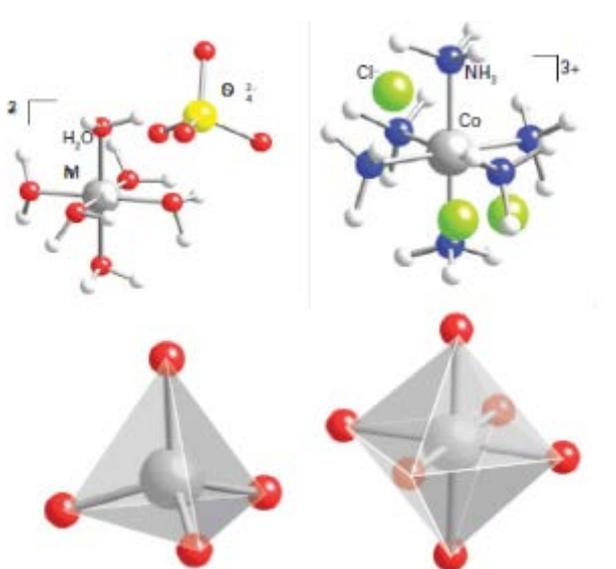


**МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ РЕСПУБЛИКИ
УЗБЕКИСТАН
ТАШКЕНТСКИЙ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ
КАФЕДРА НЕОРГАНИЧЕСКОЙ, АНАЛИТИЧЕСКОЙ, ФИЗИЧЕСКОЙ
И КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ**

**Учебно-методическое пособие для студентов 1 курса фармацевтического
института по предмету “Неорганическая химия”, по разделу**

«КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ»



Сфера знаний:	500000	Здравоохранение и социальное обеспечение
	300000	Производственно-техническое
Сфера образования:	510000	Здравоохранения
	320000	Производственные технологии
Специальность образования:	5510500	Фармация(по всем видам)
	5111000	Профессиональное обучение
	5510600	Промышленная фармация (по видам)
	5320500	Биотехнология (фармацевтическая технология)
	5310900	Метрология, стандартизация и менеджмент качества продукции (лекарственные средства)

Ташкент-2017

**МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ РЕСПУБЛИКИ
УЗБЕКИСТАН
ТАШКЕНТСКИЙ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ
КАФЕДРА НЕОРГАНИЧЕСКОЙ, АНАЛИТИЧЕСКОЙ, ФИЗИЧЕСКОЙ
И КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ**

“Утверждаю”

Проректор по учебной работе
Ташкентского фармацевтического института

_____ **к.ф.н. С.У.Алиев**

“ _____ ” _____ 2017 г.

**Учебно-методическое пособие для студентов 1 курса фармацевтического
института по предмету “Неорганическая химия” для раздела**

«КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ»

Ташкент-2017

Составители:

Тухтаев Х.Р.- ТашфарМИ, кафедра неорганической, аналитической, физической и коллоидной химии, д.ф.н, проф.,

Касимова М.Б.- кафедра неорганической, аналитической, физической и коллоидной химии, ассистент,

Адизов Ш.М. - кафедра неорганической, аналитической, физической и коллоидной химии, ассистент,

Кадилова Ш.А.- УзМУ, химический факультет, кафедра неорганической и общей химии, д.х.н., проф.

Рецензенты:

Олимов Н.К. - ТашфарМИ, кафедра неорганической, аналитической, физической и коллоидной химии, д.х.н., проф.

Сиддилов А.С. –ТКТИ, кафедра аналитической, физической и коллоидной химии, д.х.н. , проф.

Общие учебные часы: 242ч

В частности лекции	36 ч
Лабораторные занятия	99 ч
Практические занятия	18 ч
Самостоятельные образовательные часы	98 ч

Учебно-методическое пособие обсуждена и утверждена на заседании кафедры неорганической, аналитической, физической и коллоидной химии ТашфарМИ пр.№ __ от « ____ » 2017 г.

Зав. кафедрой неорганической, аналитической, Физической и коллоидной химии, проф.

С.Н.Аминов

Учебно-методическое пособие обсуждена и утверждена на заседании Методической комиссии по химическим дисциплинам ТашфарМИ пр.№ __ от « ____ » 2017 г.

Председатель методической комиссии По химическим дисциплинам, проф.

С.Н.Аминов

Учебно-методическое пособие обсуждена и утверждена на заседании ЦМС Ташкентского фармацевтического института пр. № __ от « __ » _____ 2017 г.

Проректор по учебной работе

С.У.Алиев

Учебно-методическое пособие утверждена на Ученом Совете Ташкентского фармацевтического института пр. № __ от « __ » _____ 2017 г.

Ученый секретарь

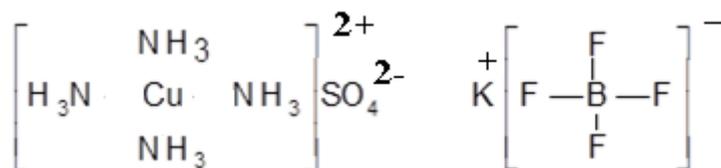
В.Р. Хайдаров

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ



Сложные вещества состоящие из комплексообразующего иона и лигандов называют *координационными соединениями*. В координационных соединениях в узлах кристаллической решетки расположены сложные (комплексные) катионы или анионы.

Молекулы комплексного соединения состоят из внутренней и внешней сферы. Внутренняя сфера отделена от внешней сферы квадратной скобкой. В центре комплексного соединения расположен комплексообразующий ион, например:



Молекулы или ионы непосредственно связанные с комплексообразующим ионом называют лигандами. Число связей комплексообразующего иона (центральный атом) с лигандами принято называть координационным числом. Обычно комплексообразующим ионом являются ионы переходных металлов¹. Комплексообразующий ион представляет кислоту Льюиса, а вокруг центрального атома расположены основания (лиганды). Анионы-кислотные остатки, гидроксид ион, а также нейтральные молекулы (H₂O, NH₃, CO и другие) относят к лигандам. Комплекс образующий ион и лиганды с учетом координационного числа составляют внутреннюю сферу.

В комплексных соединениях заряд внутренней сферы фактически равен заряду внешней сферы только по знаку противоположный. Например, [Cu(NH₃)₄]SO₄ заряд сульфат иона -2, а заряд внутренней сферы равен +2 : [Cu(NH₃)₄]²⁺.

У комплексного соединения K₃[Fe(CN)₆] заряд внешней сферы равен +3, значит, заряд комплексного аниона равен -3 т.е. [Fe(CN)₆]³⁻.

¹ Н.Р. То'xtayev, R.Aristanbekov, К.А. Cho'lponov, S.N. Aminov. Anorganik kimyo ("Farmasiya "-5720500- bakalavriyat ta'lim yo'nalishi uchun darslik/ O'zR Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligi.-T."Nohsir",2011.520 b.

В комплексе $K_4[Fe(CN)_6]$ внутренний заряд равен -4 $[Fe(CN)_6]^{4-}$. Заряд внутренней сферы вычисляется на основе алгебраической суммы зарядов комплексообразователя и лигандов. В комплексе $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ лиганд-аммиак нейтральная молекула, значит заряд внутренней сферы определяется зарядом комплексообразователя $+2$. В составе комплекса $[Fe(CN)_6]^{3-}$ лиганд-анион цианида (CN). Отсюда заряд внутренней сферы -3 , тогда комплексообразователь должен иметь заряд $+3$. Тогда как для комплекса $[Fe(CN)_6]^{4-}$ комплексообразователь имеет заряд равным $+2$.

1.1. Координационная теория Вернера

Основоположником теории строения координационных соединений является Альфред Вернер (1893г.) Его теория сводится к следующим трем важнейшим положениям:

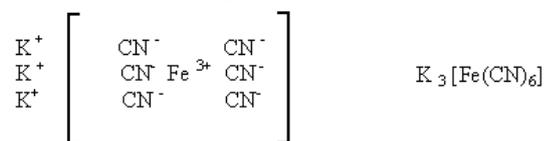
1. Большинство элементов проявляют два типа валентности;
2. Каждый элемент стремится насытить, как главную, так и побочную валентность;
3. Побочная валентность направлена к точно фиксированным положениям в пространстве.

В составе комплексного соединения комплексообразующий ион или атом, окружен определенным числом анионов или нейтральных молекул. Число лигандов указывает на **координационное число (КЧ)**. В комплексных соединениях координационное число варьируется от 2-12. Изменение КЧ является причиной разнообразия и структуры комплексов.

Комплексообразующими ионами могут быть ионы металлов (Ag^+ , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Pt^{2+} , Pt^{4+} и др.), или атомы неметаллов (N, Si, B, O).

С комплексообразователем могут связываться нейтральные молекулы (H_2O , NH_3 , CO , NO , Cl_2 , I_2 , и др.), или анионы (F^- , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_2^- , NO_3^- , OH^- , CN^- , CNS^- , $S_2O_3^{2-}$, CO_3^{2-} , $C_2O_4^{2-}$ и др.)

Ион комплексообразователя и лиганды составляют внутреннюю сферу $[Me(L)_n]$ и внутренняя сфера заключается в квадратную скобку. Ионы не входящие во внутреннюю сферу переходят на внешнюю сферу.



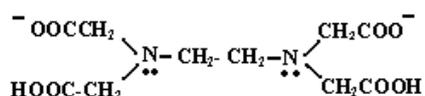
Для написания формулу комплексного соединения нужно знать:

- 1) заряд иона;
- 2) заряд лиганда;
- 3) координационное число;
- 4) ионы внешней сферы.

Ионы комплексообразователей образуются из d-элементов периодической системы Д.И. Менделеева. К ним относятся: Ag^{1+} , Au^{1+} , Au^{3+} , Cu^{2+} , Cu^{1+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Pt^{2+} , Pt^{4+} , Pd^{2+} , Pd^{4+} .

В качестве лигандов можно взять: а) молекулы дипольного характера: H_2O , NH_3 , NO , CO , N_2H_4 , $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2$ и др.; б) так же анионы, часто кислотные остатки: SN^- , NO_2^- , Cl^- , Br^- , I^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , CH_3COO^- , SO_3^{2-} , PO_4^{3-} , CNS^- , CrO_4^{2-} и OH^- .

Лиганды, занимающие во внутренней координационной сфере одно место, называются **монодентатными**. Существуют лиганды, занимающие во внутренней сфере два или несколько мест. Такие лиганды называют **би-** или **полидентатными**. Примерами бидентатных лигандов могут служить оксалатный ион $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и молекула этилендиамина, а также $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-)$. Четырехдентатным лигандом является двухзарядный анион этилендиаминтетрауксусной кислоты:



Нейтральные молекулы или анионы, находящиеся во внутренней сфере комплексного соединения, могут быть последовательно замещены другими молекулами или ионами.

Например: путем замещения молекул аммиака в комплексной соли $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ ионами NO_2^- получают следующие соединения: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}(\text{NO}_2)]\text{Cl}$, $\text{K}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$, $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$.

В таких комплексах заряд внутренней сферы меняется от $3+$ до $3-$. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ изменяется до $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$.

Комплексные соединения неметаллов. Следующие неметаллы могут быть использованы как комплексообразователи: азот, бор, кремний, кислород, иод и др. Например, $[\text{NH}_4]\text{Cl}$ - хлорид аммония, $[\text{N}_2\text{H}_4]\text{Cl}_2$ – гидразин дигидрохлорид, $[\text{NH}_4]\text{OH}$ - гидроксид аммония, $\text{Na}[\text{BF}_4]$ - тетрафтороборат натрия, $\text{Na}[\text{BH}_4]$ - тетрагидроборат натрия, $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ - водород гексафторосиликат, $[\text{H}_3\text{O}^+]$ - ион гидроксония, $\text{H}[\text{PF}_6]$ - водород гексафторфосфат, $\text{K}[\text{I}_3]$ - триодат калия, $\text{K}[\text{I}_5]$ - пентаиодат калия и др.

Приводится нейтральный комплекс $[\text{Ni}(\text{CO})_6]$ (1) и катионный комплекс $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (2), где центральный атом находится в октаэдрическом окружении лигандов².

² Shriver and Atkins, Inorganic Chemistry, Fifth Edition, 2010/ P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, W.H. Freeman and Company, New York. 2010. P. 200.

Таблица 1. Константы неустойчивости некоторых комплексов для водных растворов при 25 °С

Комплексные ионы	К	Комплексные ионы	К
[Ag(CN) ₂] ⁻	1,1*10 ⁻²¹	[Co(NH ₃) ₆] ³⁺	6,17*10 ⁻³⁶
[Ag(NH ₃) ₂] ⁺	6,8*10 ⁻⁸	[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	1,0 *10 ⁻²⁴
[Ag(NO ₃) ₂] ⁻	1,48*10 ⁻⁸	[Fe(CN) ₆] ³⁻	1,0 *10 ⁻³¹
[Ag(SNC) ₂] ⁻	5,37*10 ⁻⁹	[Fe(SCN) ₆] ³⁻	5,99*10 ⁻⁴
[Ag(S ₂ O ₃) ₂] ³⁻	3,47*10 ⁻¹⁴	[HgBr ₄] ²⁻	1,0 *10 ⁻²²
[Cu(NH ₃) ₄] ²⁺	9,33*10 ⁻¹³	[HgI ₄] ²⁻	1,5 *10 ⁻³⁰
[Co(NH ₃) ₄] ²⁺	4,07*10 ⁻⁵	[Ni(NH ₃) ₄] ²⁺	3,4 *.10 ⁻⁸
[Co(NH ₃) ₆] ²⁺	8,51*10 ⁻⁶	[Zn(NH ₃) ₄] ²⁺	2,0 *10 ⁻⁹
[Co(SCN) ₄] ²⁺	6,31*10 ⁻²	Zn(SCN) ₄] ²⁻	2,0 *10 ⁻⁴

На основе реакции обмена из одного комплексного соединения можно получить другую, если получаемое комплексное соединение будет более устойчивым чем, предыдущий:



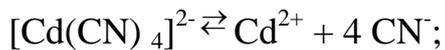
Для того, чтобы сдвигать равновесие следует знать равновесных концентраций ионов в растворе.

Пример. Если к растворам солей кадмия добавлять щелочь, то образуется гидроксид кадмия Cd(OH)₂, если добавить сероводород, то образуется осадок CdS. К раствору 0,1 моль/л раствора KCN и 0,05 М K₂[Cd(CN)₄] добавлять щелочь, то осадок не образуется, если добавлять сероводород осадок образуется. В чем причина этих изменений? Значения константы неустойчивости комплекса [Cd(CN)₄]²⁻ равно 7,8 · 10⁻¹⁸.

Ответ: Причина образования осадка Cd(OH)₂ и CdS:



Рассчитываем концентрацию ионов кадмия в растворе комплекса:



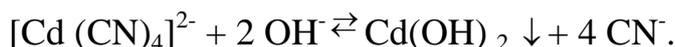
$$K_{\text{beq}} = \frac{[\text{Cd}^{2+}][\text{CN}^-]^4}{[[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}]} = 7,8 \cdot 10^{-18};$$

$$[\text{Cd}^{2+}] = \frac{K_{\text{beq}} \cdot [[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}]}{[\text{CN}^-]^4} = \frac{7,8 \cdot 10^{-18} \cdot 0,05}{(0,1)^4} = 3,9 \cdot 10^{-15} \text{ mol / l.}$$

Рассчитаем концентрацию гидроксильных ионов для образования гидроксида кадмия:

$$[\text{OH}^-] > \sqrt{\frac{EK(\text{Cd}(\text{OH})_2)}{[\text{Cd}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{4,5 \cdot 10^{-15}}{3,9 \cdot 10^{-15}}} = 1 \text{ mol/l}$$

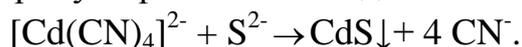
Итак, если концентрация OH^- ионов в растворе меньше 1 моль/л, то осадок не образуется. Ниже, в следующей реакции равновесие сдвинуто в сторону образования комплекса:



Рассчитываем концентрацию сульфидных ионов необходимых для выпадения осадка сульфида кадмия:

$$[\text{S}^{2-}] > \frac{EK(\text{CdS})}{[\text{Cd}^{2+}]} = \frac{8,0 \cdot 10^{-27}}{3,9 \cdot 10^{-15}} \approx 2 \cdot 10^{-12} \text{ mol/l}$$

Величина $2 \cdot 10^{-12}$ очень мала, поэтому незначительное количество сульфидных ионов вызывает выпадение осадка в растворе. В этой реакции равновесие сдвинуто в сторону образования осадка:



В настоящее время³ геометрическое строение комплексов d-металлов можно определить значительно большим числом методов, чем имел в своем распоряжении Вернер. Если удастся получить монокристаллы, то использование рентгено-структурного анализа позволяет определить точную геометрию, межатомные расстояния и углы в комплексе. Для изучения комплексов с временами жизни более несколько микросекунд можно использовать ядерно-магнитный резонанс. Коротко живущие комплексы с временами жизни, сравнимыми с интервалами между проскоками частиц при диффузии в растворе (несколько наносекунд), можно изучить при помощи колебательной и электронной спектроскопии. Вывод о геометрии долгоживущих комплексов (классические комплексы $\text{Co}(\text{III})$, $\text{Cr}(\text{III})$, $\text{Pt}(\text{II})$, других d-металлов и металлоорганических соединений) в растворе можно сделать путем анализа реакций с их участием, а также изучая изомерию комплексов.

