

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Институт химии

Авторы-составители

Кожина Л.Ф., Косырева И.В., Крылатова Я.Г.

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Часть I. Основные понятия химии комплексных соединений

Учебно-методическое пособие для студентов направления подготовки

«Педагогическое образование» профиль «Химия»

Саратов, 2017

Кожина Л.Ф., Косырева И.В., Крылатова Я.Г. Комплексные соединения в неорганической химии. Часть I. Учебно-методическое пособие для студентов направления подготовки «Педагогическое образование», профиль «Химия». Электронный ресурс. Саратов – 2017. - 48 с.

Комплект учебно-методических пособий составлен преподавателями Института химии, которые в течение ряда лет реализуют изучение комплексных соединений в различных смежных дисциплинах. Предназначен для студентов Института химии СГУ направления подготовки «Педагогическое образование», профиль «Химия» и необходим в 3 семестре 2 курса при изучении дисциплины «Общая и неорганическая химия», раздел «Металлы и их соединения».

Комплект учебно-методических пособий состоит из 4 книг:

- 1 – «Основные понятия химии комплексных соединений»;
- 2 – «Строение комплексных соединений»;
- 3- «Свойства комплексных соединений».

Каждая книга содержит теоретический материал, большое число различных примеров с решением. В конце каждого пособия приведены задания для самостоятельной работы студента. Имеется глоссарий, перечень знаний и умений, которыми должны владеть студенты.

4 – «Решebник» с подробным доступным для студентов описанием хода решения заданий на основе изученного материала.

Комплект учебно-методических пособий может быть полезным для студентов других направлений подготовки, а также при освоении смежных дисциплин в качестве дополнительной литературы.

Рекомендует

Кафедра общей и неорганической химии
Кафедра аналитической химии и химической экологии
Кафедра органической и биорганической химии
Института химии СГУ
НМС Института химии СГУ

Рецензент

Доцент кафедры общей и неорганической химии, к.х.н. Акмаева Т.А.

ЧАСТЬ I

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ХИМИИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СОДЕРЖАНИЕ

	стр.
Введение.....	5
1.1. Основные понятия химии комплексных соединений.....	6
1.2. Классификация комплексных соединений.....	15
1.3. Номенклатура комплексных соединений.....	32
Индивидуальное задание студента.....	41
Задания для самостоятельной работы.....	42
Глоссарий «Основные термины и понятия».....	45
Список литературы.....	48

ВВЕДЕНИЕ

Изучение раздела «Металлы и их соединения», как составляющей части дисциплины «Общая и неорганическая химия» для студентов Института химии СГУ направления подготовки «Педагогическое образование» профиль «Химия», реализуется в 3 семестре 2 курса. Как известно, к образованию комплексных соединений способны многие металлы и их ионы. Изучая раздел дисциплины «Общая и неорганическая химия», невозможно обойтись без знаний химии комплексных соединений.

В широком смысле слова, почти все соединения металлов можно считать комплексными соединениями. Основателем координационной теории комплексных соединений является швейцарский химик Альфред Вернер (1866 — 1919); за работы в этой области в 1913 году ему была присуждена Нобелевская премия по химии.

Комплексные соединения чрезвычайно широко распространены в живой и неживой природе, применяются в промышленности, сельском хозяйстве, науке, медицине, химической экспертизе. Многочисленные минералы, как правило, представляют собой координационные соединения металлов. Значительное число лекарственных препаратов содержит комплексы металлов в качестве фармакологически активных веществ, например инсулин (комплекс цинка), витамин В₁₂ (комплекс кобальта), платинол (комплекс платины) и т.д.

Приступая к освоению материала «Металлы и их соединения» студентам необходимы знания об основных понятиях химии комплексных соединений.

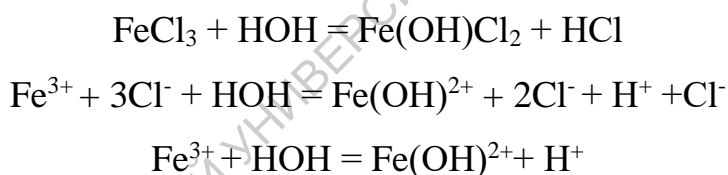
1.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ХИМИИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Из курса «Общая и неорганическая химия» хорошо известны соединения FeCl_3 и $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (ранее формулу этого вещества записывали $\text{Fe}(\text{CN})_3 \cdot 3\text{KCN}$, как принято для двойных солей). Используя ранее полученные Вами знания, проведем сравнительное изучение свойств водных растворов этих соединений.

Изучение темы «Гидролиз» позволяет определить среду водных растворов этих солей. Раствор хлорида железа FeCl_3 имеет кислотную среду, т.к. данная соль образована слабым основанием $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ($K_1 = 4,8 \cdot 10^{-11}$; $K_2 = 1,8 \cdot 10^{-11}$; $K_3 = 1,5 \cdot 10^{-12}$) и сильной кислотой HCl . В растворе наряду с процессом диссоциации



протекает гидролиз по катиону, определяющий среду раствора:



Константа гидролиза по первой стадии гидролиза определяется величиной $K_{\text{г}} = K_{(\text{H}_2\text{O})} / K_3 = 10^{-14} / 1,5 \cdot 10^{-12} = 6,7 \cdot 10^{-1}$. Гидролиз средней соли FeCl_3 протекает в значительной степени.

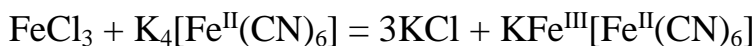
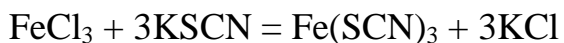
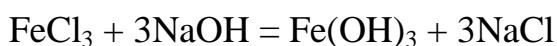
В растворе, содержащей вещество $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, среда раствора нейтральная. Такое может быть только в 2-х случаях, если соль не подвергается гидролизу или гидролиз одновременно происходит по катиону и аниону. Поскольку в образовании соли принимает участие сильное основание KOH , то исследуемая соль не подвергается гидролизу. Из этого следует, что она образована сильной кислотой $\text{H}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Качественной реакцией на катион железа (III) является взаимодействие:

- а) с раствором щелочи с образованием слизистого бурого осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$
- б) с роданид-ионами с образованием раствора кирпично-красного цвета

в) с раствором желтой кровяной соли $K_4[Fe(CN)_6]$ с образованием темно-синего раствора или осадка (в зависимости от соотношения реагентов).

Запишем уравнения реакций указанных взаимодействий:



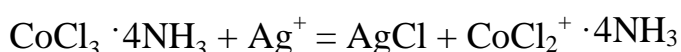
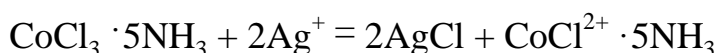
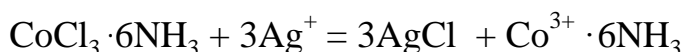
(образование растворимой формы «берлинской лазури» при неполном ионном обмене).

При выполнении таких операций с раствором $K_3[Fe(CN)_6]$ признаков химических реакций, а именно, образования растворов или осадка темно-синего цвета, не наблюдается. Как можно объяснить наблюдаемые явления? Прежде чем ответить на этот вопрос, выясним, что такое комплексные соединения.

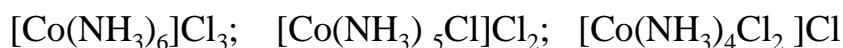
С аналогичными проблемами встречались химики во второй половине 19 века. В то время было получено четыре аммиачных соединения кобальта (III), названных в соответствии с их окраской:



А.Вернер доказал, что два последних соединения $CoCl_3 \cdot 4NH_3$ с одинаковой молекулярной формулой являются индивидуальными веществами, т.е. имеющими различные свойства. Кроме того, он установил, что разное число хлорид-ионов участвует в обменных реакциях этих комплексов с катионами серебра:



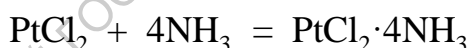
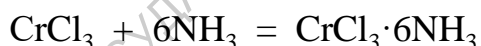
На основании этого А.Вернер предложил следующие координационные формулы для этих соединений:



Знаете ли Вы?

...что первым полученным комплексным соединением была соль $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ (координационная формула которой $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$), синтезированная Тассером в 1798 г. Эту дату считают точкой отсчета, от которой ведет свою историю координационная химия

Кроме того, было известно, что одни элементы проявляют постоянную валентность, например, натрий (I), кислород (II), другие — переменную: медь — I, II; фосфор — III, V. Однако валентность некоторых металлов нельзя было объяснить, исходя из принятых в то время представлений. Так, наиболее характерная валентность хрома — III, платины — II, IV, но их соединения, как было установлено, могли еще присоединять молекулы аммиака, хотя валентные возможности азота и водорода уже использованы при образовании аммиака:



Иергенсен пытался объяснить строение этих соединений по аналогии с органическими веществами. Например, он предложил для соединения $\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ графическую формулу: $\text{Cl} - \text{NH}_3 - \text{NH}_3 - \text{Pt} - \text{NH}_3 - \text{NH}_3$

Знаете ли Вы?

... что теория строения комплексных соединений предложена швейцарским химиком А. Вернером в 1893 году - первым химиком-неоргаником, удостоенным Нобелевской премии по химии (1913 г.).

Координационная теория разработана (1893г.) А.Вернером на основе экспериментальных данных, полученных различными учеными.

