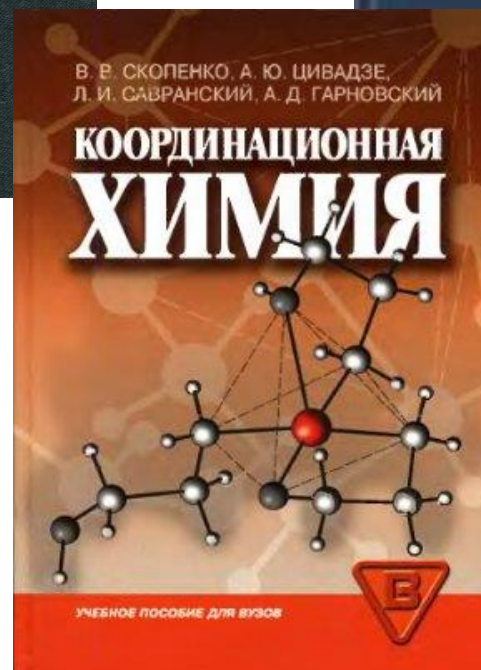
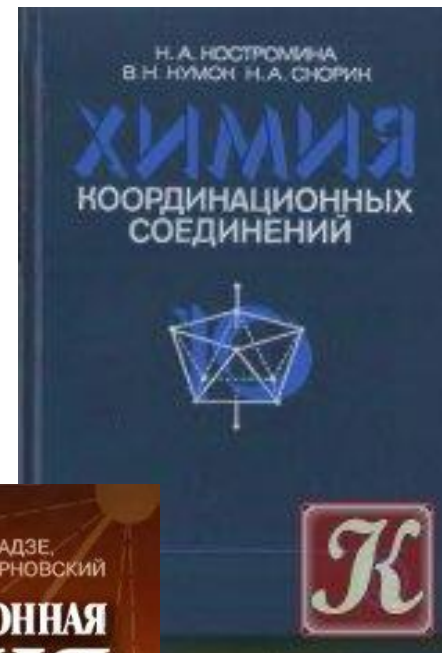
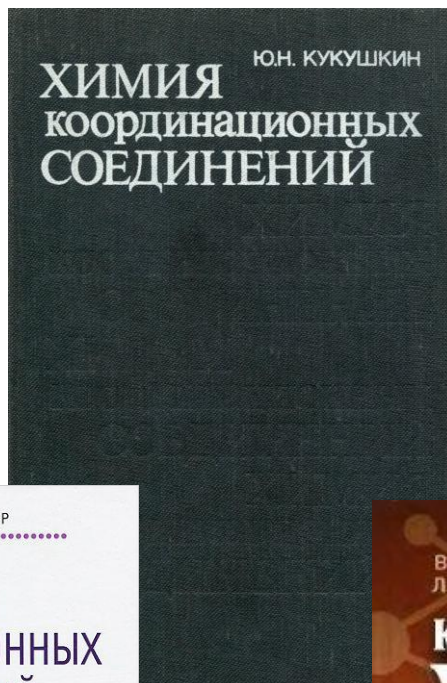
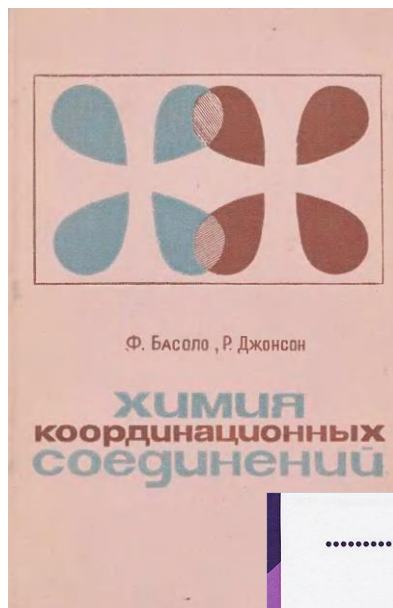


# Комплексные соединения

Лекция 1

# Химия координационных соединений



# Комплексные соединения

1. Основные понятия и определения
2. Номенклатура
3. Изомерия
4. Химическая связь в комплексах *d*-металлов  
– приближения МВС, ТКП, ММО
5. Магнитные свойства
6. Окраска
7. Устойчивость и реакционная способность

# Определение

Комплексы это соединения, образованные при координировании одним атомом одного или более ионов или молекул

Соединения, содержащие одну или несколько координационных сфер, называются комплексными

Комплексы это ионы и молекулы, состоящие из центральной частицы и координированных вокруг нее лигандов (аддендов)

Комплекс это центральный атом, окруженный набором лигандов

Комплексными называют соединения, в узлах кристаллов которых находятся комплексы, способные к самостоятельному существованию в растворе

# Основные понятия

1. Центральный атом
2. Лиганды
3. Донорный атом
4. Координационная сфера
5. Дентатность
6. Координационное число
7. Изомерия

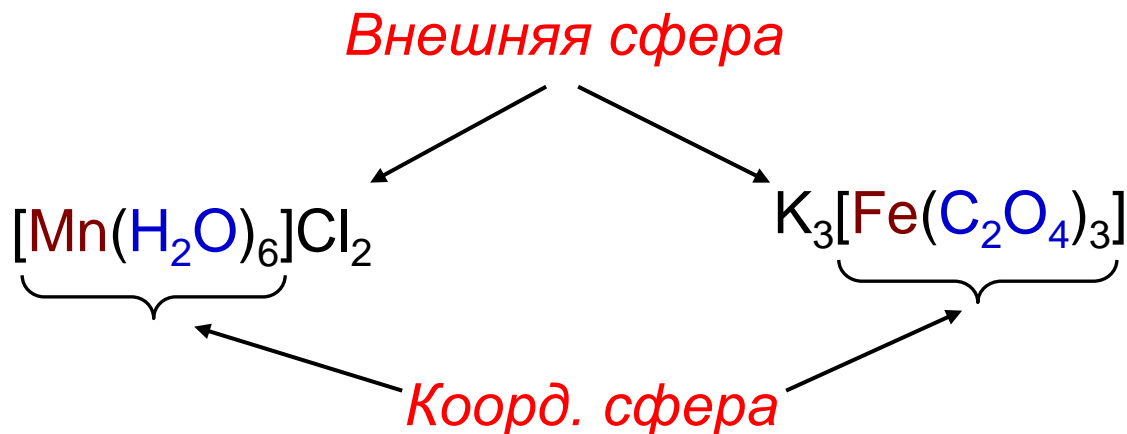
# Координационная сфера

Комплекс состоит из **центрального атома (ц.а.)** и расположенных вокруг него **лигандов (L)**

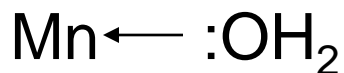
Центральный атом – акцептор электронов, как правило, *d*-металл в неотрицательной степени окисления

Лиганд – донор электронов, может быть частицей любой сложности, имеющей один или более донорных атомов

Совокупность **ц.а.** и всех **L** называется координационной сферой



# Лиганды

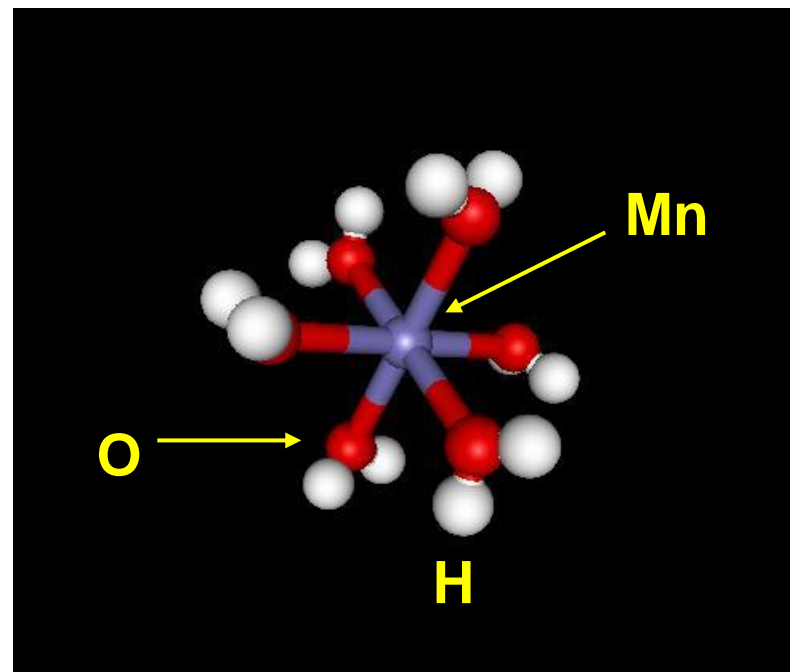
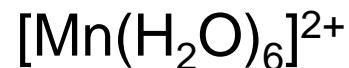