1.2. Номенклатура комплексных соединений

Названия комплексных соединений похожи к обыкновенным солям. С начала называется анион, а потом катион. Прежде всего называются лиганды с отрицательным зарядом, учитывая их число греческими

³ Д.Шрайвер, П.Эткинс. Неорганическая химия. В 2-х т. Т 1/ Перевод с англ. М.Г.Розовой, С.Я. Истомина, М.Е.Тамм-Мир, 2004.-331 с.

названиями (по гречески ди (2), три (3), тетра (4), пента (5), гекса (6)), затем читается нейтральные лиганды. К названию отрицательного лиганда добавляется окончание „о“ например, (Cl⁻ -хлоро, Br⁻ - бром, I⁻ иодо, SO₄²⁻ -сульфато, S₂O₃²⁻ тиосульфато, OH⁻ - гидроксо). Нейтральные лиганды имеют свое название: вода - аква, аммиак-аммин, CO –карбонил, NO-нитрозил.

В зависимости от заряда комплекса комплексные соединения делятся на катионные, анионные и нейтральные комплексы.

Для названия катионных комплексов сначала называется анион, а затем число лигандов, лиганды и название комплексообразователя.

Например, [Cu(NH₃)₄]SO₄ – сульфат тетраамминамеди (II);
[Pt(NH₃)₅Cl]Cl₃ – хлорид хлоропентаамминплатины(IV); [Co(NH₃)₅Br]SO₄ – сульфат бромопентаамминкобальт (III).

Если центральный атом имеет постоянную валентность (Ag, Al, Zn) валентность или степень окисления комплексообразователя можно не указывать.

[Ag (NH₃)₂]NO₃- нитрат диамминсеребра;
[Al (H₂O)₆]Cl₃- хлорид гексаакваалюминия.

При названии анионных комплексов сначала указывается число лигандов, название лиганда и в конце к латинскому названию комплексообразователя добавляется окончание –ат и потом называется катион. Например:

K[Ag(CN)₂] – Дицианоаргентат калия;
K₃[Fe(CN)₆] -гексацианоферрат(III) калия;
K₄[Fe(CN)₆] - гексацианоферрат (II) калия;
H[CuCl₂] –дихлорокупрат водорода (I) ;
(NH₄)₂[Pt(OH)₂Cl₄]-тетрахлоридгидроксоплатинат(IV) аммония;
Ba[Cr(NH₃)₂(SCN)₄]₂ – тетрароданидодиаамминхромат(III) бария.

Для названия нейтральных лигандов сначала указывается число лигандов, их название и затем русское или латинское название комплексообразователя. Валентность или степень окисления комплексообразователя при этом не указывается. Например:

[Cr(H₂O)₃PO₄] - фосфатотриаквахром;
[Cu(NH₃)₂(SCN)₂] -дироданидодиаамминмеди;
[Fe(CO)₅] -пентакарбонилжелеза;
[Pt(NH₃)₂Cl₄] - тетрахлориддиаамминплатины.

1.3.Важные типы комплексных соединений

В зависимости от типа лиганда комплексные соединения делятся на аммиакаты, ацидокомплексы, аквакомплексы, смешанно-лигандные комплексы и хелатные(циклические) комплексы.

В аммиакатах в качестве лигандов используются аммиак или амины. Пример: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$; $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ и т.д.

В аквакомплексах лиганд - вода: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$; $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ и т.д.

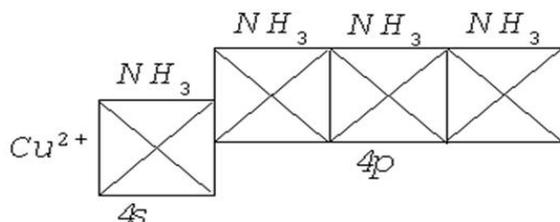
Ацидокомплексы характерны тем, что в этих соединениях лигандами являются кислотные остатки: $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ и т.д.

Гидроксокомплексы содержат в качестве лиганда гидроксильные ионы: $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$, $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$.

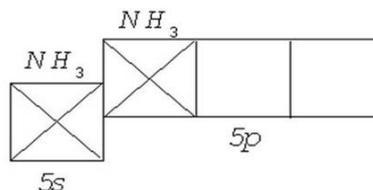
Смешанно-лигандных комплексах одновременно в роли лигандов берут различных соединения.

$\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ и т.д.

В аммиакате меди лигандом считается нейтральные молекулы аммиака. При этом электроны центрального атома находятся в sp^3 гибридном состоянии и комплекс будет иметь форму тетраэдра. В центре тетраэдра Cu^{2+} , а в вершинах расположены молекулы аммиака.



В аммиакате серебра $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ центральный атом находится в sp гибридном состоянии и комплекс имеет линейную форму:



1.4. Строение комплексов⁴

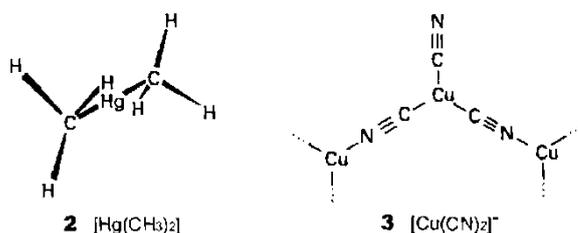
Комплексы металлов с координационным числом 2 характерно для металлов: $\text{Cu}(\text{I})$, $\text{Ag}(\text{I})$, $\text{Au}(\text{I})$ $\text{Hg}(\text{II})$. Большинство комплексов таких металлов устойчивы.

а) Низкие координационные числа

Наиболее известные комплексы с КЧ 2, образующиеся в растворах при обычных условиях, представляют собой линейные частицы ионов элементов 11-й и 12-й групп: $\text{Cu}(\text{I})$, $\text{Ag}(\text{I})$, $\text{Au}(\text{I})$ и $\text{Hg}(\text{II})$. Одним из

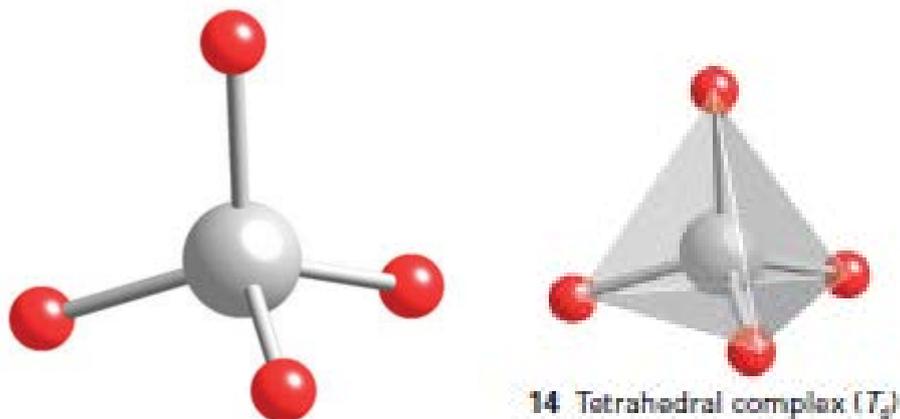
⁴2. Д.Шрайвер, П.Эткинс. Неорганическая химия. В 2-х т. Т 1/ Перевод с англ. М.Г.Розовой, С.Я. Истомина, М.Е.Тамм-Мир, 2004.-333 с.

примером является комплекс $[\text{AgCl}_2]^-$, с образованием которого связано растворение твердого хлорида серебра в водном растворе, содержащем избыток ионов Cl^- . Другим примером служит ядовитый комплекс $[\text{Hg}(\text{CH}_3)_2]$ (2), образующийся в природе при воздействии бактерий на ион $\text{Hg}^{2+}(\text{aq})$. Также известно ряд линейных комплексов Au (I) с общей формулой $\text{L}[\text{AuX}_2]$, где X — галоген, а L — нейтральное основание Льюиса. Комплексы с КЧ 2 часто присоединяют дополнительные лиганды, образуя трех- или четырех координационные комплексы. Например, $\text{K}[\text{Cu}(\text{CN})_2]$ (3) образует тримера. К комплексам КЧ =2 следует отнести: $\text{K}[\text{CuCl}_2]$, $\text{Na}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$, $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$, $\text{Na}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]$, $[\text{Au}(\text{P}(\text{CH}_3)_3)_2]\text{Cl}$, $[\text{Hg}(\text{CH}_3)_2]\text{Cl}$.



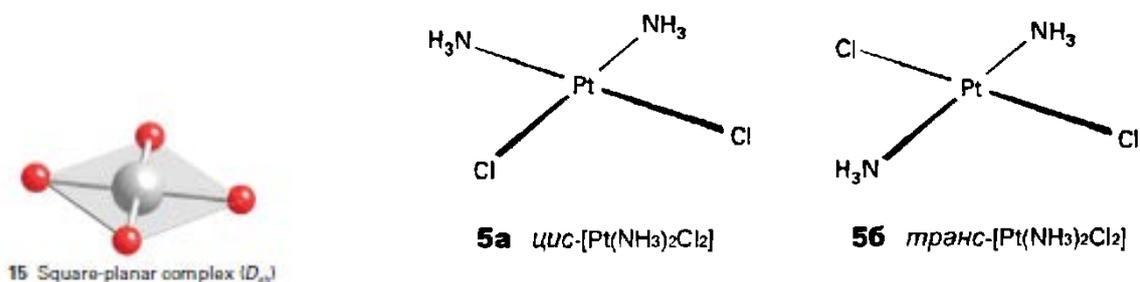
б) Координационное число четыре

Координационное число четыре найдено для огромного числа соединений. Тетраэдрические комплексы, имеющие симметрию, близкую к T_d (4), устойчивее, чем комплексы с более высокими координационными числами, если центральный атом имеет небольшой радиус и комплекс содержит крупные по размеру лиганды (как Cl^- , Br^- и I^-), так как в этом случае отталкивание лигандов друг от друга перекрывает выигрыш в энергии при образовании большего числа связей металл-лиганд).



Тетраэдрические комплексы характерны для оксоанионов атомов металлов левой части ряда d-элементов в высоких степенях окисления, как $[\text{CrO}_4]^{2-}$. Галогенидные комплексы ионов M^{2+} правой части ряда S и

d-металлов, например $[\text{NiBr}_4]^{2-}$, в основном тетраэдрические (14). Вернер изучил ряд четырех координационных комплексов Pt(II), полученных при взаимодействии PtCl_2 с NH_3 и HCl . Для комплекса общей формулы ML_2X_2 возможен только один изомер, если комплекс тетраэдрический, и два изомера, если он квадратный. Поскольку Вернеру удалось выделить два неэлектролита состава $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, то он сделал заключение, что комплексы не могут быть тетраэдрическими, а в действительности являются **квадратными** (14). Комплекс с одинаковыми лигандами на смежных углах квадрата называют **сис-изомером** (5 а), а комплекс с одинаковыми лигандами на противоположных углах квадрата **транс-изомером** (5 б). Различное пространственное расположение одних и тех же лигандов в комплексе называют **геометрической изомерией**.



Комплексы s- и p-элементов с КЧ 4, центральный атом которых не содержит свободных электронных пар, практически всегда тетраэдрические, например $[\text{BeCl}_4]^{2-}$, $[\text{BF}_4]^-$ и $[\text{SnCl}_4]^{2-}$.

Геометрическая изомерия представляет не только чисто академический интерес: комплексы платины применяют при химиотерапии рака, и было найдено, что эффективны только **сис-комплексы Pt(II)**, так как они могут образовывать связи с основаниями ДНК в течение достаточно длительного периода времени.

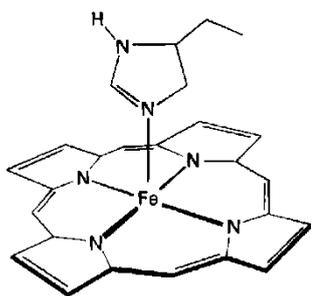
Тетраэдрические комплексы предпочтительны, если центральный атом имеет небольшой радиус или комплекс содержит крупные по размеру лиганды; они типичны для оксоанионов атомов металлов левой части d-блока в высших степенях окисления и для галогенидных комплексов ионов M^{2+} элементов правой части 3-го ряда. В квадратных комплексах возможна геометрическая изомерия.

Среди 3-d-металлов плоские квадратные комплексы, как правило, образуют ионы металлов с электронной конфигурацией d^8 (например, Ni^{2+}) в комбинации с лигандами, которые могут образовывать π -связи, принимая электроны атомов металла, как в $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$. Четырех координационные комплексы элементов с электронной конфигурацией d^8 , относящихся ко второму и третьему ряду переходных металлов ($4d^8$ и $5d^8$),

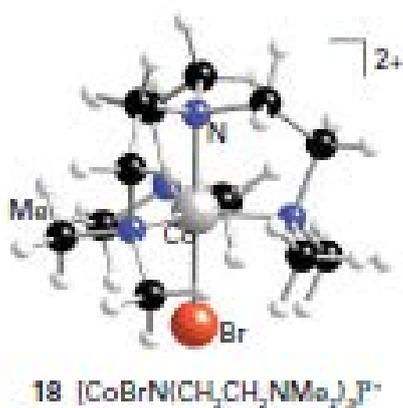
например, комплексы Rh^+ , Ir^+ , Pd^{2+} , Pt^{2+} , Au^{3+} , практически всегда квадратные.

в) Координационное число пять

Пяти координационные комплексы переходных металлов менее распространены, чем четырех- или шести координационные. При этом координационное окружение центрального атома или иона представляет собой квадратную пирамиду или тригональную бипирамиду. Однако на практике часто наблюдается искажение этих идеальных геометрий. Форма тригональной бипирамиды идентифицирован ряд пяти координационных структур, которые показывают плавный переход от идеальной тригонально-бипирамидальной геометрии к идеальной квадратной пирамиде. Изучены следующие соединения: $[CdCl_5]^{3-}$ (тригональная бипирамида), $[P(C_6H_5)_5]$, $[Co(C_6H_7NO)_5]^{2+}$, $[Ni(CN)_5]^{3-}$, $[Nb(C_5H_{10})_5]$, $[Sb(C_6H_5)_5]$ (квадратная пирамида).

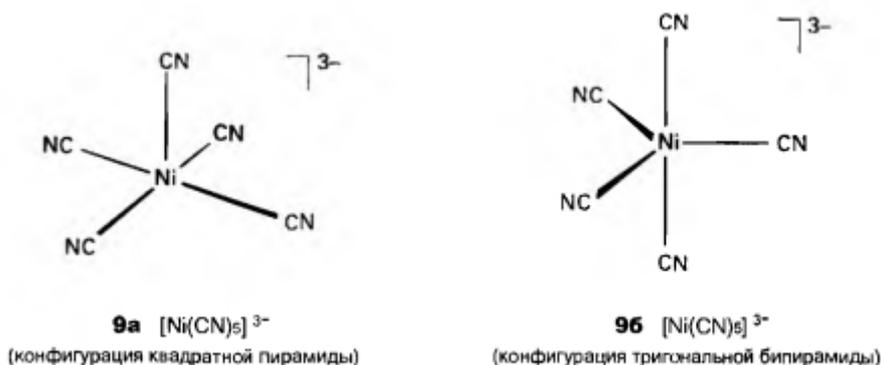


7



Это приводит к уменьшению отталкивания лиганд-лиганд, однако стерические затруднения в случае полидентатных лигандов могут способствовать образованию квадратной пирамиды. Например, координация по типу квадратной пирамиды обнаружена среди биологически важных порфиринов, в которых кольцо лигандов навязывает квадратную структуру, а пятый лиганд присоединяется над плоскостью комплекса. Структура (7) представляет собой активный центр миоглобина — белка, являющегося переносчиком кислорода. В некоторых случаях пяти координационное окружение вызывает полидентатный лиганд, содержащий донорный атом, который может занять аксиальное положение в тригональной бипирамиде, тогда как его остальные донорные атомы присоединяются по трем экваториальным позициям (18).

Энергии различных по геометрии пяти координационных комплексов часто незначительно отличаются друг от друга. Неустойчивость этого баланса подчеркивается тем фактом, что $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ может существовать в одном кристалле как в виде квадратной пирамиды (9а), так и в виде



тригональной бипирамиды (9б).

В отсутствии полидентатных лигандов энергии разных по геометрии пяти-координационных комплексов отличаются незначительно; такие комплексы часто бывают подвижны.

г) Координационное число шесть

Координационное число шесть является наиболее распространенным для центрального атома с электронной конфигурацией от d^0 до d^9 . Например, комплексы, образуемые ионами M^{3+} металлов 3 d-ряда, обычно являются октаэдрическими (10). Проиллюстрировать широкий спектр шести координационных комплексов можно следующими примерами: $[\text{Sc}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ (d^0), $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (d^3), $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ d^6 , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (d^5) $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ (d^6). Даже некоторые галогениды f-элементов образуют шести координационные комплексы, однако для таких крупных катионов более характерны высокие координационные числа, в частности 8 и 9. Практически все шести координационные комплексы, по крайней мере приблизительно, без использования теории групп, являются октаэдрическими. Правильное октаэдрическое (O_h) расположение лигандов особенно важно для КЧ 6 не только потому, что обнаружено для многих комплексов с общей формулой ML_6 , но и потому, что оно является исходной точкой обсуждения комплексов более низкой симметрии (рис. 1.)

