

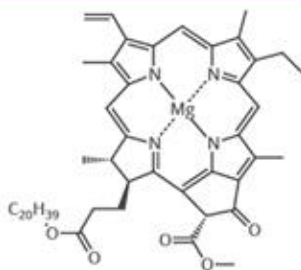
Комплексные соединения



THE CHEMISTRY OF AUTUMN LEAF COLOURS



CHLOROPHYLL

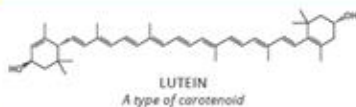


CHLOROPHYLL A
A type of chlorin

Chlorophyll gives plant leaves their green colour. Plants require warm temperatures and sunlight to produce chlorophyll. In autumn, the amount produced begins to decrease, and existing chlorophyll is slowly broken down, diminishing the green colour of the leaves.

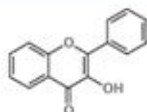


CAROTENOIDS & FLAVONOIDS

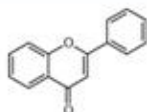


LUTEIN
A type of carotenoid

Carotenoids and flavonoid pigments are always present in leaves, but as chlorophyll is broken down in the autumn their colours come to the fore. Xanthophylls, a subclass of carotenoids, are responsible for the yellows of autumn leaves. One of the major xanthophylls, lutein, is also the compound that contributes towards the yellow colour of egg yolks.



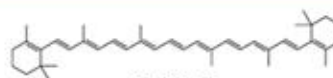
FLAVONOL
(general structure)



FLAVONE
(general structure)

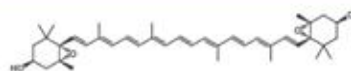


CAROTENOIDS



B-CAROTENE
A type of carotenoid

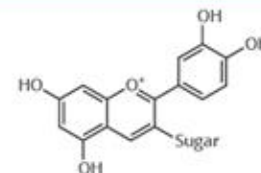
Carotenoids also contribute orange colours. Beta-carotene is one of the most common carotenoids in plants, and absorbs green and blue light strongly, reflecting red and yellow light and causing its orange appearance. It is also responsible for the orange colouration of carrots. Carotenoids in leaves start degrading at the same time as chlorophyll, but they do so at a much slower rate: some fallen leaves can still contain measurable amounts.



VIOLAXANTHIN
A type of carotenoid



ANTHOCYANINS & CAROTENOIDS



ANTHOCYANINS
(general structure)

Anthocyanin synthesis is kick-started by the onset of autumn. As sugar concentration in the leaves increases, sunlight initiates anthocyanin production. The purpose they serve isn't clear; it is suggested that they may play a light-protective role. It was previously thought they might delay leaf fall, but this has been discounted.



LYCOPENE
A type of carotenoid





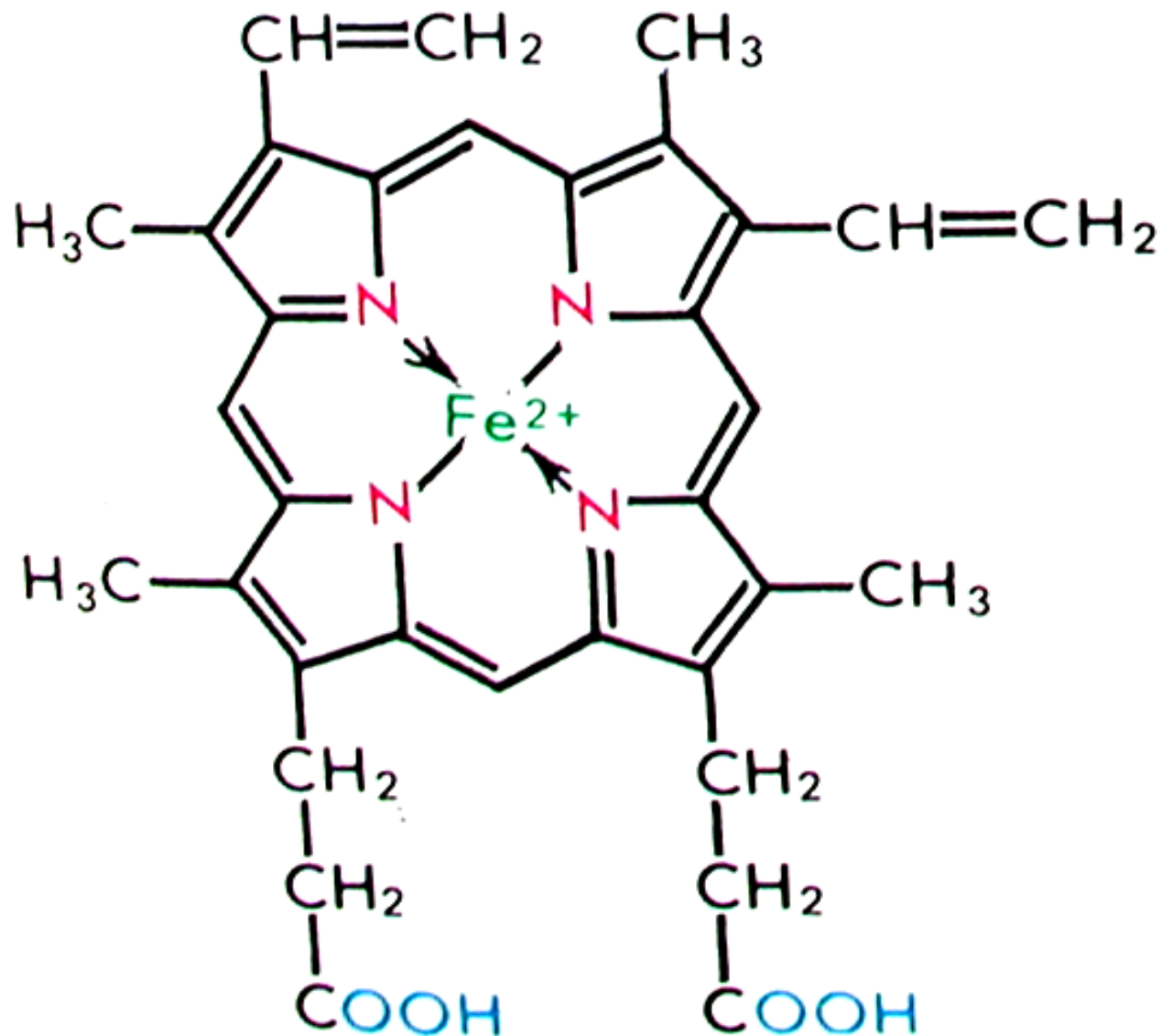
План:

- 1. Основные положения координационной теории. Состав и структура комплексного иона (КИ)**
- 2. Классификация и номенклатура комплексных соединений.**
- 3. Образование и разрушение комплексов.**
- 4. Диссоциация и устойчивость комплексных соединений.**
- 5. Строение и геометрия комплексного иона с точки зрения МВС.**
- 6. Теория кристаллического поля (ТКП)**