В состав лиганда должен входить атом, имеющий одну или несколько неподеленных электронных пар

1 пара – монодентатный L

2 пары – бидентатный L

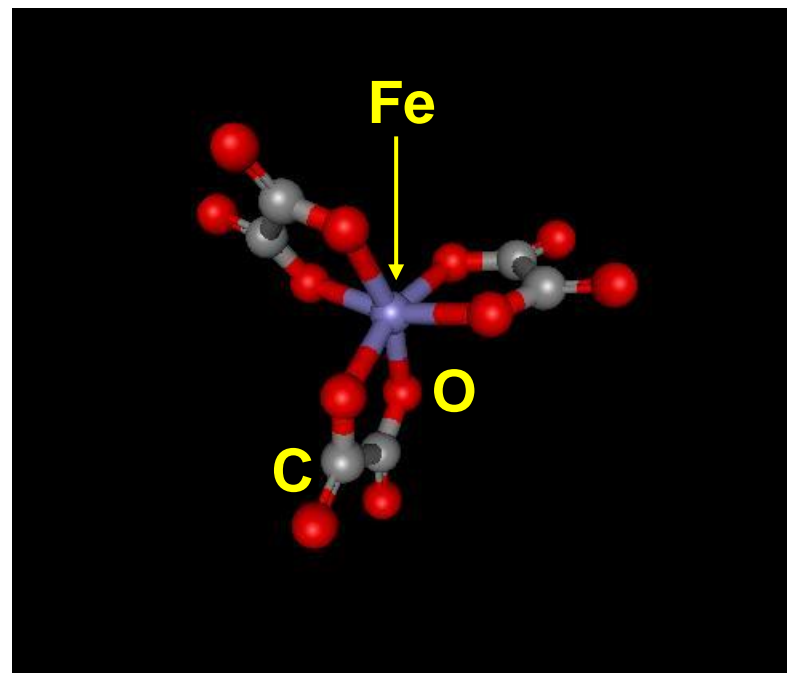
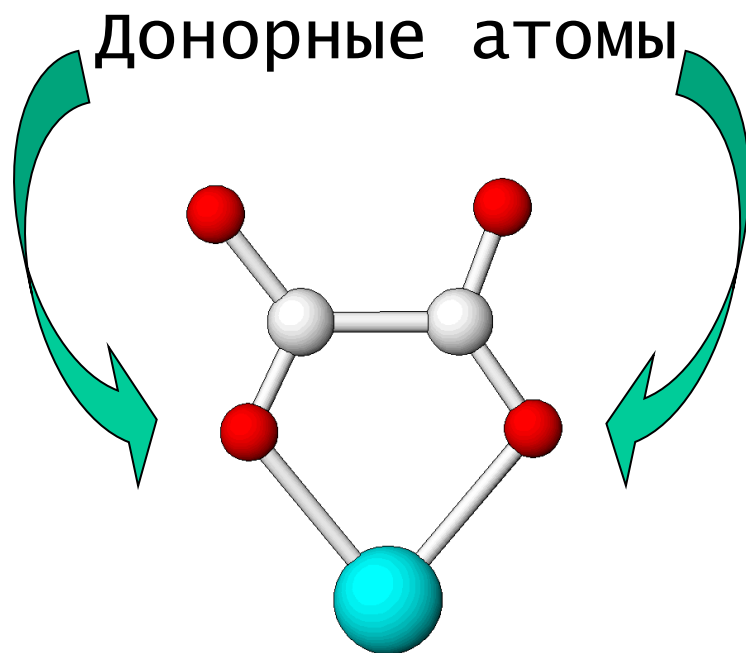
3 пары – тридентатный L



Примеры монодентатных лигандов:

$\text{F}^-$  (фторо),  $\text{Cl}^-$  (хлоро),  $\text{Br}^-$  (бром),  $\text{I}^-$  (иодо),  $\text{H}_2\text{O}$  (аква),  $\text{NH}_3$  (аммин),  $\text{OH}^-$  (гидроксо),  $\text{H}^-$  (гидро),  $\text{S}^{2-}$  (сульфо)

# Лиганды

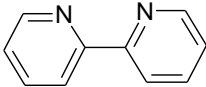
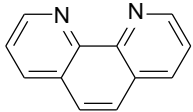


Примеры бидентатных лигандов:

**NCS<sup>-</sup>** (роданидо), **CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>** (ацетато),  
**(COO)<sub>2</sub><sup>2-</sup>** (оксалато), **(NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** (этилендиамин),  
**CH<sub>3</sub>CO(CH<sub>2</sub>)COCH<sub>3</sub><sup>-</sup>** (ацетилацетонато)



# Полидентатные лиганды

Ацетилацетонат	$[\text{CH}_3(\text{CO})\text{CH}(\text{CO})\text{CH}_3]^{1-}$	Acac	2: O
Оксалат	$[\text{C}_2\text{O}_4]^{2-}$	Ox	2: O
Этилендиамин	$(\text{NH}_2\text{CH}_2)_2$	En	2: N
2,2'-бипиридин		Bipy	2: N
1,10-фенантролин		Phen	2: N
Глицинат	$[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}]^{1-}$	Gly	2: O+N
1,2-диметокси-этиленгликоль	$\text{CH}_3\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$	Diglyme	3: O
Диэтилентриамин	$\text{NH}(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$	Dien	3: N
2,2',2''-триамино-триэтиленамин	$\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$	Trien	4: N
2,2',2''-триоксо-триэтиленамин	$\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH})_3$	H <sub>3</sub> triet	4: 3O+N
Этилендиамин-тетраацетат	$[(\text{CO}_2)_2\text{N}-\text{N}(\text{CO}_2)_2]^{4-}$	EDTA	6: 4O+2N

# Координационные числа

к.ч.	Расположение донорных атомов	
	типичное	редкое
2	линейное	угловое
3	треугольное	пирамидальное
4	тетраэдрическое, квадратное	*
5	квадратно- пирамидальное	тригонально- бипирамидальное
6	октаэдрическое	тригонально- призматическое

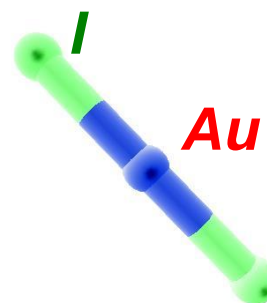
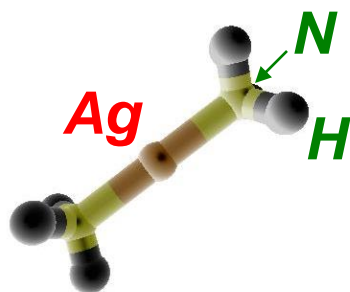
# Координационные числа

к.ч.	Расположение донорных атомов	
	типичное	редкое
2	линейное	треугольное
3	треугольное	пирамидальное
4	тетраэдрическое, квадратное	
5	квадратно-треугольное	тригонально-бипирамидальное
6	октаэдрическое	тригонально-призматическое

