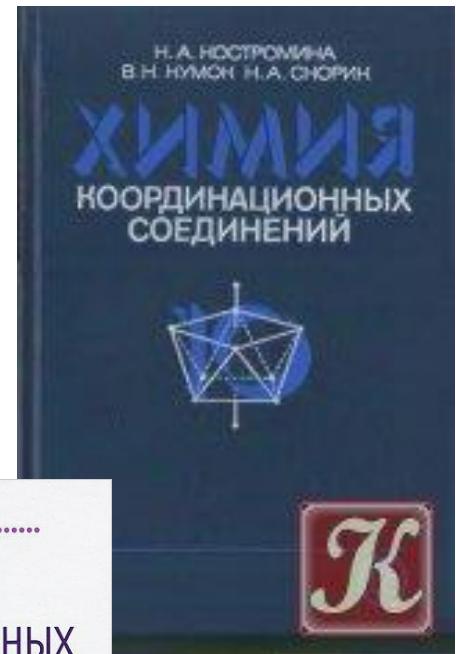
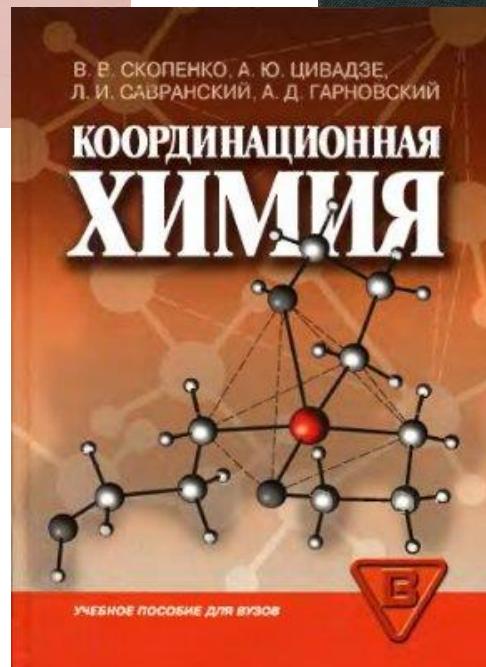
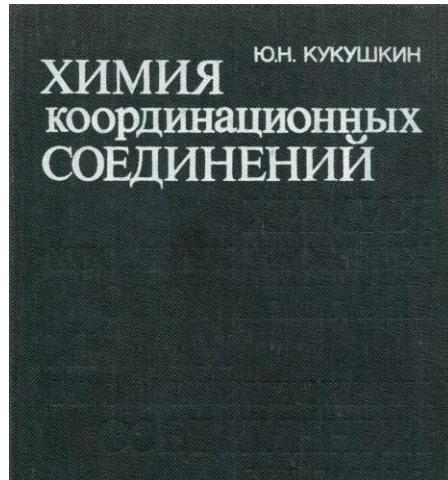




Комплексные соединения

Неорганическая химия, 1 курс, 2025/2026

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

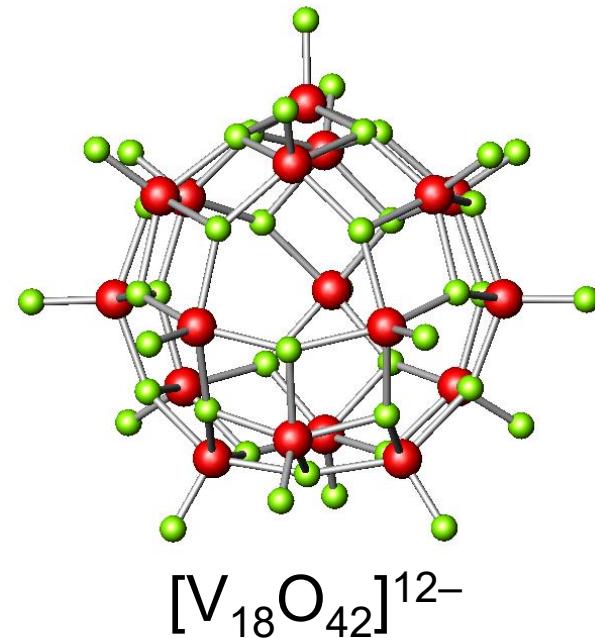
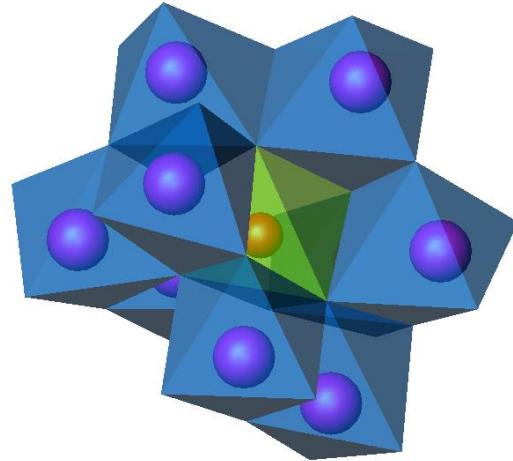
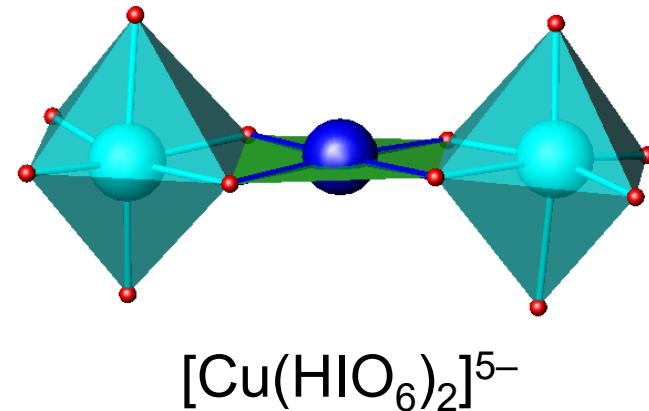
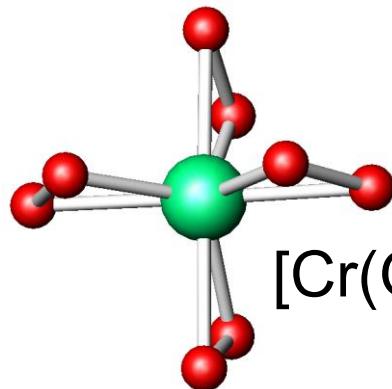
Соединения, содержащие одну или несколько координационных сфер, называются комплексными

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

Насколько сложны комплексы?



Основные понятия

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

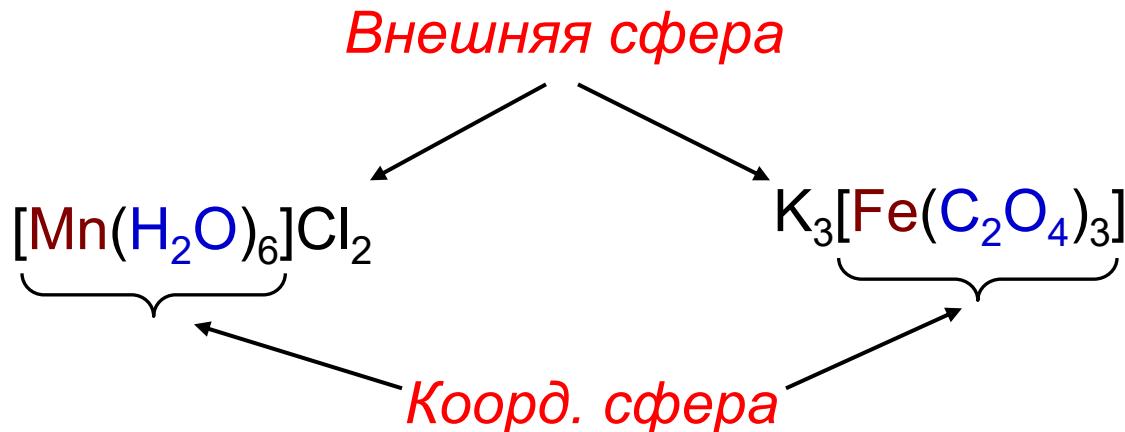
Координационная сфера

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

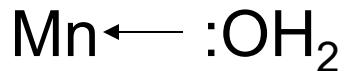
Центральный атом – акцептор электронов, как правило, *d*-металл в неотрицательной степени окисления