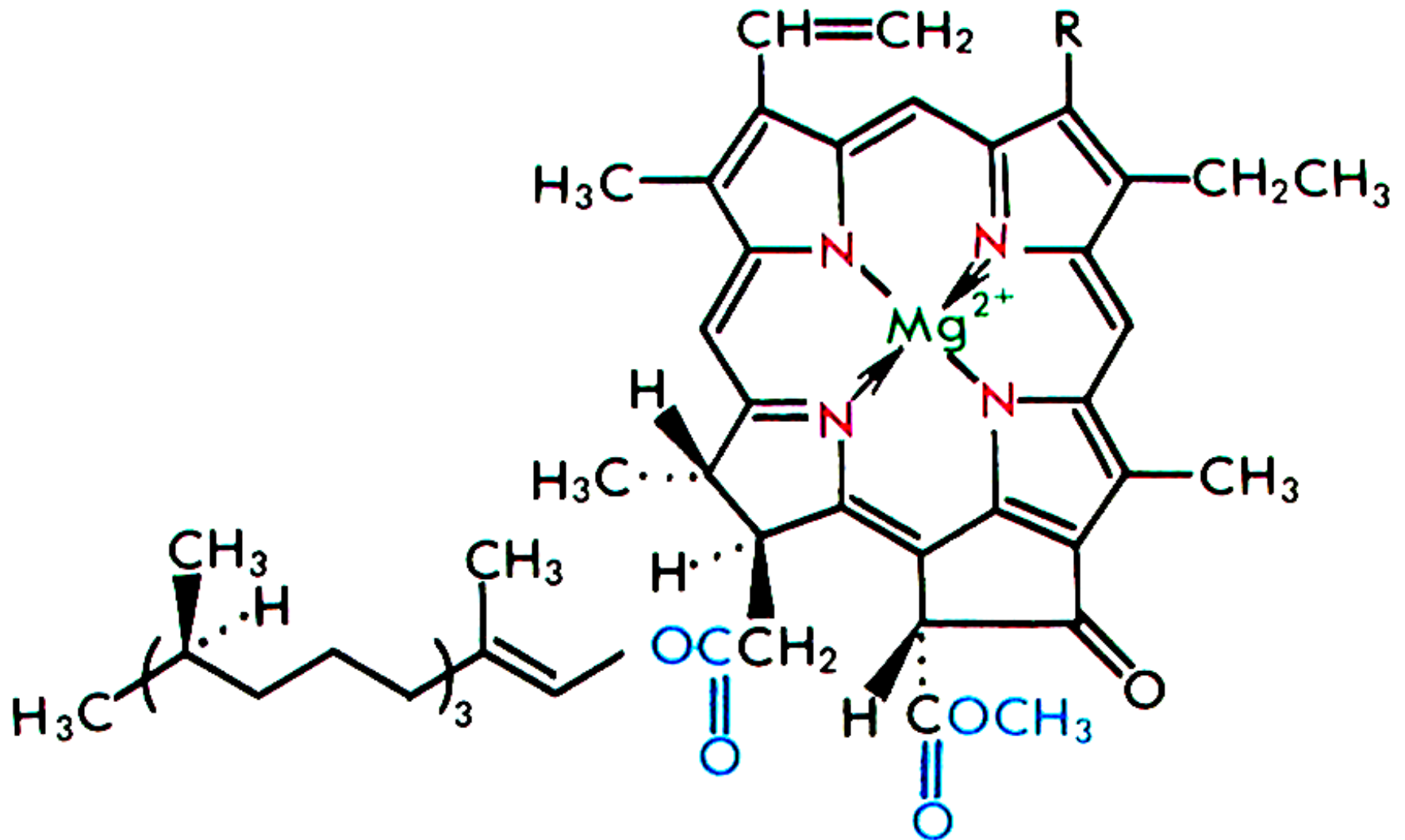
1. Основные положения координационной теории.

Комплексных соединений известно значительно больше, чем всех других неорганических веществ. Они находят практическое применение в самых различных областях. Велика роль комплексов в биологических процессах.