По теории А.Вернера в комплексных соединениях имеется центральный атом - ион металла - комплексообразователь, вокруг которого координируются (располагаются) нейтральные молекулы или кислотные остатки. Эти группы называются *лигандами*, от слова «связанный». Лиганд занимает около центрального атома *координационное место*. Число координационных мест, занимаемых лигандами, определяет *координационное число* (КЧ). Следовательно, при изучении химии комплексных соединений необходимо учитывать не только степень окисления металла, но и его *координационное число*. Значение его зависит от нескольких факторов:

- от природы комплексообразователя (Cu(II) и Co(II)): $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, координационное число = 4; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, координационное число 6.
- от степени окисления комплексообразователя (Pt^{+2} и Pt^{+4}): $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, координационное число=4; $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$, координационное число =6;
- от природы лиганда (радиуса аниона): $\text{K}[\text{AlF}_4]$, координационное число=4; $\text{K}_3[\text{AlF}_6]$, координационное число =6.

Для приблизительной оценки значения координационного числа можно воспользоваться *правилом Магнуса*, согласно которому координационное число комплексообразователя зависит от соотношения радиусов лиганда и центрального атома:

Таблица 1

Определение координационного числа по правилу Магнуса

Соотношение радиуса центрального атома к радиусу лиганда	<0,15	0,15–0,22	0,22–0,41	0,41–0,73	>0,73
Координационное число	2	3	4	6	8

Наиболее характерные значения координационных чисел для некоторых комплексообразователей приведены ниже:

Таблица 2

Наиболее характерные координационные числа

2	4	5	6	7	8	9
Ag(I)	Be(II)	Fe(0)	Co(III)	Hf(IV)	V(V)	Sr(III)
Au(I)	B(III)	Co(0)	Co(II)	Zr(IV)	Ta(V)	
Cu(I)	Cd(II)	Pd(0)	Fe(II)	U(IV)		
Hg(I)	Hg(II)	Ni(0)	Fe(III)			
	Pt(II)		Pt(IV)			
	Cu(II)		Cr(III)			
	Au(III)					

При координации изменяются свойства, как лиганда, так и иона-комплексообразователя. Часто лиганд или ион металла невозможно обнаружить при помощи химических реакций, характерных для них в свободном состоянии (некоординированном).

В каждом комплексном соединении различают *внутреннюю* и *внешнюю* сферы. Совокупность иона металла и окружающих его лигандов называют *внутренней сферой* комплекса, ее обычно заключают в квадратные скобки. Все остальное в комплексном соединении составляет *внешнюю сферу*

и пишется за квадратными скобками. Частица, образующая внутреннюю сферу, незначительно диссоциирует в растворе, и составляющие ее атомы связаны между собой ковалентными связями. Такую частицу называют *комплексной*.

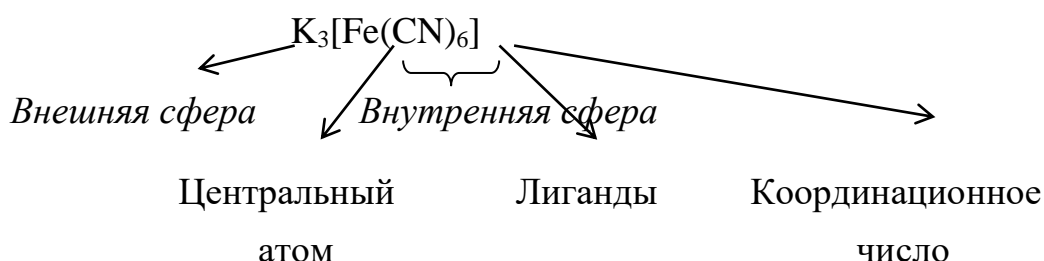
Вернемся к обсуждению эксперимента по обнаружению катионов железа (III) в растворе $K_3[Fe(CN)_6]$. В состав и той и другой соли входит частица Fe^{3+} . Однако отсутствие признаков химической реакции позволяет сделать вывод, что в растворе исследуемой соли $K_3[Fe(CN)_6]$ катионы железа (III) отсутствуют. Прделанные опыты позволяют записать следующие уравнения диссоциации:



Доказать наличие *комплексных* ионов $[Fe(CN)_6]^{3-}$ можно, если в раствор этой соли прилить раствор соли железа (II), т.к. известно, что взаимодействие этих ионов является качественной реакцией на обнаружение железа (II):

$FeSO_4 + K_3[Fe(CN)_6] = K_2SO_4 + KFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]$ (интенсивно синяя окраска, обусловленная образованием коллоидной растворимой формы «турнбулевой сини»).

В соответствии с теорией А.Вернера центральный ион-комплексообразователь Fe^{3+} , лиганды – ионы CN^- , координационное число 6. Внешняя сфера состоит из трех катионов калия, внутренняя координационная сфера $[Fe(CN)_6]^{3-}$.



Различие в свойствах исследуемых соединений нужно искать в строении комплексных ионов. Хлорид железа (III) с точки зрения координационной теории А.Вернера можно представить в виде координационной формулы аквакомплекса $[Fe(H_2O)_6]Cl_3$. Сравнивая

формулы $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ и $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, можно отметить, что они различаются природой лиганда. Именно лиганд в данном случае влияет на свойства комплексного соединения.

Общепринятого определения понятия "**комплексное соединение**" нет. Это обусловлено разнообразием комплексных соединений и обилием их характерных свойств. В лабораторной практике химики чаще всего имеют дело с соединениями в твердом и в растворенном состоянии. Для этих условий можно дать следующие определения комплексных соединений.

Комплексные соединения (лат. complexus - сочетание, обхват) или **координационные соединения** (лат. со - «вместе» и ordinatio - «упорядочение») - частицы (нейтральные молекулы или ионы), которые образуются в результате присоединения к данному иону (или атому), называемому комплексообразователем, нейтральных молекул или других ионов, называемых лигандами.

Комплексными соединениями называются соединения, существующие, как в кристаллическом состоянии, так и в растворе, особенностью которых является наличие центрального атома, окруженного лигандами. Me^{+n} – акцептор электронов, лиганд — донор электронов (Кукушкин Ю.Н.).

Комплексными называются соединения, в узлах кристаллов которых находятся комплексы, способные к самостоятельному существованию в растворе (Ахметов Н.С.).

 **Какую информацию можно получить, зная формулу комплексного соединения?**

Например, формула $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ описывает координационное соединение, включающее комплексный ион $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и анион SO_4^{2-} . Четыре молекулы аммиака в этом соединении непосредственно связаны с ионом металла- комплексообразователя. Заряд комплексного иона представляет собой сумму зарядов центрального иона металла и окружающих его лигандов. Определяя заряд комплексного иона, например, в соединении $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, следует учитывать, что группа SO_4 представляет

собой сульфат-ион, заряд которого равен «2 – ». Поскольку координационное соединение в целом электронейтрально, заряд входящего в него комплексного иона должен быть равен «2 + », т.е. этот ион записывается $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Степень окисления металла равна +2, поскольку молекулы NH_3 электронейтральны.

Комплексное соединение $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ состоит только из внутренней электронейтральной координационной сферы. Роль комплексообразователя выполняет атом железа Fe^0 , лигандами являются пять нейтральных молекул CO .

Заряд координационной сферы равен сумме зарядов комплексообразователя и лигандов; и может быть положительным, отрицательным или нулевым. Сумма зарядов внешнесферных ионов равна по абсолютному значению заряду внутренней координационной сферы, но противоположна по знаку. Если внутренняя сфера имеет нулевой заряд, то внешняя сфера отсутствует.

Знаете ли Вы?

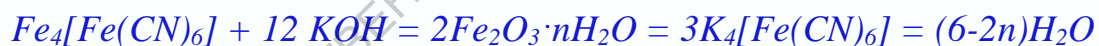
...что «берлинская лазурь» случайно была открыта в начале 18 века в Берлине и не химиками, а красильщиками. Краска была относительно дешевой, недовитой, устойчивой к слабым кислотам, обладала интенсивным цветом. Ее широко использовали в красильном и печатном деле, для изготовления синих чернил, масляных и акварельных красок. Но способ получения берлинской лазури долгое время был секретом.

Знаете ли Вы?

... что реакция образования «берлинской лазури» уже более 200 лет с успехом используется в аналитической химии. В 1751 году А.С. Маргграф с помощью этой чувствительной реакции обнаружил железо в различных соединениях.

Знаете ли Вы?

... «берлинская лазурь» имела тривиальные названия «железная лазурь», «парижская лазурь», прусская лазурь», «гамбургская синь». «Берлинская лазурь» разлагается под действием щелочей с выделением гидратированного оксида железа $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$.



1.2. КЛАССИФИКАЦИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Применяющиеся системы классификации комплексов основываются на различных принципах.

По заряду внутренней сферы различают *катионные, анионные и нейтральные комплексы*.

Катионный комплекс можно рассматривать как образованный в результате координации вокруг положительного иона металла нейтральных молекул (воды, аммиака, CO и др.):



В роли комплексообразователя в *анионном* комплексе выступает атом с положительной степенью окисления (положительный ион), а лигандами являются атомы с отрицательной степенью окисления (анионы):



Нейтральные комплексы образуются при одновременной координации вокруг положительного иона комплексообразователя отрицательных ионов и молекул:



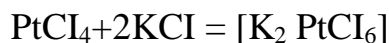
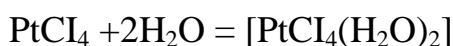
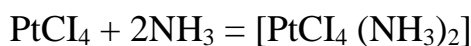
и являются комплексными соединениями без внешней сферы.

