



И. В. Рыбальченко

Е. М. Баян

Е. С. Медведева

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ: синтез, свойства, применение

учебное пособие



УДК 546(075.8)
ББК 24.12 я73
Р93

*Печатается по решению кафедры общей и неорганической химии
химического факультета Южного федерального университета
(протокол № 1 от 11 февраля 2020 г.)*

Рецензенты:

доктор химических наук, профессор кафедры физической и коллоидной химии им. В. А. Когана Южного федерального университета *В. В. Луков*;
кандидат химических наук, доцент кафедры безопасности
жизнедеятельности и защиты окружающей среды
Донского государственного технического университета *Л. Е. Пустовая*

Рыбальченко, И. В.

Р93 Комплексные соединения: синтез, свойства, применение : учебное пособие / И. В. Рыбальченко, Е. М. Баян, Е. С. Медведева ; Южный федеральный университет. – Ростов-на-Дону ; Таганрог : Издательство Южного федерального университета, 2021. – 116 с.

ISBN 978-5-9275-3766-2

Учебное пособие содержит основные положения современных теорий, описывающих химическую связь координационных соединений, их строение и свойства. Отдельная глава посвящена обзору методов получения комплексных соединений. Также рассмотрены основные области применения координационных соединений. После каждой главы предлагаются вопросы для углубления знаний и задания для самоконтроля усвоения материала.

Пособие соответствует базовой части программ по дисциплинам «Методика постановки химического эксперимента», «Неорганический синтез» и рекомендовано для студентов, обучающихся по специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия» и направлениям подготовки 04.03.01 «Химия», 04.03.02 «Химия, физика и механика материалов», а также может быть использовано студентами, обучающимися по другим направлениям химических, биологических, химико-технологических и других естественнонаучных факультетов учреждений высшего образования.

ISBN 978-5-9275-3766-2

УДК 546(075.8)
ББК 24.12 я73

© Южный федеральный университет, 2021
© Рыбальченко И. В., Баян Е. М.,
Медведева Е. С., 2021
© Оформление. Макет. Издательство
Южного федерального университета, 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	5
1. Комплексные соединения: основные понятия	6
1.1. Координационная теория А. Вернера	6
1.2. Номенклатура комплексных соединений	8
1.3. Классификация комплексных соединений	11
1.4. Изомерия комплексных соединений	13
1.5. Хелатные и внутрикомплексные соединения	18
Вопросы и задания для самоконтроля.....	20
2. Теории, позволяющие описать химическую связь, строение и свойства комплексных соединений	23
2.1. Метод валентных связей	24
2.2. Теория кристаллического поля	28
2.3. Теория поля лигандов	35
Вопросы и задания для самоконтроля.....	37
3. Физико-химические свойства комплексных соединений	39
3.1. Равновесия в растворах комплексных соединений.....	39
3.2. Окраска комплексных соединений	45
3.3. Магнитные свойства	48
3.4. Окислительно-восстановительные свойства	49
Вопросы и задания для самоконтроля.....	51
4. Методы синтеза комплексных соединений	54
4.1. Метод замещения лигандов	55
4.2. Окислительно-восстановительные реакции, включая электрохимическое получение комплексов	58
4.3. Темплатный синтез.....	61

Оглавление

4.4. Фотохимический метод.....	65
4.5. Каталитические реакции	66
4.6. Непосредственное взаимодействие реагентов	69
4.7. Термическая диссоциация твердых комплексов	69
Вопросы и задания для самоконтроля.....	70
5. Применение комплексных соединений.....	72
5.1. Получение, разделение и очистка металлов.	
Гальванопластика	72
5.2. Применение комплексных соединений	
в аналитической химии	89
5.3. Применение в медицине	98
5.4. Синтез лекарственных препаратов	105
5.5. Катализаторы органического синтеза	106
5.6. Специфические области комплексных соединений	110
Вопросы и задания для самоконтроля.....	111
Литература.....	112
Приложения	114
Приложение А	114
Приложение Б	115

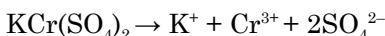
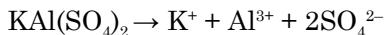
1. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ: ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

1.1. Координационная теория А. Вернера

Соли – это сложные вещества, которые являются продуктами полного или частичного замещения водорода в кислотах ионами металлов либо продуктами полного или частичного замещения гидроксильных групп в основаниях.

