не могут быть совмещены в пространстве вращением, но являются зеркальными изображениями друг друга.



## **Химическая связь в комплексных соединениях**

**Может быть описана с позиций трех методов:**

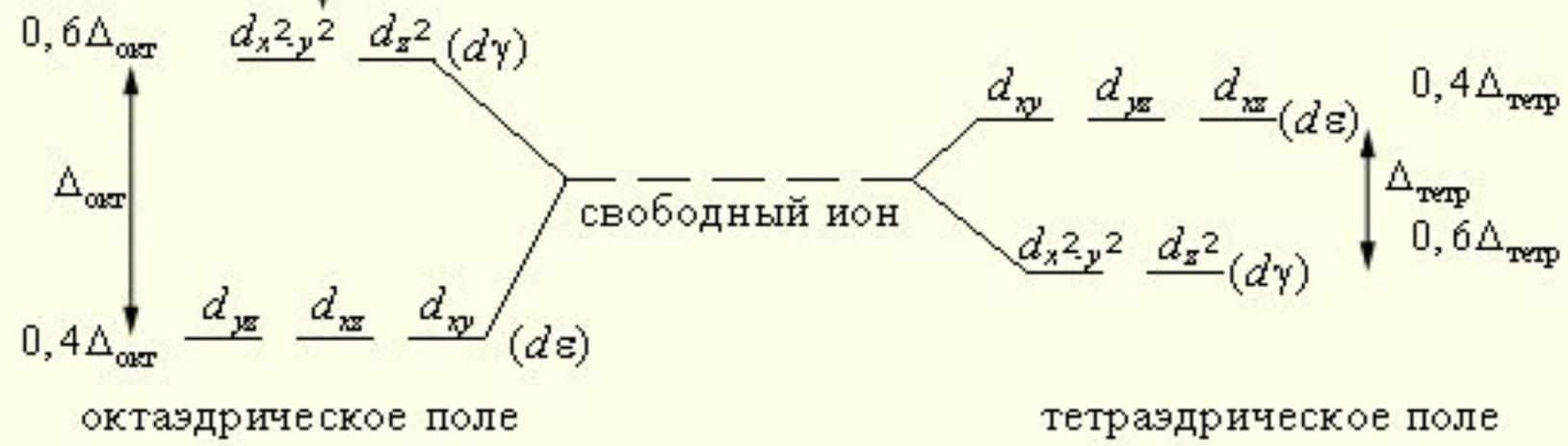
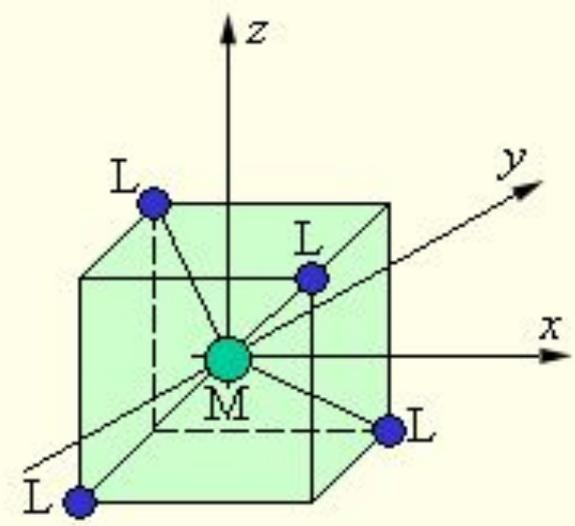
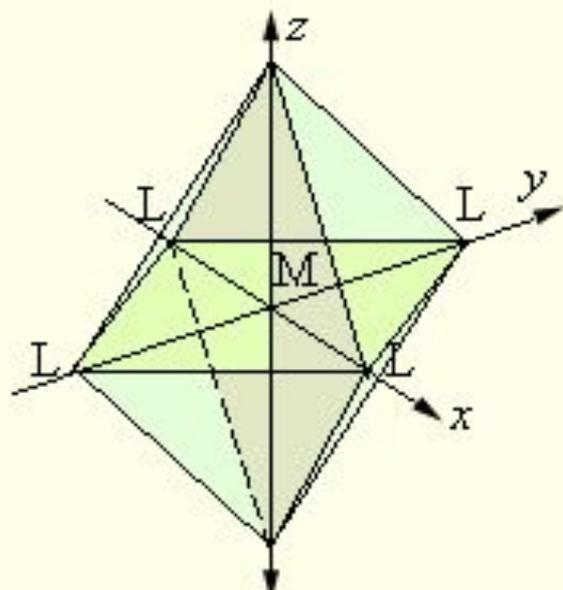
- метода валентных связей (МВС)**
- теории кристаллического поля (ТКП)**
- метода молекулярных орбиталей (ММО)**