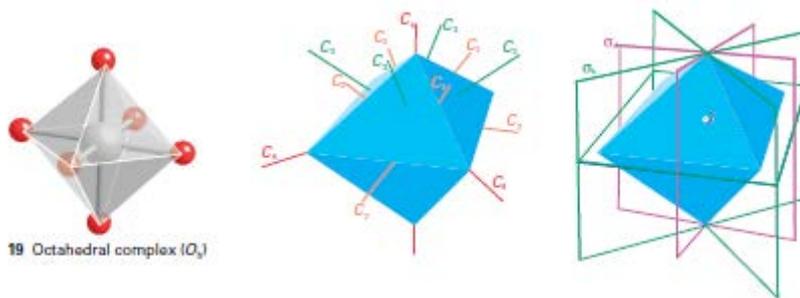
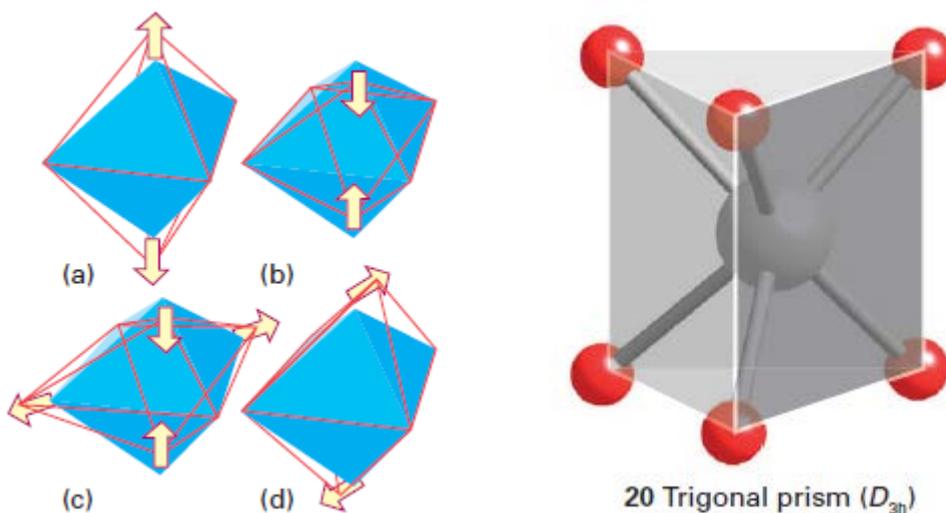
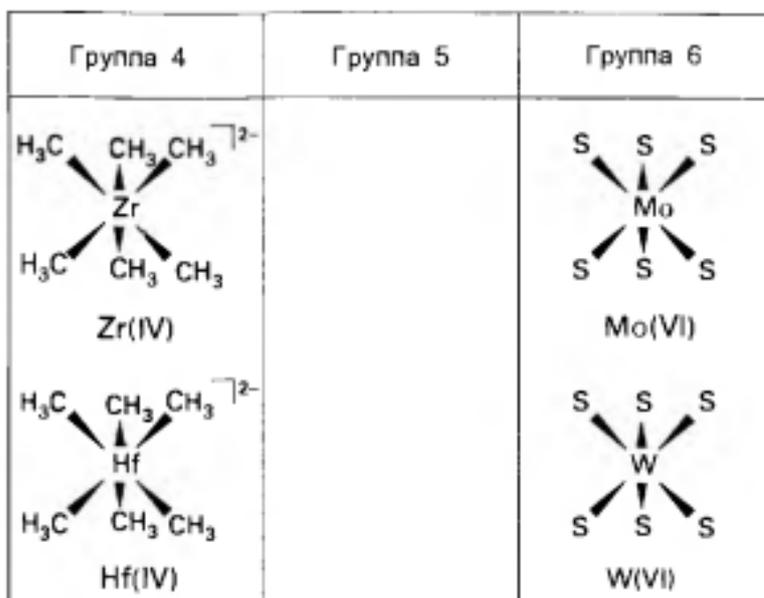


Рис. 1. Искажения правильного октаэдра: а, б —тетрагональные (D_{4h}); в —ромбическое (D_{2h}); г —тригональное (D_{3d}). Последний тип искажения может привести к тригональной призме (D_{3h}) при дальнейшем вращении на 60° содержащих стрелки граней.

Простейшим искажением симметрии O_h является тетрагональное (D_{4h}) искажение. Оно возникает, когда два лиганда, расположенные на одной оси, отличаются от четырех других. Для электронной конфигурации d^9 (особенно для комплексов Si^{2+}) тетрагональное искажение (D_{4h}) может возникать даже в том случае, если все лиганды одинаковы. Встречаются также ромбическое (D_{2h}) и тригональное (D_{3d}) искажения. Тригональное искажение приводит к существованию большого семейства структур, промежуточных между идеальным октаэдром и тригональной призмой (D_{3h}).





Обобщающая схема 1. Тригонально-призматические комплексы

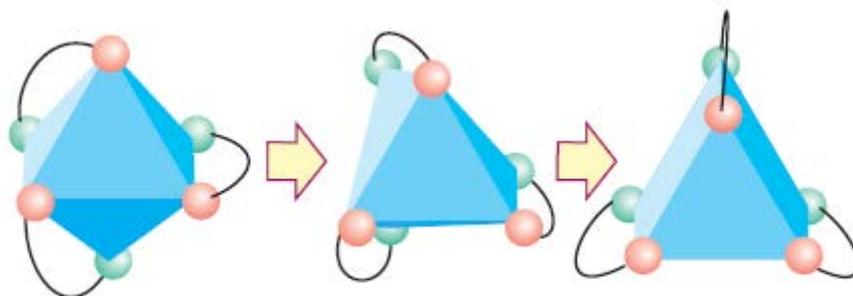
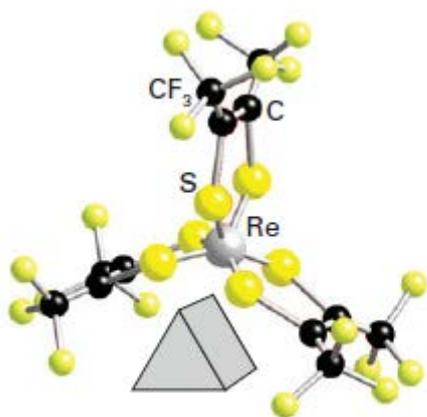


Рис.2. Октаэдрические комплексы тригонально-геометрической формы.

Комплексы в виде тригональной призмы (рис.2) достаточно редки. Они обнаружены в кристаллических MO_3S_2 и WS_2 , а также в ряде соединений с общей формулой $[M(C_2S_2R_2)_3]$ (21), (см. обобщающую схему 1) и в $[Zr(CH_3)_6]^{2+}$, где центральный атом имеет электронную конфигурацию d^0 . Подобные структуры требуют наличия или очень маленьких лигандов σ -доноров, или благоприятных взаимодействий лиганд-лиганд, которые принуждают комплекс принять тригонально-призматическую координацию. Подобные взаимодействия зачастую обеспечиваются лигандами, содержащими атомы серы, которые могут образовывать ковалентные связи друг с другом.

Огромное число шести-координационных комплексов являются октаэдрическими или имеют форму слегка искаженного октаэдра.

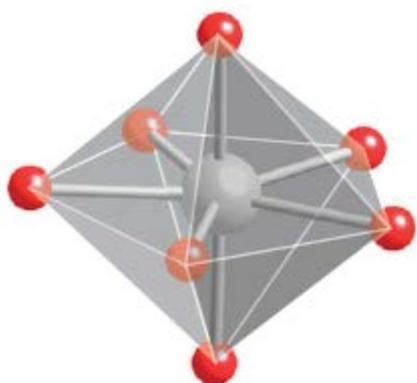


21 $[\text{Re}(\text{S}(\text{CF}_3)\text{C}=\text{C}(\text{CF}_3)\text{S})_3]$

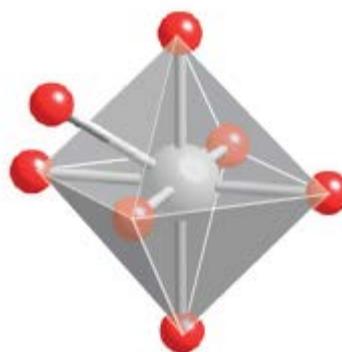
В этом комплексе типа $[\text{M}(\text{C}_2\text{S}_2\text{R}_2)_3]$ или конкретно для комплекса $[\text{Re}(\text{S}(\text{CF}_3)\text{C}=\text{C}(\text{CF}_3)\text{S})_3]$ геометрическая форма тригональной призмы с КЧ=6.

д) Более высокие координационные числа

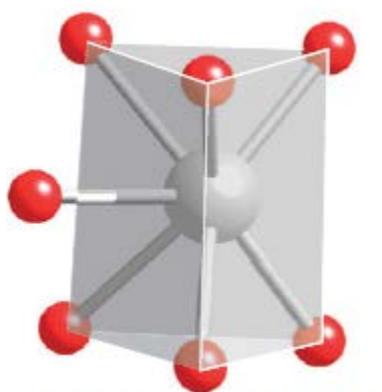
Координационное число семь встречается у нескольких комплексов 3d-металлов и у многих комплексов 4d- и 5d-металлов, где более крупный центральный атом может присоединить более шести лигандов. Оно напоминает координационное число пять тем, что разные геометрические формы близки по энергии. Эти предельные «идеальные» формы включают пентагональную бипирамиду (22), одношапочный октаэдр (23) и одношапочную тригональную призму (24) (в двух последних седьмой лиганд расположен над одной из граней). Очевидно, что существует ряд промежуточных структур и переходы между ними нетрудны. Примерами могут служить $[\text{Mo}(\text{CNR})_7]^{2+}$ (28), $[\text{ZrF}_7]^{3-}$ (29), $[\text{Ta}(\text{PR}_3)_3\text{Cl}_4]$ и $[\text{ReOCl}_6]^{2-}$ среди d-металлов и $[\text{UO}_2(\text{OH}_2)_5]^{2+}$ среди f-металлов



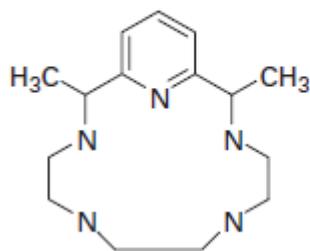
22 Pentagonal bipyramid (D_{5h})



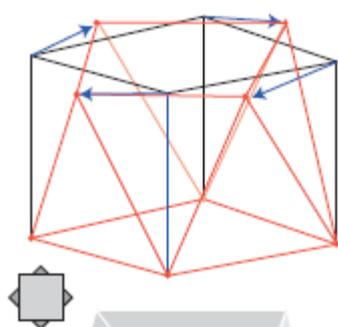
23 Capped octahedron



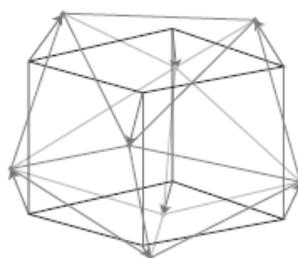
24 Capped trigonal prism



25



26 Square antiprism (D_{4d})

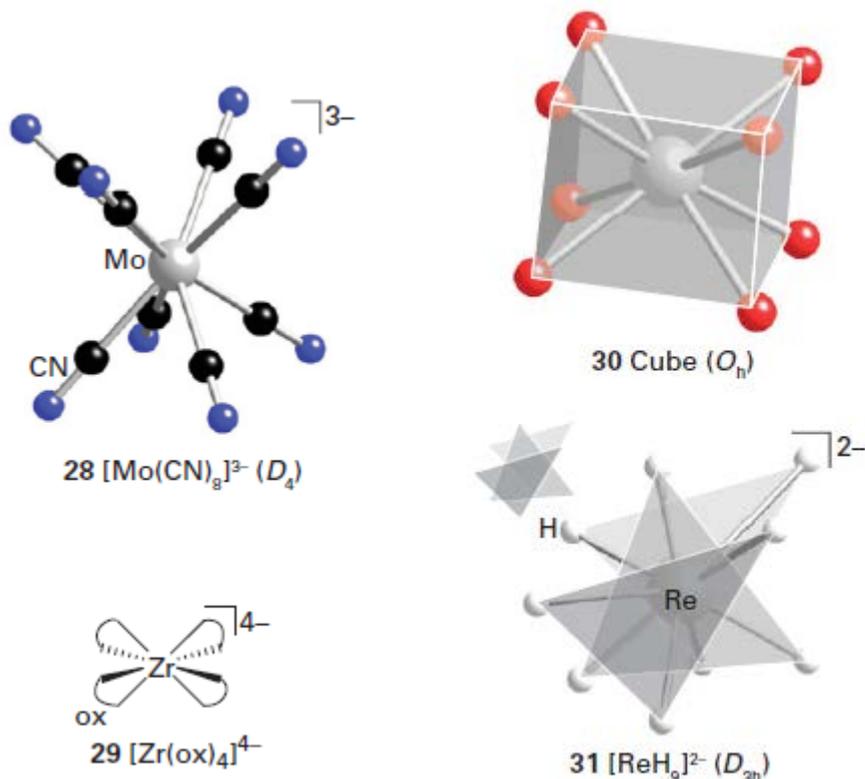


27 Dodecahedron;
triangulated dodecahedron (D_{2d})

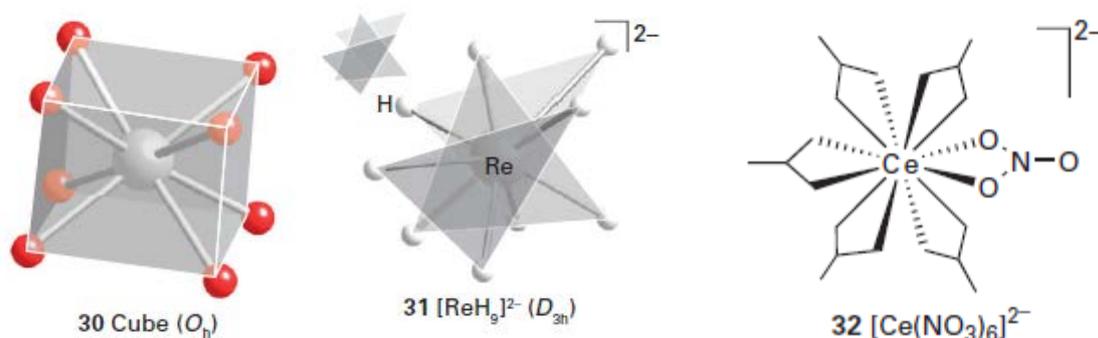
легкий элемент принят координационное число семь, а не шесть, можно путем синтеза кольца из пяти донорных атомов (16), которые занимают экваториальные позиции, оставляя аксиальные позиции свободными для двух дополнительных лигандов. Стереохимическая нежесткость обнаруживается также для координационного числа восемь, поскольку такие комплексы могут быть в виде квадратной антипризмы (26) в одной структуре и в виде додекаэдра (27) в другой. Два примера комплексов с подобной геометрией приведены на схемах (28) и (29) соответственно.

Координационное число девять играет важную роль в структурах комплексов f-элементов, поскольку их относительно крупные ионы могут присоединять большое число лигандов (30). В качестве примера можно привести $[\text{Nd}(\text{OH}_2)_9]^{3+}$. В кристаллических структурах соединений состава MCl_3 , где M — атомы металлов от La до Gd, высокие координационные числа достигаются за счет мостиковых связей металл-галогенид-металл. Примером девятикоординационного комплекса d-элементов служит

$[\text{ReH}_9]^{2-}$ (31), который содержит лиганды, достаточно маленькие по размеру, чтобы это координационное число было реализовано. Координационные числа 10 и 12 встречаются в комплексах ионов M^{3+} f-элементов. Например, $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ (22), который образуется при взаимодействии солей Ce(IV) с азотной кислотой.



Каждый лиганд NO_3^- связан с металлом двумя атомами кислорода. Примером десяти координационного комплекса служит $[\text{Th}(\text{OH}_2)_2(\text{OX})_4]$, в котором каждый оксалат-ион (OX , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) использует два атома O для образования связи с ионом тория. Такие высокие координационные числа редки для ионов M^{3+} d-элементов.

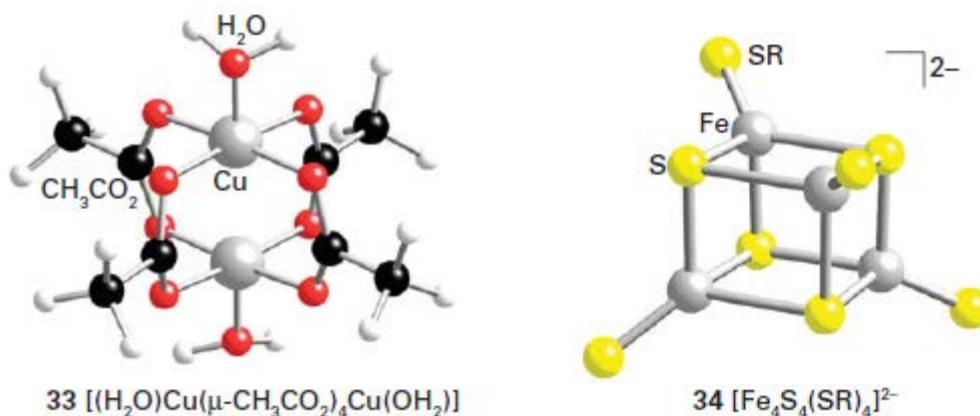


Более крупные атомы или ионы, в особенности f-элементов, образуют комплексы с высокими координационными числами;

координационное число наиболее характерно для комплексов f-элементов.