# Координационные числа

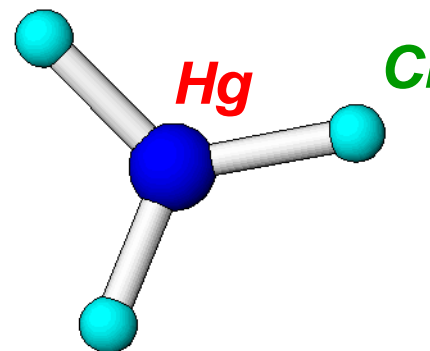
Встречается нечасто, типично для  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Au}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$

К.Ч. = 2



К.Ч. = 3

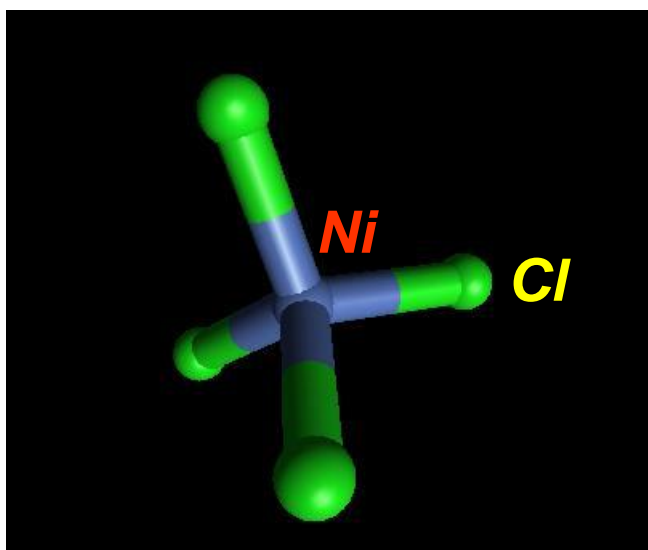
Встречается нечасто, в основном для  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$  и некоторых металлов платиновой группы



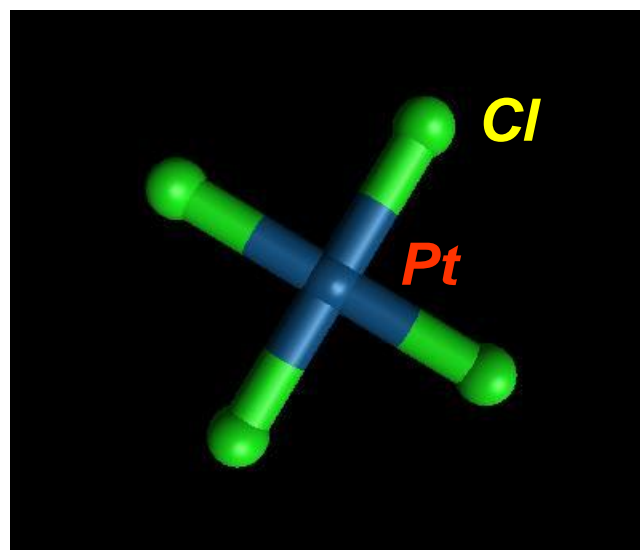
# Координационные числа

К.Ч. = 4

Две очень распространенные конфигурации: тетраэдр и квадрат; обе встречаются очень часто среди комплексов d-элементов



$[\text{NiCl}_4]^{2-}$

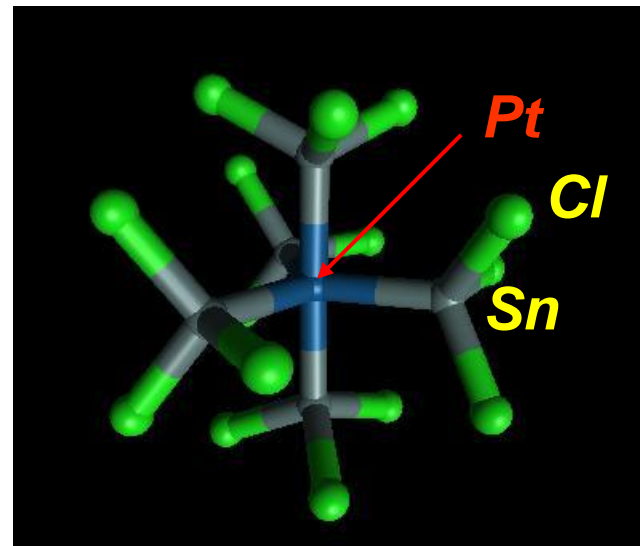
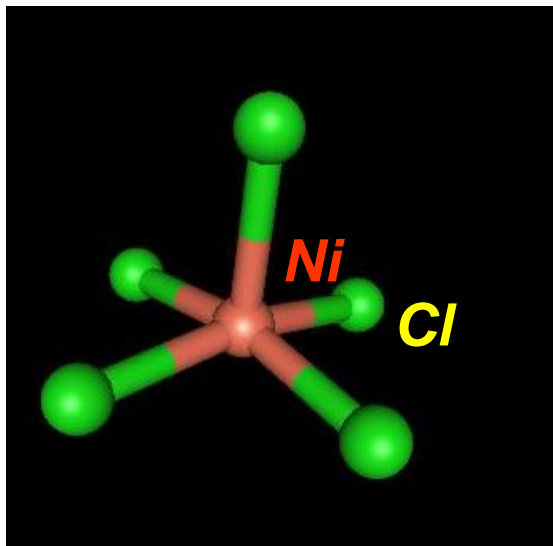


$[\text{PtCl}_4]^{2-}$

# Координационные числа

## К.Ч. = 5

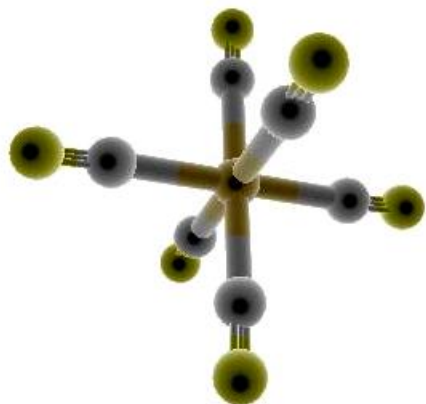
Встречается часто в комплексах 3d-металлов от Fe до Cu в форме квадратной пирамиды, реже – в форме тригональной бипирамиды



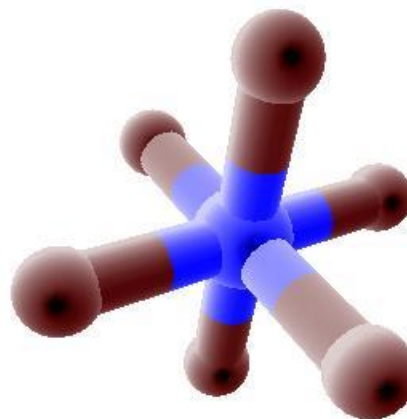
# Координационные числа

К.Ч. = 6

Октаэдрические комплексы — наиболее часто встречающиеся комплексы для всех переходных элементов



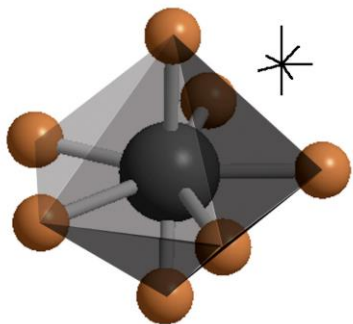
$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$