## Химическая связь в комплексных соединениях

### Теория кристаллического поля

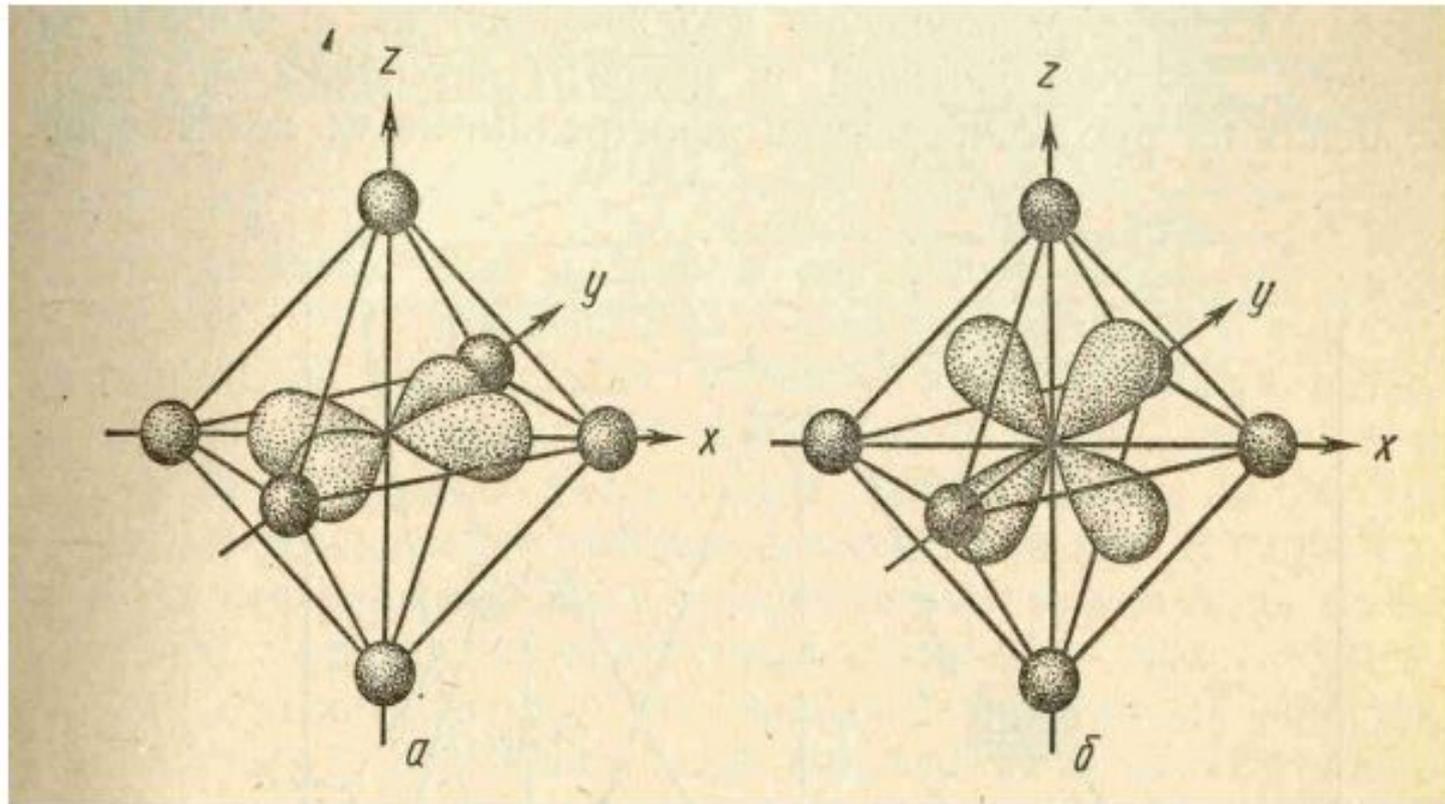
- Лиганды – **точечные заряды** (кристаллическое поле).
- Связь** между лигандами и центральным атомом – **чисто ионная**.
- Вырожденный **d-подуровень** центрального атома под действием поля лигандов **расщепляется** в соответствии с симметрией окружения.