По типу координации Me – L:

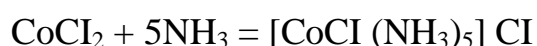
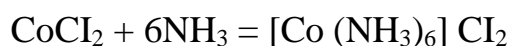
- N–координация (азотсодержащие лиганды: аммиак, амины, амиды, нитрилы);
- O–координация (кислородсодержащие лиганды: вода, спирты, эфиры, альдегиды, кетоны, кислоты);
- S–координация (серосодержащие лиганды: $(CH_3)_2S$);
- C–координация (углеродсодержащие лиганды: CN^- , CNS^- , CO).
- Г- координация (лиганды – галогены).

По типу образования:

- комплексные соединения, образованные по типу присоединения, когда функция кислотных остатков в солях не изменяется:



- комплексные соединения, образованные по типу внедрения (с изменением функции кислотных остатков):



По типу геометрической конфигурации комплекса

- линейные комплексы
- тетраэдрические комплексы
- плоскоквадратные комплексы
- октаэдрические комплексы

Координационный полиэдр – это геометрическая фигура (многогранник), определяющая пространственное расположение донорных атомов лигандов вокруг центрального атома. Количество вершин полиэдра равно координационному числу комплекса.

Между координационным числом и строением комплексных соединений (геометрией внутренней координационной сферы) наблюдается определенная закономерность.

Координационное число 2

При координационном числе 2 комплексный ион имеет *линейное* строение, а комплексообразователь и оба лиганда располагаются на одной прямой и валентный угол равен 180° . Линейное строение имеют:



Такие комплексные ионы не имеют изомеров.

Координационное число 3

Комплексные соединения с координационным числом 3 встречаются редко и имеют форму *равностороннего треугольника*, в центре которого располагается комплексообразователь, в углах треугольника находятся лиганды. Пример: $[\text{HgI}_3]^-$ $[\text{PbI}_3]^-$

Для координационного числа 3 возможно *пирамидальное* строение: пример такого комплекса $[\text{SnCl}_3]^-$, атом комплексообразователь имеет неподеленную электронную пару.

Координационное число 4 является важным и распространенным в химии комплексных соединений. Имеется две возможности пространственного расположения лигандов: *тетраэдрическое* и *плоскоквадратное*. Тетраэдрическая структура энергетически более выгодна.

Координационное число 5 встречается редко. Для таких комплексов обнаружены две пространственные конфигурации: *тригональная бирамида* и *квадратная пирамида* с комплексообразователем в центре геометрической фигуры.

Координационное число 6 наиболее характерно для комплексных соединений. Многие металлы образуют почти исключительно шестикоординационные комплексы. Октаэдрическое строение является наиболее энергетически выгодным. Например, Cr^{III} и Co^{III} в своих комплексах находятся почти всегда в октаэдрическом окружении.

Геометрия комплексов с **координационным числом 7** отвечает *пентагональной пирамиде*. Если координационное число принимает большее значение, то конфигурация комплекса сильно усложняется.

По принадлежности к определенному классу соединений:

комплексные кислоты: $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ тетрахлороаурат (III) водорода
(тетрахлорозолотая кислота)

комплексные основания: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ гидроксид диамминсеребра (I)

комплексные соли: $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ гексацианоферрат (II) калия

По природе лиганда:

H_2O - аквакомплексы; ионы или молекулы, в которых лигандами являются молекулы воды; вода может входить как во внутреннюю, так во внешнюю сферу, например, $[Cu(H_2O)_4]SO_4 \cdot H_2O$; внешнесферная молекула воды объединяет катионы и анионы за счет образования водородных связей.

NH_3 - аммиакаты — амминкомплексы; комплексные соединения, в которых в качестве лигандов выступают нейтральные молекулы аммиака.

OH^- - гидроксокомплексы; комплексные соединения, содержащие в качестве лигандов гидроксо-группы. Водные растворы гидроксокомплексов имеют щелочную среду: $[Al(OH)_4]^- + H_2O = [Al(OH)_3(H_2O)] + OH^-$

CN^- - цианидные комплексы; их можно отнести к группе ацидокомплексов.

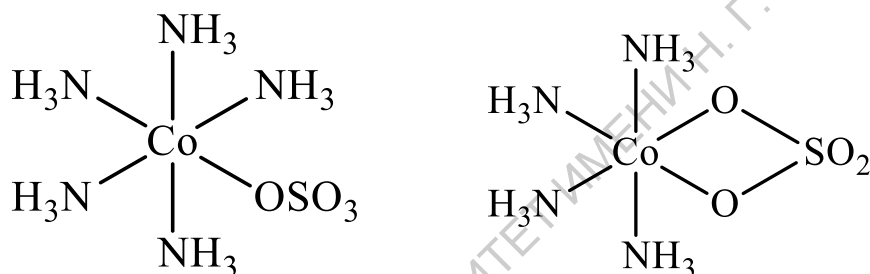
L - анионы различных кислот — ацидокомплексы.

Карбонильные комплексы – соединения, в которых лигандом является карбонил – монооксид углерода CO . Металл-комплексообразователь имеет степень окисления Me^0 . Карбонилы являются неэлектролитами, практически нерастворимы в воде, токсичны. Значения координационного числа центральных атомов в карбонильных комплексах можно определить с помощью правила **Сиджвика** - образование устойчивой 18-электронной оболочки в процессе комплексообразования.

Моноядерные и полиядерные комплексы — в моноядерных комплексах каждая молекула содержит только один ион металла ML ; ML_2 ; ML_3 . Комплексы, в которых находится более одного иона металла M_2L , относят к полиядерным M_mL_n ($m > 1$). Полиядерные комплексы подразделяют на металлические кластеры, если присутствуют связи металл-металл (например, комплекс $[Mn_2(CO)_{10}]$, существующий благодаря связи марганец-марганец), и каркасные комплексы, если атомы металла связаны посредством мостиковых лигандов, например:

Лиганды могут занимать в координационной сфере одно или несколько мест, т.е. соединяться с центральным атомом посредством одного или нескольких атомов. Число донорных атомов, с помощью которых лиганд координируется ионом металла, определяется как **дентатность** лиганда. По этому признаку различают *монодентатные, бидентатные, тридентатные, полидентатные лиганды*. Примером монодентатных лигандов являются ионы Cl^- , F^- , OH^- , молекулы NH_3 , H_2O , CO и др.

К бидентатным относятся этилендиамин $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2(\text{en})$, оксалат-ион, сульфат-анион SO_4^{2-} и др.



Бидентатный лиганд может занимать два координационных места, Диэтилентриамин содержит три донорных атома и является *тридентатным* лигандом. Анион четырехосновной этилендиаминтетрауксусной кислоты – ЭДТА имеет два донорных атома азота и четыре донорных атома кислорода, и является *гексадентатным* лигандом.

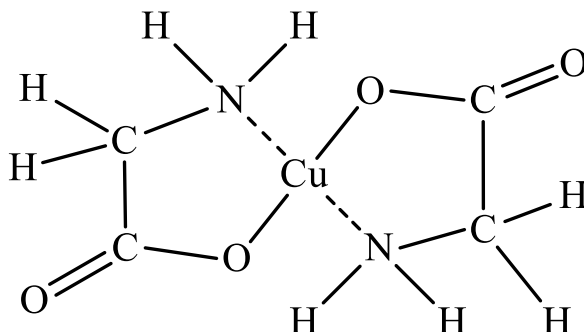
Дентатность лиганда равна числу донорных атомов, образующих связи с комплексообразователем.

Амбидентатность определяет способность лигандов, содержащих два и более донорных атома, присоединяться к центральному атому (иону) разными способами (конкурентная координация).

Полидентатные лиганды «захватывают» металл двумя или несколькими донорными атомами, их называют хелатирующими агентами. Хелатом и хелатным комплексом называют комплекс, образуемый лигандом, который выступает как полидентатный лиганд, соединения такого типа обладают повышенной устойчивостью за счёт хелатного эффекта.

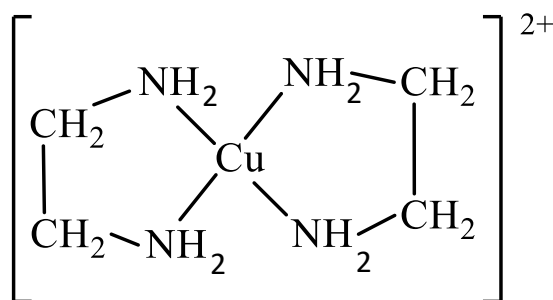
Характерная особенность хелатных соединений – образование циклических группировок, включающих атом металла.

Например, при взаимодействии гидроксида меди с аминокислотой (гликолем) образуется нейтральный комплекс



Каждая молекула гликоля использует обе функциональные группы. В одном случае связь с центральным атомом осуществляется через атом азота по донорно-акцепторному механизму, а во втором — через кислород обычной ковалентной связью. Комплексообразователь при этом оказывается как бы втянутым внутрь лиганда, охвачен связями наподобие клешни рака. Отсюда и происходит название хелат ("хелат" — клешня рака).

Примером хелатирующих лигандов может служить этилендиамин, который содержит два атома азота с неподеленными парами электронов. Донорные атомы азота в этилендиаминах расположены достаточно далеко друг от друга, так что лиганд может свернуться вокруг иона металла, и в результате два атома азота могут принять участие в образовании связи с металлом:



Еще одним распространенным полидентатным лигандом является этилендиаминтетраацетат-ион (анион этилендиаминтетрауксусной кислоты;

ЭДТА), обозначаемый ЭДТА^{4-} , имеет шесть донорных атомов. Все шесть его донорных атомов могут одновременно образовывать координационные связи с ионом металла, и лиганд как бы свертывается вокруг иона металла.