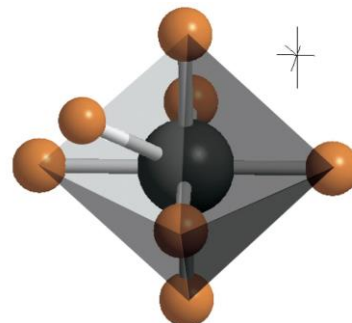
$[\text{VF}_6]^{3-}$

# Координационные числа

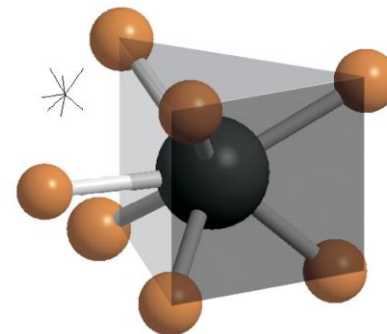
К.Ч. = 7



Пентагональная  
бипирамида:  
 $[\text{HfF}_7]^{3-}$

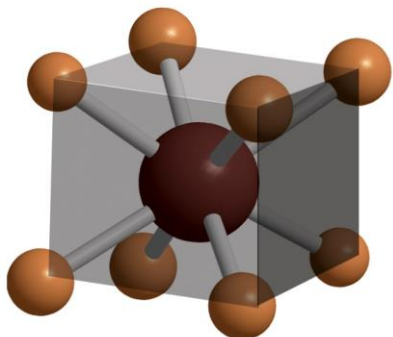


Одношапочный  
октаэдр:  $[\text{IF}_7]^{2-}$

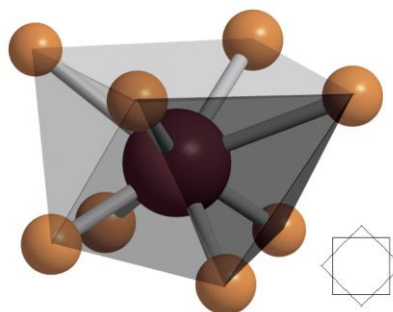


Одношапочная  
тригональная  
призма:  $[\text{TaF}_7]^{2-}$

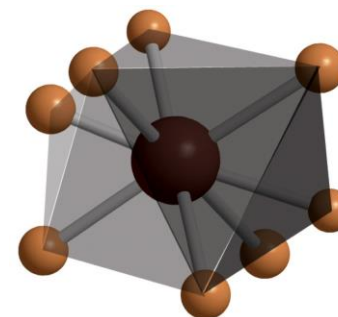
К.Ч. = 8



Куб:  
 $[\text{UF}_8]^{3-}$



Квадратная  
антипризма:  
 $[\text{ReF}_8]^{3-}$



Додекаэдр:  
 $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$



# Номенклатура

1. Использование традиционных названий:

$K_4[Fe(CN)_6]$  – желтая кровяная соль

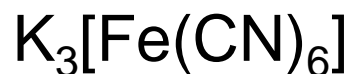
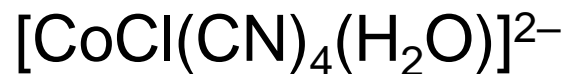
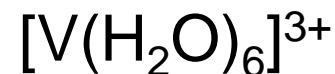
$NH_4[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]$  – соль Рейнеке

$[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$  – зеленая соль Магнуса

$Pt(C_2H_5NH_2)_4Cl_3 \cdot H_2O$  – красная соль Вольфрама

2. Формула по ИЮПАК:

квадратные скобки – центральный атом – анионные  
лиганды по алфавиту – катионные и нейтральные  
лиганды по алфавиту – мостиковые лиганды в  
порядке увеличения ёмкости



# Номенклатура

## 3. Название по ИЮПАК:

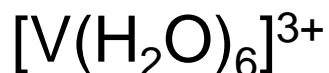
координационная сфера – мостиковые лиганды – анионные лиганды по алфавиту – нейтральные лиганды по алфавиту – центральный атом – суффикс для анионного комплекса – степень окисления центрального атома



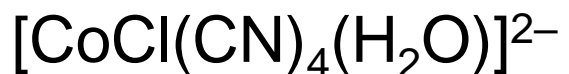
гексааквахрома(III) хлорид



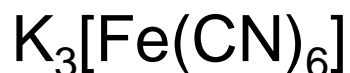
пентахлороникелат(II)



гексаакваванадий(III)



хлоротетрацианоаквакобальтат(III)



гексацианоферрат(III) калия

# Изомерия

Изомеры –  
вещества одинакового состава, но различного строения

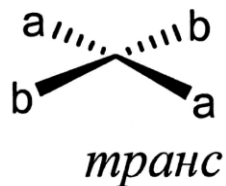
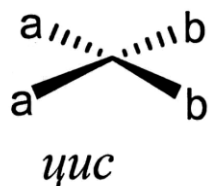
## Типы изомерии:

1. Геометрическая
2. Оптическая
3. Ионизационная и гидратная
4. Координационная и полимеризационная
5. Изомерия связи
6. Конформационная

# Геометрические изомеры

Геометрические изомеры в квадрате и октаэдре

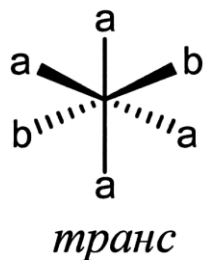
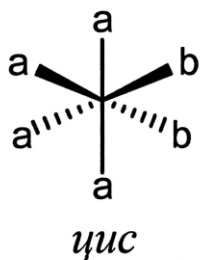
$[Ma_2b_2]$  – квадрат



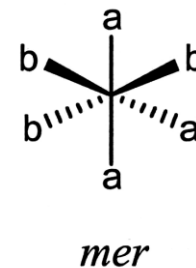
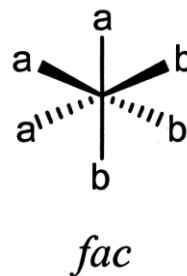
$[Mabcd]$  – квадрат



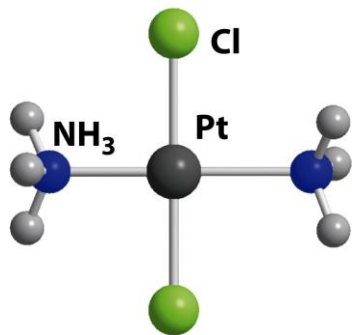
$[Ma_4b_2]$  – октаэдр



$[Ma_3b_3]$  – октаэдр

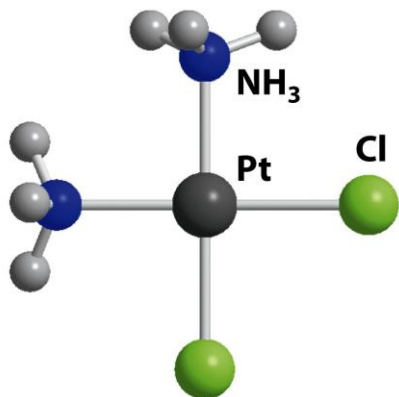


# Геометрические изомеры



*trans*-[Pt(Cl)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

Structure 8-7  
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition  
© 2006 by D. F. Shriver, F. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong



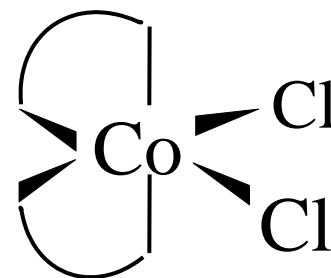
*cis*-[Pt(Cl)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

Structure 9-6  
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition  
© 2006 by D. F. Shriver, F. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