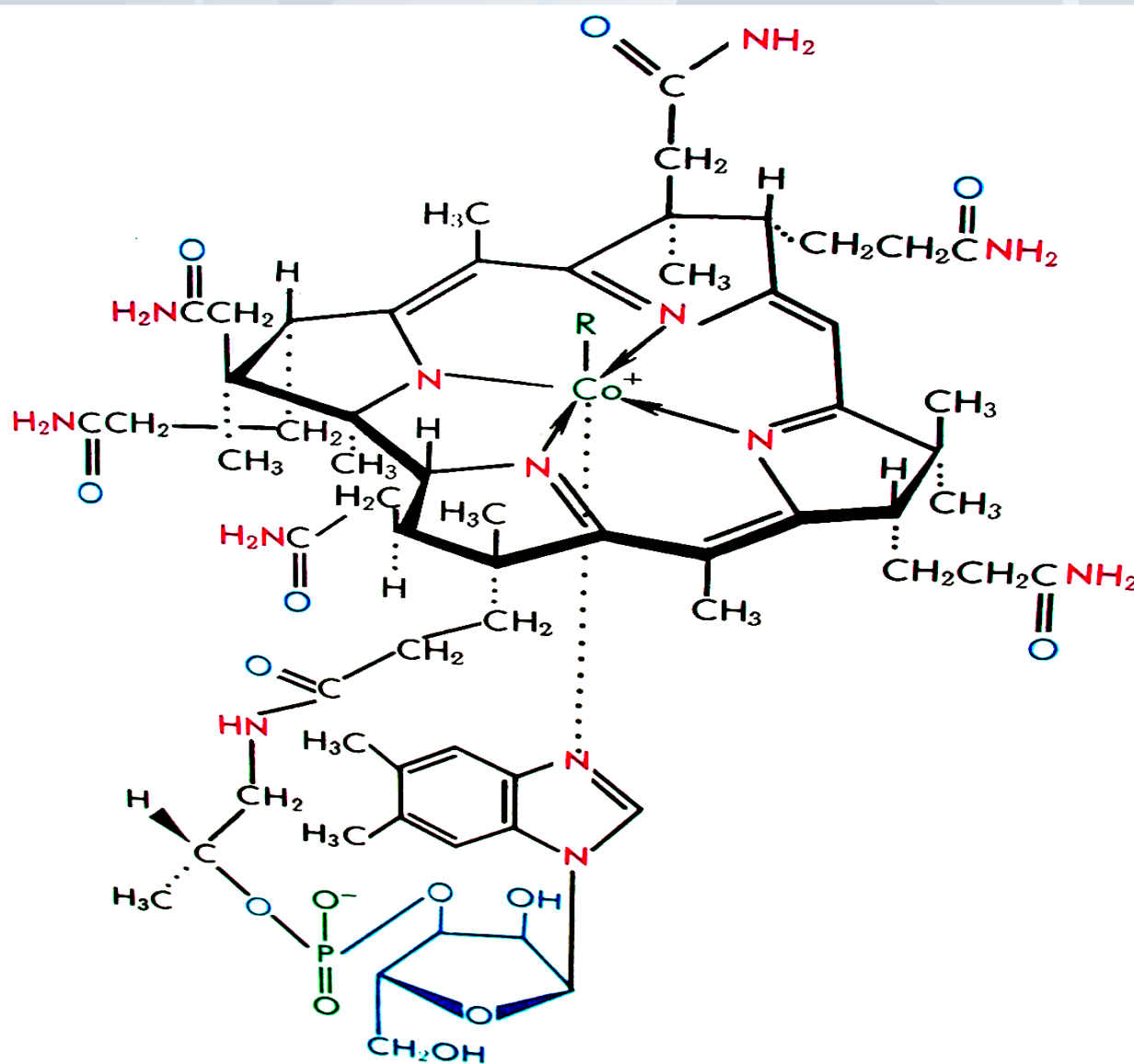
гемоглобин



Структура молекулы α -хлорофилла



Витамин В₁₂

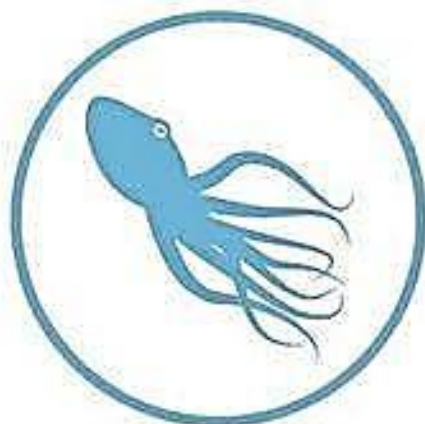


ХИМИЯ РАЗНОЦВЕТНОЙ КРОВИ



Красная

ЛЮДИ
И БОЛЬШИНСТВО
ДРУГИХ ПОЗВОНОЧНЫХ



Голубая

ПАУКИ, РАКООБРАЗНЫЕ,
НЕКОТОРЫЕ МОЛЮСКИ,
ОСЬМИНОГИ И КАЛЬМАРЫ



Зеленая

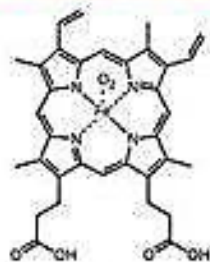
НЕКОТОРЫЕ ИЗ
КОЛЬЧАТЫХ ЧЕРВЕЙ, ПИЯВОК
И МОРСКИХ БЕСПОЗВОНОЧНЫХ



Фиолетовая

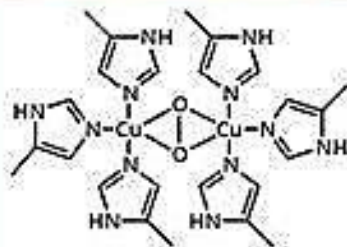
МОРСКИЕ БЕСПОЗВОНОЧНЫЕ
СИПУНКУЛИДЫ, ПРИАПУЛИДЫ,
ПЛЕЧЕНОГИЕ

ГЕМОГЛОБИН



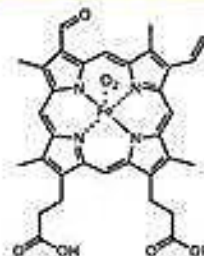
Гемоглобин состоит из четырех белковых субъединиц, каждая из которых включает гем, связывающий кислород. Гемы содержат железо и поэтому придают оксигенированной крови красный цвет. Деоксигенированная кровь темно-красная (не синяя!)

ГЕМОЦИАНИН



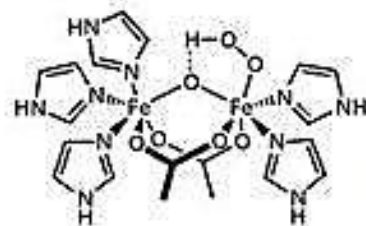
В отличие от гемоглобина, упакованного в эритроциты, гемоцианин свободно плавает в крови. Гемоцианин содержит медь вместо железа. Деоксигенированная кровь этого типа бесцветна, а оксигенированная выглядит голубой