Комплексные соединения Me с ЭДТА являются основой химического метода – комплексонометрии. Более подробно Вы с этим познакомитесь в курсе «Аналитическая химия»

Хелаты часто встречаются в природе. Многочисленные растительные красители представляют собой хелаты. То, что хелаты представляют собой циклические структуры, включающие атом металла, предполагал еще А.Вернер в 1901 г.

Образование хелатов используется в органической и аналитической химии как качественные реакции на различные классы соединений.

Приведенная информация окажется полезной при изучении дисциплин «Применение комплексных соединений в анализе», «Аналитическая химия»



Знаете ли вы?

... К числу наиболее важных природных хелатирующих агентов относятся производные порфина, молекулу которого можно схематично представить следующим образом:

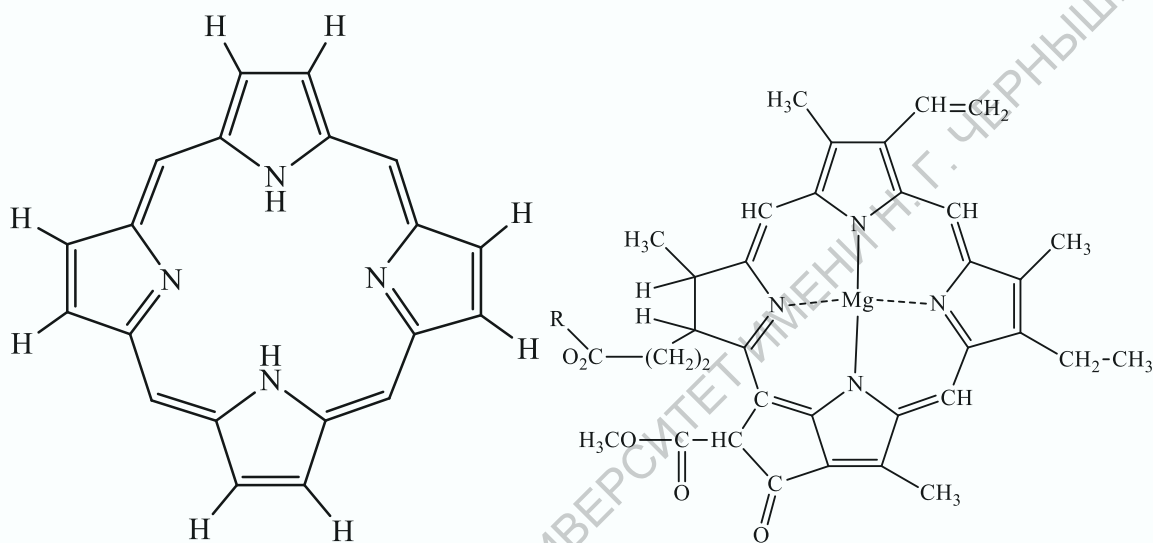


Рис. 1 Структура порфина (а) и хлорофилла (б)

Порфин может образовывать координационные связи с ионом металла, роль доноров при этом выполняют четыре атома азота. При комплексообразовании происходит замещение двух протонов, которые связаны с атомами азота. Комплексы, полученные с участием производных порфина, называются *порфиринами*. Различные порфирины отличаются друг от друга входящими в них металлами и группами заместителей, присоединенными к атомам углерода на периферии лиганда.

Знаете ли Вы?

...что двумя важнейшими порфиринами являются гем, который содержит атом железа (II), и хлорофилл, который содержит атом магния (II). Молекула гемоглобина — переносчик кислорода в крови — содержит четыре гемовые структурные единицы. В геме четыре атома азота порфиринового лиганда, а также атом азота, который принадлежит белковой структуре молекулы гемоглобина, координированы атомом железа, который может координировать еще молекулу кислорода (в красной форме гемоглобина, называемой оксигемоглобином) либо молекулу H_2O (в синей форме гемоглобина — дезоксигемоглобин).

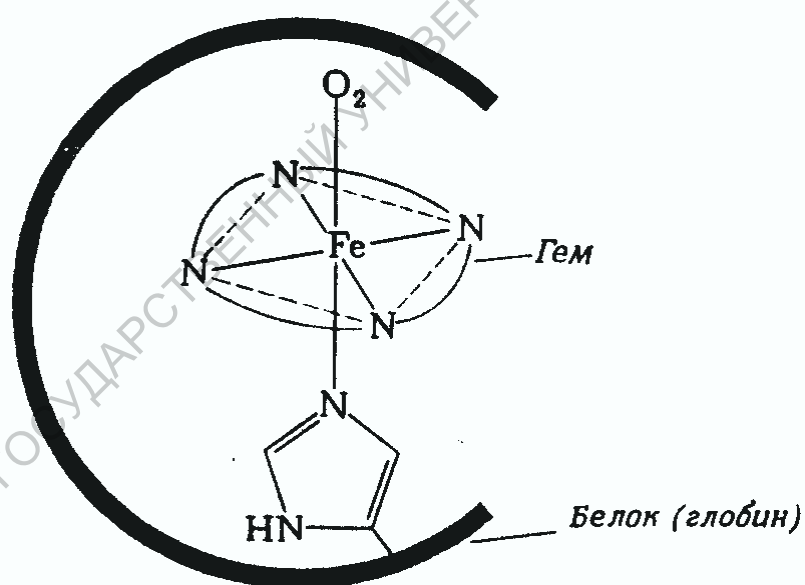


Рис. 2 Схема молекулы оксигемоглобина.

Показана одна из четырёх гемовых структурных единиц этой молекулы. Атом железа связан с четырьмя атомами азота порфиринового цикла, с атомом азота, принадлежащим окружающей белковой структуре, а также с молекулой кислорода

Химия вокруг нас

Недостаток железа в пище приводит к снижению гемоглобина в крови и к появлению анемии. Нехватка гемоглобина затрудняет перенос кислорода кровью, и клетки организма лишаются возможности выделять энергию, поэтому симптомами анемии являются слабость и сонливость.

Растения тоже нуждаются в железе. Железо входит в состав растительного фермента, принимающего участие в образовании хлорофилла - зеленого пигмента, без которого не может осуществляться фотосинтез. При нехватке железа у растений развивается хлороз, листья приобретают желтоватый оттенок. Хлороз развивается у растений в тех случаях, когда содержащееся в почве железо входит в состав лишь нерастворимых соединений, и поэтому растения не могут его усваивать.

Железо может присутствовать в почве в виде Fe^{3+} и Fe^{2+} . Какая из форм преобладает, зависит от того, насколько легко кислород проникает в почву и насколько легко идет окисление. Хотя растения могут усваивать как Fe^{2+} , так и Fe^{3+} , в нормальных почвах (pH=7) растворимость Fe^{3+} немного меньше. Растения, растущие на щелочных почвах, чаще испытывают недостаток железа. Это положение нельзя исправить добавлением в почву солей железа, поскольку оно перейдет в нерастворимую форму. В сельскохозяйственной практике используют хелатированное железо, оно не выпадает в осадок и поэтому поступает в растения.

Хлорофилл - порфириновый комплекс (рис. 1) поглощает все фотоны видимого света, за исключением тех, для которых длины волн соответствуют зеленой части спектра. Зеленый цвет на диаграмме цветов расположен напротив как красного, так и фиолетового, т.е.

напротив того диапазона длин волн, где встречаются два противоположных конца видимого участка спектра. Следовательно, вещество может восприниматься как зеленое, если оно поглощает низкоэнергетический длинноволновый красный цвет или высокоэнергетический коротковолновый фиолетовый цвет, или оба эти цвета. Поглощаемый хлорофиллом свет является источником энергии для процесса фотосинтеза, в котором из CO_2 и H_2O образуются углеводы и кислород. Таким образом, молекула хлорофилла - это та антенна, с помощью которой зеленые растения улавливают солнечную энергию и тем самым открывают путь всем другим процессам и формам жизни. Координационные связи между донорными атомами азота порфиринового цикла и катионом магния в хлорофилле не очень прочны, поскольку не реализуется максимально возможное для магния координационное число шести. Поэтому Mg^{2+} может быть замещен другими двухзарядными катионами Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , а также двумя катионами H^+ . Однако ни один из этих катионов, внедренных в хлорофилл, не может повторить координационное поведение Mg^{2+} . Комплексные соединения порфиринового цикла с другими катионами не обеспечивает фотосинтетическую активность соединений. Хлорофилл поглощает свет очень эффективно и может маскировать другие цвета. Некоторые из них, красный и желтый цвета, проявляются осенью, когда молекулы хлорофилла разлагаются. При варке или поджаривании растительных пищевых продуктов расположенный в центре молекулы атом Mg замещается на атом водорода. Такая замена сопровождается изменением количества энергии, необходимой для возбуждения оставшейся части молекулы. Поэтому подвергшиеся кулинарной обработке листья меняют свой цвет и иногда совсем теряют зеленый цвет.

Химия вокруг нас

Если в системе несколько лигандов с одним ионом металла или несколько ионов металла с одним лигандом, способных к образованию комплексных соединений, то наблюдаются конкурирующие процессы: в первом случае лигандообменное равновесие - конкуренция между лигандами за ион металла, во втором случае металлообменное равновесие - конкуренция между ионами металла за лиганд. Преобладающим будет процесс образования наиболее прочного комплекса. Например, в растворе имеются ионы: магния, цинка, железа (III), меди, хрома (II), железа (II) и марганца (II). При введении в этот раствор небольшого количества этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) происходят конкуренция между ионами металлов и связывание в комплекс железа (III), так как он образует с ЭДТА наиболее прочный комплекс.

В организме постоянно происходят взаимодействие биометаллов и биолигандов, образование и разрушение жизненно необходимых биоккомплексов.