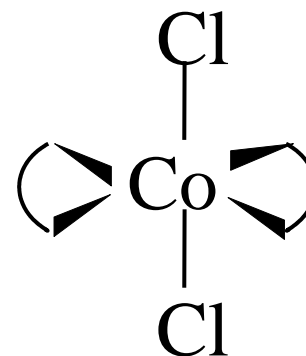
цис-транс  
изомеры

в квадрате

в октаэдре



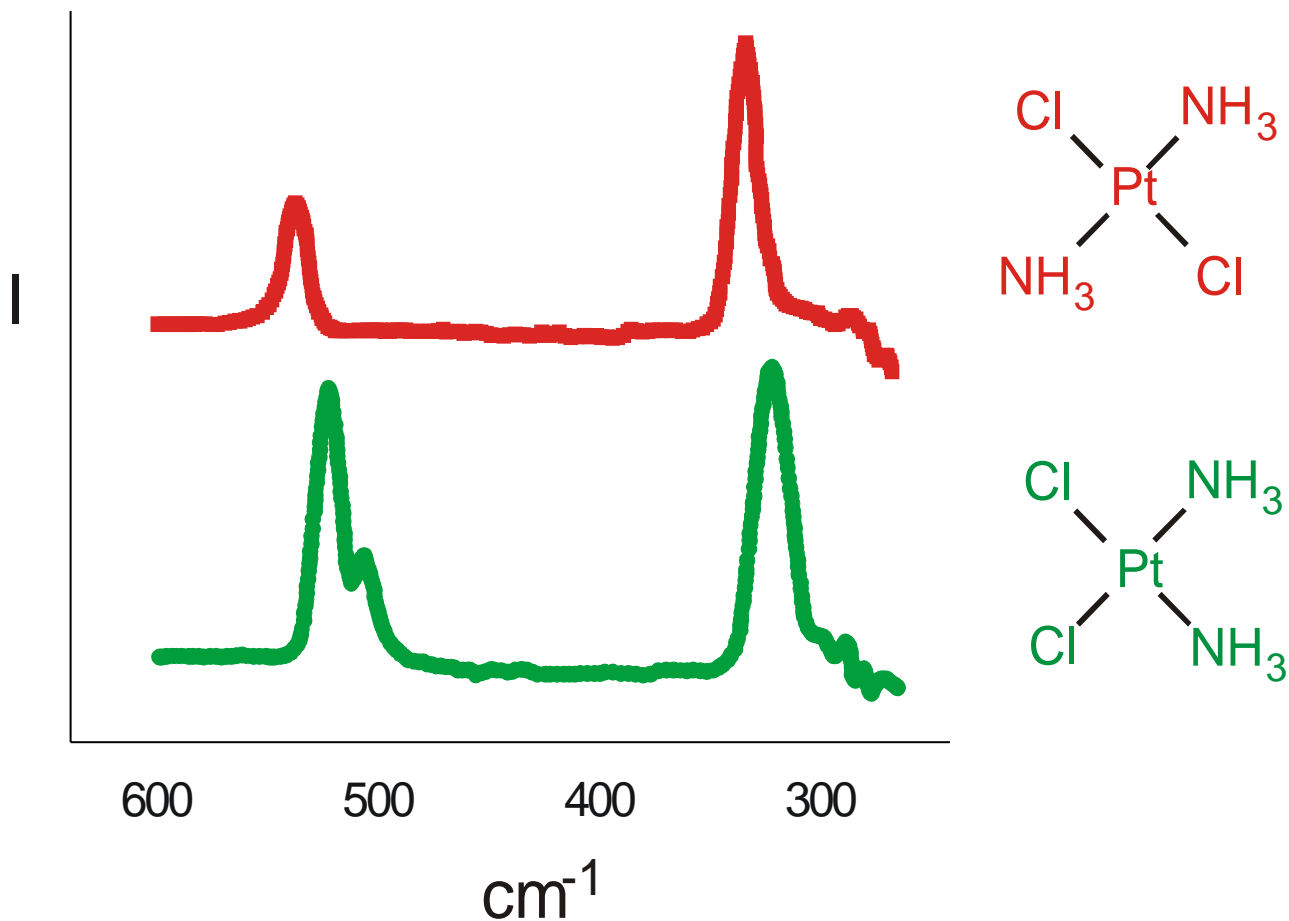
*цис*-[Co(en)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]



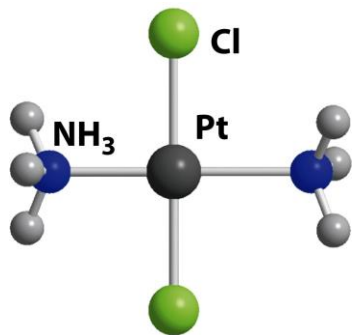
*транс*-[Co(en)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]

# Геометрические изомеры

КР-спектр цис и транс изомера  $\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2$

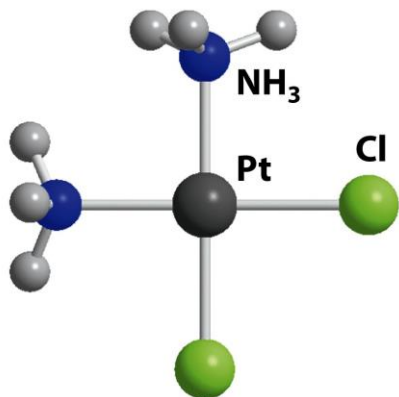


# Геометрические изомеры



*trans*-[Pt(Cl)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

Structure 8-7  
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition  
© 2006 by D. F. Shriver, F. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong



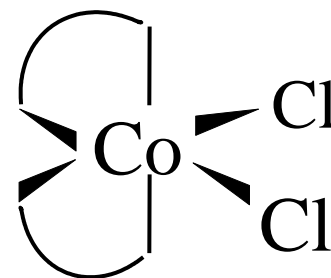
*cis*-[Pt(Cl)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

Structure 9-6  
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition  
© 2006 by D. F. Shriver, F. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

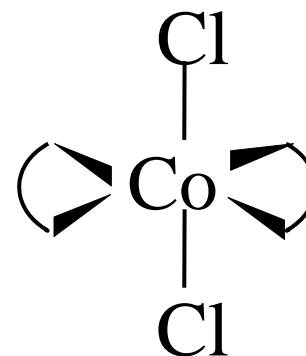
цис-транс  
изомеры

в квадрате

в октаэдре

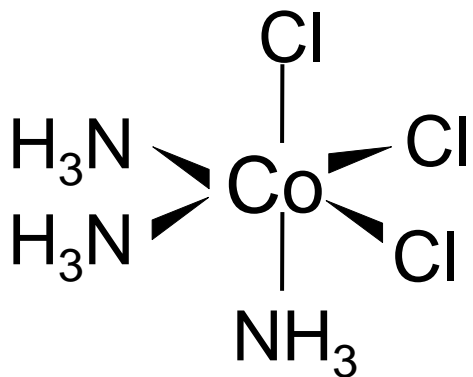


*цис*-[Co(en)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]

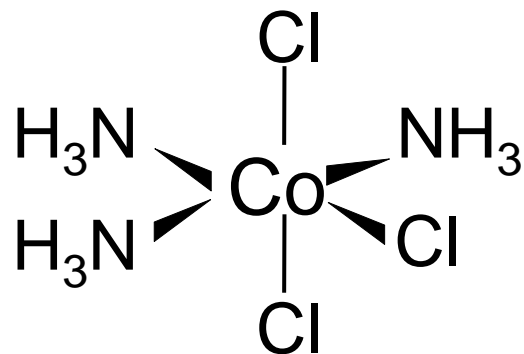
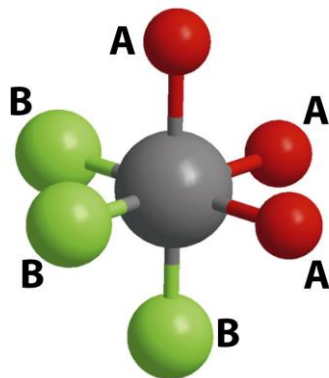


*транс*-[Co(en)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]

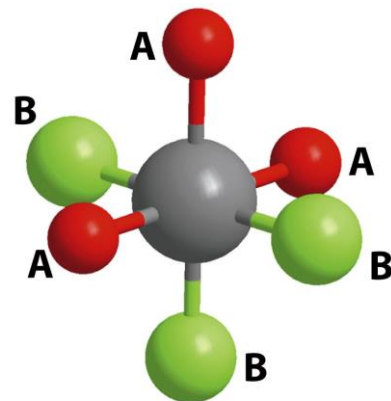
# Геометрические изомеры



*fac*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$   
*гран*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$