Однако возможно образование двойных солей при кристаллизации растворов, содержащих смесь солей. Например, если кристаллизовать смесь, состоящую из сульфатов калия и алюминия, то можно получить кристаллы алюмокалиевых квасцов $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Из смеси сульфата калия и хрома (III) при кристаллизации получим хромокалиевые квасцы $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Соль Мора $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ можно получить при упаривании раствора смеси сульфатов аммония и железа (II).

Диссоциация в водных растворах с образованием катионов двух видов – это отличительная особенность двойных солей:



При этом качественными реакциями можно обнаружить все образованные ионы.

В то же время существуют соединения, похожие по составу на двойные соли, но имеющие ряд важных особенностей. Например, вещество с историческим названием «красная кровяная соль» имеет состав $K_3Fe(CN)_6$. Поэтому ее формулу можно записать в виде двойной соли: $3KCN \cdot Fe(CN)_3$, однако качественные реакции на составные ионы не дают положительных результатов. Таким образом, можно сделать предположение, что между ионами Fe^{3+} и CN^- имеется прочная связь, за счет которой образован сложный ион

$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$. Его существование в растворе удается доказать химическими и физико-химическими методами.

Существование и строение таких сложных ионов объясняет координационная теория швейцарского химика А. Вернера (Нобелевская премия в области химии, 1913 г.). Согласно теории А. Вернера, в центре комплексного соединения находится атом – **комплексообразователь**. Он может координировать вокруг себя ионы с противоположным знаком или нейтральные молекулы, которые называют **лигандами**. В качестве комплексообразователя чаще всего могут выступать атомы или катионы металлов, у которых имеются свободные орбитали – это *p*-, *d*-, *f*-элементы: Al^{3+} , Zn^{2+} , Ag^+ , Cu^{2+} , Pt^{2+} , Pt^{4+} и др.; редко – некоторые отрицательно заряженные неметаллы: N^{3-} , O^{2-} , F^- . В качестве лигандов в комплексных соединениях могут выступать такие анионы, как OH^- , F^- , CN^- , CNS^- , NO_2^- , CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и др., или нейтральные молекулы H_2O , NH_3 , CO , NO и др. Вся эта конфигурация образует так называемую **внутреннюю координационную сферу**, которую при написании принято заключать в квадратные скобки. **Внешняя сфера** образуется за счет сил электростатического взаимодействия противоионов, однако существуют комплексные соли, в которых внешняя сфера отсутствует.

Например, в координационном соединении $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ ион кобальта (III) является комплексообразователем, NH_3 и Cl^- – лиганды, а ионы хлора образуют внешнюю сферу комплексного соединения (рис. 1).

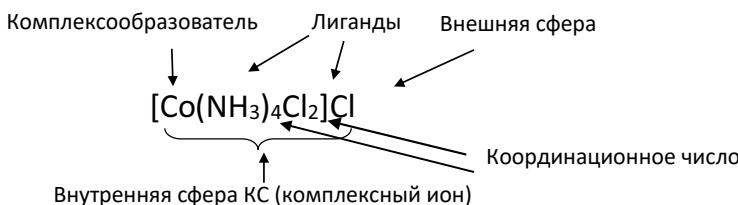


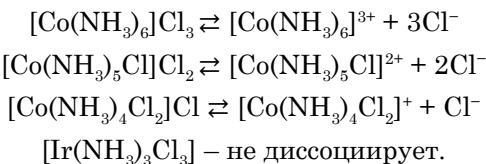
Рис. 1. Хлорид дихлоротетрааминкобальта (III)

Комплекс состава $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$ имеет заряд «+», так как все комплексное соединение в целом должно быть электронейтральным.

ным. Заряд комплексообразователя определяется по обычной схеме, например, применяемой для определения степени окисления атомов в молекуле. Тогда, с учетом заряда иона Cl^- и NH_3^0 , получаем: $+1 = n + 0 - 2$ (n – заряд иона кобальта); таким образом, заряд кобальта равен +3.