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

Совокупность ц.а. и всех L называется координационной сферой

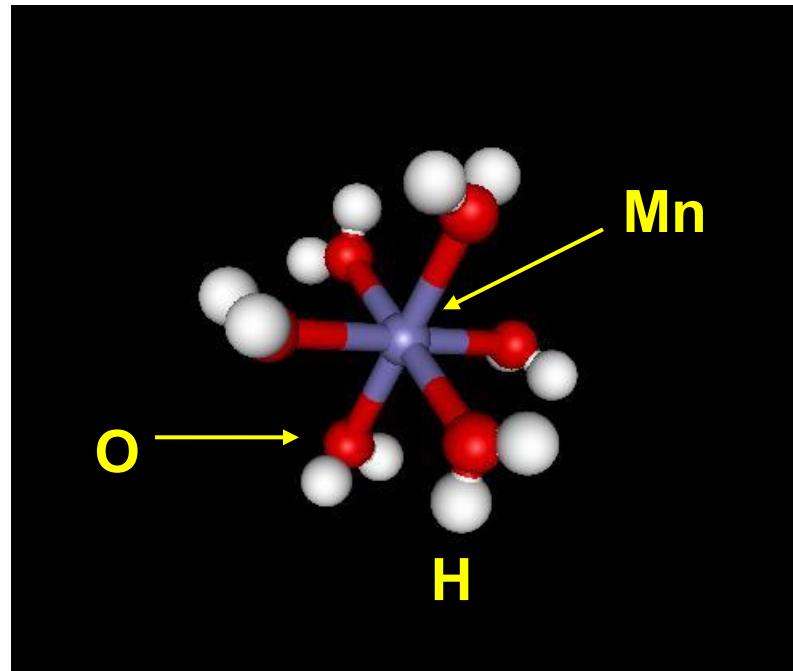
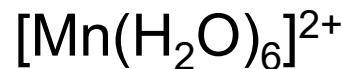


Лиганды



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

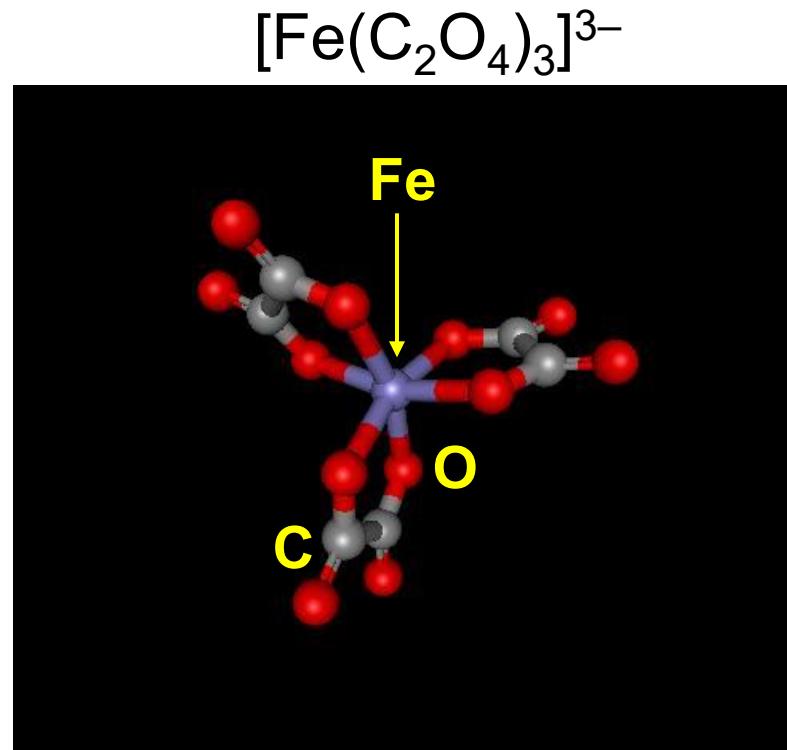
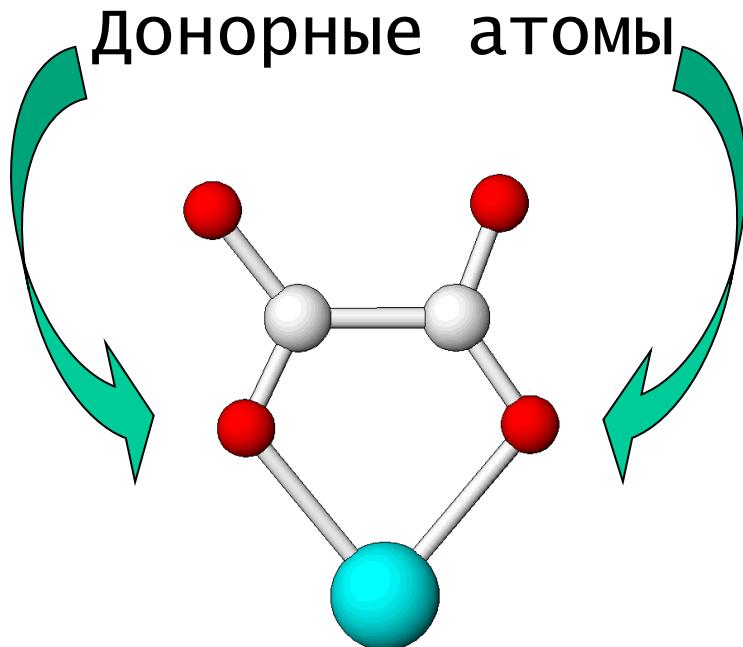
- 1 пара – монодентатный L
- 2 пары – бидентатный L
- 3 пары – тридентатный L



Примеры монодентатных лигандов:

F⁻ (фторо), Cl⁻ (хлоро), Br⁻ (бромо), I⁻ (иодо), H₂O (аква), NH₃ (аммин), OH⁻ (гидроксо), H⁻ (гидро), S²⁻ (сульфо)

Лиганды



Примеры бидентатных лигандов:

NCS^- (роданидо), CH_3COO^- (ацетато),
 $(\text{COO})_2^{2-}$ (оксалато), $(\text{NH}_2\text{CH}_2)_2$ (этилендиамин),
 $\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH})\text{COCH}_3^-$ (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 ₃ trieth	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 донорских атомов	
2	типичное линейное	редкое
3	тривольное	пирамидальное
4	тетраэдрическое, квадратное	
5	квадратно- координатное	тригоно- бипирамидальное
6	октаэдрическое	трикоординатное гексагональное

The diagram illustrates the five possible arrangements of donor atoms around a central metal atom based on the coordination number (k.ch.).

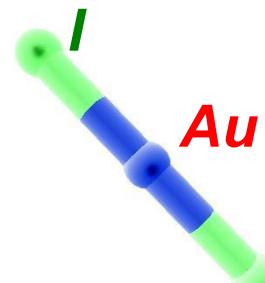
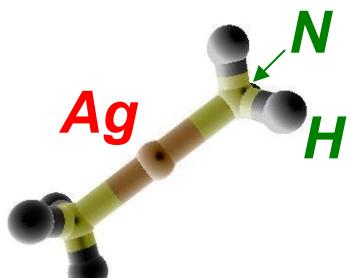
- Coordination number 2:** Shows a linear arrangement (typical) and a rare trigonal bipyramidal arrangement.
- Coordination number 3:** Shows a trivariant arrangement (trigonal pyramidal).
- Coordination number 4:** Shows tetrahedral and square planar arrangements.
- Coordination number 5:** Shows a square pyramidal arrangement.
- Coordination number 6:** Shows octahedral and hexagonal bipyramidal arrangements.

Red arrows point from the 2, 4, and 6 rows to the right column, indicating the more common or typical arrangements for each coordination number.