ХЛОРОКРУОРИН

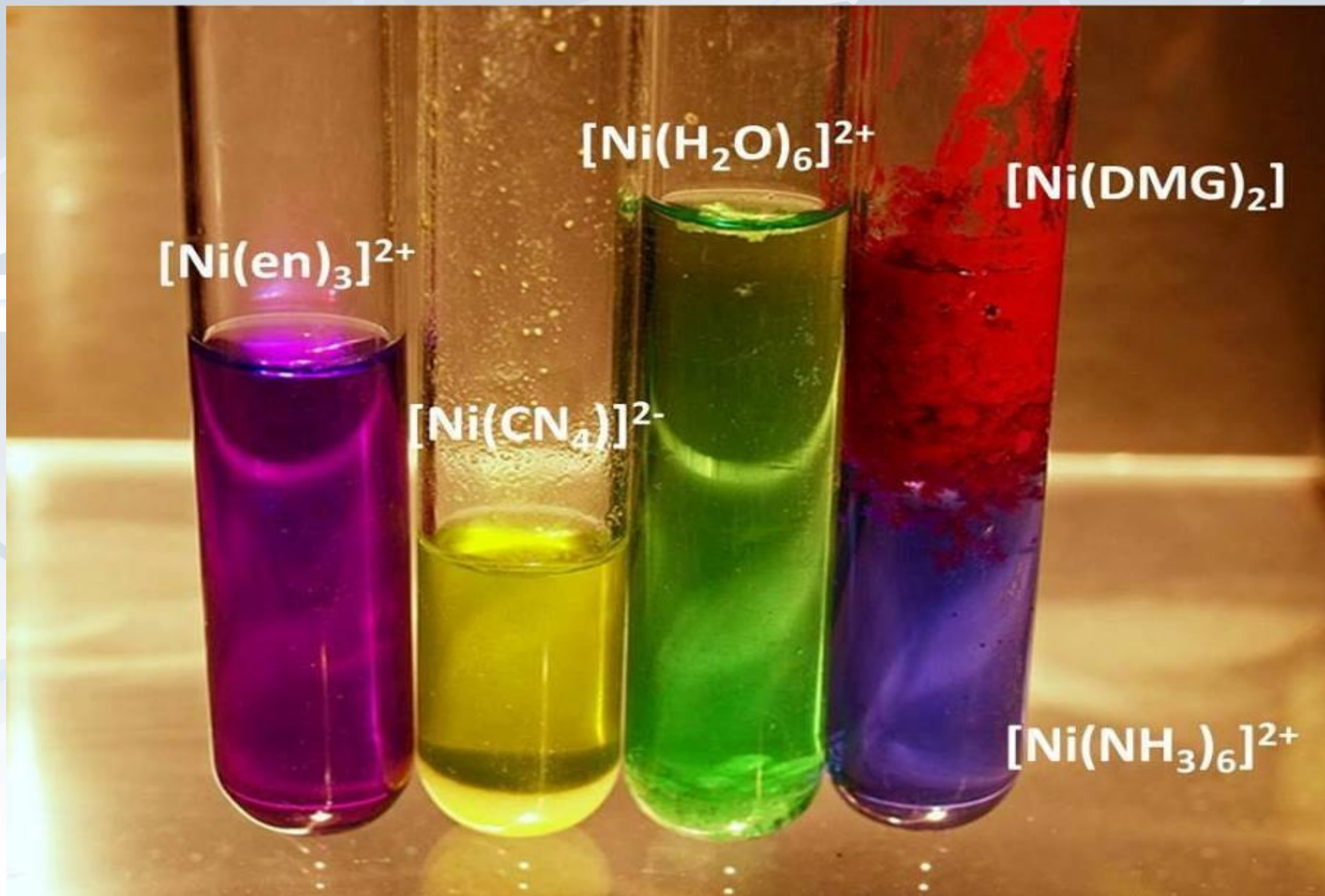


Химически похож на гемоглобин. Кровь некоторых видов содержит и гемоглобин и хлорокруорин. Светло-зеленая в деоксигенированном состоянии, при насыщении кислородом становится зеленой, а при еще большей концентрации выглядит светло-красной

ГЕМЭРИТРИН



Гемэритрин в 4 раза менее эффективен в роли переносчика кислорода, чем гемоглобин. В деоксигенированном состоянии бесцветен, оксигенация делает его фиолетово-розовым



Чугаев Л.А.



Комплексные соединения (КС) – это продукт сочетания простых соединений, способных к самостоятельному существованию.

КС – это такие соединения, в узлах кристаллической решётки которых находятся комплексы или комплексные ионы, способные к самостоятельному существованию.



Среди комплексных соединений имеются:

Кислоты



Основания



Соли



Неэлектролиты



В последнее время в научной литературе употребляется термин *координационные соединения*.

Примеры реакций комплексобразования



- $\text{HgI}_2 + 2\text{KI} = \text{K}_2[\text{HgI}_4]$
- $\text{KF} + \text{BF}_3 = \text{K}[\text{BF}_4]$
- $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{NaOH} = \text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$
- $\text{AgCl} + 2\text{NH}_3 = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$
- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2 \text{Cl}_2]^0, [\text{Ni}(\text{CO})_4], [\text{Fe}(\text{CO})_5]$
- Кристаллогидраты: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$



butanol-1

water

cobalt thiocyanate



Образование КС объясняют следующие теории:

- 1. Координационная теория А.Вернера(метод ВС)**
- 2. Метод молекулярных орбиталей.**
- 3. Теория кристаллического поля.(ТКП)**

В природе комплексных соединений больше, чем простых. Их изучение началось ~ 200 лет назад. Первой теорией КС была теория А. Вернера (1893).

Комплексные соединения

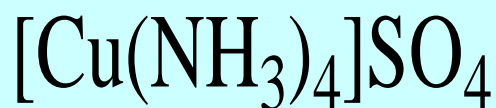
состоят из:

- **комплексообразователей** (Me, реже неметаллы: Si, P и др.);
- **лигандов** (ионов или полярных молекул);
- **ионов внешней сферы** (могут отсутствовать).

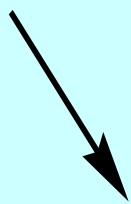


- Согласно теории А.Вернера отличительной особенностью координационных соединений является наличие центрального атома (иона) металла, который называют *комплексобразователем*.
- Типичные комплексобразователи – катионы металлов побочных подгрупп: Ag^+ , Cu^{2+} , Fe^{3+} и др.

Комплексный ион



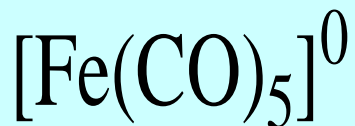
Ион внешней сферы



комплексообразователь

Lig

Координационное
число
комплексообразователя



Составные части КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ



Центральный
атом

Лиганды

Ион внешней
сферы



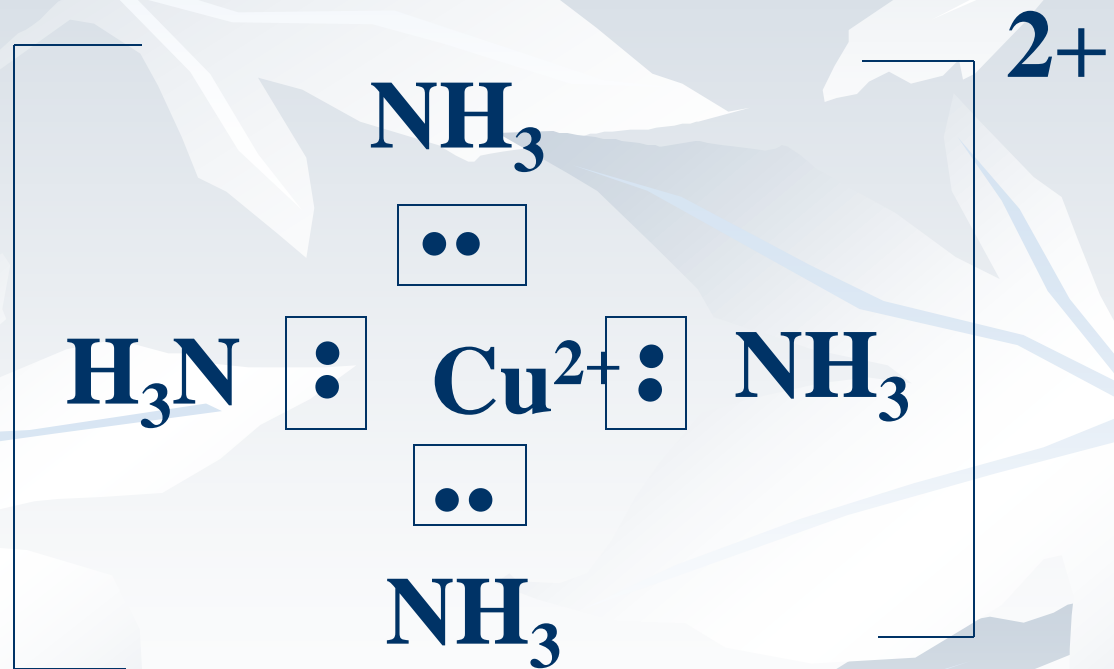
Внутренняя сфера

Внешняя сфера

Координационное
число

Природа химической связи в комплексных соединениях

- Связь в КИ – донорно-акцепторная:
- лиганды имеют неподеленные электронные пары и являются донорами;
- комплексообразователь(ц.а.) – акцептор, предоставляет свободные орбитали.