1.5. Поли ядерные комплексы металлов

Сравнительно недавно пристальное внимание исследователей стал привлекать синтез **поли ядерных комплексов**, которые содержат более одного атома металла (33-36). В некоторых случаях атомы металла удерживаются вместе посредством мостиковых лигандов, в других — образуются связи металл—металл, а в третьих — осуществляются оба типа связи. Термин металлических кластер обычно относится к **поли ядерным комплексам**, где присутствуют связи металл—металл. Если связи металл-металл отсутствуют, поли ядерные комплексы называют **каркасными комплексами** (или каркасными соединениями)

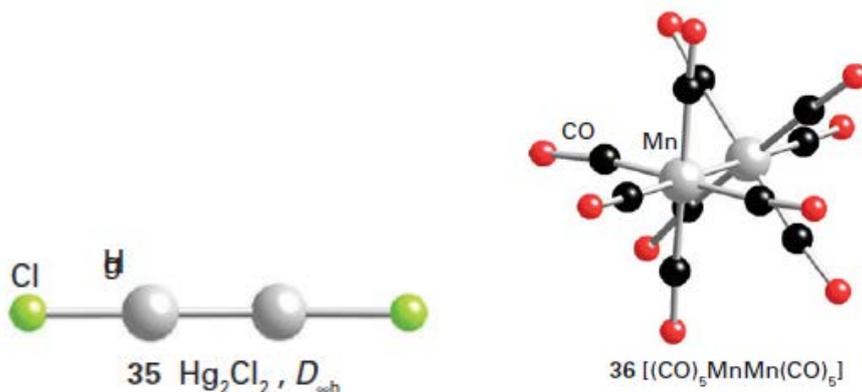


Характерные типы поли ядерных комплексов металлов: а — димер ацетата меди(II), в котором присутствуют крайне слабые связи металл-металл (33); б —искусственный комплекс со связями Fe-S, который моделирует биохимически важные агенты, переносящие электроны(34); в— хлорид ртути(I) с прочной связью Hg—Hg(35); г—комплекс $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$, существующий благодаря связи Mn—Mn (36).

Каркасные комплексы могут содержать разнообразные анионные лиганды. Например, в комплексе 33, в два иона Cu^{2+} удерживаются посредством ацетатных мостиков. 34 приведен пример кубической структуры, образованной из четырех атомов Fe, которые связаны лигандами RS^- . Этот тип структуры имеет огромное биологическое значение, поскольку комплексы с подобной структурой принимают участие в большом числе биохимических окислительно- восстановительных реакций.

С развитием современных структурных методов исследования, таких, как автоматические рентгеновские дифрактометры, многоядерная спектроскопия ЯМР, были открыты многие поли ядерные кластеры,

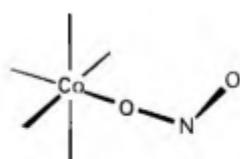
содержащие связи металл-металл. Простым примером являются катион ртути(1) Hg^+ и его комплексы типа $[\text{Hg}_2\text{Cl}_2]$ (35). Металлический кластер, содержащий лиганды CO, показан в формуле 36.



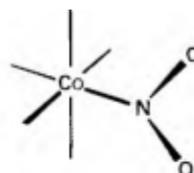
Поли ядерные комплексы содержат более одного атома металла, их подразделяют на металлические кластеры, если присутствуют связи М-М, и каркасные комплексы, если атомы металла связаны посредством мостиковых лигандов.

1.6. Амбидантные лиганды

Лиганд, содержащий несколько различных донорных атомов, называют амбидантным. Примером служит тиоцианат-ион (NCS^-), который может присоединяться к атому металла или через атом N, образуя изотиоцианатные комплексы, или через атом S, образуя тиоцианатные комплексы. Другой пример амбидантного лиганда — NO_2^- : при образовании связи $\text{M}-\text{NO}_2^-$ (лиганд называется нитро-, а если возникает связь $\text{M}-\text{ONO}^-$ — нитрито-2). Существование амбидантных лигандов создает возможность существования изомерии **связи**, при которой один и тот же лиганд может образовывать связь через различные атомы. Этот тип изомерии объясняет существование красных и желтых изомеров состава $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]^{2+}$. Красное соединение содержит нитрито-связь $\text{Co}-\text{O}$ (25). Желтый изомер, образующийся при стоянии в течение некоторого времени неустойчивого красного изомера, содержит нитро-связь $\text{Co}-\text{N}$ (26).



25 Нитрито-лиганд



26 Нитро-лиганд

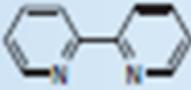
Амбидантные лиганды приводят к существованию изомерии связи.

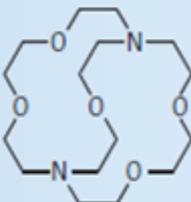
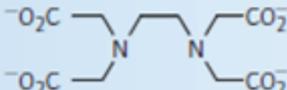
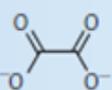
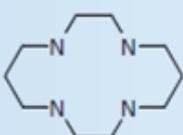
1.7. Хелатные лиганды

Полидентатные лиганды могут образовывать **хелат** (от греческого слова «клешня»), т. е. комплекс, в котором лиганд образует цикл, включающий атом металла. Примером служит бидентатный лиганд этилендиамин, который образует пятичленный цикл, присоединяя оба атома N к одному атому металл (27). Гексадентатный лиганд этилендиаминтетрауксусная кислота в виде своего аниона (edta) может занимать шесть позиций в координационной сфере центрального атома и образовывать сложный комплекс с пятью пятичленными циклами (28). Этот лиганд используется для связывания ионов металла, например Ca^{2+} , в жесткой воде.

На сегодняшний день химия координационных соединений шагнуло далеко вперед. Для многих лигандов таблица 2 получены разнообразные комплексы на основе металлов. Такие комплексы имеют большое практическое применение. В табл. 2 приведены некоторые наиболее часто встречающиеся хелатообразующие лиганды.

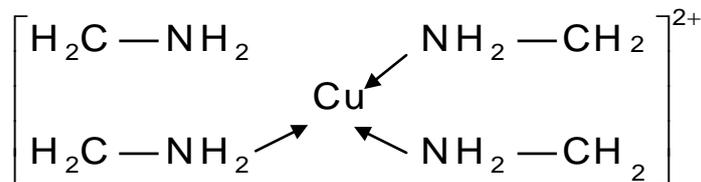
Таблица 1. Хелатные лиганды в комплексных соединениях

Название лигандов	формула	сокр. название	атом донор	число доноров
ацетил-ацетато-		асас	O	2
2,2-бипиридин		бпу	N	2
карбонато-	CO_3^{2-}		O	1 or 2
1,4,10,13,16-гексохациклооктадекан-		18-к라운-6	O	6

Название лигандов	формула	сокр. название	атом донор	число доноров
4,7,13,16,21-пентаокси-1,10,-диазо-бицикло[8,8,5]трикозан		2.2.1 crypt	N, O	2N, 5O
циано-	CN ⁻		C	1
диэтилен тетраамин-	NH(CH ₂ CH ₂ NH ₂) ₂	dien	N	3
бис(дифенил фосфино)этан-		dppe	P	2
бис(дифенил фосфино)метан		dppm	P	2
циклопентадиенил-	C ₅ H ₅ ⁻	Cp ⁻	C	5
этилендиамин-	NH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂	en	N	2
этилендиамин-тетраацетато-		edta ⁴⁻	N, O	2N, 4O
фторо-	F ⁻		F	1
глицинато-	NH ₂ CH ₂ CO ₂ ⁻	gly	N, O	1N, 1O
оксалато-		ox	O	2
пиридин-		py	N	1
сульфидо-	S ²⁻		S	1
тетраазоцикло-тетрадекан-		cyclam	N	4
тиоцианато-κN	NCS ⁻		N	1
тиоцианато-κS	SCN ⁻		S	1
тиолато-	RS ⁻		S	1
триаминоэтиламин	N(CH ₂ CH ₂ NH ₂) ₃	tren	N	4
трициклогексил-фосфин-	P(C ₆ H ₁₁) ₃	PCy ₃	P	1
триметилфосфин-	P(CH ₃) ₃	PMe ₃	P	1
трифенилфосфин	P(C ₆ H ₅) ₃	PPh ₃	P	1

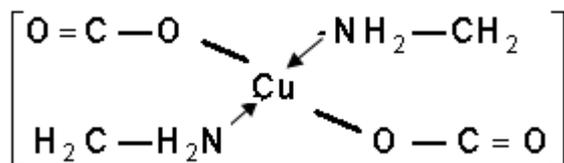
Хелатные (циклические) комплексы содержат в своем составе лиганды, которые могут образовать двух и более связей. Например, в комплексе

сульфат диэтилендиаминомеди(II) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2]\text{SO}_4$ каждый лиганд связан с комплексообразователем двумя связями. Ниже приводится схема этого комплекса (28).



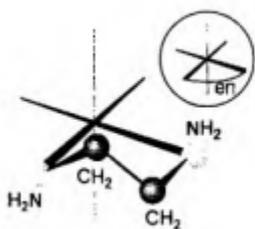
В этом комплексе стрелками показаны образовавшиеся донорно-акцепторные связи. Комплексы образованные меди с этиленгликолем, глицерином аминокислотой относятся к таким комплексам.

Например, строение глицината меди $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO})_2]$:

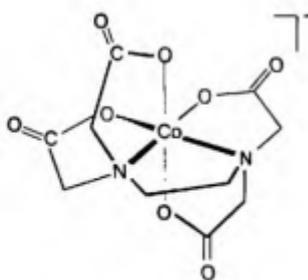


Метод валентных связей хорошо объясняет пространственное строение комплексных соединений. Согласно метода валентных связей между центральным атомом и лигандом образуется донорно-акцепторная связь. При этом комплексообразующий ион представляет свободный орбитал, а лиганды представляют неподеленных пар электронов.

Например, для комплекса $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ион меди Cu^{2+} представляет -4 s и 4 p- орбиталей, атом азота аммиака представляет своих электронных пар к этим орбиталям:



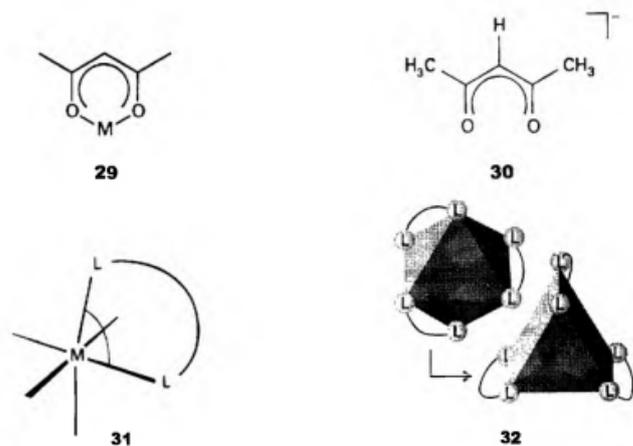
27 Лиганд этилендиамин (en)



28 $[\text{Co}(\text{edta})]^-$

В хелатах, образованных насыщенными органическими лигандами, как этилендиамин, пятичленный цикл может принять конформацию, в которой сохраняются тетраэдрические углы в молекуле лиганда и, кроме того, достигаются характерные для октаэдрических комплексов величины углов

$L-M-L$, равные 90° . Шестичленные циклы могут быть устойчивы со стерической точки зрения или благодаря делокализации электронов при участии их π -орбиталей. Например, бидентатные β -дикетоны координируются к центральному атому в виде анионов своих енольных форм, образуя шестичленные циклы (29). Важным примером служит анион ацетилацетонат $CH_3COCHCOCH_3^-$ ((30), (асас)). Поскольку биохимически важные аминокислоты могут образовывать пяти- или шестичленные циклы, то они также легко образуют хелаты.



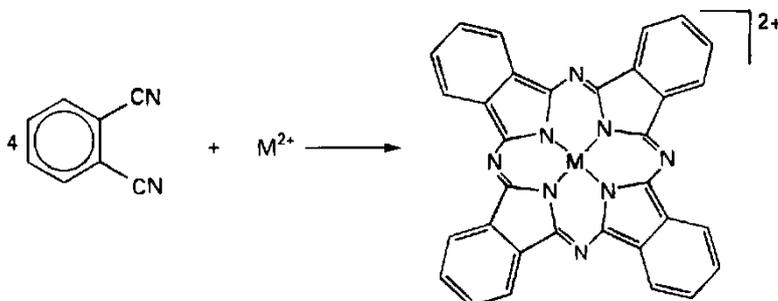
Степень напряжения в хелатных лигандах часто выражается величиной угла $L-M-L$ хелатного кольца (31). Наличие хелатного лиганда, допускающего лишь небольшой угол $L-M-L$, является одной из основных причин, вызывающих искажение октаэдрической геометрии шести координационных комплексов до тригонально-призматической (32).

Полидентатные лиганды могут образовывать хелаты; бидентатный лиганд, образующий маленький угол $L-M-L$, может вызвать искажения стандартной геометрии структуры.

1.8. Темплатный эффект (матричный эффект)

Реакцией конденсации называют реакцию, в которой между двумя молекулами образуется связь и небольшая молекула — чаще всего H_2O уходит из сферы реакции. Ион металла, например $Ni(II)$, можно использовать для того, чтобы собрать вместе группу лигандов, которые затем претерпевают реакцию конденсации друг с другом, образуя макроциклические лиганды. Это явление, называемое **темплатным эффектом**, можно использовать для синтеза разнообразных макроциклических лигандов. Пример **темплатного синтеза**, т. е. синтеза, в котором на некоторой стадии **используется темплатный эффект**, начинается с координации к иону металла четырех молекул 1,2-дицианобензола.

Лиганды затем реагируют друг с другом, образуя плоский квадратный комплекс Ni(II). Происхождение темплатного эффекта может быть связано или с кинетикой, или с термодинамикой процесса. Например, конденсация может происходить либо благодаря возрастанию скорости реакции между координированными молекулами лигандов

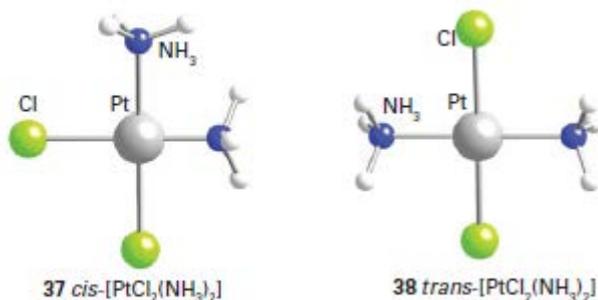


(вследствие их близкого пространственного расположения или электронных эффектов), либо из-за особой устойчивости образуемого комплекса.

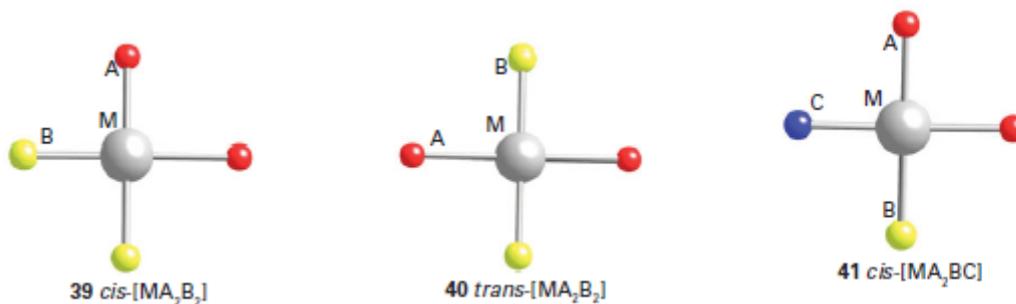
При темплатным синтезе макроциклических лигандов используется темплатный эффект, заключающийся в образовании макроциклического лиганда из меньших по размеру лигандов, связанных с центральным атомом металла.

1.9. Плоско-квадратные комплексы⁵

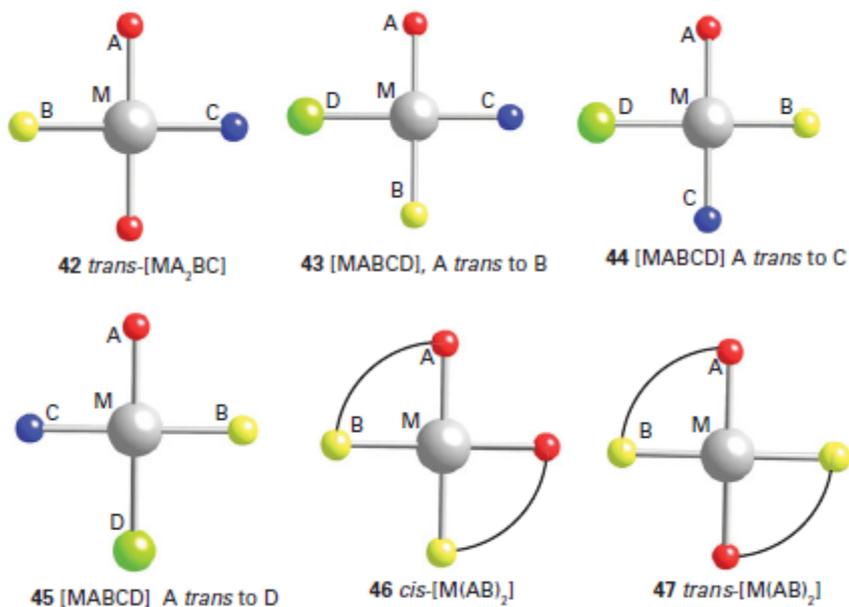
При взаимодействии PtCl_2 с NH_3 и HCl образуются комплексы типа MX_2L_2 , в виде плоского квадрата (37) и (38), из которых еще А.Вернер выделил цис-изомер (37, точечная группа C_{2v}) и транс-изомер (38, D_{2h}). Для изомеров набором из двух монодентатных лигандов, как $[\text{MA}_2\text{B}_2]$, возможно получение цис / транс-изомеров (39) и (40):



⁵ Shriver and Atkins, Inorganic Chemistry, Fifth Edition, 2010/
P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, W.H. Freeman and Company, New York. 2010. P. 208.