В организме человека, животных и растений имеются различные механизмы защиты и поддержки данного равновесия от различных ксенобиотиков (чужеродных веществ), и в том числе от ионов тяжелых металлов. Ионы тяжелых металлов, не связанные в комплекс, и их гидроксокомплексы являются токсичными частицами. В этих случаях, наряду с естественным металлолигандным равновесием, может возникнуть новое равновесие, с образованием более прочных чужеродных комплексов, содержащих металлы токсиканта или лиганды-токсиканты, которые не выполняют необходимые биологические функции. При попадании в организм экзогенных токсичных частиц возникают совмещенные равновесия и как следствие - конкуренция процессов. Преобладающим будет тот

процесс, который приводит к образованию наиболее прочного комплексного соединения.

Нарушения металлолигандного гомеостаза вызывают нарушения процесса обмена веществ, ингибируют активность ферментов, разрушают важные метаболиты, такие, как АТФ, клеточные мембраны, нарушают градиент концентрации ионов в клетках. Поэтому создаются искусственные системы защиты. Должное место в этом методе занимает хелатотерапия (комплексотерапия).

Хелатотерапия - это выведение токсичных частиц из организма, основанное на хелатировании их комплексонатами s-элементов. Препараты, применяемые для выведения инкорпорированных в организме токсичных частиц, называют детоксикантами. Хелатирование токсичных частиц комплексонатами металлов преобразует токсичные ионы металлов в нетоксичные связанные формы, подходящие для изоляции и проникновения через мембраны, транспорта и выведения из организма. Они сохраняют в организме хелатообразующий эффект как по лиганду (комплексону), так и по иону металла. Это обеспечивает металлолигандный гомеостаз организма. Поэтому применение комплексонатов в медицине, животноводстве, растениеводстве обеспечивает детоксикацию организма.

Основные термодинамические принципы хелатотерапии можно сформулировать в двух положениях.

I. Детоксикант должен эффективно связывать ионы-токсиканты, вновь образующиеся соединения должны быть прочнее, чем те, которые существовали в организме:

II. Детоксикант не должен разрушать жизненно необходимые комплексные соединения; соединения, которые могут образовываться при взаимодействии детоксиканта и ионов биометаллов, должны быть менее прочными, чем существующие в организме.



Рассмотренные примеры помогут Вам при изучении курса «Безопасность жизнедеятельности».

Хелаты широко применяются в аналитической практике. Приблизительно четвертая часть всех аналитических исследований связана с применением хелатов в фотометрическом анализе. При помощи хелатирующих агентов удается удалить из организма человека некоторые вредные металлы, Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} . Так при отравлении свинцом в организм вводят $\text{Na}_2[\text{CaЭДТА}]$. ЭДТА образует со свинцом хелатные комплексные соединения, которые выводятся из организма с уриной.



Какие элементы проявляют наибольшую склонность к образованию комплексов?

Наиболее типичные комплексообразователи — d- и f- элементы. Роль комплексообразователя может играть любой элемент Периодической системы. В соответствии со своей химической природой неметаллические элементы обычно образуют анионные комплексы, в которых роль лигандов играют атомы наиболее электроотрицательных элементов, например, $\text{K}[\text{PF}_6]$; $\text{K}_3[\text{PO}_4]$; $\text{K}_3[\text{PS}_4]$. Что же касается типичных металлических элементов — щелочные и щелочно-земельные элементы — то способность к образованию комплексов с неорганическими лигандами у них выражена слабо. Имеющиеся немногочисленные комплексы являются катионными:



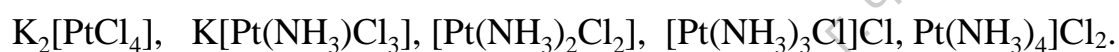
Амфотерные элементы образуют как катионные, так и анионные комплексы:



При изучении **электропроводности** растворов комплексных соединений было установлено, что молярная проводимость складывается аддитивно из подвижностей отдельных ионов. Ионы одного заряда обладают примерно одинаковой подвижностью. Подвижности катионов и анионов, имеющих равные по величине, хотя и противоположные по знаку заряды,

также различаются мало. Вследствие этого стало возможным определение интервалов значений проводимости, характерных для электролитов определенного типа. А. Вернер и Миолати установили интервалы электрической проводимости солей типа 1:1; 1:2 и 2:1; 1:3 и 3:1. Измерение проводимости комплексных соединений позволило отнести их к тому или иному типу электролитов и использования величины электропроводности для установления координационных формул соединений.

Ряд комплексных соединений, образующихся в результате постепенного замещения хлорид-ионов в $K_2[PtCl_4]$ на NH_3 , выглядит так:



По мере того, как нейтральные молекулы NH_3 замещают во внутренней сфере комплексного соединения $K_2[PtCl_4]$ отрицательно заряженные хлорид-ионы, заряд комплексного соединения понижается на единицу. Поэтому на первой ступени комплексное соединение из электролита типа 2:1- $K_2[PtCl_4]$ переходит в электролит типа 1:1, т.е. $K[Pt(NH_3)Cl_3]$. Вследствие этого его электрическая проводимость должна понижаться. На второй ступени замещения получается соединение $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, которое не имеет ионов во внешней сфере и поэтому является неэлектролитом. Дальнейшее замещение внутрисферных хлорид-ионов на аммиак приводит к образованию комплексного иона катионного типа. Для того, чтобы комплексное соединение в целом было нейтральным, хлорид-ион должен расположиться во внешней сфере: $[Pt(NH_3)_3Cl]Cl$. В результате этого замещения снова получается электролит типа 1:1. Замещение последнего хлорид-иона на аммиак приводит к образованию $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$, т.е. электролита типа 1:2. Эксперимент показал, что электрическая проводимость растворов комплексов, входящих в данный ряд, изменяется в полном соответствии с координационной теорией (рис.3).

Аналогичная диаграмма изменения проводимости в ряду комплексных соединений от $K_2[PtCl_6]$ к $[Pt(NH_3)_6]Cl_4$ подтверждает, что электрическая

проводимость соединений закономерно изменяется, проходя через минимум. (рис.3). Полученные данные были использованы для установления координационных формул соединений (табл.3).

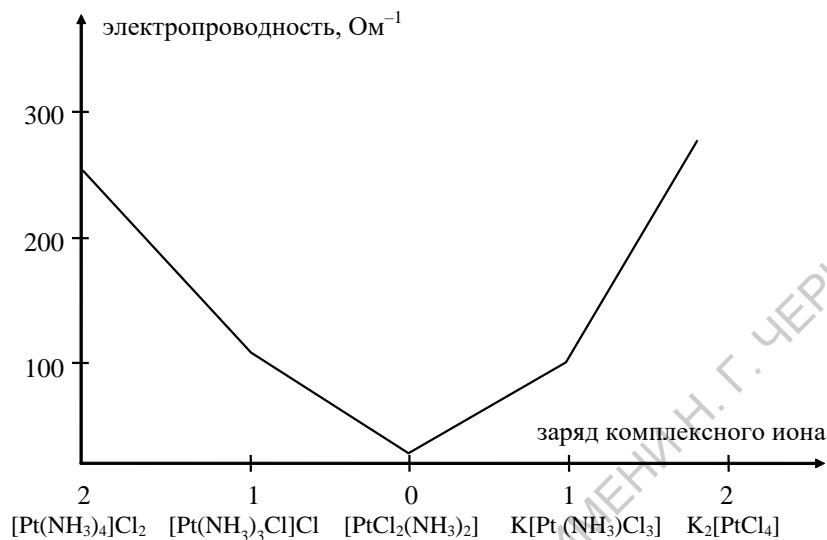


Рис. 3. Зависимость электропроводности водных растворов комплексных соединений от заряда комплексного иона

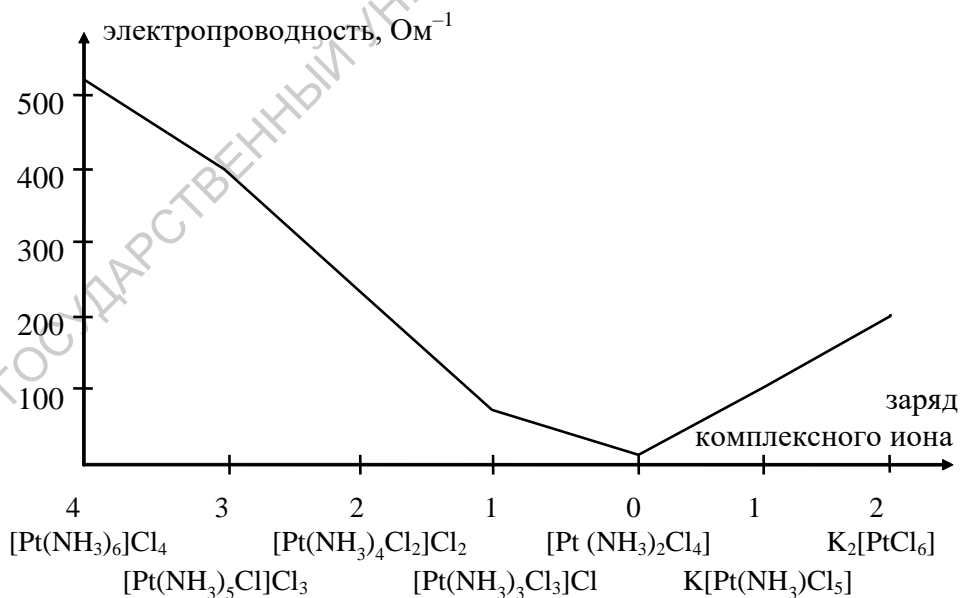


Рис. 4. Зависимость электропроводности водных растворов комплексных соединений от заряда комплексного иона