3d

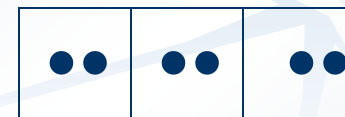
4s

4p

Cu^{2+} :



$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$



sp^3

Характеристика центрального атома

Комплексообразующая способность
элементов



Инертные газы также могут выступать в
качестве комплексообразователя:



Важнейшие характеристики центрального атома :

- Степень окисления
- Координационное число
- Ионный потенциал

Степень окисления

Положительная

$\text{K}_3[\text{Fe}^{3+}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_4[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]$,

$\text{Cs}[\text{Xe}^{+6}\text{F}_7]$, $\text{K}[\text{BF}_4]$

Отрицательная $[\text{N}^{-3}\text{H}_4] \text{Cl}$

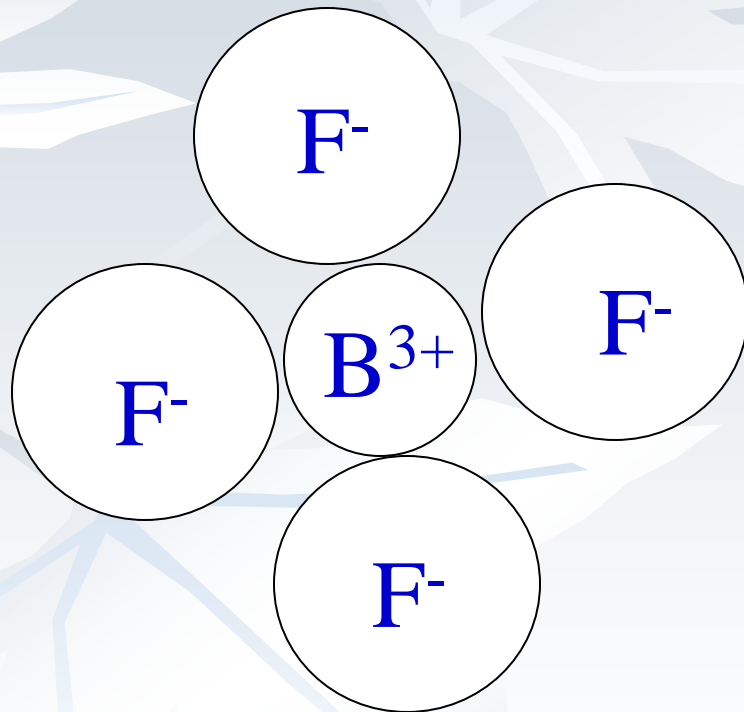
Нулевая $[\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$

Координационное число (КЧ)

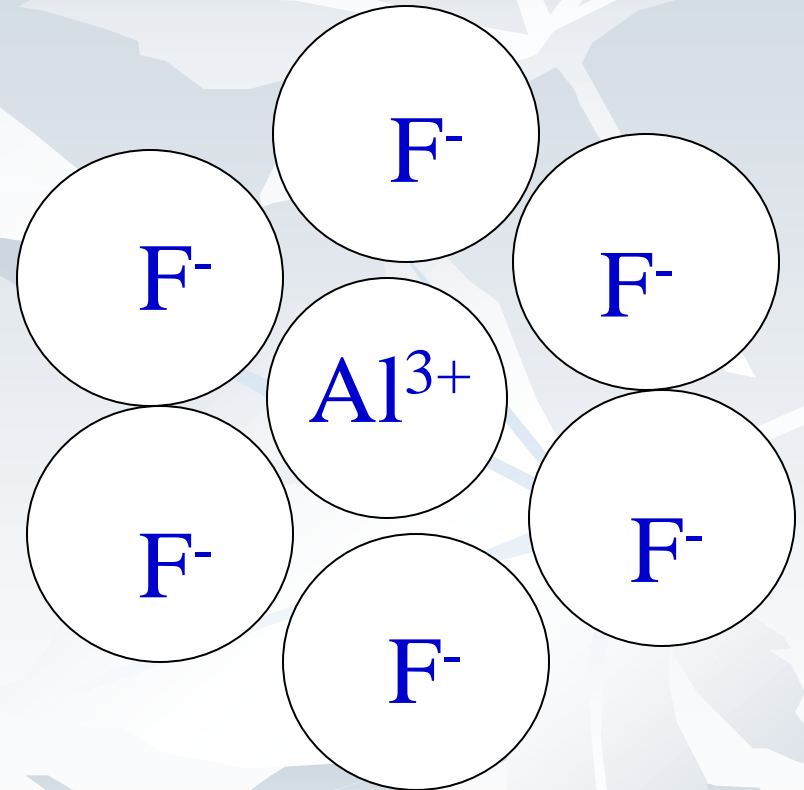
**ЭТО ЧИСЛО ДОНОРНО-
акцепторных связей между
комплекссообразователем
(центральным атомом) и
всеми лигандами**

КЧ зависит:

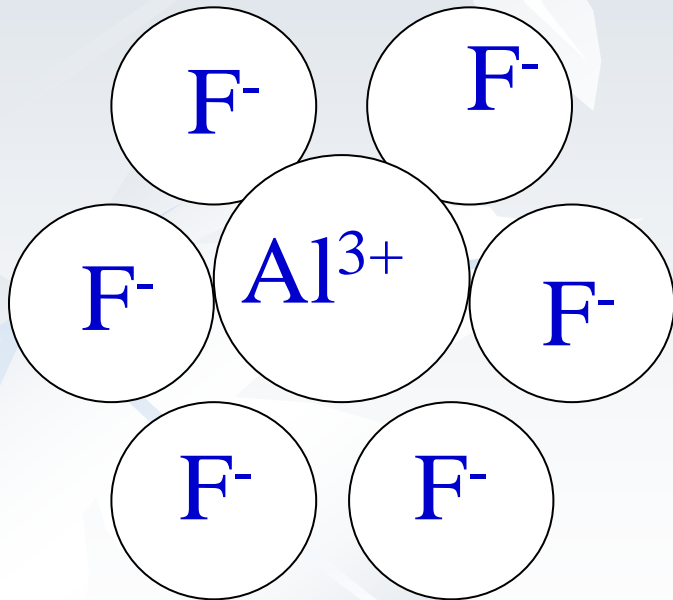
- **от размеров центрального атома и лигандов.**