*mer*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$   
*ос*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$





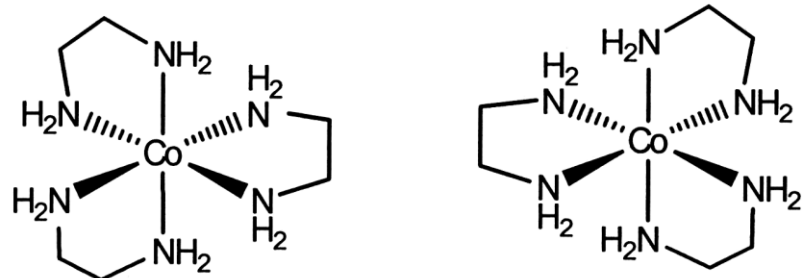
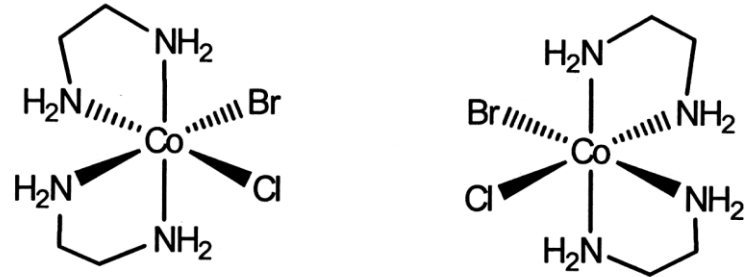
# Оптические изомеры

## Оптические изомеры

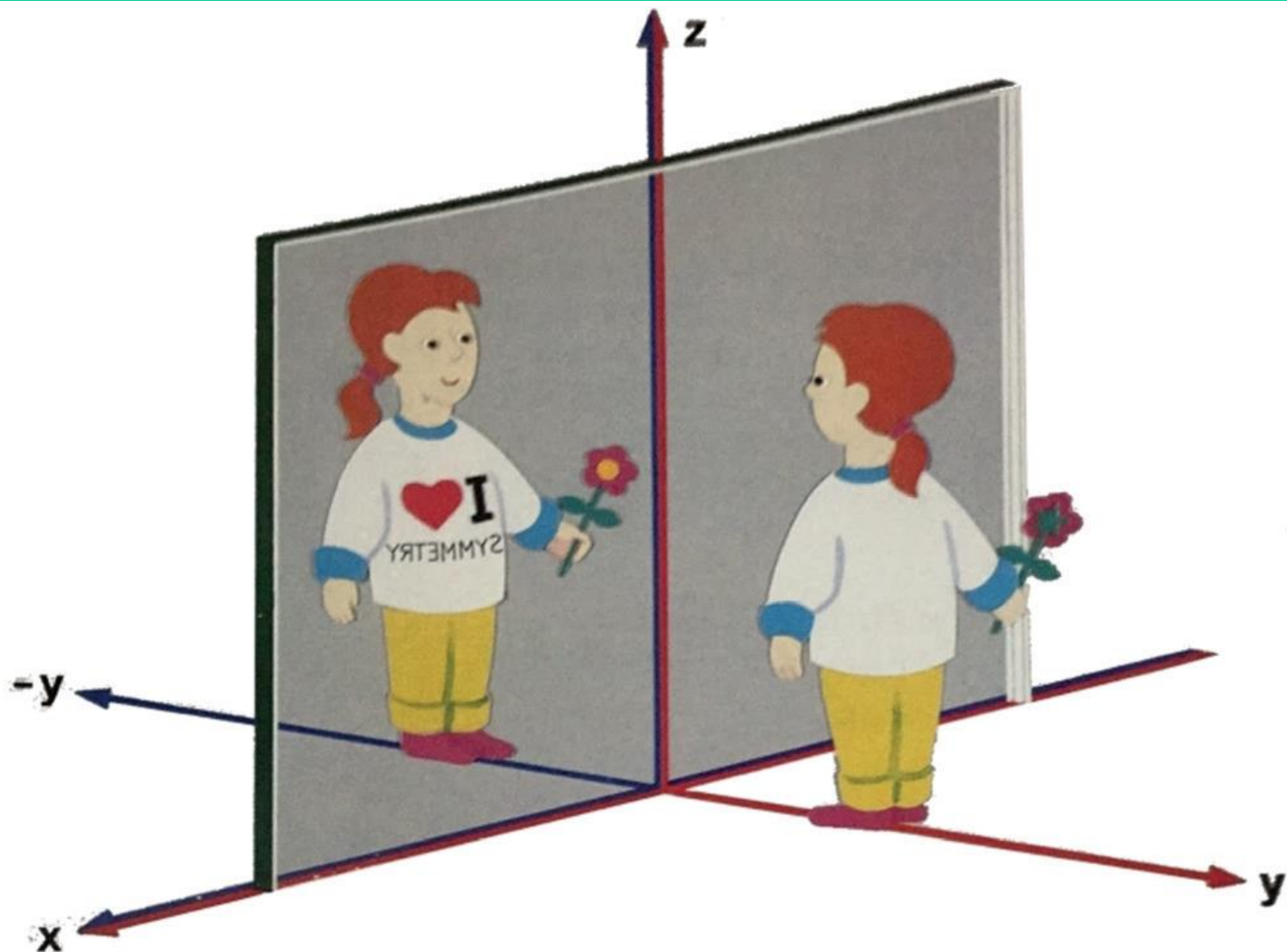
### Энантиомеры:

совмещаются при  
отражении через  
плоскость симметрии

Известны для  
тетраэдров и  
октаэдров

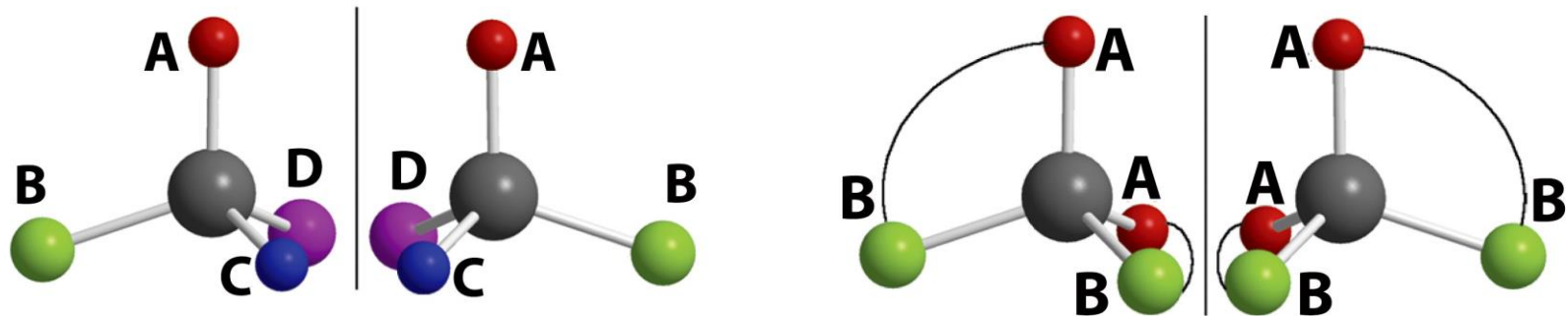


# Оптические изомеры

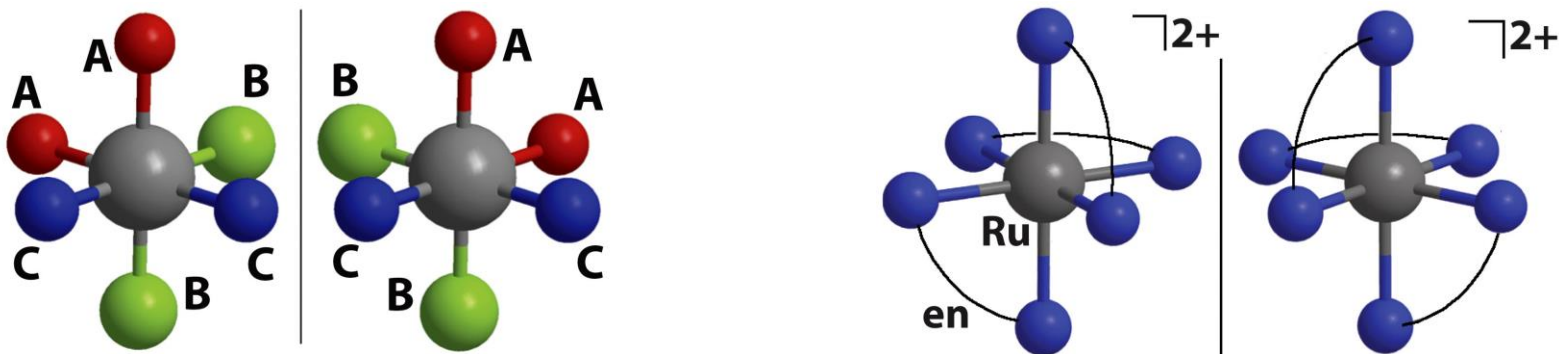


E. Heilbronner, J. D. Dunitz "Reflections on Symmetry in Chemistry ... and Elsewhere". Helvetica Chimica Acta, Basel, 1993, pp. 70.

# Оптические изомеры



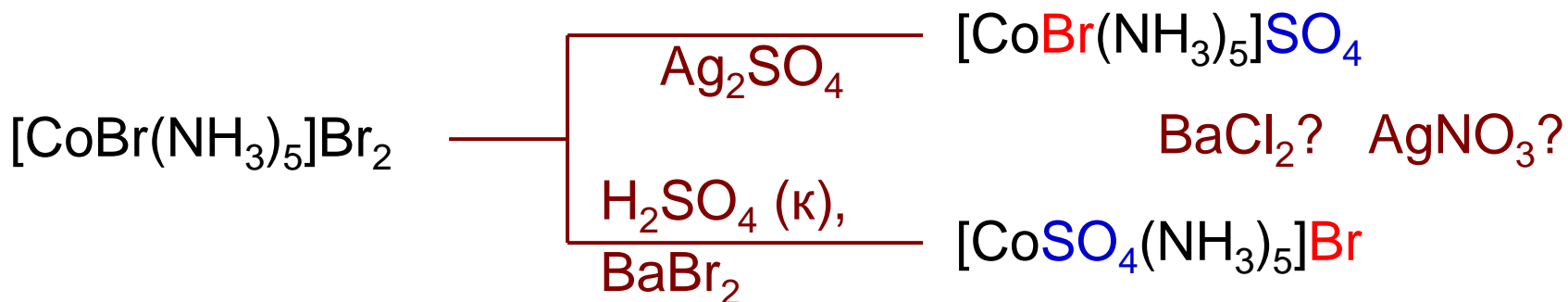
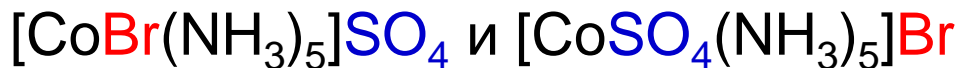
Энанτιомеры в тетраэдре



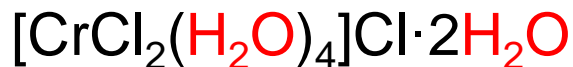
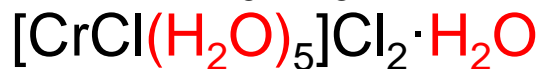
Энанτιомеры в октаэдре

# Ионизационные изомеры

Ионизационные изомеры:



Гидратные изомеры:

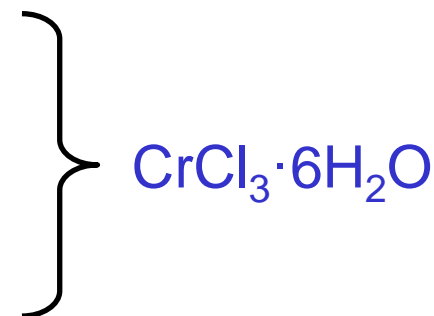


фиолетовый

светло-зеленый

темно-зеленый

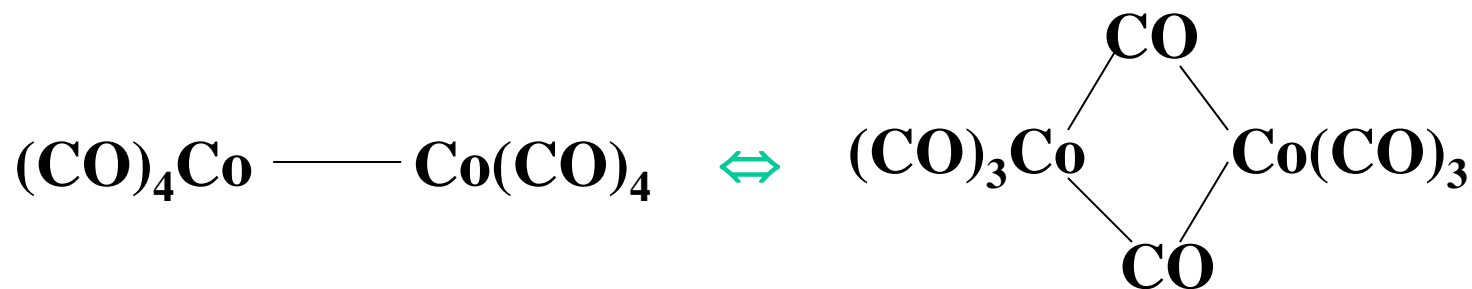
красный



# Координационные изомеры

Координационная и полимеризационная изомерия проявляется только в **полиядерных** комплексах

Координационные изомеры:

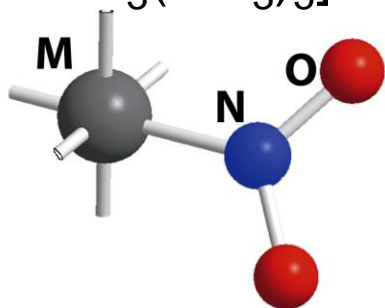


Полимеризационные изомеры:

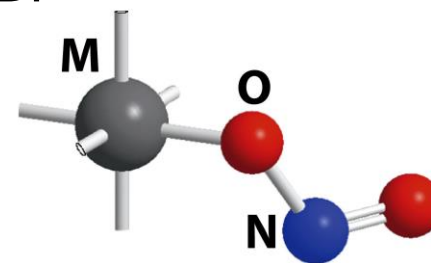


# Связевые изомеры

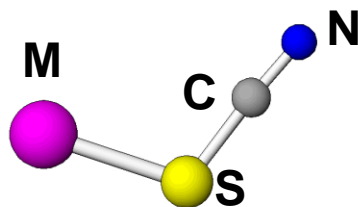
Связевые изомеры:



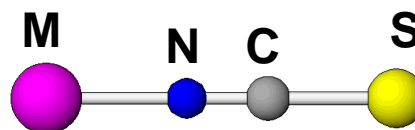
нитро-лиганд



нитрито-лиганд



роданидо-лиганд



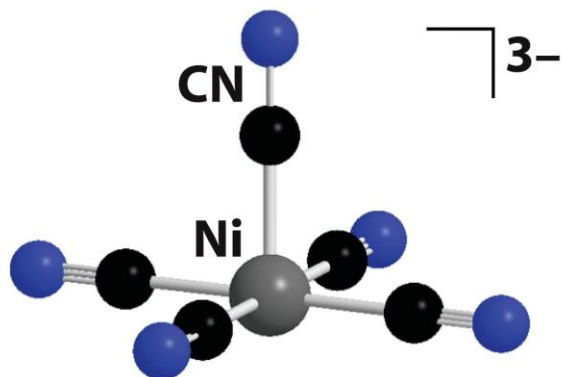
изотиоцианато-лиганд

# Конформационные изомеры

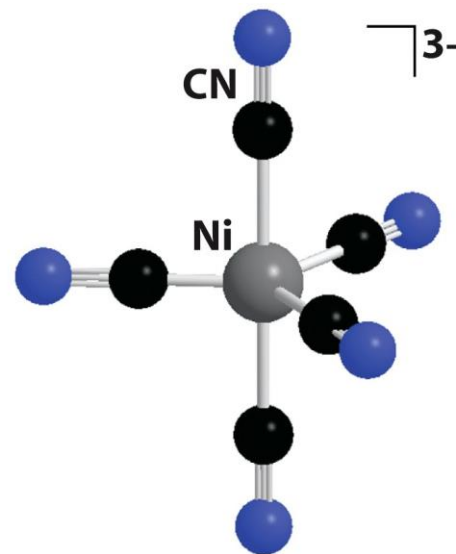
Конформационные изомеры:

$[\text{NiBr}_2(\text{PEt}_3)_2]$  – тетраэдрический, зеленый

$[\text{NiBr}_2(\text{PEt}_3)_2]$  – квадратный, коричневый



квадратная пирамида



тригональная бипирамида

# Изомерия

Изомерия

Пространственная

Геометрическая

Оптическая

Структурная

Ионизационная

Гидратная

Координационная

Полимеризационная

Связевая

Конформационная

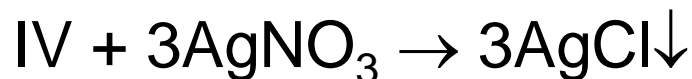
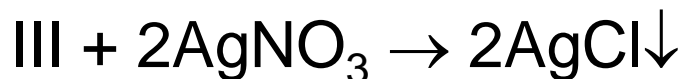
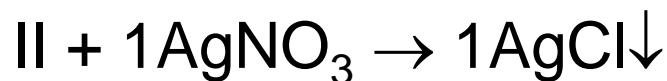
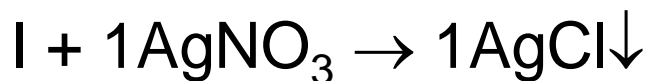
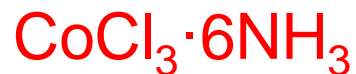


# Изомеры: определение строения

- I. фиолетовый
- II. зеленый
- III. темно-красный
- IV. желтый



*Изомеры*



- I.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+\text{Cl}^-$
- II.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+\text{Cl}^-$
- III.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}(\text{Cl}^-)_2$
- IV.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}(\text{Cl}^-)_3$



*Изомеры пространственные !*

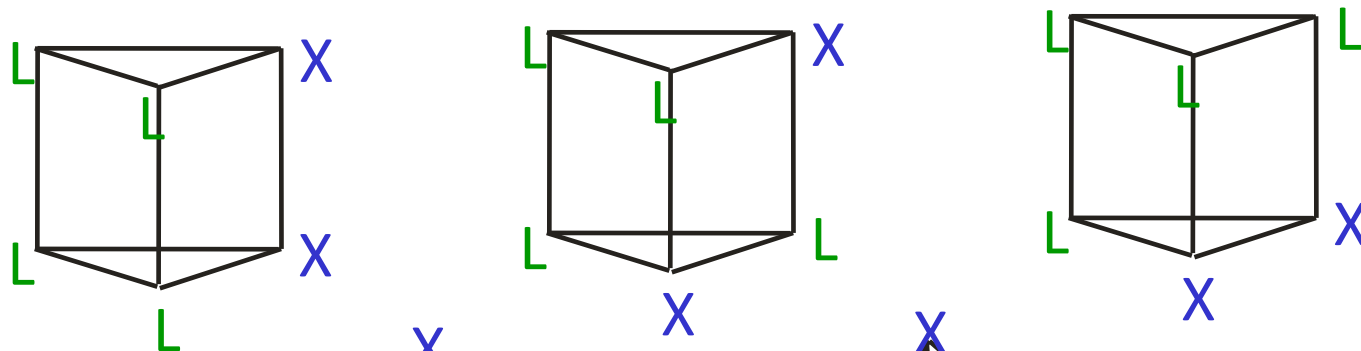
Как определить  
пространственное строение?

# Изомеры: определение строения

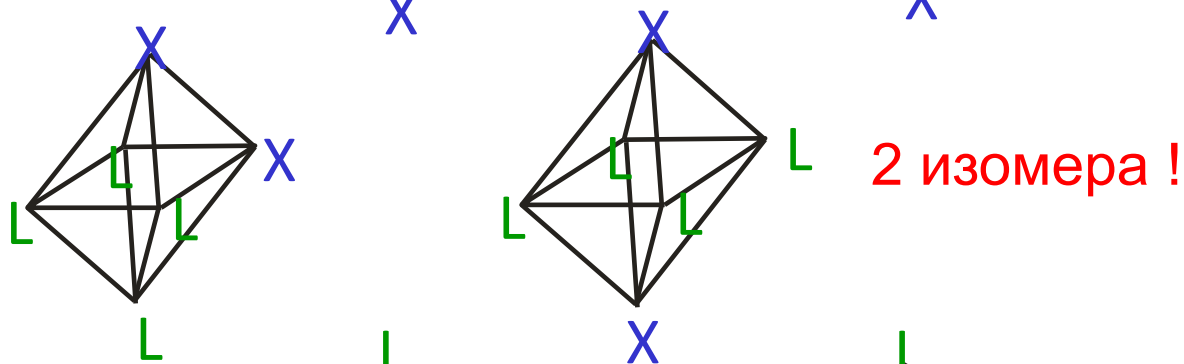
Для 6 L двух типов:



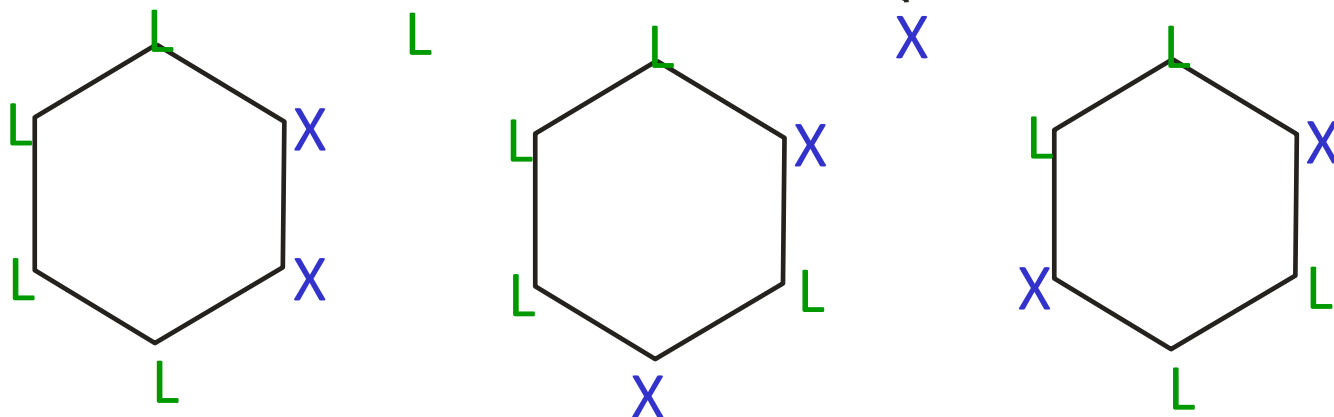
призма



октаэдр



гексагон



# Альфред Вернер



Альфред Вернер  
(1886-1919)

- Координационная теория строения комплексных соединений
- Систематика комплексных соединений
- Методика определения строения комплексных соединений по числу и типу изомеров

**Нобелевская премия по химии (1913)  
«в знак признания его работ о природе связей атомов в молекулах»**