Координационные числа

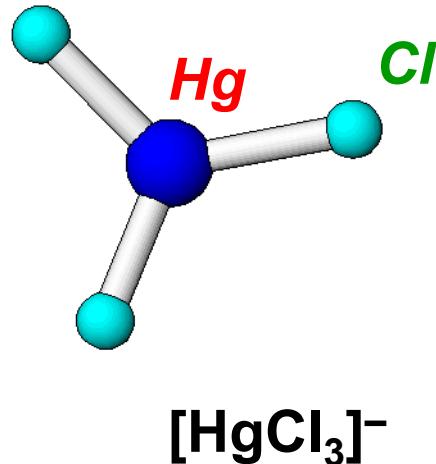
Встречается нечасто, типично для Cu^+ , Cu^{2+} , Ag^+ , Au^+ , Hg^{2+}

К.Ч. = 2



К.Ч. = 3

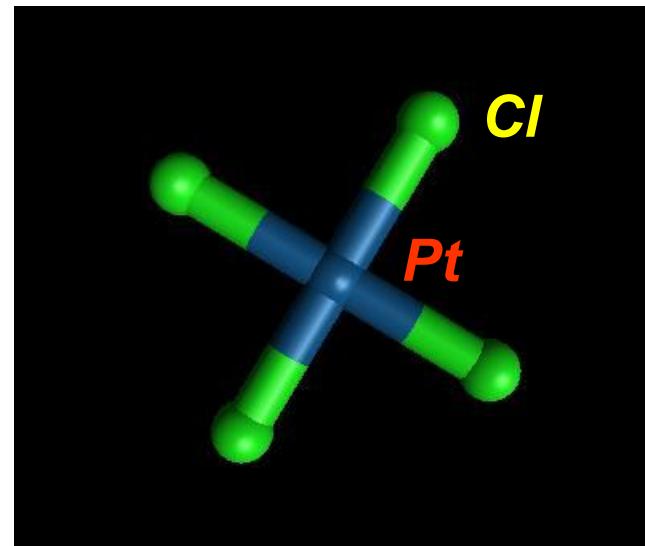
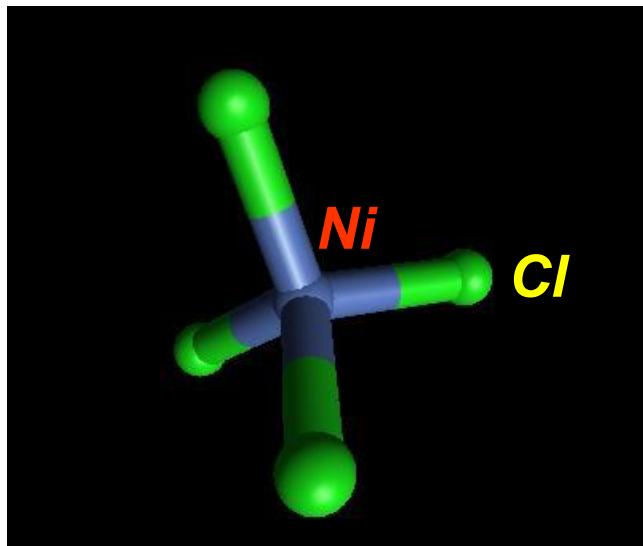
Встречается нечасто, в основном для Hg^{2+} , Ag^+ и некоторых металлов платиновой группы



Координационные числа

К.Ч. = 4

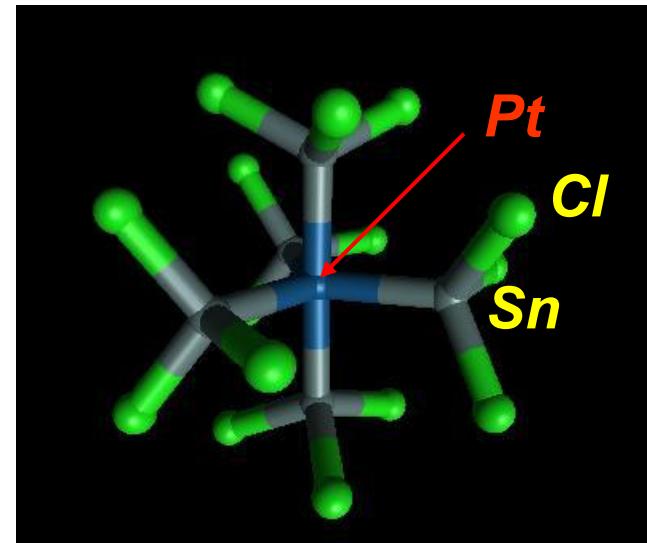
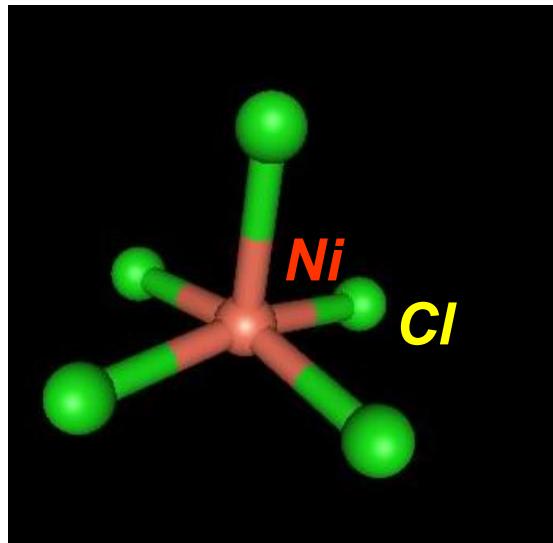
Две очень распространенные конфигурации:
тетраэдр и квадрат; обе встречаются очень
часто среди комплексов d-элементов



Координационные числа

К.Ч. = 5

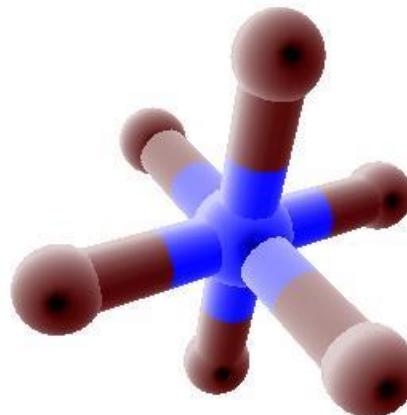
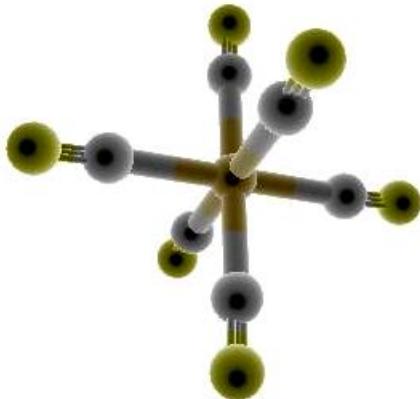
Встречается часто в комплексах 3d-металлов от Fe до Cu в форме квадратной пирамиды, реже – в форме тригональной бипирамиды



Координационные числа

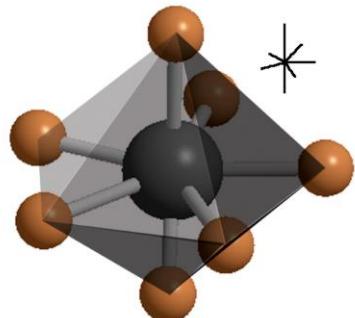
К.Ч. = 6

Октаэдрические комплексы — наиболее часто встречающиеся комплексы для всех переходных элементов