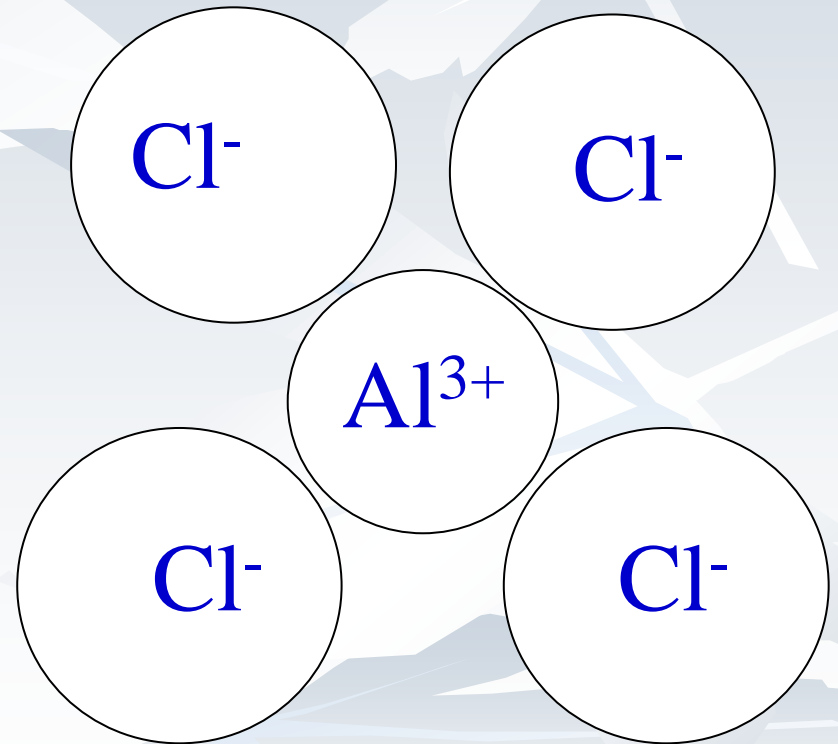
$$r_B^{3+} = 0,02 \text{ HM}$$



$$r_{Al}^{3+} = 0,057 \text{ HM}$$



$r_{\text{F}^-} = 0,133 \text{ HM}$



$r_{\text{Cl}^-} = 0,181 \text{ HM}$

**- от степени окисления
центрального атома:**

Степень окисления ц.а.	КЧ (подчеркнуто характерное)	Примеры
+1	<u>2</u>, 3	[Ag(NH₃)₂]Cl
+2	3, <u>4</u>, 6	[Cu(NH₃)₄]Cl₂
+3	4, 5, <u>6</u>	Na₃[Co(NO₂)₆]
+4	<u>6</u>, 8	H₂[SnCl₆]

Эмпирическое правило:

*чаще всего КЧ устойчивого
комплекса в два раза больше
степени окисления ц.а.*

$$КЧ = 2Z$$

- концентрации исходных
компонентов :



Ионный потенциал

$$\varphi = Z / r$$

Z – заряд иона ц.а.

r - радиус иона ц.а.

↑ **Z**, ↓ **r**



↑ **φ**



**Прочность
комплекса**



Характеристика лигандов

Дентатность - это число донорно-акцепторных связей *одного* лиганда с комплексообразователем; характеризует его координационную ёмкость.

Лат. *dentalus* – имеющий зубы

**-монодентатные лиганды,
содержат 1 донорный атом
(H_2O , NH_3 , OH^- , Cl^- , Br^-)**

Лиганды

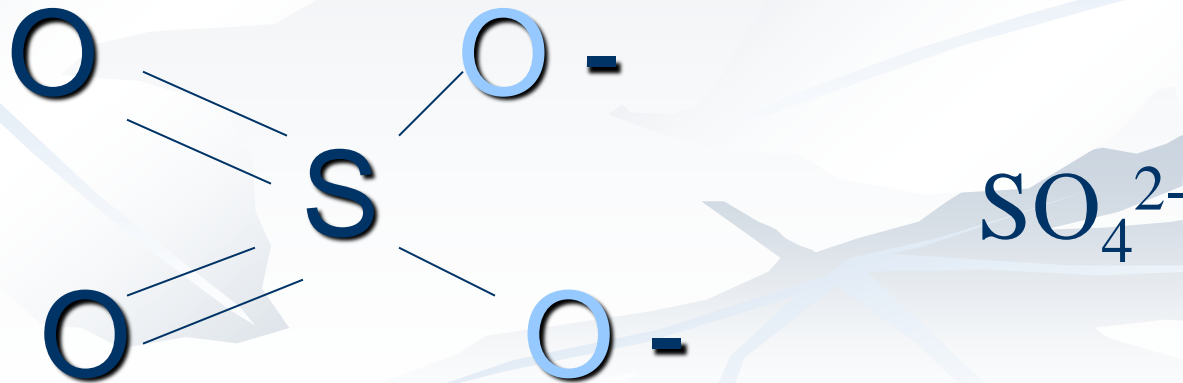
←
Нейтральные
молекулы

NH_3 – аммин;
 H_2O – аква;
 CO – карбонил;
 $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ -
трифенилфосфин
и др.

→
Анионы

F^- – фторо-;
 Cl^- – хлоро-;
 Br^- – бром-;
 I^- – иодо-;
 OH^- – гидроксо-;
 NO_2^- – нитро-;
 CN^- – циано-;
 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ – тиосульфато-;
 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ - оксолато - .

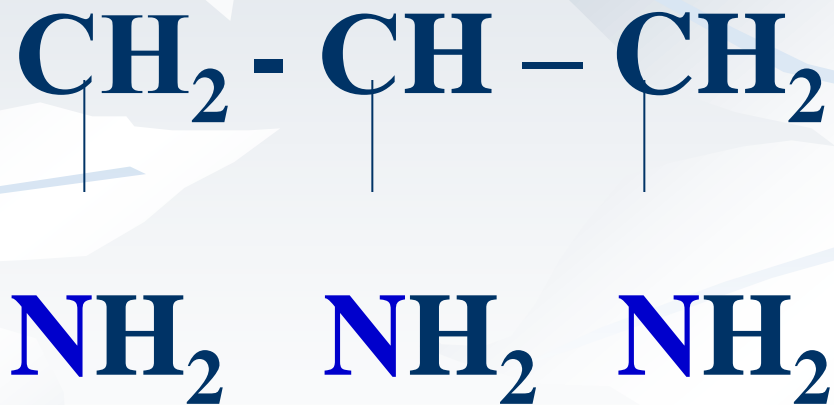
-бидентатные лиганды,
содержат 2 донорных атома и
занимают два координационных
места:





различные донорные атомы

**-полиидентатные
лиганды:**



триаминопропан

полидентантные лиганды

Важнейшими из них

являются комплексоны –

аминополикарбоновые

кислоты и их соли.