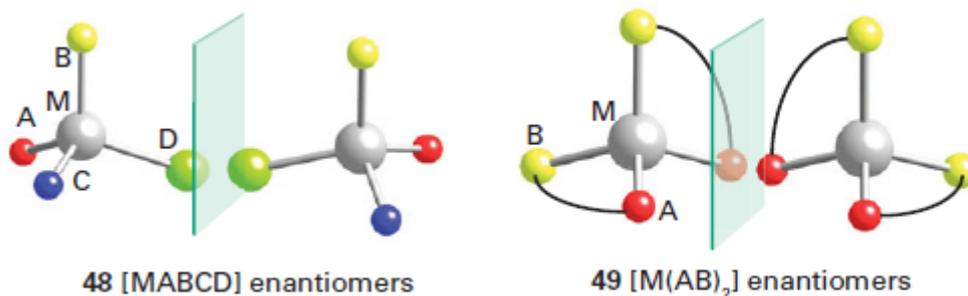


Введение в состав комплексов трех различных лигандов приводит к образованию комплекса типа [MA₂BC], приводит к образованию геометрических изомеров *цис*(41) и *транс* типа(42). Комплексы типа [MABCD] образуют уже изомеры с явными признаками (43), (44) и (45). Двухзубчатые лиганды с различными концевых групп, а в [M(AB)₂], также может привести к геометрическим изомерам, которые могут быть классифицированы как *цис* (46) и *транс* (47).



2. Тетраэдрические комплексы

Комплексы содержащие лиганды различного типа в составе комплекса [Me(ABCD)] являются симметричными или несимметричными. Однако хиральными изомерами зеркального отражения (48) и (49). Эти изомеры относят к энантиомерным парам. Такие изомеры оптически активные, где один энантиомер вращает плоскость поляризованного света в одном направлении, а другой поворачивающим на одинаковый угол в противоположном направлении:



2.1. Тригональная-бипирамидальная и квадратно-пирамидальная комплексы

Примером таким комплексам является $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$, который может существовать и как квадратно-пирамидальной (50) и тригонально-бипирамидальной (51) конформации в том же кристалле. В растворе такие комплексы обычно неделимы (рис. 4). Таким образом, хотя изомеры пятикоординатные комплексы существуют, они обычно не отделимы. Важно иметь в виду, что оба: тригонально-бипирамидальный и квадратно-пирамидальный комплексы имеют два химически различных типа: осевая (а) и экваториальная (е) для тригональной бипирамиды (52) и осевой (а) и базальных (Б) для квадратной пирамиды (53).

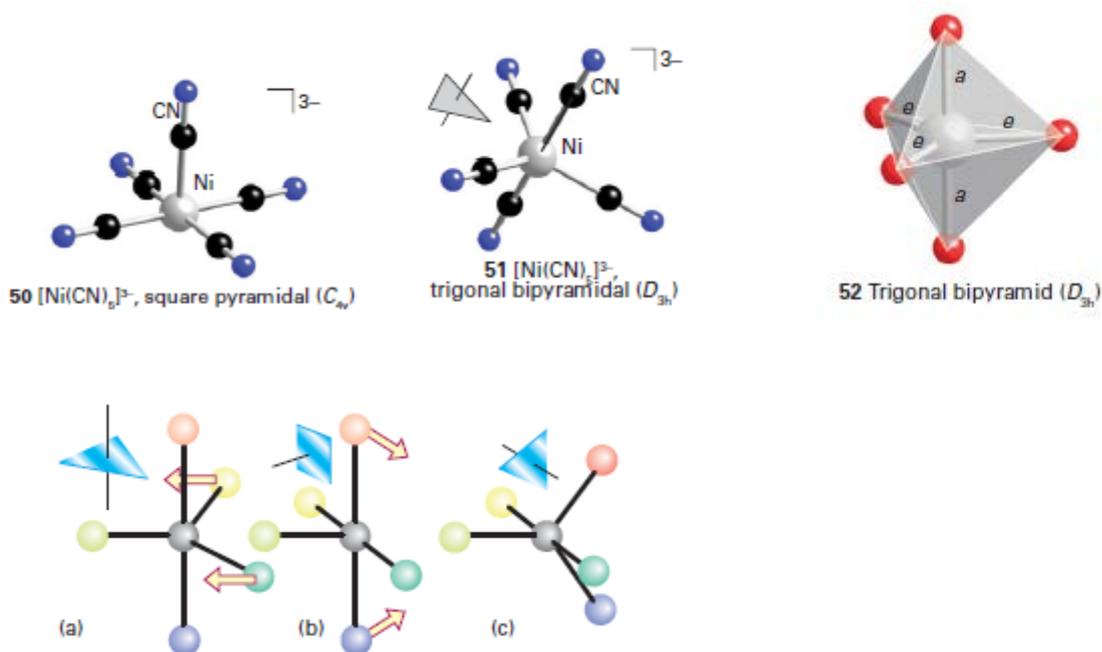


Рисунок 4. Тригонально-бипирамидальный комплекс $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ (а) и его искажение (б) в вид квадрат пирамидальной формы и переход в исходное состояние (с).

2. 2.Октаэдрические комплексы⁶

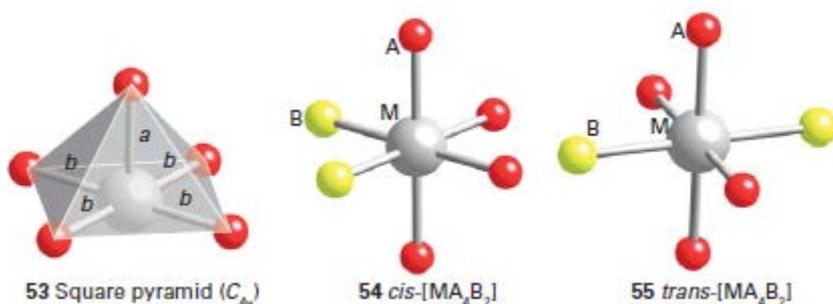
Октаэдрические комплексы содержат в своем составе 6 лигандов, например комплексы типа $[MeL_6]$.

2.2.1. Геометрическая изомерия

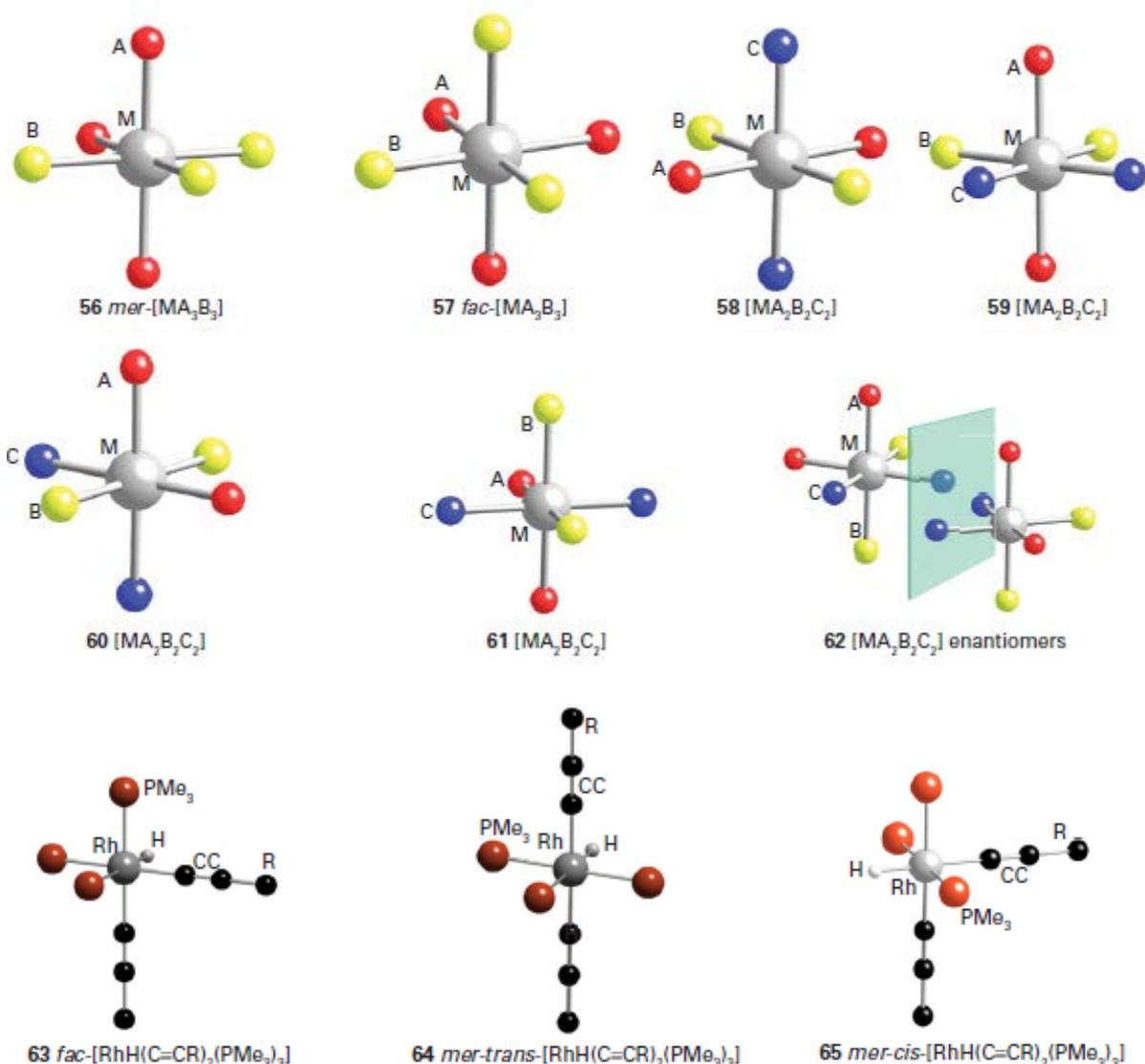
Октаэдрические комплексы формулы $[MA_4B_2]$ имеют цис- и транс-изомеров в виде октаэдрических комплексов. В этом случае набор лигандов весьма разнообразен и для комплексов типа $[MA_3B_3]$ варианты образования изомеров возрастают для комплексов типа $[MA_6]$ или $[MA_5B]$, содержащих одинаковых двух лигандов $[MA_4B_2]$. Образование различных изомеров показан цис типа (54) или транс-изомер (55).

Для комплексов $[MA_3B_3]$, в одном изомере, три А-лиганды лежат в одной плоскости, и три В-лиганды лежат в перпендикулярной плоскости (56). Этот комплекс обозначается изомер меридиональной, потому что каждый набор лигандов можно рассматривать как лежащий на меридиане шара. Во второй изомер, все три А (и В) лиганды являются смежными и занимают углы одного треугольного лица из октаэдр (57); этот комплекс обозначен изомер FАС (для лица). условия, что мы рассматриваем как лиганды бесструктурных точек, изомер имеет C_{2v} мерный симметрию и КВС изомер имеет C_{3v} симметрию.

Комплексы состава $[MA_2B_2C_2]$, имеют пять различных геометрических изомеров: транс-изомер (58); три изомера, где одна пара лигандов имеют транс и два цис, (59), (60) и (61); и энантиомерной пары всех-цис-изомеров (62).



⁶ Shriver and Atkins, Inorganic Chemistry, Fifth Edition, 2010/ P.W. Atkins, J.L. Oweron, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, W.H. Freeman and Company, New York. 2010. P.211.

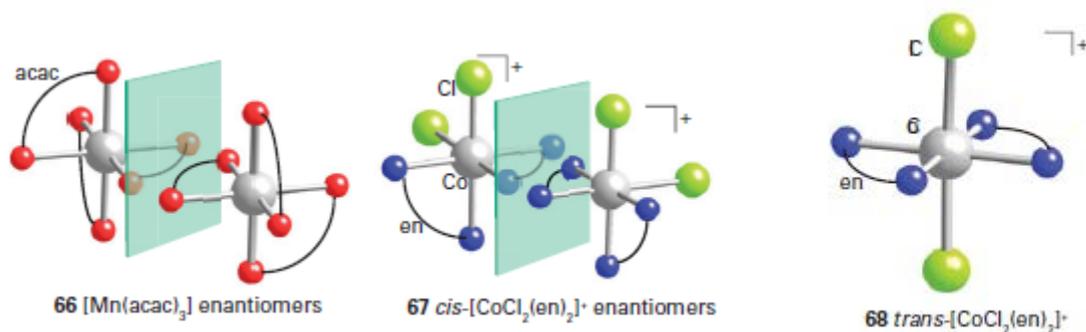


В составе комплекса различные лиганды типа [MA₂B₂CD] или [MA₃B₂C], то ожидается образования различных изомеров, например для соединений [RhH(C≡CR)₂(PMe₃)₃] существует как три изомера: *fac* (63), *mer-trans* (64), и *mer-cis* (65).

2.2.2. Хиральность и оптическая изомерия

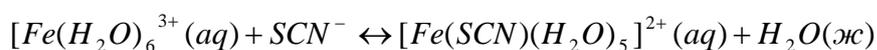
В составе многочисленных комплексов имеются хиральные комплексы. Пример к этому [Mn(acac)₃] (66), где три двузубчатые ацетилацетонато лиганды приводят к существованию энантиомеров. Один из способов - это смотреть на оптические изомеры, которые возникают в комплексах такого рода можно представить себе, глядя вниз один из осей третьего порядка и видеть расположение лиганда как пропеллер или винтовой резьбы. Хиральность может также существовать для комплексов формулы [MA₂B₂C₂], когда лиганды каждой пары являются *cis*-друг к другу (62). В качестве еще одного примера оптической изомерии, рассмотрим продукты реакции кобальт (III) хлорид и этилендиамин в соотношении 1: 2 мол.

Продукт включает в себя пару дихлорид комплексов, один из которых является фиолетового цвета (67), а другой зеленого (68):



3. Константы образования

При взаимодействии Fe (III) с KSCN образуется комплекс типа $[Fe(SCN)(OH_2)_5]^{2+}$, красного цвета, который обычно используется для обнаружения ионов железа (III):



$$K = \frac{\{[Fe(SCN)] \cdot [H_2O]_5\}^{2+}}{\{[Fe(H_2O)_6]^{3+}\} \cdot [SCN^-]}$$

K-константа равновесия реакции образования комплекса. Концентрация H_2O является постоянной не учитывается в уравнении расчета K. Для формулы ML_n приводятся константы замещения воды на различные лиганды (таблица 7). Для полного замещения воды на молекулы NH_3 при переходе реакции $[Ni(OH_2)_6]^{2+}$ на комплекс $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, что отчетливо видно из таблицы 7.

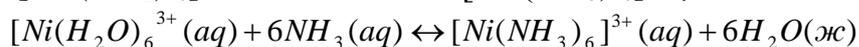
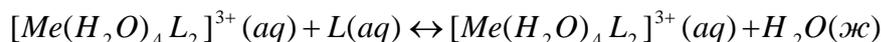
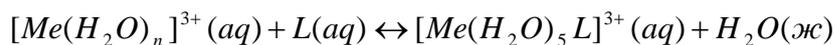


Таблица 2. Константы замещения различных комплексов в реакциях аквакомплексов

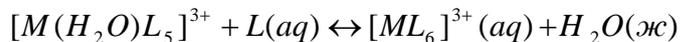
Ион	Лиганд	K	logK	Ион	Лиганд	K	logK
Mg^{2+}	NH_3	1,7	0,23	Pd^{2+}	Cl^-	$1,25 \times 10^5$	5,1
Ca^{2+}	NH_3	0,64	-0,2	Na^+	SCN^-	$1,2 \times 10^4$	4,08
Ni^{2+}	NH_3	525	2,72	Cr^{3+}	SCN^-	$1,2 \times 10^3$	3,08
Cu^+	NH_3	$8,5 \times 10^5$	5,93	Fe^{2+}	SCN^-	234	2,37
Cu^{2+}	NH_3	$2,0 \times 10^4$	4,31	Co^{2+}	SCN^-	115	1,06
Hg^{2+}	NH_3	$6,3 \times 10^4$	8,8	Fe^{2+}	пиридин	5,13	0,71
Rb^+	Cl^-	0,17	-0,77	Zn^{2+}	пиридин	8,91	0,95
Mg^{2+}	Cl^-	4,17	0,62	Cu^{2+}	пиридин	331	2,52
Cr^{3+}	Cl^-	7,24	0,86	Ag^+	пиридин	93	1,97
Co^{2+}	Cl^-	4,90	0,69				

Значения K показывает как может идти реакция замещения лигандов. Чем выше значения K, то реакция замещения идет быстрее. Особенно это

наглядно видно по значениям $\log K$. Замещение лиганда приводится в реакции:



.....