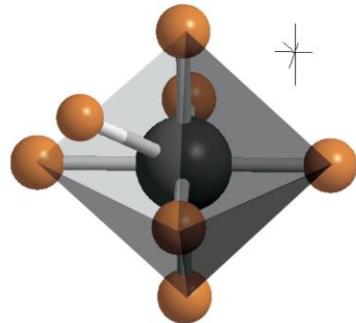


Координационные числа

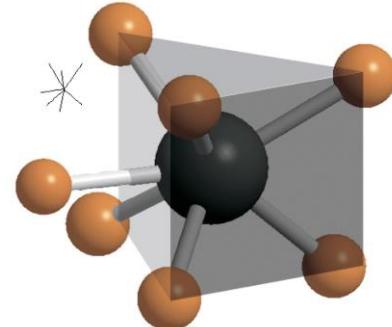
К.Ч. = 7



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

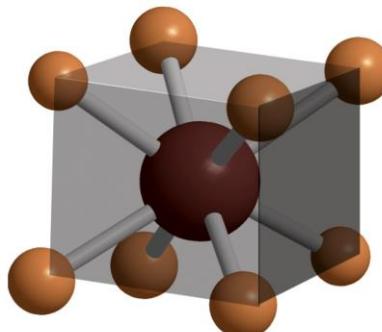


Одношапочный
октаэдр: $[\text{IF}_7]^{2-}$

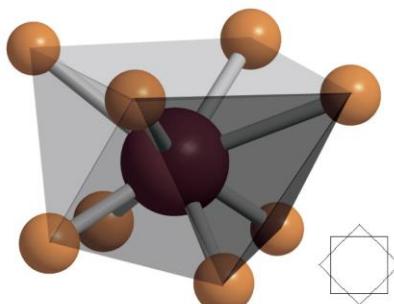


Одношапочная
тригональная
призма: $[\text{TaF}_7]^{2-}$

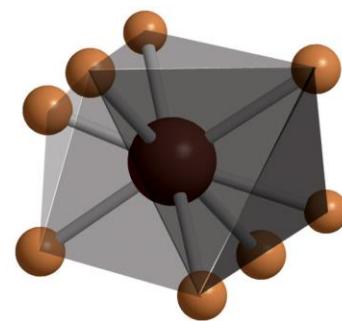
К.Ч. = 8



Куб:
 $[\text{UF}_8]^{3-}$



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



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

Номенклатура

1. Использование традиционных названий:

$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – желтая кровяная соль

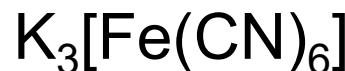
$\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]$ – соль Рейнеке

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ – зеленая соль Магнуса

$\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_4\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – 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



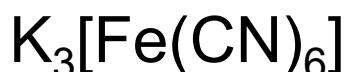
пентахлороникелат(II)



гексаакваванадий(III)



хлоротетрацианоаквакобальтат(III)



гексацианоферрат(III) калия

Изомерия

Изомеры –
вещества одинакового состава, но различного строения

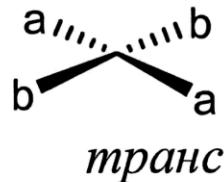
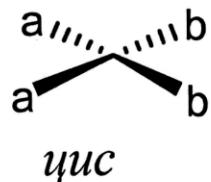
Типы изомерии:

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

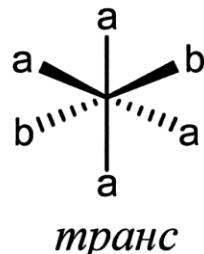
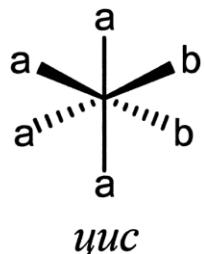
[Ma₂b₂] – квадрат



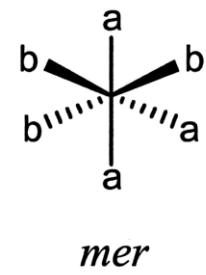
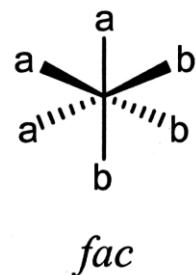
[Mabcd] – квадрат



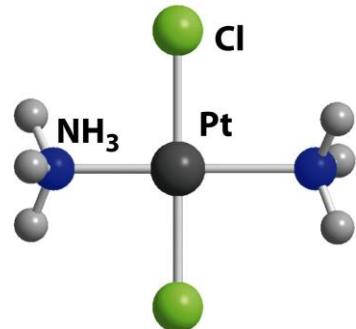
[Ma₄b₂] – октаэдр



[Ma₃b₃] – октаэдр

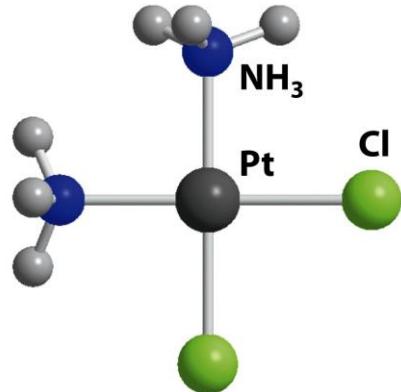


Геометрические изомеры



trans-[Pt(Cl)₂(NH₃)₂]

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

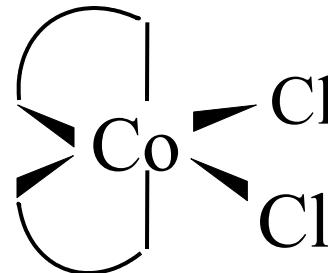


cis-[Pt(Cl)₂(NH₃)₂]

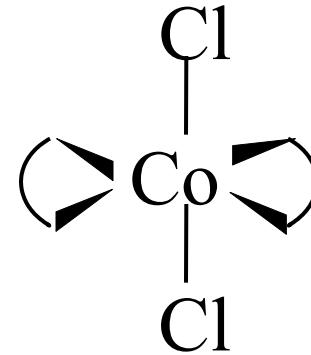
Structure 8-6
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D.F. Shriver, P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller, and F.A. Armstrong

цис-транс
изомеры

в квадрате ← → в октаэдре



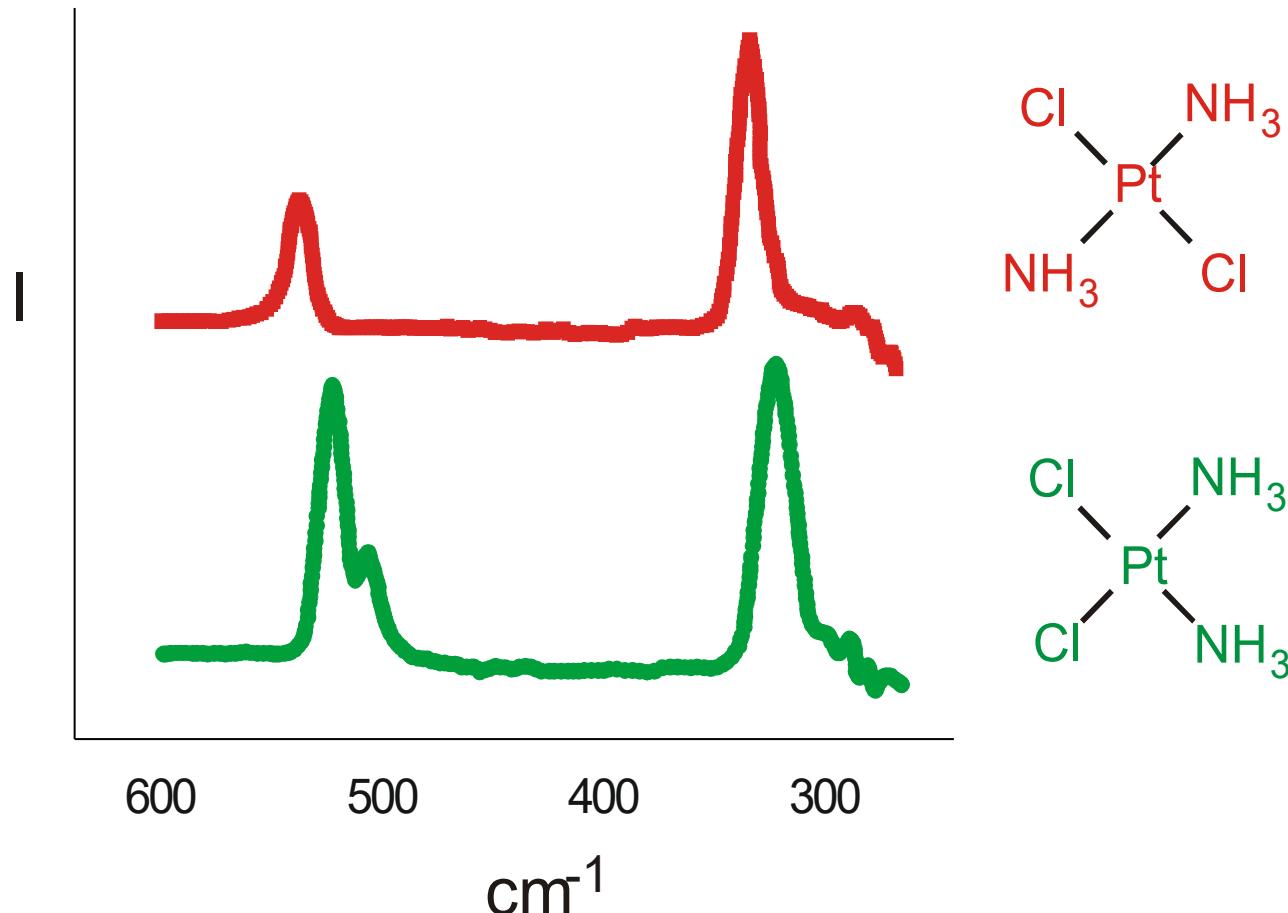
цис-[CoCl₂(en)₂]