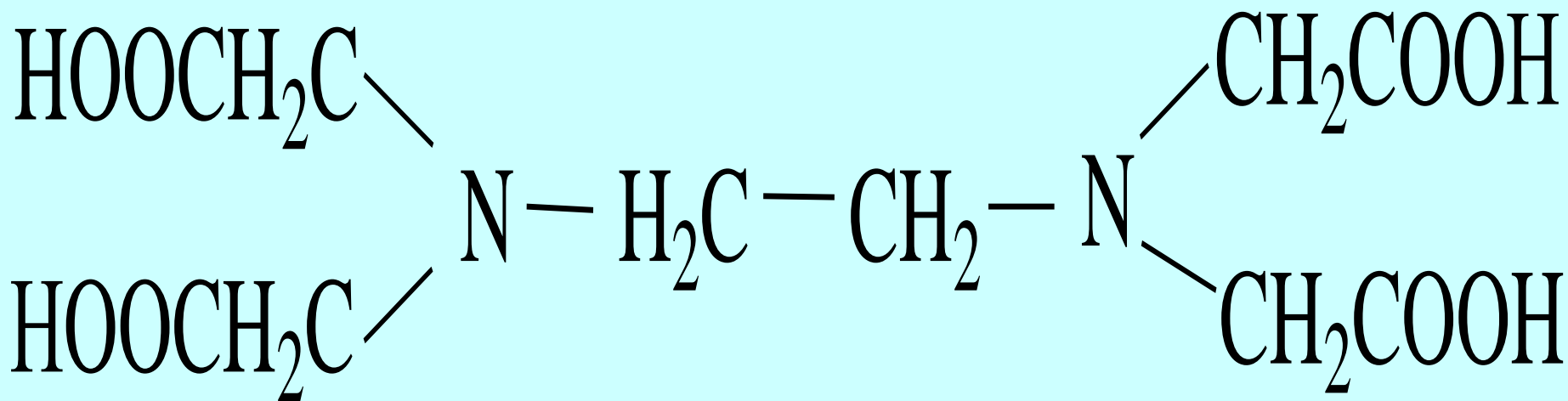
ЭДТА

(этилендиаминтетраацетат –анион)

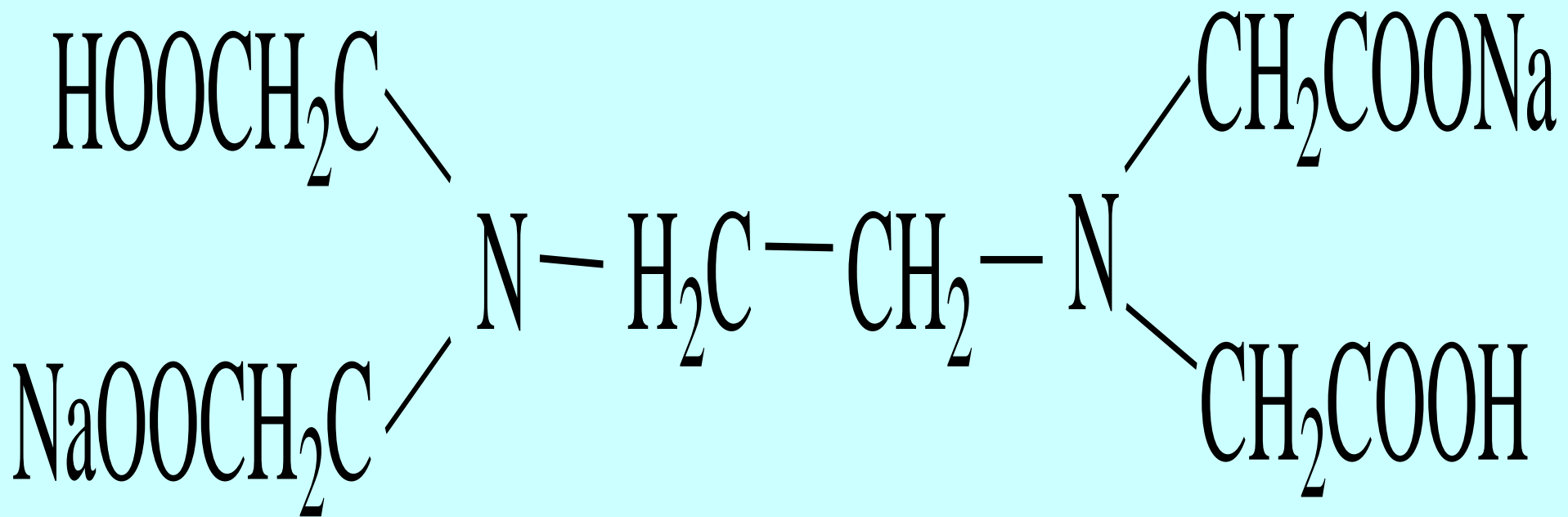


Комплексы с полидентатными лигандами называют хелатными

Этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА)



Динатриевая соль ЭДТА ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$)