Таблица 3

Электропроводность 0,001 М водных растворов комплексных соединений и их координационные формулы:

Молекулярная формула	Электропроводность	Тип электролита	Координационная формула
NaCl	123,7	1:1	–
PtCl ₄ ·3NH ₃	96,8	1:1	[Pt(NH ₃) ₃ Cl ₃]Cl
PtCl ₄ ·NH ₃ ·KCl	106,8	1:1	K[Pt(NH ₃)Cl ₅]
CaCl ₂	260,8	1:2	–
CoCl ₃ ·5NH ₃	261,3	1:2	[Co(NH ₃) ₅ Cl]Cl ₂
PtCl ₄ ·2NH ₃	0	неэлектролит	[Pt(NH ₃) ₂ Cl ₄]
LaCl ₃	393,5	1:3	–
CoCl ₃ ·6NH ₃	431,6	1:3	[Co(NH ₃) ₆]Cl ₃

1.3. НОМЕНКЛАТУРА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Основы современной номенклатуры комплексных соединений были заложены Альфредом Вернером. До его работ в этой области химии не существовало никакой системы. Комплексные соединения называли, руководствуясь их внешним видом, например, «пурпуреосоль» (красная соль) [Co(NH₃)₅Cl]Cl₂, лутеосоль (желтая соль) состава [Co(NH₃)₆]Cl₃, либо происхождением, например, красная кровяная соль K₃[Fe(CN)₆] и т.п.

Немало комплексных соединений получили имена химиков, синтезировавших их: соль Фишера K₃[Co(NO₂)₆], соль Рейнеке NH₄[Cr(NH₃)₂(NCS)₄], первое основание Рейзе [Pt(NH₃)₄](OH)₂ и др.

Затем была предложена номенклатура, разработанная основателем координационной теории швейцарским химиком Альфредом Вернером, и принятая в несколько измененном виде его последователями.

Названия комплексных соединений, применяемые в настоящее время, одобрены Международным Союзом теоретической и прикладной химии

(ИЮПАК) и подлежат периодическому пересмотру. В соответствии с правилами ИЮПАК каждое координационное соединение получает свое собственное **систематическое** название, полностью отражающее его состав. Называть комплексные соединения по любой другой номенклатуре, кроме систематической, не рекомендуется.



Как составить формулу комплексного соединения?

Комплексную частицу обязательно заключают в квадратные скобки, соблюдая следующий порядок: *вначале записывают центральный атом, затем положительно заряженные лиганды, нейтральные и потом отрицательно заряженные*: $[M(L_1)^+(L_2)^0(L_3)^-]$. Если в состав комплекса входит несколько одинаковых лигандов, то их количество указывают числовым индексом, заключая формулы многоатомных лигандов в круглые или фигурные скобки. Например: $[Co(NH_3)_5Cl]$. Скобки применяют и в случае одноатомных лигандов, если возможны разночтения, а также для отделения лигандов друг от друга во избежание двусмысленности ($[Re(CN)_4N]$). Зная заряд комплексной частицы, формируют внешнюю сферу: поскольку координационное число равно 6, то центральный атом, вероятно, имеет заряд +3, а внутренняя сфера $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$. Мостиковые лиганды обозначают греческой буквой μ_n , где индекс $n=3,4,\dots$ показывает количество соединенных центральных атомов, если их больше чем два.

Если необходимо отделить формулы сложных лигандов, используют круглые скобки, а в более сложных случаях – также и фигурные, например: $[(\dots)]$, $\{(\dots)\}$, $\{[(\dots)]\}$.

Например, $[Pt\{P(CH_3)_3\}_2Cl_2]$ - дихлоробис(триметилфосфин)платина(II).

Название комплексного соединения составляют, читая его формулу *справа налево*, строго соблюдая указанный порядок расположения лигандов.

В названиях первыми называют анионы, а затем катионы. Так, называя $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$, следует начинать с хлорид-иона Cl^- .

В названии **комплексного иона** или молекулы лиганды указывают прежде металла. Лиганды перечисляют в порядке уменьшения их зарядов от положительных значений к отрицательным. Более простые лиганды указывают в первую очередь, а затем сложные. В формулах многоядерных комплексов указывают число центральных атомов. Приставки, указывающие число лигандов, входят в название лиганда:



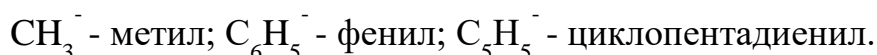
- *анионным* лигандам дают окончание "о" (табл. 4).

Таблица 4

Названия анионных лигандов

Cl^-	- хлоро	OH^-	- гидроксо
F^-	- фторо	NH_2^-	- амидо
CN^-	- циано	NH^{2-}	- имидо
H^-	- гидридо	NO_3^-	- нитрато
N^{3-}	- нитридо	CO_3^{2-}	- карбонато
N_3^-	- азидо	SO_3^{2-}	- сульфито
O^{2-}	- оксо	HSO_4^{2-}	- гидросульфато
O_2^{2-}	- пероксо	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	- тиосульфато
O_2^-	- надпероксо	IO_6^{5-}	- ортопериодато
O_3^-	- озono	S^{2-}	- тио
S_2^{2-}	- дисульфидо(2-);	HS^-	- меркапто

Анионы углеводородов называют как радикалы, не употребляя соединительной гласной:



Нейтральные лиганды называют также, как молекулы. Особые названия: H_2O – аква, NH_3 – аммин, NO – нитрозил, SO_2 – диоксосера, CO – карбонил, PF_3 – трифторофосфор, N_2 – диазот, N_2H_4 – гидразин, C_2H_4 – этилен.

Катионные лиганды: $N_2H_5^+$ - гидразиний, NO_2^+ - нитроиллий, NO^+ - нитрозилий, H^+ - гидро.

Число лигандов каждого вида (если оно больше единицы) указывают греческими приставками — ди, три, тетра, пента и т.д. Если название самого лиганда содержит греческую приставку, то название лиганда заключается в скобки и к нему присоединяют приставку другого типа — бис-, трис-, тетракис-, пентакис-, — 2,3,4,5. Например,



Название соединения с **комплексным анионом** составляют из названия **аниона** в **именительном** падеже и **катиона** в **родительном**. В названии комплексного аниона используют латинский корень названия комплексообразователя, дополняя его окончанием **-ат** и указывая его степень окисления в скобках (табл. 5).

Таблица 5

Названия комплексных соединений с комплексным анионом

<i>Координационная формула</i>	<i>Название соединения</i>
$(NH_4)_2[PtCl_6]$	гексахлороплатинат(IV) аммония
$K_4[Fe(CN)_6]$	гексацианоферрат(II) калия
$K_4[Ni(CN)_4]$	тетрацианоникелат(0) калия
$Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$	бис(тиосульфато)аргентат(I) натрия
$Li[AlH_4]$	тетрагидридоалюминат(III) лития
$K[B(C_6H_5)_4]$	тетрафенилборат(III) калия
$K_2[FeNO(CN)_5]$	пентацианонитрозилферрат(III) калия
$K_7[Cu(IO_6)_2]$	бис(ортопериодато)купрат(III) калия
$H_2[Mn(IO_3)_6]$	гексаиодатоманганат(IV) водорода
$K_2[Hg(NO_3)_4]$	тетранитратомеркурат(II) калия
$Na_2[Sn(N_3)_6]$	гексаазидостаннат(IV) натрия
$K_2[Re(CN)_4N]$	нитридотетрацианоренат(V) калия
$Rb_4[Sb^{III}Cl_6][Sb^VCl_6]$	гексахлоростибат(V)- гексахлоростибат(III) рубидия

В названии **комплексного катиона** используют русское название металла, изменяя падеж названия комплексообразователя на **родительный** и

указывая его степень окисления в скобках римскими цифрами сразу же за названием металла. Название соединения, содержащего **комплексный катион**, формируется из названия внешнесферного аниона в именительном падеже и названия комплексного катиона. Названия катиона и аниона пишутся отдельно (табл. 6).

Таблица 6

Названия комплексных соединений с комплексным катионом

<i>Координационная формула</i>	<i>Название соединения</i>
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$	гидроксид диамминсеребра(I)
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	гидрат сульфата тетрааквамеди(II)
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{ClO}_4)_2$	перхлорат тетраамминмеди(II);
$[\text{Pt}(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2]\text{Br}_2$	бромид дихлородигидразинийплатины(II)
$[\text{Ru}(\text{N}_2)(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$	хлорид пентааммин(диазот)рутения(II)
$[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_4(\text{HSO}_3)]\text{Cl}$	хлорид гидросульфатотетраамминакварутения(II)
$[\text{Cs}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2$	сульфат гексааквагаллия-гексааквацезия
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$	хлорид дихлоротетрааквахрома(III)
$[\text{Co}(\text{en})_2\text{F}_2]\text{ClO}_4$	перхлорат дифторо-бис-(этилендиамин)- дифторокобальта (II)
$[\text{Hg}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$	нитрат диаквадиртути (2+)

Названия комплексов *без внешней сферы* состоят из одного слова. Вначале указывается число и названия лигандов, затем металл-комплексообразователь в *именительном падеже* (в случае многоядерных комплексов – с указанием числа центральных атомов), степень окисления не указывается (табл. 7).