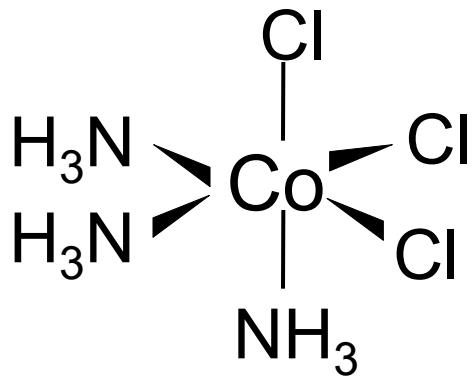
транс-[CoCl₂(en)₂]

Геометрические изомеры

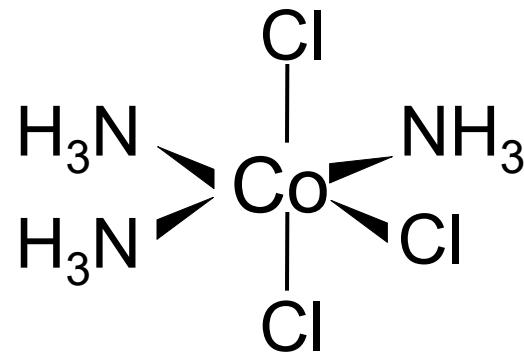
КР-спектр цис и транс изомера $\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2$



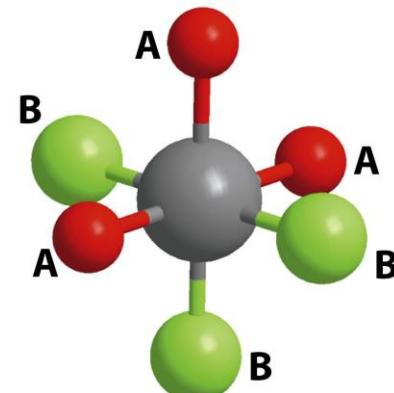
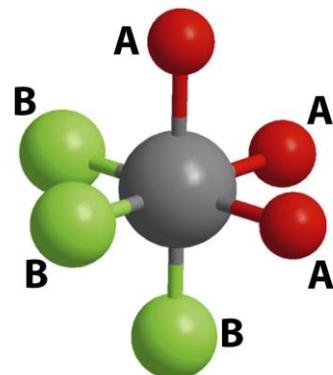
Геометрические изомеры



fac-[CoCl₃(NH₃)₃]
гран-[CoCl₃(NH₃)₃]



mer-[CoCl₃(NH₃)₃]
ос-[CoCl₃(NH₃)₃]

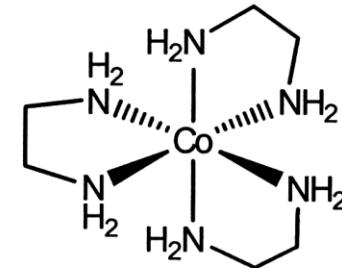
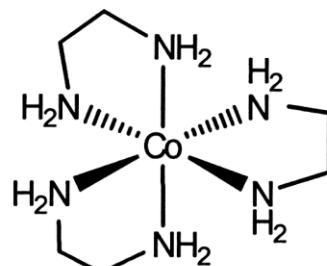
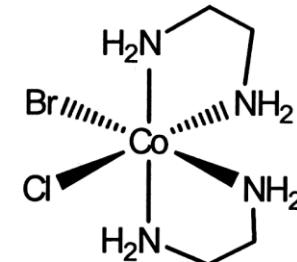
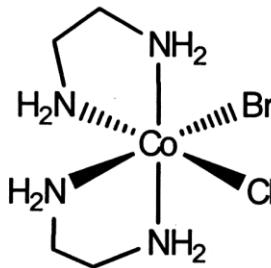