Ионы, не входящие во внутреннюю координационную сферу, при попадании комплексного соединения в водный раствор отщепляются и придают раствору способность проводить электрический ток.

В соответствии с этим диссоциацию комплексных соединений можно записать так:



1.2. Номенклатура комплексных соединений

Наибольшее распространение имеет номенклатура, рекомендованная IUPAC. Однако часто употребляют и внесистемные или полусистематические названия по тривиальной номенклатуре.

Рассмотрим три разновидности современной химической номенклатуры комплексных соединений:

1. Тривиальная – в названиях никак не отражены состав и структура химического соединения.

Названия лишь отражают какие-либо свойства соединения (берлинская лазурь), способ или источник его получения (кислотный желатин, красная кровяная соль), фамилию или имя ученого, впервые получившего данное вещество (бертолетова соль, соль Мора), или иную особенность, подмеченную исследователями. Это ранний вариант номенклатуры химических соединений. По мере накопления химических знаний, пользоваться такой системой становилось сложнее. Данный вид номенклатуры в настоящее время используют в технической литературе и в лабораторном практикуме.

2. Полусистематическая – в названии частично отображен состав и структура соединения, например: железосинеродистый калий, ферроцианид калия.

Для представления формулы соединения необходимы дополнительные знания в области химии. В современной химической технологии этот вид номенклатуры максимально распространен.

3. Систематическая – в названиях полностью отражены химический состав и структура соединения.

Названия полностью описывают структурные особенности соединения, например, гексацианоферрат (II) железа (III) калия. При использовании такой номенклатуры названия получаются длинными и громоздкими, но максимально информативными. Одно и то же вещество можно называть по всем трем классификациям (табл. 1).

Таблица 1
Названия веществ по различным классификациям

Формула и название КС	$K_3[Co(NO_2)_6]$	$[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3$
Тривиальное название	соль Фишера	соль Чугаева
Полусистематическое название	кобальтинитрит калия	хлорид пентаамминхлороплатины
Систематическое название	трикалийгексанитритокобальтат(III); гексанитритокобальтат(III) калия; трикалийгекса[триоксонитрат(III)]кобальтат(III); гекса[триоксонитрат(III)]кобальтат(III) трикалия	(три)хлорид пентаамминхлороплатины(IV); пентаамминхлороплатины(IV) (три)хлорид
«Гибридное» название	гексанитритокобальтиат калия	пентамминхлороплатехлорид
Формула и название КС	$[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$	$K_4[(C_2O_4)_2Co(\mu-OH)_2Co(C_2O_4)_2]$
Тривиальное название	зеленая соль Магнуса	соль Дюррана
Полусистематическое название	платинохлоридтетрамминплатины	–

Продолжение табл. 1

Формула и название КС	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$	$\text{K}_4[(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Co}(\mu\text{-OH})_2\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$
Систематическое название	тетрахлороплатинат(II) тетрамминплатины(IV); тетрамминплатина(II) тетрахлороплатинат(II)	ди- μ -гидрокситетракис(оксалато)дикобальтят III (тетракалия; тетракалийди- μ -гидрокситетракис(оксалато)дикобальтят(III);
«Гибридное» название	тетрамминплатотетрахлороплатоат	ди- μ -гидрокситетракис-(оксалато)дикобальтият калия

В настоящее время не существует общепринятой системы составления комплексных соединений, и тем более нет единого подхода к названию сложных координационных соединений. Авторы, как правило, перечисляют лиганды внутренней координационной сферы в том порядке, который удобен и регламентируется издательством. Хотя Международным союзом теоретической и прикладной химии – ИЮПАК (IUPAC) приняты некоторые правила и предписания на этот счет. Проблемы при систематическом названии координационных соединений возникают на этапе перечисления находящихся в ней лигандов, особенно в тех случаях, когда они являются сложными органическими соединениями с различной дентатностью и координацией к центральному атому.