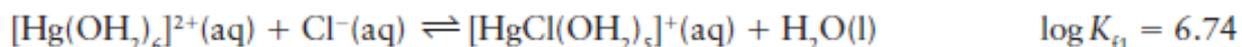


Скорость реакции замещение лигандов в аква комплексе на аммиак приводится в таблице 3.

Таблица 3. Значения константы замещения $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ на комплекс $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$

n	K	log K	K_2/K_1 эксперимен- тальная	фактическая
1	525	2,72		
2	148	2,17	0,28	0,42
3	45,7	1,66	0,31	0,53
4	13,2	1,12	0,29	0,56
5	4,7	0,63	0,35	0,53
6	1,1	0,04	0,23	0,42

В случае образования аммиака никеля $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ из аква комплекса $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ наблюдается тенденция уменьшения значения K замещения. В случае гексааква комплекса ртути, замещение на ионы хлора также отмечено закономерное уменьшение K замещения:



4. Природа химической связи в комплексных соединениях

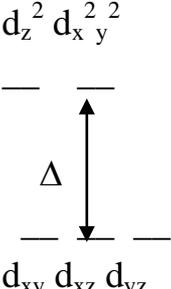
Строение комплексов объясняется тремя способами:

- 1) теория кристаллического поля;
- 2) метод валентных связей (МВС);
- 3) метод молекулярных орбиталей (МО)

1. Теория кристаллического поля основано на то, что связь между комплексообразующим ионом и лигандами осуществляется электростатическим взаимодействием. При этом учитываются пространственная форма d –орбиталей комплексообразующего иона. В зависимости от силы электрического поля лигандов d –орбитали

комплексообразующего иона могут находиться в различных энергетических положениях, связи с этим пространственное строение комплексов могут быть различными. Если свободный ион то, d- орбитали центрального атома будут иметь одинаковую энергию.

При сферическом окружении ионов лигандами расположение d- орбиталей комплексообразователя находятся еще в одинаковом положении, однако будут иметь энергию несколько больше, чем у свободного иона. Если ионы центрального атома находятся в октаэдрическом окружении то, d_z^2 и $d_{x^2-y^2}$ орбитали центрального атома более сильно отталкиваясь имеют большую энергию:

а) Свободный ион	б) сферический ион	г) ион находящийся при воздействие октаэдрического окружения лигандов
$d_{xy} \ d_{xz} \ d_{yz} \ d_z^2 \ d_{x^2-y^2}$ 	$d_{xy} \ d_{xz} \ d_{yz} \ d_z^2 \ d_{x^2-y^2}$ 	$d_z^2 \ d_{x^2-y^2} \ d_{xy} \ d_{xz} \ d_{yz} \ d_e$ 

В то же время, d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} орбитали центрального атома при воздействии октаэдрического окружения лигандов имеют энергетическое положение несколько ниже, чем d_z^2 и $d_{x^2-y^2}$ орбитали. По этой причине d-орбитали при воздействии электрического поля лигандов делятся на два (d_{xy} и d_e). Эта разница (Δ) называется расщеплением электромагнитного поля. Энергия расщепления определяется на основе спектров поглощения комплексных соединений.

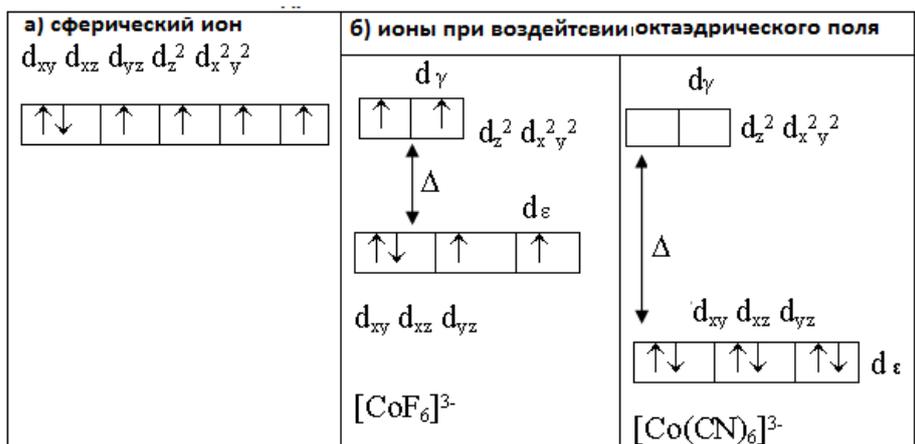
На основе спектрохимического расщепления электромагнитного поля лиганды располагаются в следующий спектрохимический ряд:



Образование парамагнитного комплекса $[\text{CoF}_6]^{3-}$ и диамагнитного комплекса $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ может быть объяснено на основе спектрохимического ряда лигандов. Ион CN^- относится к лигандам имеющий сильное поле из-за чего имеет высокую энергию расщепления(таблица 4). Поэтому у $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ наблюдается другое расположение электронов по d-орбиталиам. Электроны расположены против правила Хунда. Комплексный ион $[\text{CoF}_6]^{3-}$ относится к парамагнитному

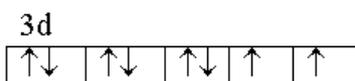
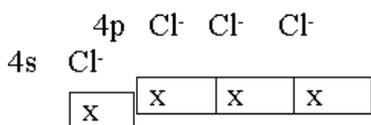
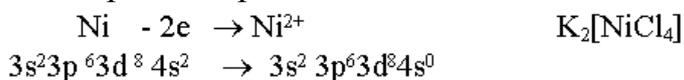
комплексу. Анион F^- относится к лигандам имеющим слабое магнитное поле, из-за чего энергия расщепления низкая, поэтому электроны в d -орбиталях расположены согласно правилу Хунда. При этом в комплексе имеется 4 неспаренных электронов.

Таблица 4. Применение теории кристаллического поля для комплексных анионов $[CoF_6]^{3-}$ и $[Co(CN)_6]^{3-}$



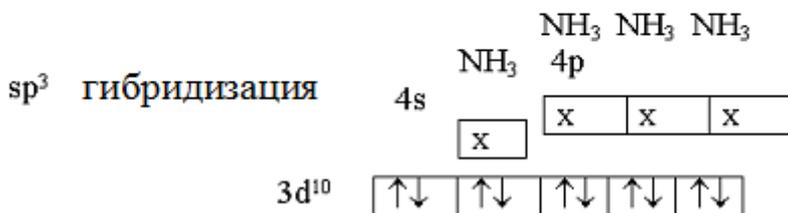
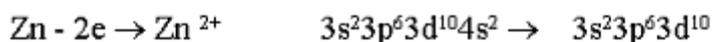
2. Метод валентных связей. Согласно этой теории комплексообразующий ион и лиганды связаны за счет ковалентной связи образованной по донорно-акцепторному механизму. При этом комплексообразующий ион имеет свободных орбиталей, а лиганды имеют спаренных электронов и являются донорами электронов. Простейший пример, ион аммония (NH_4^+), где центральный атом азот имеет sp^3 гибридную орбиталь, ион H^+ имеет свободную орбиталь.

Структура иона $[NiCl_4]^{2-}$ также имеет похожую структуру. Анионы хлора являются донорами электронов, а катион Ni^{2+} выполняет роль акцептора электронов:



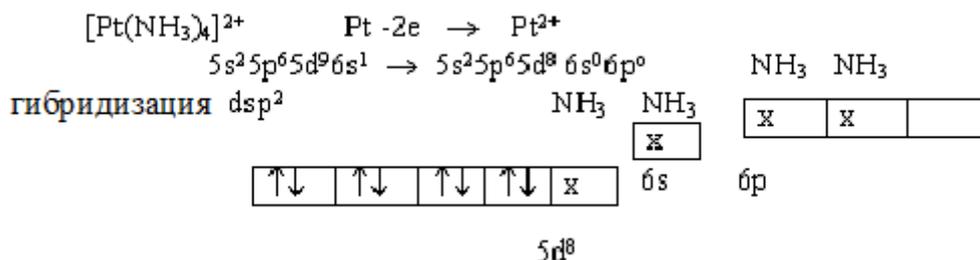
Пара электронов аниона Cl^- ставится в орбиталь гибридного аниона $[NiCl_4]^{2-}$ и при этом возникает sp^3 гибридизация центрального иона, которая характеризуется тетраэдрическим расположением лигандов вокруг комплексообразователя.

sp^3 гибридизация центрального атома и тетраэдрическое строение характерно для комплекса $[Zn(NH_3)_4]Cl_2$:

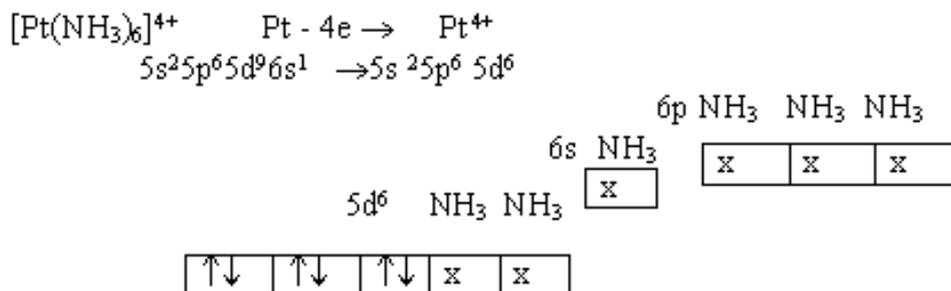


Для иона Zn^{2+} 3d орбитали заполнены, из-за чего вакантными являются 4s4p орбитали.

Если в атоме из 5 d- орбиталей 4 заполнены, одна свободная, а координационное число комплексообразователя равно 4, то у центрального атома при образовании связей участвует одна d, одна s и двух p- орбиталей и центральный атом гибридизирован в виде dsp^2 , где комплексный катион находится в виде плоского тетраэдра. А лиганды расположены в узлах плоского квадрата:



Комплексы с координационным числом 6 имеют конфигурацию октаэдра и центральный атом имеет d^2sp^3 гибридизацию:



Такие же структуры наблюдаются у анионов $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$:

Если координационное число у комплексов равно двум, то центральный атом имеет sp гибридизацию, в соответствующий анион в виде линейной структуры:

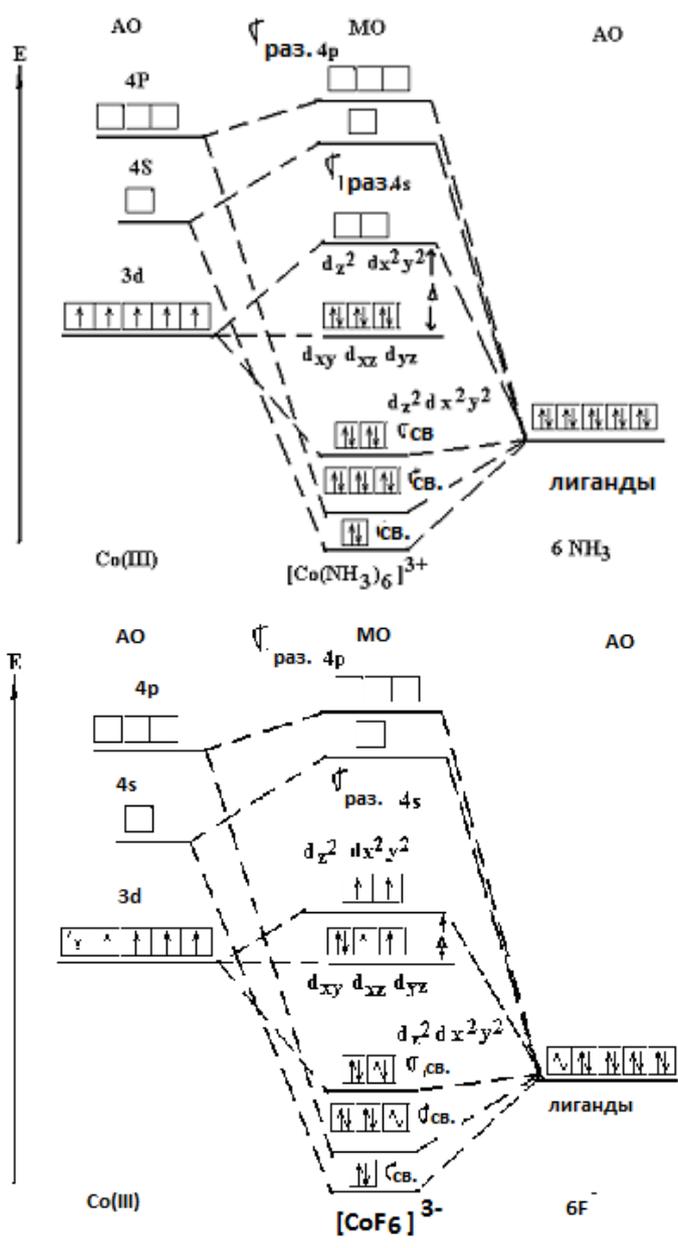


Рис.5. Построение энергетических диаграмм низкоспинового $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ и высокоспинового комплекса $[\text{CoF}_6]^{3-}$.

3. Значение комплексных соединений в фармации. Известно, что в человеческом организме находится около 3 % металлов. Эти металлы обеспечивают жизнедеятельность человеческого организма. Щелочные и щелочно-земельные металлы – калий, натрий, кальций, магний обычно в организме встречаются в виде акваионов. Это кровь, лимфа, жидкости в клетках, что обеспечивают движение нервных импульсов.

В организме человека встречается около 100 мг цианкобаламина (масло растворимое витамин B_{12}). Это гемоподобные макроциклические комплексные соединения (рис.6). В этом соединении в качестве макроциклического лиганда содержится тетрадентантный лиганд порфин (с

азотом). В₁₂ способствует формированию эритроцитов и их развитию. При недостатке витамина В₁₂ развивается анемия- малокровие.

Обычно комплексные соединения d- элементов с органическими лигандами участвуют в процессах окисления и восстановления как катализаторы процесса. В организме человека самым распространенным металлом считается железо. В зависимости от природы лиганда железо (+2) образует комплексные соединения (миоглобин, гемоглобин) или в виде железа (+3) образует комплексных ферментов (каталаза и оксидаза).

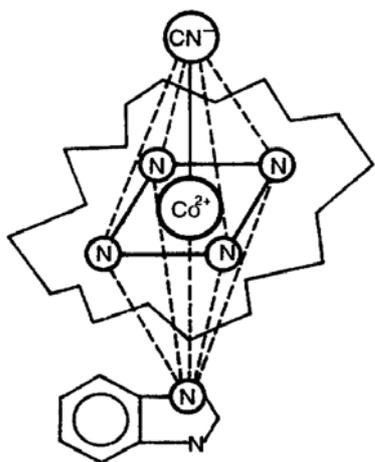


Рис. 6. Строение молекулы витамина В₁₂ или цианкобаламина.

По своей структуре хлорофилл-играющий важную роль в жизнедеятельности растений похож на гемоглобин, однако комплексообразующим ионом в этом комплексе является Mg²⁺.

Установлено, что комплексы платины (II) в виде *sis*-[Pt(NH₃)₂Cl₂] подавляют рост злокачественных опухолей. Также эффективными противораковыми препаратами являются комплексные соли иридия (NH₃)₂[IrCl₆]. Против туберкулеза и лепры эффективными средствами оказались комплексные соединения α-тиоспиртов и золота.

В виде комплексных соединений встречаются многие лекарственные вещества. Например, витамин В₁₂, ферамид, коамид, кризанол, глицерофосфат железа(III), лактат железа и др. Особенно ферамид, который используется при лечении железо дефицитной анемии, разработан в **центральной научно-исследовательской лаборатории Ташкентского фармацевтического института**. Этот препарат до настоящего времени выпускается в Ташкентском химико-фармацевтическом заводе.

Комплексные соединения широко применяются в фармацевтическом анализе, например, реактив Неслера при анализе препаратов висмута и железа.

С помощью реакций комплексных соединений получают платиновые металлы (железа, серебра, меди, хрома, никеля и др.). Их также используют при получении редко-земельных металлов.

Азизов Манон Азизович (1913-1987) – заслуженный деятель науки Узбекистана, доктор химических наук, профессор. Он организовал научную школу в Ташкентском фармацевтическом институте по синтезу новых координационных соединений и также среди них выявил наиболее перспективных физиологически-активных соединений. В настоящее время научной школой М.А.Азизова созданы такие препараты как **коамид, ферамид, купюр, фераск** и др., которые нашли широкое применение для лечения железо-дефицитной анемии, болезней крови, витилиго, туберкулеза и как радиопрепараты.

Парпиев Нусрат Агзамович (родился в 1931 году). Академик академии Республики Узбекистан, доктор химических наук, профессор. Известный ученый с мировым именем, который вел научные исследования в области координационных соединений в нашей стране. Он также создал научную школу по получению комплексных соединений, изучению их структуры, их физико-химических и биологических свойств. Комплексные соединения разработанные Н.А.Парпиевым широко применяются в различных отраслях народного хозяйства.

В Ташкентском фармацевтическом институте продолжают исследования в области комплексных соединений. В области синтеза и исследование новых фармакологических свойств работают профессора О.А.Шабиладов, А.Н.Юнусходжаев, А.Ф.Дусматов и др. Ими синтезированы и внедрены ряд препаратов как фераск, кобальт-130, купюр и др.