# Химическая связь в комплексных соединениях



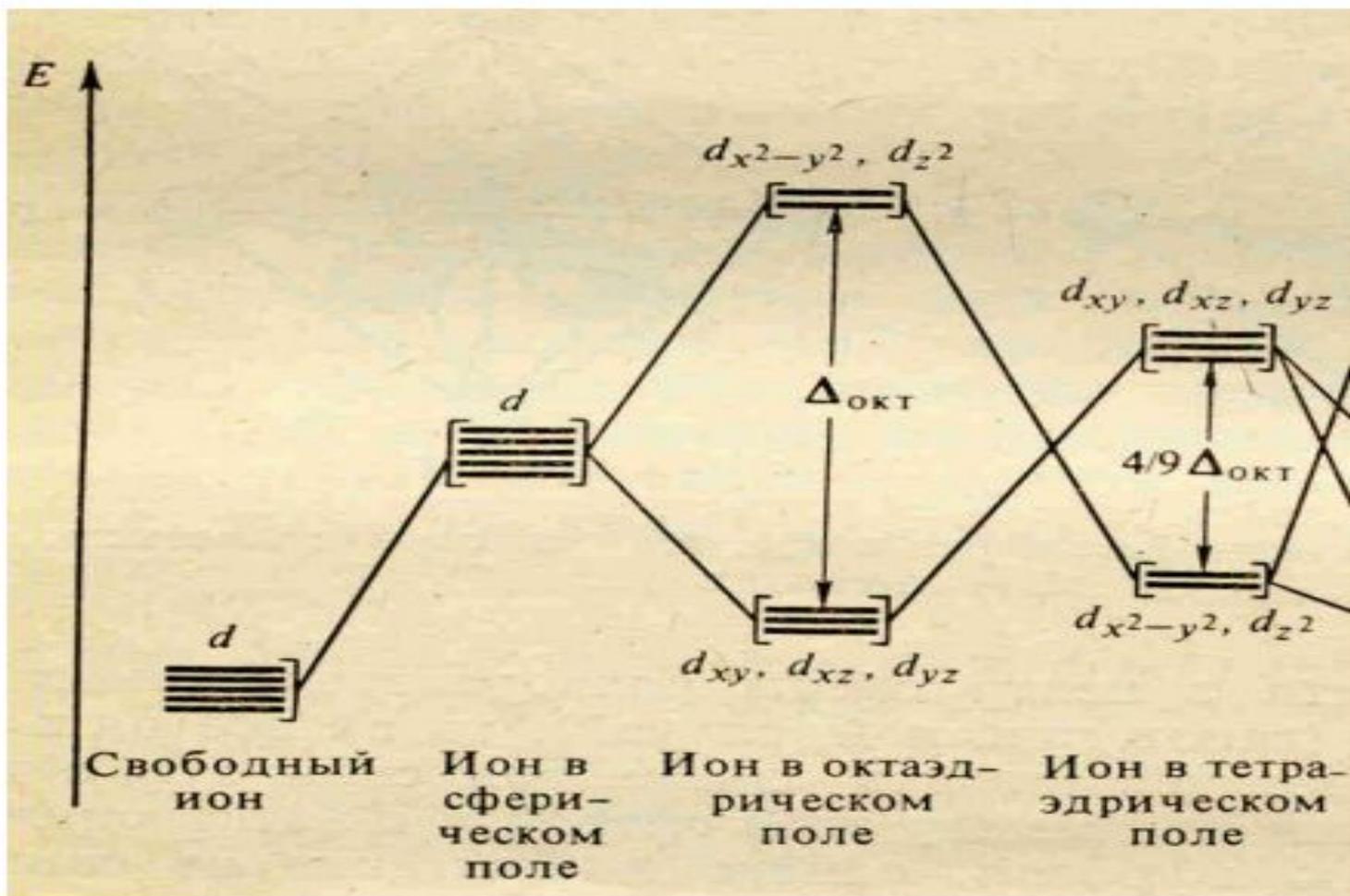
## Химическая связь в комплексных соединениях

Различные  $d$ -орбитали по-разному взаимодействуют с точечными зарядами первой координационной сферы



# Химическая связь в комплексных соединениях

## Теория кристаллического поля



## Химическая связь в комплексных соединениях

Разность энергий между  $d_\epsilon$  и  $d_\gamma$  - уровнями называется параметром расщепления и обозначается  $\Delta$ .

Спектрохимический ряд лигандов — последовательность расположения лигандов по возрастанию их влияния на величину расщепления  $\Delta$ .



Слабого поля

средней силы

сильного поля

Области повышенной электронной плотности – электронные пары связей и неподеленные пары – располагаются на максимальном удалении друг от друга.



**В лекции использованы материалы профессора  
химического факультета МГУ им. Ломоносова  
Еремина Вадима Владимировича**

**Спасибо  
за внимание!**