Таблица 7

Названия комплексов без внешней сферы

<i>Координационная формула</i>	<i>Название соединения</i>
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$	тетрахлородиаминоплатина
$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$	тетракарбонилникель
$[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$	октакарбонилдикобальт
$[\text{Al}_2\text{Cl}_6]$	гексахлородиалюминий
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$	трихлоротриамминкобальт
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NO}_2)_2]$	динитротетрааквакобальт(II)
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]$	динитритотетраамминкобальт(II)
$[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$	добензолхром
$[\text{Pt}\{\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\}_2\text{Cl}_2]$	дихлоробис(триэтилфосфин)платина

Названия соединений, содержащих **комплексный катион** и **комплексный анион**, составляются по тем же правилам (табл. 8).

Таблица 8

Названия комплексов,
содержащих комплексный катион и комплексный анион

<i>Координационная формула</i>	<i>Название соединения</i>
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_6]$	гексахлороплатинат(IV)тетраамминплатины(II)
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]_3$	тетранитродиаминокобальтат(III)гексаамминкобальта(III)
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$	хлорид дихлоротетраамминплатины(IV)тетраамминплатины(II)
$[\text{Ir}(\text{py})_4(\text{NO}_2)_2][\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]$	динитротетрапиридиридий(III) динитроаргентат(I)

Мостиковые группы и многоядерные комплексы: названию мостиковых групп предшествует греческая буква μ (мю), которая повторяется перед названием мостикового лиганда каждого вида, При перечислении лигандов сначала называют мостиковые в порядке их усложнения, затем немостиковые, а после – комплексообразователи с указанием их числа. Например: $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}-\text{NH}_2-\text{Co}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_5$

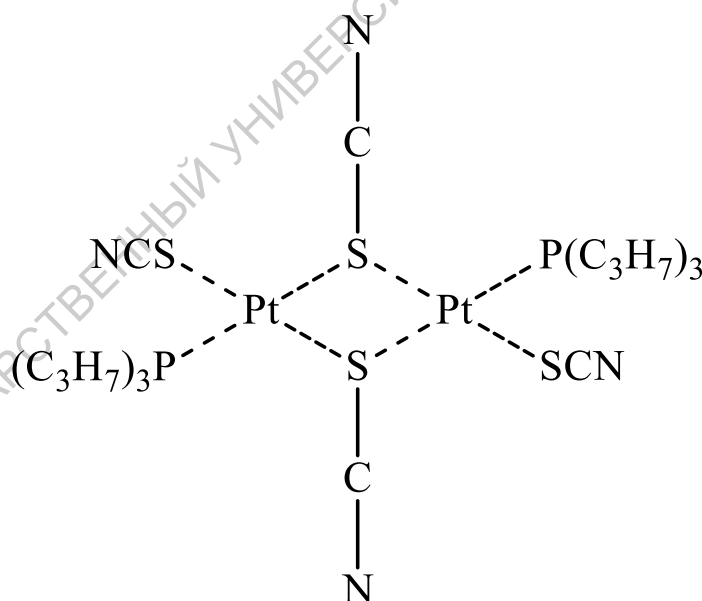
хлорид (μ -амидо)-декаамминдикобальта(III) или

хлорид (μ -амидо)-бис {пентаамминкобальта(III)}

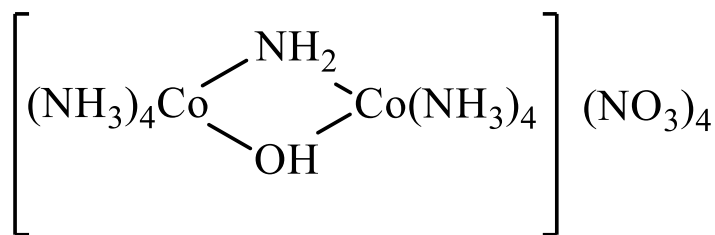
В названиях полиядерных комплексов первыми перечисляются мостиковые лиганды в порядке уменьшения мостиковой емкости (после названия мостикового лиганда указывается мостиковый атом).

Например:

$[\{\text{Pt}(\text{P}(\text{C}_3\text{H}_7)_3)_2\}_2(\text{SCN})_2(\mu\text{-SCN})_2]$ – ди- μ -тиоцианато-S-бис(тиоцианато-(трипропилфосфин))платина(II):



$[\{\text{Co}(\text{NH}_3)_4\}_2(\mu\text{-NH}_2)(\mu\text{-OH})](\text{NO}_3)_4$ – μ -амидо- μ -гидроксооктааминкобальта нитрат:



Координационные соединения с лигандами, являющимися ароматическими или ненасыщенными органическими молекулами, содержат в названиях греческую букву η с надстрочным числовым индексом, определяющим топологическую характеристику связей центрального атома с лигандом. Например:

$[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ – бис(η^5 -циклопентадиенил)железо;

$[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ – бис(η^6 -бензол)хром;

$[\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Cl}$ – трикарбонил(η^7 -циклогептатриенилиум) молибден(I) хлорид.



Рассмотренные примеры помогут Вам при изучении курса «Органическая химия и основы супрамолекулярной химии».

Комплексными могут быть **кислоты и основания**. В этом случае в названиях кислот вводится слово кислота, а в название оснований – слово гидроксид. Например:

$\text{H}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – гексацианоферратная кислота или гексацианожелезная кислота;

$\text{H}_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$ – тетракис(тримолибдато)фосфатная кислота или тетракис(тримолибдато)фосфорная кислота;

$[\text{Zn}(\text{py})_4](\text{OH})_2$ – тетрапиридинцинк гидроксид;

$[\text{Pt}(\text{en})_2(\text{CN})(\text{NO}_2)](\text{OH})_2$ – нитроцианобис(этилендиамин)платина(IV) гидроксид.

Наряду с систематическими названиями комплексных соединений применяются и *тривиальные*, некоторые из них приведены ниже:

<i>Координационная формула</i>	<i>Систематическое название</i>	<i>Тривиальное название</i>
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$	Хлорид хлоропентаамминкобальт(III)	пурпуреосоль
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	Хлорид гексаамминкобальт(III)	лутеосоль
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Гексацианоферрат(III) калия	красная кровяная соль
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Гексацианоферрат(II) калия	желтая кровяная соль
$\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$	Гексанитритокобальтат(III) калия	соль Фишера
$\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$	Тетраизотиоцианатодиаминхромат (III) аммония	Соль Рейнеке

Следует отметить, что принятая международная номенклатура координационных соединений не всегда дает возможность отразить строение комплекса в его названии.



Рассмотренные примеры помогут Вам при выполнении лабораторных работ.

Индивидуальное задание студента

Используя освоенный материал, каждый студент должен выполнить обязательное индивидуальное задание по следующему алгоритму:

1. Название комплексного соединения (номенклатура ИЮПАК, тривиальная).
2. Металл- комплексообразователь и его степень окисления.
3. Лиганд и его дентантность, координационное число.
4. Уравнение диссоциации и тип электролита
5. Историческая справка.
6. Практическое применение

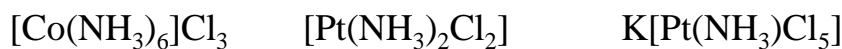
Формулы комплексных соединений

для индивидуального задания студентов

$[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$	$[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$
$[\text{V}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$	$[\text{PtCl}_6]^{2-}$
$[\text{Cr}(\text{en})_3]^{2+}$	$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
$[\text{Ga}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$	$\text{K}_3[\text{Ni}(\text{NO}_2)_6]$
$[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$	$[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$
$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{N}_2\text{H}_4)(\text{NH}_2\text{OH})\text{I}]^+$
$[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$
$[\text{HgI}_4]^{2-}$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$
$[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$	$[\text{Co}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}_2$
$\text{K}_2[\text{NiCl}_6]$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$

ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

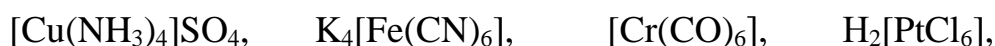
1. Определите степень окисления металла-комплексобразователя в каждом из следующих соединений:



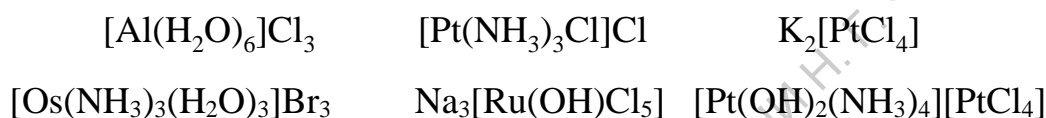
2. Определите координационное число металла-комплексобразователя:



3. Составьте названия комплексных соединений:



4. Составьте названия соединений:



5. Запишите формулу комплексного иона, если известно, что он содержит:

а) ион меди (II), связанный с шестью молекулами воды;

б) ион хрома (III), связанный с двумя молекулами воды, двумя хлорид-ионами и одним оксалат-ионом;

в) ион хрома (III), связанный с тремя оксалат-ионами.

6. Запишите координационную формулу каждого из следующих соединений:

а) диамминдихлороплатина;

б) гексацианоферрат (III) калия;

в) перхлорат бис-(этилендиаммин)-дифторокобальта(III);

г) нитрата роданопентаамминкобальта (III);

д) бромида гексаамминосмия(III);

е) тетрахлолоплатината (II) дигидроксотетраамминплатины(IV)

ж) гексацианохромата(III);

з) гексаамминкобальта(III);

7. Из приведенных ниже координационных соединений и простых солей выберите пары, состоящие из комплекса и соли, которые должны иметь приблизительно одинаковую электропроводность в водном растворе:



8. На основании приведенных ниже данных о молярной электропроводности растворов ряда комплексов платины(IV) запишите координационную формулу каждого комплекса и составьте название каждого соединения:

Молекулярная формула	Молекулярная электропроводность, Ом ⁻¹ C=0,05M
Pt(NH ₃) ₆ Cl ₄	523
Pt(NH ₃) ₄ Cl ₄	228
Pt(NH ₃) ₃ Cl ₄	97
Pt(NH ₃) ₂ Cl ₄	0
KPt(NH ₃)Cl ₅	108

9. Измерение электрической проводимости свежеприготовленного раствора соединения состава CoCl₂NO₃·5NH₃ показывает, что оно распадается на три иона. Известно также, что весь хлор, содержащийся в составе этого соединения, практически полностью осаждается при действии нитрата серебра. Составьте координационную формулу соединения.