Вопросы для блиц опроса

1. Какие вещества называют комплексными соединениями?
2. Основные положения координационной теории А.Вернера.
3. Основные типы классификации КС, катионные, анионные и нейтральные.
4. Номенклатура КС. Аквакомплексы, аминоккомплексы, ацидокомплексы.
5. Гидроксокомплексы. Смешанные комплексы.
6. Комплексные основания, кислоты и соли.
7. Дентантность лигандов. Циклические комплексы. Внутриккомплексные соединения.
8. Образование и диссоциация КС в растворах.
9. Константа устойчивости и константа нестойкости.
10. Пространственное строение и изомерия КС.
11. Объяснение строения КС методом валентных связей.
12. Тип гибридизации и магнитные свойства.
13. Теория кристаллического поля и её основные положения.
14. Расщепление d-орбиталей комплексообразователя под влиянием электрического поля лигандов.
15. Энергия расщепления. Спектрохимический ряд лигандов.
16. Цвет комплексных соединений.

ЛАБОРАТОРНЫЕ ОПЫТЫ⁷

Необходимые приборы и реактивы: штатив (с пробирками). Горелка.
Растворы: 0,5 н. сульфат никеля; 0,5 н. едкий натр; 0,5 н. гидроксид аммония; 0,05 н. и 1 н. нитрат серебра; 0,5 н. сульфат меди; 0,5 н. сульфат натрия; 0,5 н. нитрат висмута (III); 0,5 н. иодид калия; 0,5 н. хлорид железа (III); 0,1 н. раствор красной кровяной соли; 0,5 н. сульфат железа (II); железо-аммонийные квасцы; 0,5 н. хлорид бария; 0,1 н. иодид натрия; 0,1 н. сульфид натрия; 0,1 н. раствор желтой кровяной соли; 2 н. соляная кислота; конц. хлорид кобальта, 25 % раствор аммиака.

1- опыт. Получение комплексных катионов

а) образование аммиаката никеля.

Налейте в пробирку 5-6 капль сульфата никеля(II), и затем долейте раствора едкого натра при смешивании до образования осадка. Обратите внимание на цвет раствора и напишите уравнения реакции в молекулярной и ионной формах.

Разделите осадок на две части, в первую налейте гидроксида аммония до растворения осадка. Сравните цвета растворов и осадка. Учитывая координационное число Ni (6) напишите уравнения реакции образования комплекса;

б) Образование аммиаката серебра

В пробирку налейте 10-12 капль поваренной соли, а затем до образования осадка налейте нитрата серебра. Напишите уравнения реакции в молекулярной и ионной формах.

К осадку налейте раствора аммиака до растворения осадка. Учитывая координационное число Ag⁺ (2) напишите уравнение получения комплекса.

Оставьте образовавшегося раствора комплекса [Ag(NH₃)₂]Cl для следующего опыта;

в) получение аммиаката меди

В пробирку налейте 10-12 капль раствора сульфата меди (II), сюда же раствора аммиака до образования осадка голубого цвета. Затем добавляйте раствора NH₄OH. Обратите внимание на растворение осадка и изменение окраски раствора. Напишите уравнения реакции образование осадка и растворение этого осадка учитывая координационное число меди(4).

Полученный раствор [Cu(NH₃)₄]SO₄ оставьте для следующего опыта.

⁷Umumiy va anorganik kimyodan amaliy mashg'ulotlar: farmatsevtika instituti talabalari uchun o'quv qo'llanmasi (Mualliflar S.N.Aminov, R.Aristanbekov, H.R. To'xtayev va boshq.; S.N.Aminov tahriri ostida). T.,2016.-512 b.

2- опыт. *Получение комплексных анионов*

а) получение дитиосульфатоаргента натрия

В пробирку налейте 4-5 капель нитрата серебра, сюда же добавьте 1 н. тиосульфата натрия до образования осадка и затем скорее добавьте тиосульфата натрия до растворения этого осадка (тиосульфат серебра неустойчивое соединение). Тиосульфат натрия добавленные в избытке к тиосульфату серебра приводит к образованию комплекса серебра с координационным числом 4 и образуется анионный комплекс $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$. Учитывая это напишите уравнение образования комплекса в молекулярной и ионной формах;

б) получение тетраидовисмутата калия

В пробирку налейте 5-6 капель нитрата висмута(III), затем добавьте иодида калия до образования черно-бурого осадка. В пробирку добавьте иодида калия до растворения этого осадка. Обратите внимание на цвет образовавшегося раствора. Учитывая образование осадка иодида висмута и затем растворение этого осадка при добавлении иодида калия с образованием $\text{K}[\text{BiI}_4]$ напишите уравнение реакции в молекулярной и ионной формах.

3- опыт. *Характерные реакции на трехвалентного железа и ее комплексов*

1) Возьмите две пробирки, в первую налейте 5-6 капель раствора FeCl_3 , во вторую столько же раствора красной кровяной соли $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и в каждую пробирку налейте 1-2 капли раствора KSCN . Обратите внимание на изменение окраски растворов. В каких пробирках идут реакции и как изменяется цвета в пробирках? В каком случае наблюдается реакции специфичная для иона железа (III)? Напишите уравнения реакции в молекулярной и ионной формах.

2) в отдельных пробирках возьмите 5-6 капель раствора FeCl_3 и $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. В каждую пробирку налить в равном количестве раствора FeSO_4 по каплям. В пробирке, где было налито FeCl_3 , не наблюдается изменение окраски раствора, а в пробирке с $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ наблюдается образование осадка турнбулевой синий $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$. Напишите уравнения реакции в молекулярной и ионной формах.

Образование турнбулевой синий характерна комплексному иону $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

4- опыт. *Диссоциация двойных солей*

Возьмите три пробирки и налейте в равных количествах по 8-10 капель раствора железно-аммонийных квасцов. Напишите уравнение диссоциации двойной соли железно-аммонийных квасцов $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$.

В первую пробирку добавьте раствора NaOH в большом количестве и осторожно нагревайте. Определите выделение аммиака (по запаху или по изменению цвета красного лакмуса). Это реакция показывает о наличии ионов NH_4^+ в растворе железно-аммонийных квасцов.

Во вторую пробирку добавьте 1-2 капли раствора KSCN по каплям. Образование красного вязкого раствора показывает о наличии ионов Fe^{3+} .

В третью пробирку налейте 3-4 капли раствора хлорида бария. Образование белого осадка доказывает о наличии ионов SO_4^{2-} .

Для каждого опыта напишите реакции в молекулярной и ионной формах.

5-опыт. Диссоциация и разложение комплексных ионов

1. В две пробирки налейте по 4-5 капель раствора AgNO_3 , затем добавьте до образования осадка, в первую гидроксид натрия, а во вторую раствора иодида натрия. В первой пробирке образуется гидроксид серебра, но это соединение сразу разлагается с образованием оксида и превращается в бурый осадок (Ag_2O); а на второй пробирке образуется желтый осадок (AgI). Эти реакции характерны для ионов Ag^+ . Напишите уравнения в молекулярной и ионной формах. Объясните ваши наблюдения по выше указанным опытам.

Раствор комплексной соли $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ полученный в первом опыте разделите на две части. В первую добавьте 5-6 капель NaOH (осадок не образуется), во вторую добавьте 5-6 капель раствора NaI. Образуется осадок желтого цвета характерное для ионов Ag^+ . Напишите диссоциацию $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ и выражение формулы константы диссоциации данной соли.

Объясните почему можно определить присутствии иона Ag^+ в составе комплекса $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ с помощью NaI, однако нельзя определять применяя NaOH.

II. В две пробирки налейте по 6-8 капель раствора CuSO_4 . В первую добавьте по каплям гидроксида натрия до образования голубого осадка $\text{Cu}(\text{OH})_2$. На вторую добавьте по каплям раствора сульфида натрия Na_2S . При этом образуется черный осадок (CuS). Эти реакции характерны для ионов Cu^{2+} . Напишите уравнения реакции в молекулярной и ионной формах.

Раствор комплекса $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, полученный в первом опыте разделите на две части, в первую добавьте раствора NaOH (осадок не образуется), а во вторую добавьте Na_2S (образуется черный осадок).

Напишите уравнение диссоциации $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и выражение формулы константы неустойчивости комплекса. На основе таблицы 7 сопоставьте произведение растворимости $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и CuS , а также значения константы неустойчивости комплексов $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и объясните ваши наблюдения в

этих опытах на основе данных произведений растворимости и константы неустойчивости комплексов.

6- опыт. Реакции обмена в комплексных соединениях

Налейте в пробирку 5-6 капель сульфата меди (II), к этому раствору добавьте столько же желтой кровяной соли $K_4[Fe(CN)_6]$. Обратите внимание на окраску полученного осадка $Cu_2[Fe(CN)_6]$ и напишите уравнения реакции в молекулярной и ионной формах.

7- опыт. Получение соединения как с комплексным катионом , так и комплексным анионом

В пробирку налейте 2-3 капли раствора желтой кровяной соли $K_4[Fe(CN)_6]$ и сюда же добавьте 4-5 капель раствора сульфата никеля. К полученному осадку добавьте до растворения осадка 25 % раствора аммиака. Обратите внимание на образование кристаллов

$[Ni(NH_3)_6]_2 \cdot [Fe(CN)_6]$. Наблюдения по опытам закрепите написанием уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

8-опыт. Окислительно-восстановительные реакции в комплексах

В пробирку добавьте 8-10 капель 0,1 н. раствора иодида калия, с верху добавить 6-8 капель 2 н. раствора HCl и еще добавить 8-10 капель бензола. При этом обратите внимание на выделение бесцветного бензола на верхнем слое раствора. К смеси в пробирке добавьте 2-3 кристалла красной кровяной соли ($K_3[Fe(CN)_6]$) и осторожно перемешивайте стеклянной палочкой. Наблюдайте за выделением в бензольном слое иода. Комплексная соль $K_3[Fe(CN)_6]$ в присутствии KI восстанавливается до $K_4[Fe(CN)_6]$, учитывая это напишите уравнения реакции.

9- опыт. Влияние концентрации на процесс образования комплекса

Налейте в пробирку 8-10 капель концентрированного раствора $CoCl_2$, сверху долейте 5-6 капель концентрированного раствора KSCN. Наблюдайте образование синего цвета комплекса $K_2[Co(SCN)_4]$ и напишите уравнения реакции.

К раствору добавьте воды и разбавлением наблюдайте образованием фиолетовой окраски иона Co^{2+} . Разъясните влияния концентрации на образование типа комплекса.

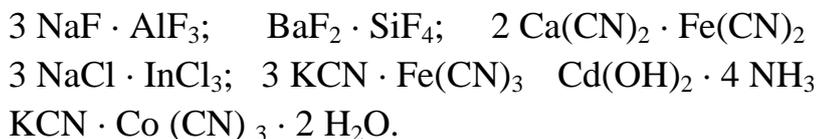
Вопросы и упражнения

1. В следующих комплексах определите валентность и координационное число комплексообразующего иона и заряд внешней сферы комплексного иона.

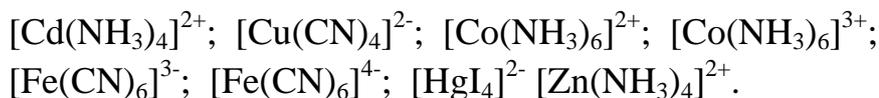




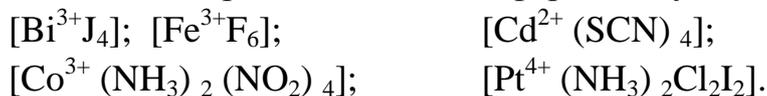
2. Из ниже представленных соединений составьте формулы комплексов и установите центральный ион, лиганд, комплексообразователь, заряда внутренней и внешней сферы комплекса:



3. На основании данных константы неустойчивости, (14-таблица) для следующих соединений найдите ряд устойчивых и неустойчивых комплексов.



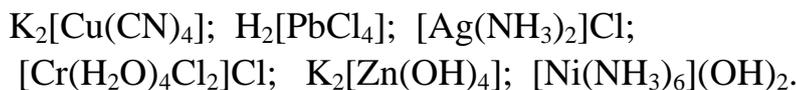
4. Найдите заряд внешней сферы следующих комплексов.



5. Назовите ниже приведенные комплексы:



6. Для нижеследующих комплексов напишите диссоциацию и выражение константы неустойчивости:



7. Какие соединения называют двойными солями? Каким путем можно получить квасцы железа, алюминия и хром-калия? Напишите диссоциацию этих солей.

8. Напишите все реакции образования комплексов с участием $\text{Al}(\text{OH})_3$?

9. Для 0,1 м раствора $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ найдите концентрацию ионов Ni^{2+} .
 $K_{\text{неуст}}[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-} = 3 \cdot 10^{-26}$

Ответ: $1,64 \cdot 10^{-6}$ моль · л.

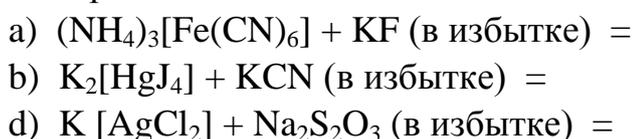
10. В раствор 1 л 0,1 м $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{CN})_4]$ добавили 1 л 0,002 м раствора цианида калия, как изменится концентрация ионов меди в растворе?



Ответ: уменьшится $2,8 \cdot 10^{10}$ раза.

11. Каким образом можно разрушить комплексный ион $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$? Напишите уравнения реакций в молекулярном и ионном видах.

12. Напишите в молекулярном и ионном виде нижеследующие реакции образования новых комплексов:



13. Напишите следующие окислительно-восстановительные реакции с учетом образования комплексов и закончите реакции и уравните:

- a) $\text{CoCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow$
- b) $\text{Al} + \text{KNO}_3 + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
- d) $\text{H}_2[\text{SnCl}_4] + \text{KOH}$ (конц. в избытке) $+ \text{Co}(\text{OH})_3 \rightarrow$
- e) $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{KOH} \rightarrow$
- f) $\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{HCl} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
- g) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$

Тестовые задания

1. Найдите степень окисления укажите соединения, где комплексообразователь имеет наименьшую степень окисления.

- A) $\text{K}[\text{Cr}(\text{SO}_4)_2]$
- B) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$
- C) $\text{K}[\text{VF}_6]$
- D) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
- E) $\text{H}[\text{AuCl}_4]$

2. Среди комплексов найдите комплексообразователь и соединение в котором комплексообразующий ион имеет степень окислителя +3.

- 1) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]^{2+}$
- 2) $[\text{Au}(\text{CN})_2\text{J}_2]^-$
- 3) $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{NH}_3)_4]^+$
- 4) $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$
- 5) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$
- 6) $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$
- 7) $[\text{FeF}_6]^{4-}$

A) 1,2,3, 4 B) 2, 4, 5, 7 C) 2, 3, 4, 6 D) 2, 3, 5, 6 E) 2, 3, 4, 5

3. Найдите соединения в которых координационное число равно 4.

- 1) $\text{K}[\text{Cr}(\text{SO}_4)_2]$
- 2) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$
- 3) $\text{K}[\text{VF}_6]$
- 4) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
- 5) $\text{H}[\text{AuCl}_4]$

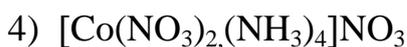
A) 1,2,3 B) 3, 4, 5 C) 1, 3, 5 D) 2, 5 E) 1, 2, 5

4. Для следующего комплекса: $\text{K}_2[\text{NiCl}_4]$ указать тип гибридизации атомных орбиталей ?

- A) d^2sp B) d^2sp^2 C) dsp^2 D) sp^3 E) sp^3d

5. Укажите тип гибридизации атомных орбиталей комплекса :K₂[Ni(CN)₄] ?
 А) d²sp В) d²sp² С) dsp² D) sp³ E) sp³d
6. Указать в каком комплексе степень окисления комплексообразователя равно +2 .
 1) [AuCl₄]⁻
 2) [Hg(CN)₄]²⁻
 3) [Cd(NH₃)₄]₂⁺
 4) [Fe(CN)₆]⁴⁻
 5) [Ni(NH₃)₅Cl]⁺
 6) [Cr(H₂O)₅Br₂]⁺
 А) 1, 2, 3 В) 2, 3, 5 С) 4, 5, 6 D) 1, 3, 5 E) 2, 4, 6
7. Найдите ряд значения координационного числа комплексов следующего ряда.
 1) K₃[Fe(C₂O₄)₃]
 2) [Ag(NH₃)₂]OH
 3) Na₃[Ag (S₂O₃)₂]
 4) K[Cr(SO₄)₂]
 5) [Cu(NH₃)₄]SO₄
 6) K₄[Fe (CN)₆]
 А) 3, 2, 2, 2, 4, 6 В) 3, 1, 3, 1, 2, 4 С) 6, 2, 4, 4, 4, 6
 D) 3, 4, 4, 2, 4, 6 E) 6, 2, 3, 4, 2, 6
8. В каком комплексном соединении степень окисления комплексообразователя наибольшая ?
 А) K[Al(SO₄)₂]
 В) [Pt(NH₃)₂Cl₂]
 С) K[VF₆]
 D) K₃[Fe(CN)₆]
 E) H[AuCl₄]
9. Указать тип гибридизации атомных орбиталей центрального атома следующего комплекса: [Cd(NH₃)₆]²⁺ .
 А) p³d³ В) sp³ С) p²d⁴ D) sp³d² E) p³d⁴
10. Для комплексного соединения [Cr(H₂O)₆]Cl₃ указать тип гибридизации атомных орбиталей центрального атома.
 А) d³sp² В) d²sp³ С) d⁴sp D) d⁵s E) d⁵p
11. Указать тип гибридизации атомных орбиталей центрального атома комплексного аниона [CoF₆]³⁻ и числа неспаренных электронов в составе комплексообразователя.