Из правил IUPAC для названия комплексных соединений:

1. Название координационного соединения – электролита – начинается с аниона, употребляемого в именительном падеже, затем следует название катиона в родительном падеже.
2. Число лигандов во внутренней сфере комплексной частицы указывают с помощью греческих приставок моно- (опускает-ся по умолчанию), ди-, три-, тетра- и т. д.
3. Для сложных лигандов применяют приставки бис-, трис-, тетракис- (например: $(\text{SO}_4)^{2-}$ – бис(сульфато); $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)^{4-}$ – тетракис(этилендиамин)).
4. Лиганды сохраняют свои обычные названия, за исключением NH_3 – аммин-, H_2O – аква-, CO – карбонил-, NO – нитрозил-.
5. К анионным лигандам добавляется суффикс -о (CH_3COO^- – ацетато-, F^- – фторо-, OH^- – гидроксо-).

Амбидентатные лиганды – это такие лиганды, в состав которых входит несколько атомов-доноров, способных координироваться вокруг центрального атома несколькими способами.

SCN^- – тиоцианатокомплексы, пример: $\text{Hg}-\text{SCN}$

NCS^- – изотиоцианатокомплексы, пример: $\text{Zn}-\text{NCS}$

NO_2^- – нитрокомплексы, пример: $\text{Co}-\text{NO}_2$

ONO^- – нитритокомплексы, пример: $\text{Co}-\text{ONO}$

1.3. Классификация комплексных соединений

На сегодняшний день известно большое количество комплексных соединений, а многообразие их свойств не позволяет создать единую классификацию. Однако принято группировать вещества по некоторым критериям.

1. По заряду внутренней сферы

- **Комплексы**, имеющие положительный заряд, образованные за счет координирования нейтральных молекул вокруг положительного иона металла, называют **катионными**. Например: $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_8]\text{Cl}_2$.

- **Комплексы**, имеющие отрицательный заряд, образованные за счет координирования вокруг положительного иона металла атомов или групп атомов, имеющих отрицательную степень окисления, называют **анионными**. Например: $\text{K}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$, $\text{K}_2[\text{BF}_4]$.

- **Нейтральные комплексы** имеют суммарный заряд, равный нулю, и поэтому не имеют внешней сферы. Они образуются при координации вокруг атома молекул или при одновременной координации вокруг центрального положительно заряженного иона металла отрицательных ионов и молекул. Например: $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$.

2. По количеству комплексообразователей

- Моноядерные – в состав комплекса входит один атом комплексообразователя, например: $\text{K}_2[\text{Be}(\text{SO}_4)_2]$.
- Многоядерные – в состав комплекса могут входить два и более атома комплексообразователя, например: $[\text{CrFe}(\text{NH}_3)_6(\text{CN})_6]$.

3. По типу лиганда

- **Гидраты или аквакомплексы.** Если в состав комплекса входят молекулы воды, то их называют аквакомплексы. Например: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Br}_3$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Br}_2$, $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$. В эту же группу входят и хорошо известные кристаллогидраты, такие как:

- медный купорос $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- никелевый купорос $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- железный купорос $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- хромокалиевые квасцы $[\text{K}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2$ и пр.

Интересно и строение таких соединений, которое на примере медного купороса $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ схематично изображено на рис. 2.

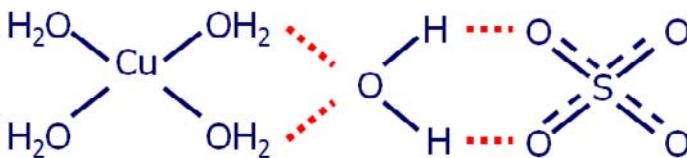


Рис. 2. Строение медного купороса $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

- **Аммиакаты.** Если в состав комплекса входят молекулы аммиака, то их называют аминокомплексы. Например: $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$.
- **Гидроксокомплексы** – это такие комплексы, в состав которых входят гидроксид-ионы: $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$, $\text{Cs}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$. Образование гидроксокомплексов характерно для ионов амфотерных элементов.
- **Ацидокомплексы** содержат в своем составе кислотные остатки в качестве лигандов. Это могут быть как кислородсодержащие, так и бескислородные кислоты (F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , NO_2^{2-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} и др.). Например: $\text{K}_4[\text{Ni}(\text{CN})_6]$, $\text{Na}_2[\text{FeCl}_4]$.
- **Карбонилы (карбонильные комплексы).** Так называют комплексные соединения, в состав которых входят молекулыmonoоксида углерода. Например: тетракарбонилникель (0) $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, пентакарбонилжелезо (0) $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, октакарбо-