10. Используя в качестве лигандов бромид-ион и аммиак, составьте формулы:

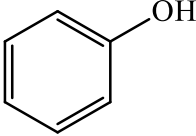
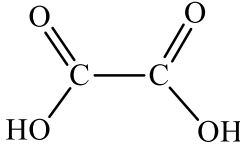
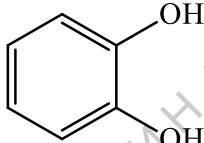
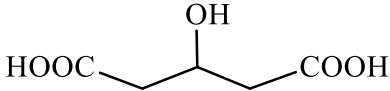
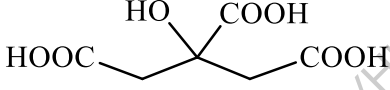
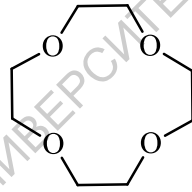
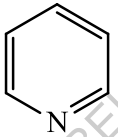
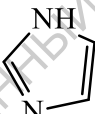
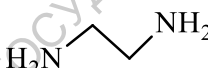
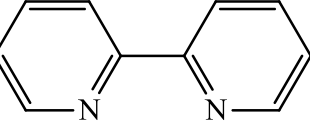
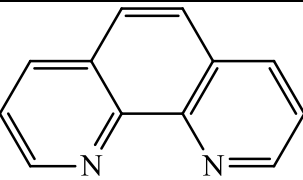
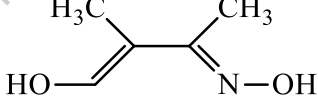
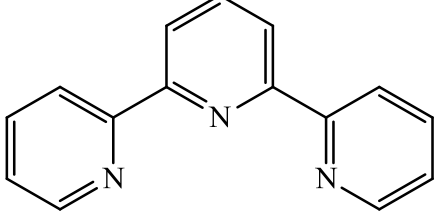
а) шестикoordинационного комплекса палладия(IV), водный раствор которого является неэлектролитом;

б) координационного комплекса хрома(III), водный раствор которого имеет приблизительно такую же электропроводность, как и водный раствор бромида калия.

11. При действии на соль состава Co(NO₃)₂·SCN·5NH₃ иона железа(III) не наблюдается характерного окрашивания, связанного с образованием Fe(SCN)₃. Отсутствуют также специфические реакции на ион кобальта и

аммиак. Изучение этой соли показано наличие в растворе трех ионов.
Предложите координационную формулу вещества.

12. Определите дентантность лигандов в комплексных соединениях:

Донорный атом	Структурная формула	Дентантность
O	H_2O $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$ $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$ 	Монодентатные
	 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$ 	Бидентатные
		Тридентатные
	 	Тетрадентатные
N	NH_3  	Монодентатные
	   	Бидентатные
		Тридентатные

ГЛОССАРИЙ

«ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ И ПОНЯТИЯ»

Комплексные соединения – соединения существующие, как в кристаллическом состоянии, так и в растворе, особенностью которых является наличие центрального атома, окруженного лигандами. Центральный атом – акцептор электронов, лиганд – донор электронов.

Или – соединения, в узлах кристаллов которых находятся комплексные ионы, способные к самостоятельному существованию в растворе.

Комплексный ион – совокупность комплексообразователя и лигандов, имеющая электрический заряд.

Комплексообразователь – атом, условный ион или молекула, координирующие лиганды.

Лиганды – нейтральные молекулы или кислотные остатки, которые координируются вокруг центрального атома.

Координационное число – число координационных мест (число ковалентных связей), занимаемых (образуемых) лигандами.

Координационное число – число соседних атомов, с которыми непосредственно связан атом-комплексообразователь. Координационное число иона металла равно числу донорных атомов, с которыми он связан.

Правило Магнуса - координационное число комплексообразователя зависит от соотношения радиусов лиганда и центрального атома.

Координационная (внутренняя) сфера – совокупность центрального атома-комплексообразователя и непосредственно с ним связанных лигандов.

Координационная связь – химическая связь между комплексообразователем и лигандами.

Дентатность лигандов – число ковалентных связей, образуемых лигандом с комплексообразователем

Монодентатный лиганд – лиганд, который занимает одно координационное место.

Бидентатный лиганд – лиганд, который занимает в координационной сфере два координационных места.

Полидентатные лиганды – лиганды, которые имеют несколько донорных атомов и занимают в координационной сфере несколько координационных мест.

Мостиковые лиганды – лиганды, связывающие между собой два комплексообразователя во внутренней сфере.

Мостиковые лиганды – полидентатные лиганды, могут одновременно входить в координационные сферы нескольких комплексообразователей. Комплексы с мостиковыми лигандами являются **полиядерными**.

Амбинентатный лиганд – лиганд, который может быть координирован с комплексообразователем через разные атомы, входящие в его состав.

Внешняя сфера комплексного соединения – ионы и (или) молекулы, не находящиеся в непосредственной химической связи с комплексообразователем, но нейтрализующие заряд комплексного иона (внутренней сферы). **Или**

Внешняя сфера – состоит из противоионов, которые обеспечивают электронейтральность молекулы в целом.

Катионные комплексы – комплексные соединения, образующие в растворе комплексный катион (частица с положительным зарядом).

Анионный комплекс – комплексные соединения, образующие в растворе комплексный анион (частица с отрицательным зарядом).

Нейтральный комплекс – комплексные соединения, не являющиеся электролитом.

Комплексные кислоты – в качестве внешнесферных ионов выступают ионы водорода.

Комплексные основания – в качестве внешнесферных ионов выступают гидроксид-анионы.

Аквакомплексы – комплексные соединения, содержащие аквакатионы.

Ацидокомплексы – комплексные соединения, в которых лигандами являются анионы кислот.

Проработав предлагаемый теоретический материал, вы должны

знать:

- понятия центральный ион-комплексообразователь; лиганд; координационное число; внешняя и внутренняя сфера; дентатность лиганда;
- алгоритм составления названий по координационным формулам соединений;
- алгоритм составления координационных формул по названию соединения;
- различные типы классификации комплексных соединений;

уметь:

- определять ион-комплексообразователь и степень окисления металла-комплексообразователя по заряду комплексного иона;
- координационное число иона-комплексообразователя;
- определять заряд комплексного иона;
- указывать атом-донор в частице лиганда, дентатность лиганда;
- составлять название комплексного соединения по координационной формуле;
- составлять формулу комплексного соединения по описанию свойств водных растворов комплекса;
- составлять координационную формулу по названию соединения;
- использовать данные об электропроводности растворов, реакций осаждения для составления координационных формул комплексных соединений;

владеть: навыками составления формул, написания названий комплексных соединений.

Список литературы

1. Неорганическая химия. В 2-х т. Т. 1./Пер. с англ. А.И.Жирова, Д.О.Чаркина, М.Г. Розовой, С.Я. Истомина, М.Е. Тамм. М.: Мир, 2009.- 679с.
2. Неорганическая химия. В 2-х т. Т. 2. /Пер. с англ. А.И.Жирова, Д.О. Чаркина, М.Г. Розовой, С.Я. Истомина, М.Е. Тамм. - М.: Мир, 2009.- 486 с.
3. Неорганическая химия. Химия элементов: Учебник в 2 томах/Ю.Д. Третьяков, Л.И. Мартыненко, А.Н. Григорьев, А.Ю. Цивадзе – 2 изд., перераб. и доп. –М.:Изд-во МГУ; ИКЦ «Академкнига», 2007.-537 с.
4. Неорганическая химия / Д. Шрайвер, П. Эткинс. пер.с англ. А.И. Жирова. – М.: Мир, 2009.
5. Решебник к учебнику «Неорганическая химия» Д. Шрайвера, П. Эткинса./Пер.с англ. А.И. Жирова. М.: Мир, 2009.- 271 с.
6. Хьюи Дж. Неорганическая химия. М.: Химия, 1987.- 696 с.
7. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. М.: Высшая школа, 1985.- 455 с.
8. Кукушкин Ю.Н. Реакционная способность координационных соединений. Л.: Химия, 1987.- 288 с.
9. Берсукер И.Г. Электронное строение и свойства координационных соединений. Л.: Химия, 1986.- 288 с.
10. Браун Т., Лемей Г. Химия в центре наук. М.: Мир. Т. 2. 1983.- 570 с.
11. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. Учеб. для вузов.- 3-е изд., перераб. и доп.- М.: Высш. шк., 1998. – 743 с.
12. Задачи и вопросы по общей и неорганической химии с ответами и решениями/ Ю.М. Коренев, А.Н. Григорьев, Н.Н. Желиговская, К.М. Дунаева. – М.: Мир, 2004. – 368 с.
13. Неорганическая химия; учеб. Для вузов / Д.А. Князев, С.Н. Смарыгин. - 3-е изд., испр. – М. : Дрофа, 2005. – 591 с.
14. Общая химия: учебник / А. В. Жолнин; под ред. В. А. Попкова, А.В. Жолнина. - 2012. - 400 с.