- A) p^3d^3 1 B) sp^2d^3 5 C) pd^{52} D) sp^3d^2 5 E) p^2d^4
12. Анион комплекса имеет диамагнитное свойство $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ и отсутствуют неспаренные электроны, указать тип гибридизации атомных орбиталей комплексообразователя.
- A) d^2sp^3 B) p^3d^3 C) sp^2d^3 D) sp^3d^2 E) d^3sp^2
13. Найдите ряд увеличения концентрации ионов серебра в комплексах основываясь на значения константы неустойчивости комплексов.
- 1) $K_{\text{неуст}} [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 9,3 \cdot 10^{-8}$
 2) $K_{\text{неуст}} [\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^- = 1,8 \cdot 10^{-3}$
 3) $K_{\text{неуст}} [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- = 1,1 \cdot 10^{-21}$
- A) 1,2,3 B) 2, 3, 1 C) 3, 2, 1 D) 3, 1, 2 E) 2, 1, 3
14. Комплексный ион обладает парамагнитными свойствами $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. Указать гибридизации атомных орбиталей центрального атома.
- A) p^3d^3 B) sp^3d^2 C) sp^2d^3 D) d^2sp^3 E) d^3sp^2
15. Указать формулу гексацианоферрата железа(III).
- A) $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$
 B) $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$
 C) $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$
 D) $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_4$
 E) $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
16. Указать формулу гесацианоферрата железа (II).
- A) $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$
 B) $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$
 C) $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$
 D) $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_4$
 E) $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
17. Укажите формулы веществ с координационным числом равным 6.
- 1) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$
 2) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2](\text{OH})_2$
 3) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$
 4) $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$
 5) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$
 6) $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$
- A) 2, 3 B) 1, 2, 3 C) 4, 5, 6 D) 5, 6 E) 3, 5
18. Укажите соединения с координационным числом равным 4.
- 1) $\text{K}[\text{VF}_6]$
 2) $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{SO}_4)_2]$
 3) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$



A) 1, 2, 3 B) 4, 5, 6 C) 1, 4, 6 D) 2, 3, 5 E) 2, 4, 6

19. Укажите правильную формулу константы неустойчивости комплекса $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$.

A)
$$\frac{[\text{Cr}^{3+}][\text{H}_2\text{O}]^5[\text{Cl}^-]_3}{[[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2]}$$

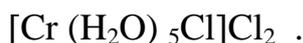
C)
$$\frac{[\text{Cr}^{3+}][\text{H}_2\text{O}]^5[\text{Cl}^-]}{[[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}]}$$

B)
$$\frac{[[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2]}{[\text{Cr}^{3+}][\text{H}_2\text{O}]^5[\text{Cl}^-]_3}$$

D)
$$\frac{[[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}]}{[\text{Cr}^{3+}][\text{H}_2\text{O}]^5[\text{Cl}^-]}$$

E)
$$\frac{[\text{Cr}^{3+}][\text{H}_2\text{O}]^5[\text{Cl}^-]_3}{[[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2]}$$

20. Найдите правильный ответ комплекса следующей формулы:



A) хлорид хлоропентааквахрома(III)

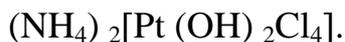
B) хлорид хлоропентааквахрома(II)

C) хлорид хлоропентааквахрома (III)

D) Хлорид пентааквахлорахрома(II)

E) хлорид пентааквахрома (III)

21. Найдите правильный ответ названия комплекса



A) тетрахлоридгидроксидоплатины(IV) аммоний

B) тетрахлоридгидроксоплатинат (IV) аммония

C) Дигидроксидотетрахлороплатинат(II) аммония

D) Дигидроксиддихлороплатинат (II) аммония

E) тетрахлоридгидроксоплатина (IV) аммония

22. Укажите формулы катионных комплексов.



A) 1, 2, 3 B) 4, 5, 6 C) 1, 3, 5 D) 2, 4, 6 E) 3, 4, 6

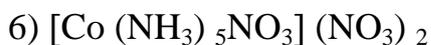
23. Укажите формулы анионных комплексов





A) 1, 2 B) 3, 4 C) 5, 6 D) 1, 5 E) 2, 3

24. Найдите формулы нейтральных комплексов.

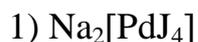


A) 1, 2 B) 3, 4 C) 5, 6 D) 1, 5 E) 2, 6

25. Выберите аминокомплексы

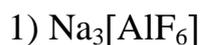


26. Выберите аквакомплексы.



A) 1, 4, 6 B) 2, 3, 5 C) 2, 3 D) 5, 6 E) 2, 4

27. Перечислите ацидокомплексы.



A) 1, 2, 3 B) 4, 5, 6 C) 1, 3, 5 D) 2, 4, 6 E) 1, 2, 3, 4

28. Найдите правильный ответ, где перечислены гидрокосокомплексы.

- 1) $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$
 - 2) $\text{Na}_2[\text{Be}(\text{OH})_4]$
 - 3) $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$
 - 4) $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$
 - 5) $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{OH})_4]$
 - 6) $\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{OH})_4]$
- A) 4, 6 B) 2, 3, 5 C) 1, 2, 3 D) 4, 5, 6 E) 1, 4, 6

29. Найдите правильный ответ, где перечислены комплексные кислоты.

- 1) $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$
 - 2) $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$
 - 3) $\text{H}[\text{AuCl}_4]$
 - 4) $\text{K}[\text{AuBr}_4]$
 - 5) $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
 - 6) $\text{H}[\text{Co}(\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$
- A) 1, 2 B) 3, 4 C) 5, 6 D) 1, 3, 6 E) 2, 4, 5

30. Найдите правильный ответ, где перечислены комплексные основания.

- 1) $\text{Na}_2[\text{Be}(\text{OH})_4]$
 - 2) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$
 - 3) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$
 - 4) $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$
 - 5) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$
 - 6) $\text{K}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$
- A) 1, 2, 3, 4 B) 5, 6 C) 1, 4 D) 2, 3 E) 1, 2, 4

31. Расположите следующие основания в ряду увеличения основных свойств.

- 1) CuOH
 - 2) $\text{Cu}(\text{OH})_2$
 - 3) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$
- A) 1, 2, 3 B) 1, 3, 2 C) 2, 1, 3 D) 2, 3, 1 E) 3, 2, 1

32. Найдите ряд возрастания кислотных свойств среди этих кислотных комплексов.

- 1) HF
 - 2) SiF_4
 - 3) $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$
- A) 1, 2, 3 B) 3, 2, 1 C) 3, 1, 2 D) 2, 3, 1 E) 2, 1, 3

33. Найдите ряд указывающих возрастания концентрации ионов в составе данного комплекса $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

- 1) K^+
 - 2) Fe^{3+}
 - 3) CN^-
 - 4) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$
- A) 2, 3, 4, 1 B) 1, 2, 3, 4 C) 2, 1, 3, 4 D) 4, 2, 1, 3 E) 4, 3, 2, 1

34. Найти ряд возрастания устойчивости комплексов на основании данных константы неустойчивости.

- 1) $K_{\text{неуст}}[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = 2,1 \cdot 10^{-13}$

2) $K_{\text{неуст}}[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = 1 \cdot 10^{-7}$

3) $K_{\text{неуст}}[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = 3,5 \cdot 10^{-10}$

A) 2, 3, 1 B) 1, 3, 2 C) 1, 2, 3 D) 3, 2, 1 E) 2, 1, 3

35. Для 0,1 м раствора найдите ряд возрастания концентрации гидроксильных ионов.

1) $K_{\text{неуст}}[\text{Al}(\text{OH})_4]^- = 1 \cdot 10^{-33}$

2) $K_{\text{неуст}}[\text{Cr}(\text{OH})_4]^- = 1,2 \cdot 10^{-30}$

3) $K_{\text{неуст}}[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} = 2,2 \cdot 10^{-15}$

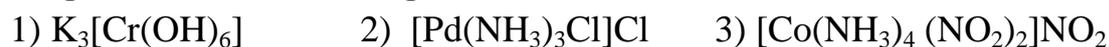
A) 1,2,3 B) 3,2,1 C) 2,1,3 D) 2,3,1 E) 3,1,2

36. Найдите правильный ответ, где указана комплексное соединение с наибольшей степенью окисления комплексообразователя.



A) 1,6 B) 2,5 C) 3,4,5 D) 4,5 E) 5

37. Найдите ответы соединений, где центральный атом имеет координационное число равным 6.



A) 2,3,5 B) 1,3,4 C) 1,4,6 D) 1,3,5 E) 2,4,6

38. Указать пространственное строение и тип гибридизации центрального атома комплекса $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$.

A) октаэдр, d^2sp^3

B) тригональная бипирамида, dsp^3

C) тетраэдр, sp^3

D) линейное, sp

E) треугольник, sp^2

39. Найти пространственное строение и тип гибридизации центрального атома в составе комплекса $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$.

A) октаэдр, d^2sp^3

B) тригональная бипирамида, dsp^3

C) тетраэдр, sp^3

D) плоский квадрат, dsp^2

E) треугольник, sp^2

40. Укажите пространственное строение и тип гибридизации атомных орбиталей центрального атома в составе комплекса $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$.

A) октаэдр, d^2sp^3

B) тригональная бипирамида, dsp^3

C) тетраэдр, sp^3

D) квадрат, dsp^2

E) треугольник, sp^2

41. Выберите правильный ответ с наименьшим степенью окисления в составе комплекса.

A) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_2$

B) $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)\text{Cl}]\text{Cl}$

C) $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$

D) $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$

E) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$

42. Найдите ряд уменьшения концентрации ионов в составе комплексного соединения $(\text{NH}_4)_2[\text{Pt}(\text{OH})_2\text{Cl}_4]$.

1) NH_4^+ 2) Pt^{4+} 3) OH^- 4) Cl^- 5) $[\text{Pt}(\text{OH})_2\text{Cl}_4]^{2-}$

A) 1,5,4,3,2 B) 4,1,5,3,2 C) 5,1,2,3,4

D) 1,2,3,4,5 E) 5,4,1,3,2

43. Напишите выражение константы неустойчивости для следующего комплекса.

A) $\frac{[\text{Na}]^2 + [(\text{PtCl}(\text{OH})_5]^{2-}]}{[\text{Na}_2[\text{PtCl}(\text{OH})_5]]}$

B) $\frac{[\text{Na}]^2 + [\text{Pt}^{4+}] + [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-]^5}{[\text{Na}_2[\text{PtCl}(\text{OH})_5]]}$

C) $\frac{[\text{Pt}^{4+}] + [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-]^5}{[\text{PtCl}(\text{OH})_5]^{2-}}$

D) $\frac{[\text{Pt}^{4+}][\text{Cl}^-][\text{OH}^-]^5}{[\text{PtCl}(\text{OH})_5]^{2-}}$

E) $\frac{[(\text{PtCl}(\text{OH})_5]^{2-})]}{[\text{Pt}^{4+}][\text{Cl}^-][\text{OH}^-]^5}$

44. Укажите правильный ответ, где отмечено соединение с максимальным степенью окисления в составе комплекса.

A) $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ B) $\text{K}_2[\text{PtBr}(\text{OH})_5]$ C) $\text{K}_2[\text{MoF}_8]$

D) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Cl}_2$ E) $\text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$

45. Укажите правильный ряд возрастания концентрации цианидных ионов для 0,1M растворов следующих комплексов.

1) $K_{\text{неуст}}[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-} = 4 \cdot 10^{-42}$

2) $K_{\text{неуст}}[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-} = 7.8 \cdot 10^{-18}$

3) $K_{\text{неуст}}[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-} = 5 \cdot 10^{-31}$

A) 1,2,3 B) 3,2,1 C) 2,1,3 D) 2,3,1 E) 3,1,2

46. Укажите правильные ответы, где указаны хелатные комплексы.

1) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ 2) $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Cl}$

3) $\text{K}_2[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$ 4) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$

5) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO})_2]$ 6) $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$

A) 1,2,3 B) 4,5,6 C) 1,3 D) 1,5 E) 4,6

47. Назовите комплексное соединение $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_4\text{CN}]\text{Br}_2$.

A) дибромид цианоакватетрааммин кобальтат

- В) бромид тетраамминцианоаквакобальт (II)
 С) бромид цианоакватетраамминкобальт (III)
 D) бромид акватетраамминцианокобальтат (III)
 E) бромид цианоакватетраамминкобальт (II)
48. Дайте правильную название комплекса $K_2[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$.
- A) тетранитритодиааммин кобальта (II) калий
 B) тетранитритодиаамминкобальтат (II) калия
 C) диаамминтетранитрокобальт (III) калия
 D) диаамминтетранитрокобальт (II) калия
 E) тетранитритодиаамминкобальтат (III)
49. Назвать следующий комплекс $[Cu(NH_3)_2(SCN)_2]$.
- A) роданид диаамминмеди (II)
 B) диааммин дироданидокипрат (II)
 C) дироданидодиаамминмеди
 D) дироданидодиаамминмеди(II)
 E) диаамминдироданидомеди(IV)
50. Указать формулу тетрароданидодиаамминхромата (III) бария.
- A) $Ba[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]$ B) $Ba_3[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]_2$
 C) $Ba_2[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]_3$ E) $Ba[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]_2$
 D) $Ba_2[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]$

Литература:

1. Shriver and Atkins, Inorganic Chemistry, Fifth Edition, 2010/ P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, W.H. Freeman and Company, New York. 2010. P. 825.
2. Д.Шрайвер, П.Эткинс. Неорганическая химия. В 2-х т. Т 1/ Перевод с англ. М.Г.Розовой, С.Я. Истомина, М.Е.Тамм-Мир, 2004.-679 с.
3. Д.Шрайвер, П.Эткинс. Неорганическая химия. В 2-х т. Т 2/ Перевод с англ. А.И.Жирова, Д.О.Чаркина, С.Я. Истомина, М.Е.Тамм-Мир, 2004.-486 с.
4. N. A. Parpiyev, N. Rahimov, A. G. Muftaqov. Anorganik kimyoning nazariy asoslari. T., "Ozbekiston", 2002.
5. N.A.Parpiyev, A.G.Muftaxov, N.R.Rahimov, Anorganik kimyo. "O'zbekiston", 2003.
6. Д.А.Князев. Неорганическая химия: учеб. для ВУЗов /Д.А.Князев, С.Н.Смарыгин.-3-изд.испр.-М.:Дрофа, 2005.- С.591.
7. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: Учебник для ВУЗов/ Ю.А.Ершов, В.А.Попков, А.С.Берлянд и др.; под ред. Ю.А.Ершова- 4 изд.,-М.: Высш.шк.,2003.- 560 с. ил.
8. Е.Я.Левитин, А.Н.Бризицкая, Р.И.Клюева Общая и неорганическая химия: Учебник для студентов фармац. ВУЗов и фармац. Фак. медВУЗов.Х.:Изд-во НФАУ: Золотые страницы, 2002.- С. 536 .
9. H.R. To'xtayev, R.Aristanbekov, K.A. Cho'lponov, S.N. Aminov. Anorganik kimyo ("Farmasiya "-5720500- bakalavriyat ta'lim yo'nalishi uchun darslik/ O'zR Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligi.-T."Nohsir",2011.520 b.
10. H.R. To'xtayev, « Anorganik kimyo » ma'ruzalar matni, 2015, 219 b.
11. Umumiy va anorganik kimyodan amaliy mashg'ulotlar: farmatsevtika instituti talabalari uchun o'quv qo'llanmasi (Mualliflar S.N.Aminov, R.Aristanbekov, H.R. To'xtayev va boshq.; S.N.Aminov tahriri ostida). T.,2016.-512 b.

Содержание:

Координационные соединения.....	4
1.1. Координационная теория Вернера.....	5
1.2. Номенклатура комплексных соединений.....	9
1.3. Важные типы комплексных соединений.....	10
1.4. Строение комплексов.....	11
а) Низкие координационные числа.....	11
б) Координационное число четыре.....	12
в) Координационное число пять.....	14
г) Координационное число шесть.....	15
д) Более высокие координационные числа.....	18
1.5. Полиядерные комплексы металлов.....	21
1.6. Амбидантные лиганды.....	22
1.7. Хелатные лиганды.....	23
1.8. Темплатный эффект (матричный эффект).....	23
1.9. Плоско-квадратные комплексы.....	26
2. Тетраэдрические комплексы.....	27
2.1. Тригональная-бипирамидальная и квадратно-пирамидальная комплексы.....	28
2. 2.Октаэдрические комплексы.....	30
2.2.1. Геометрическая изомерия.....	30
2.2.2. Хиральность и оптическая изомерия.....	31
3. Константы образования.....	32
4. Природа химической связи в комплексных соединениях.....	33
Вопросы для блиц опроса	40
Лабораторные опыты	41
Вопросы и упражнения.....	44
Тестовые задания.....	46
Литература	55