Оптические изомеры

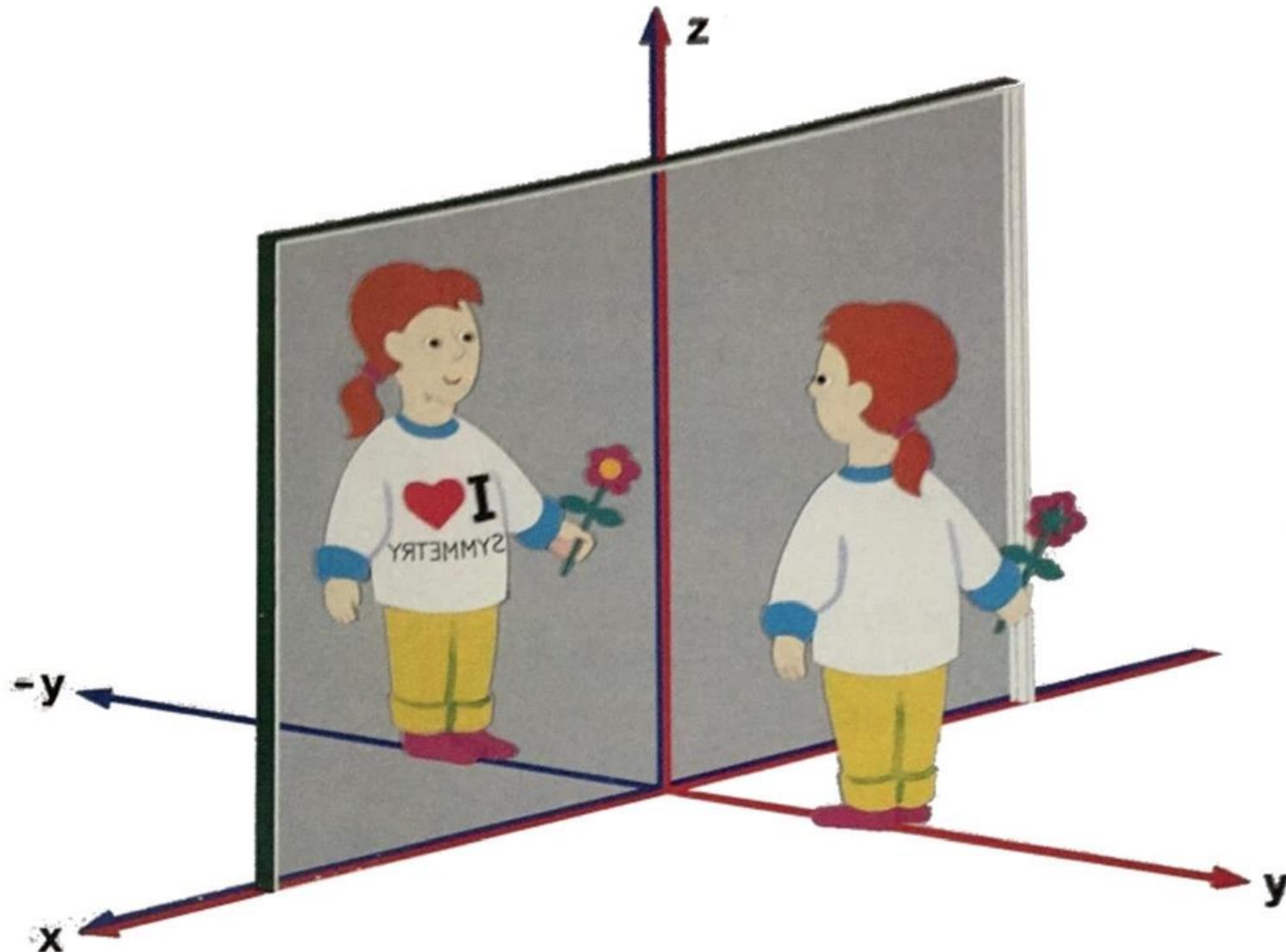
Оптические изомеры

Энантиомеры:
совмещаются при
отражении через
плоскость симметрии

Известны для
тетраэдров и
октаэдров

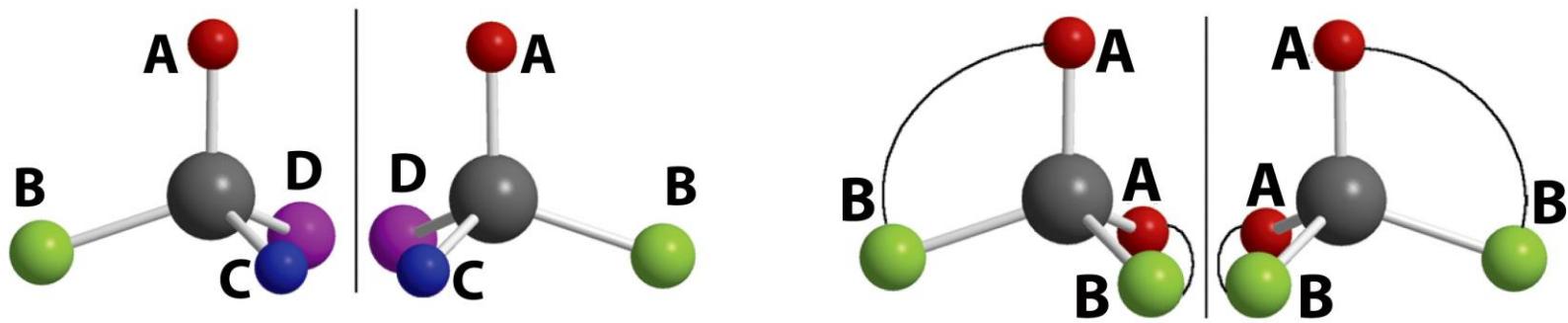


Оптические изомеры

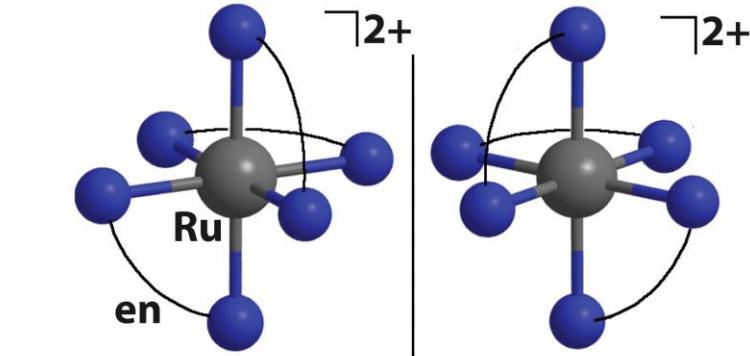
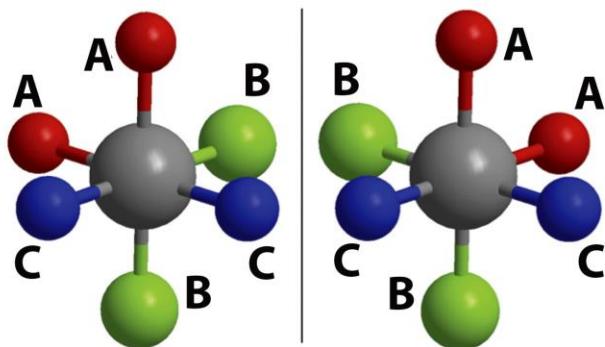


E. Heilbronner, J. D. Dunitz "Reflections on Symmetry in Chemistry ... and Elsewhere". Helvetica Chimica Acta, Basel, 1993, pp. 70.

Оптические изомеры

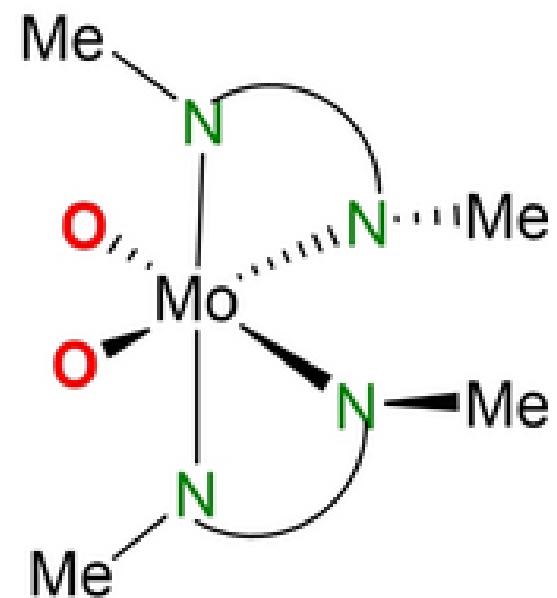
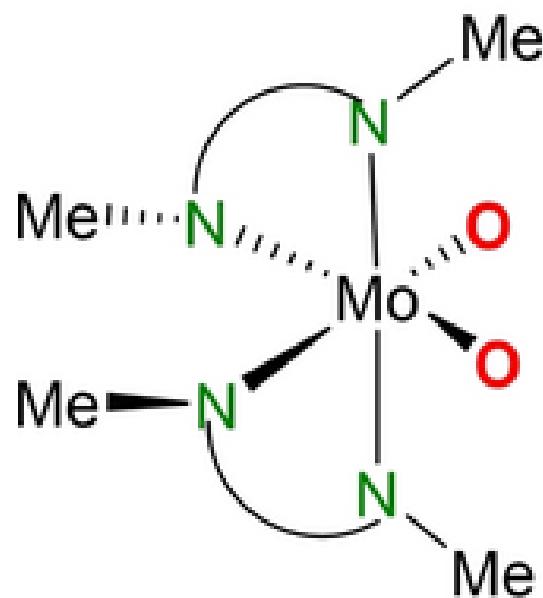


Энантиомеры в тетраэдре



Энантиомеры в октаэдре

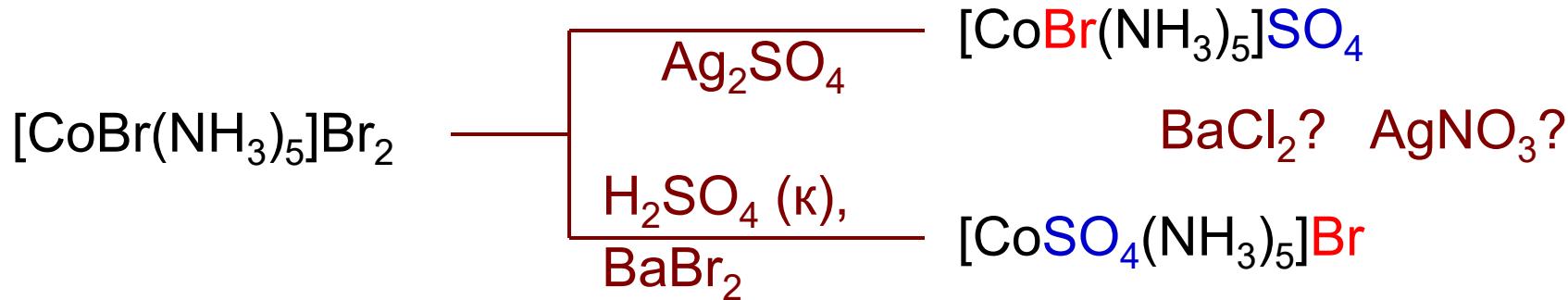
Оптические изомеры



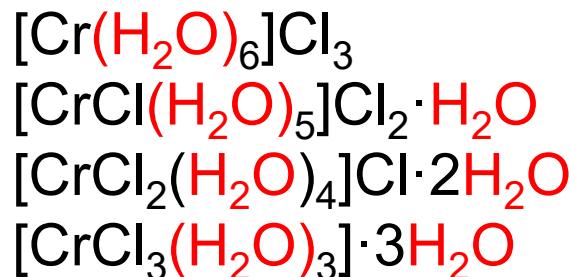
Энантиомеры в октаэдре

Ионизационные изомеры

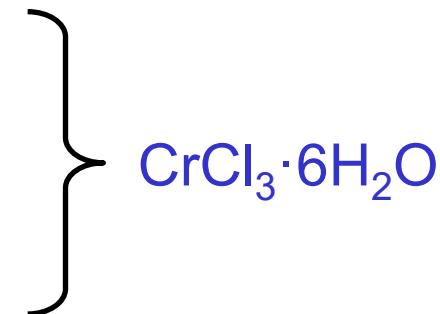
Ионизационные изомеры:



Гидратные изомеры:



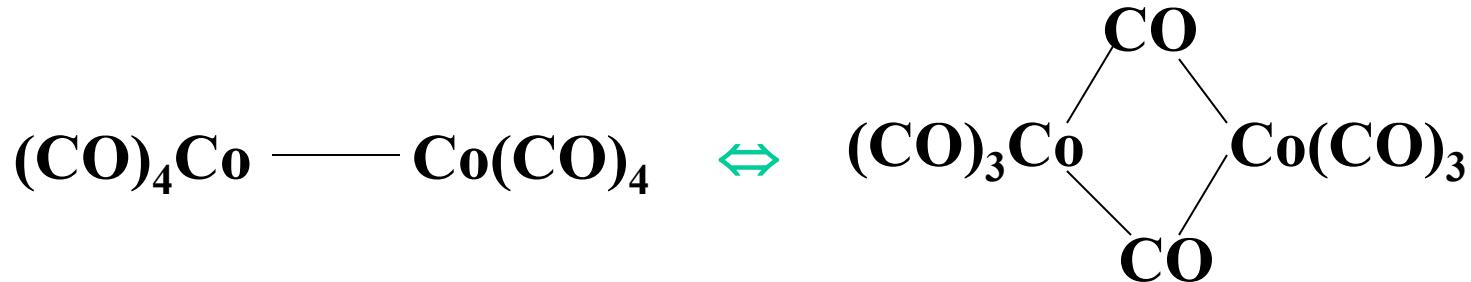
фиолетовый
светло-зеленый
темно-зеленый
красный



Координационные изомеры

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

Координационные изомеры:

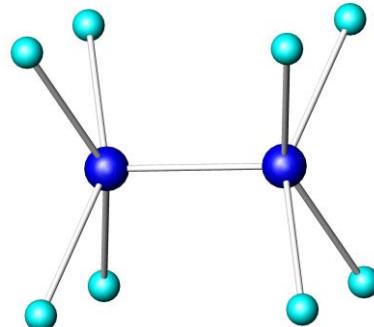


Полимеризационные изомеры:

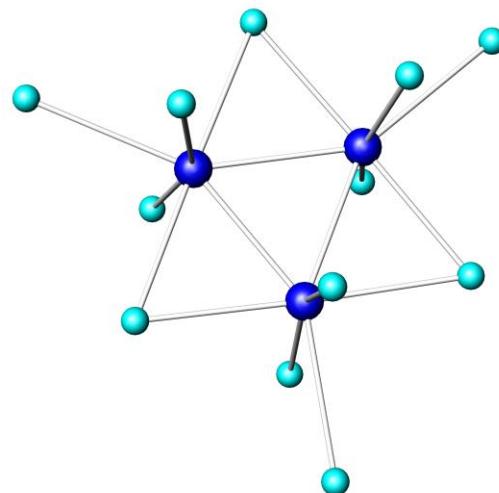


Координационные изомеры

Редкий случай координационной изомерии –
изомерия кратности связи



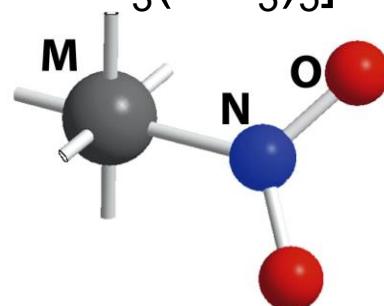
$$d(\text{Re}-\text{Re}) = 224 \text{ пм}$$



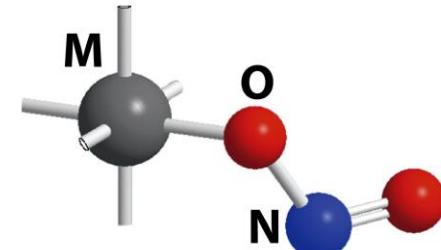
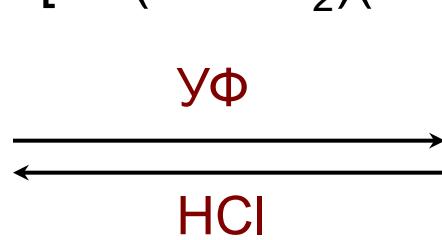
$$d(\text{Re}-\text{Re}) = 248 \text{ пм}$$

Связевые изомеры

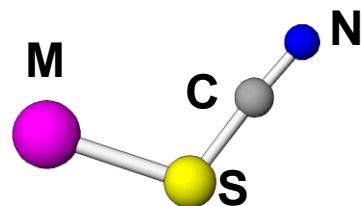
Связевые изомеры:



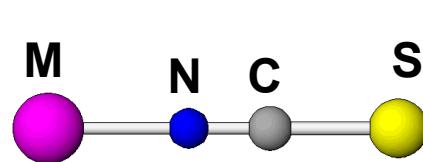
нитро-лиганд



нитрито-лиганд



роданидо-лиганд



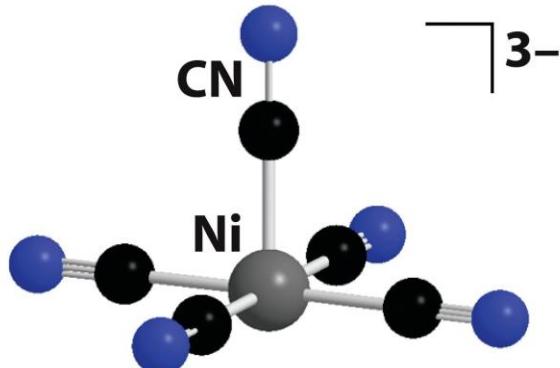
изотиоцианато-лиганд

Конформационные изомеры

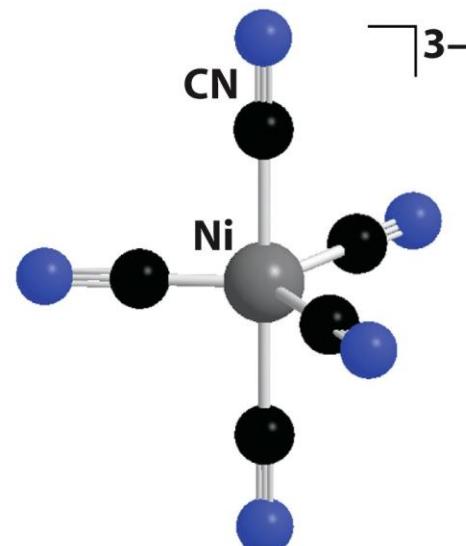
Конформационные изомеры:

[NiBr₂(PEt₃)₂] – тетраэдрический, зеленый

[NiBr₂(PEt₃)₂] – квадратный, коричневый

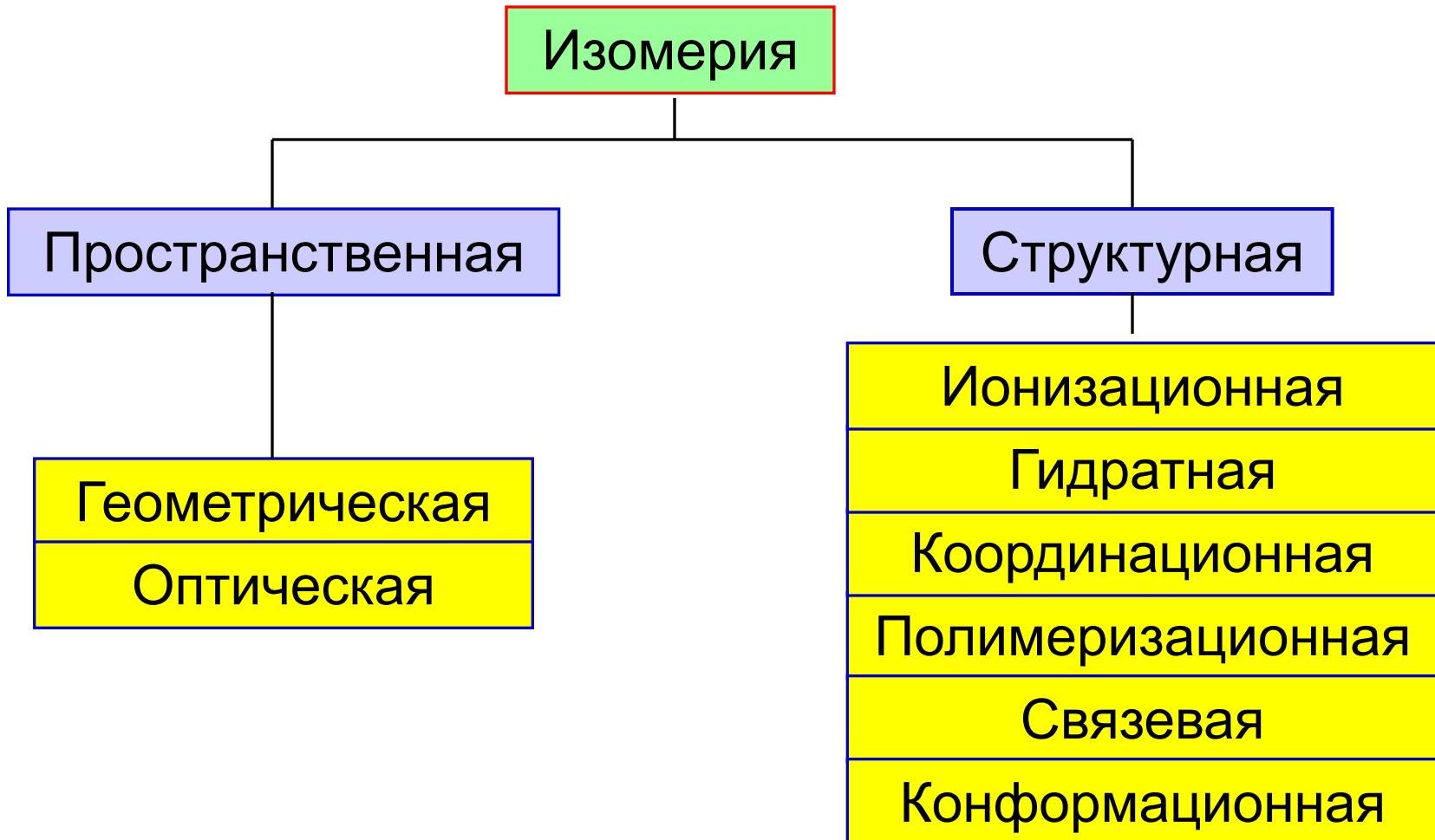


квадратная пирамида



тригональная бипирамида

Изомерия

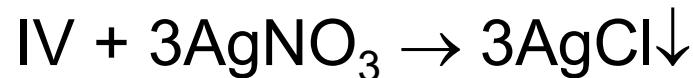
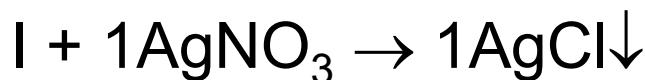


Изомеры: определение строения

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

}

Изомеры
 $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$



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

Изомеры пространственные !

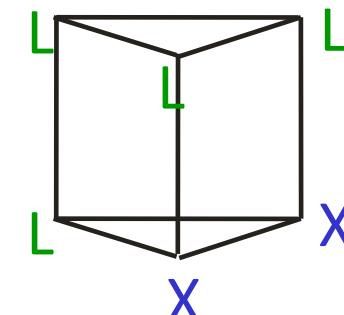
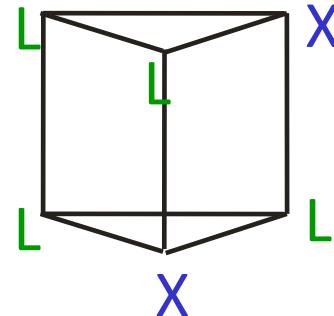
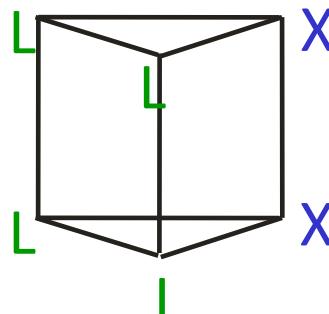
**Как определить
пространственное строение?**

Изомеры: определение строения

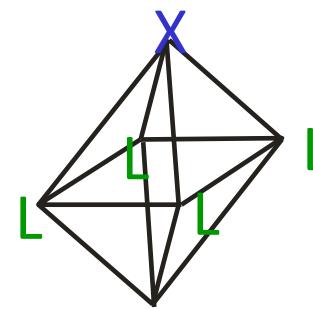
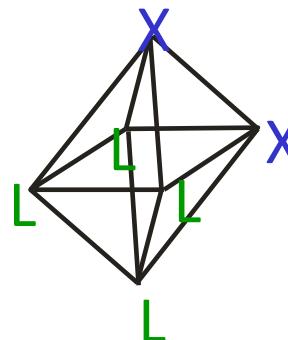
Для 6 L двух типов:

$M[L_4X_2]$

призма

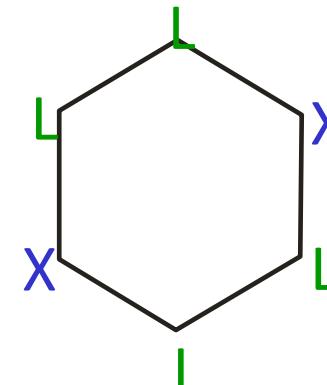
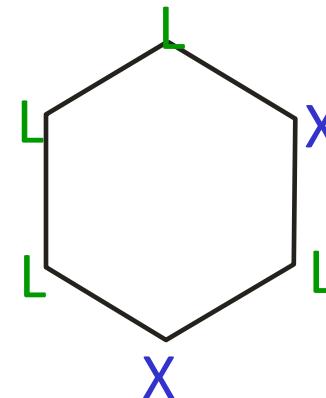
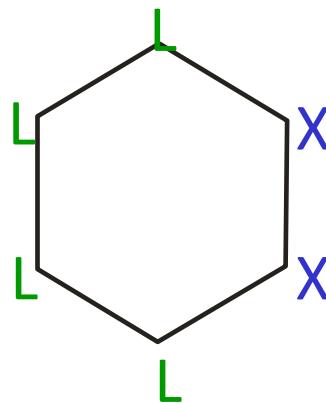


октаэдр



2 изомера !

гексагон



Альфред Вернер



Альфред Вернер
(1866-1919)

- 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»