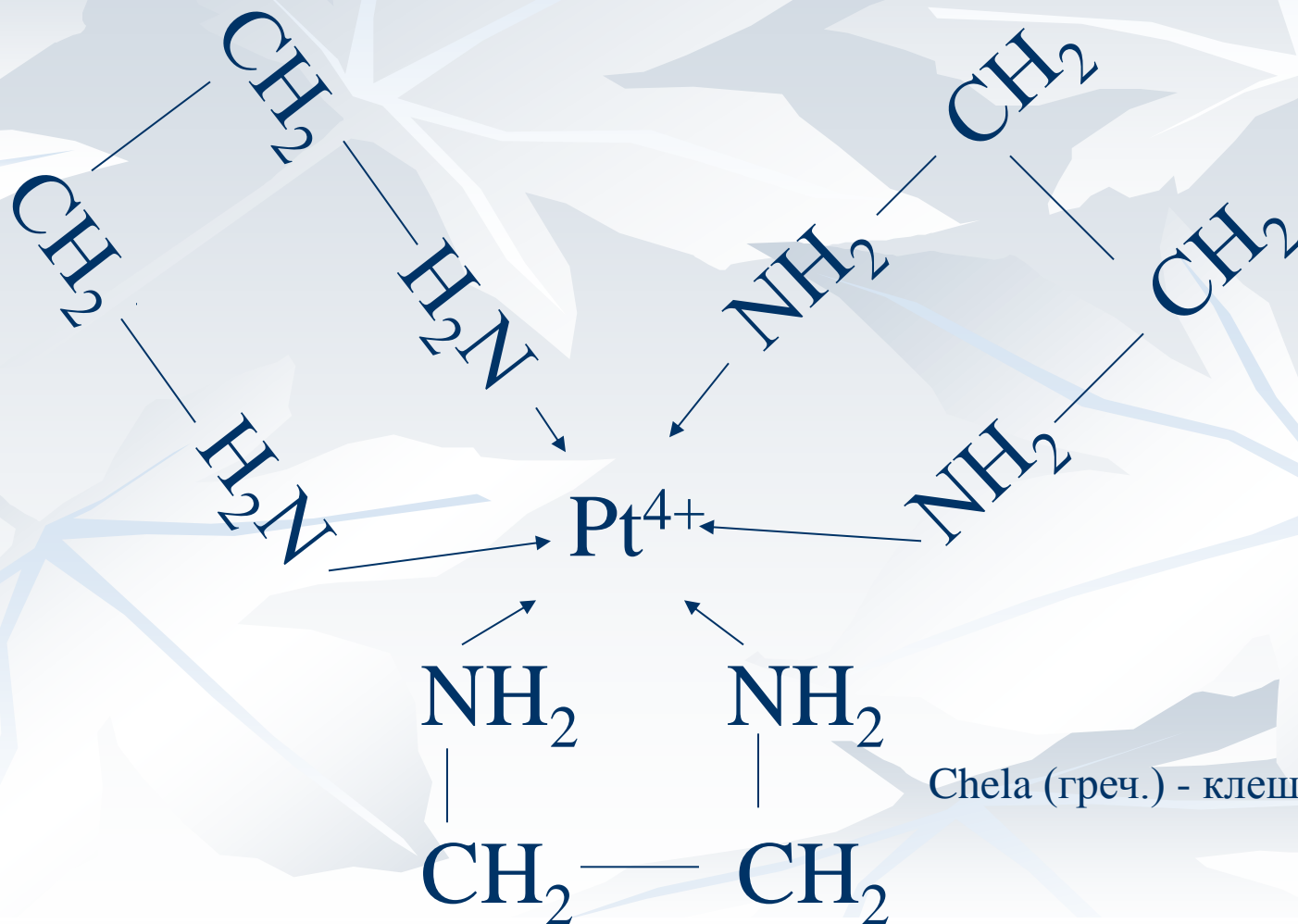
дентантность от 4 до 6

Трилон Б

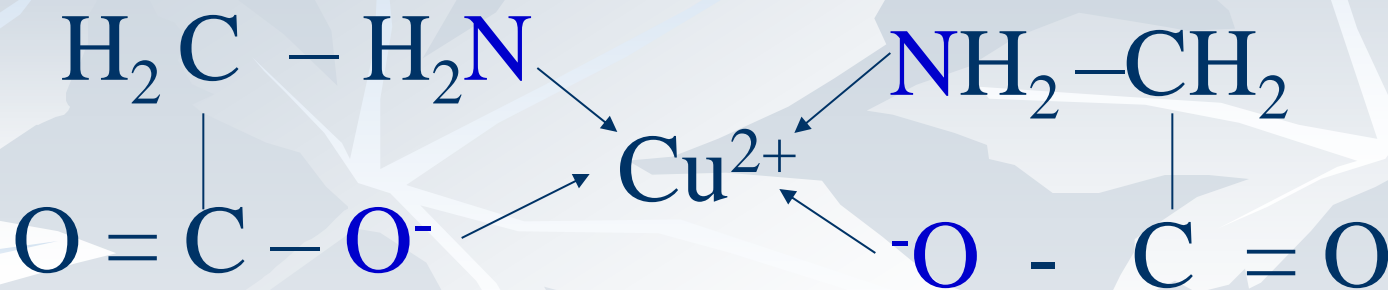
**Комплексоны находят применение в
медицине для лечения
мочекаменной болезни:**



Этилендиаминовый комплекс платины(IV):

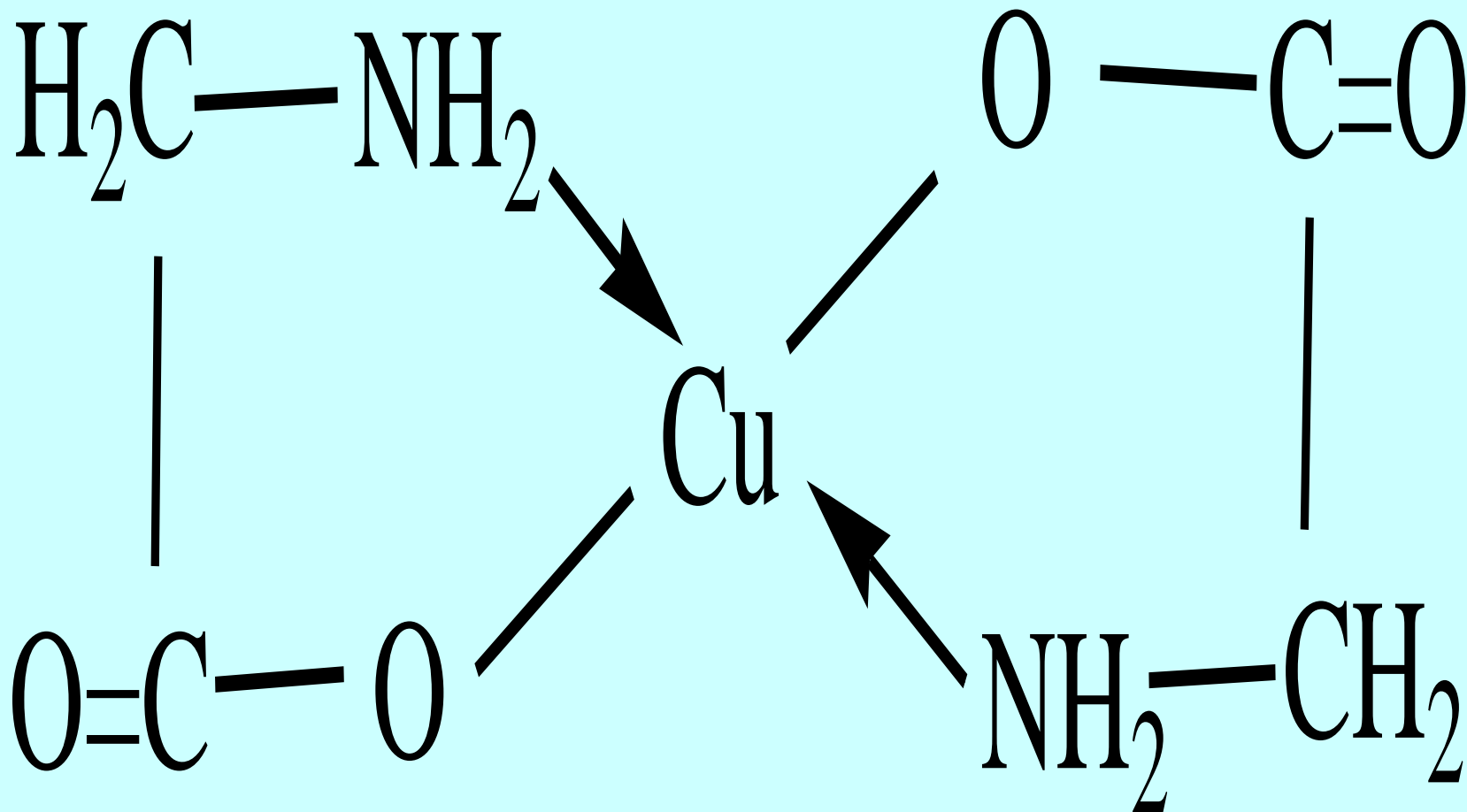


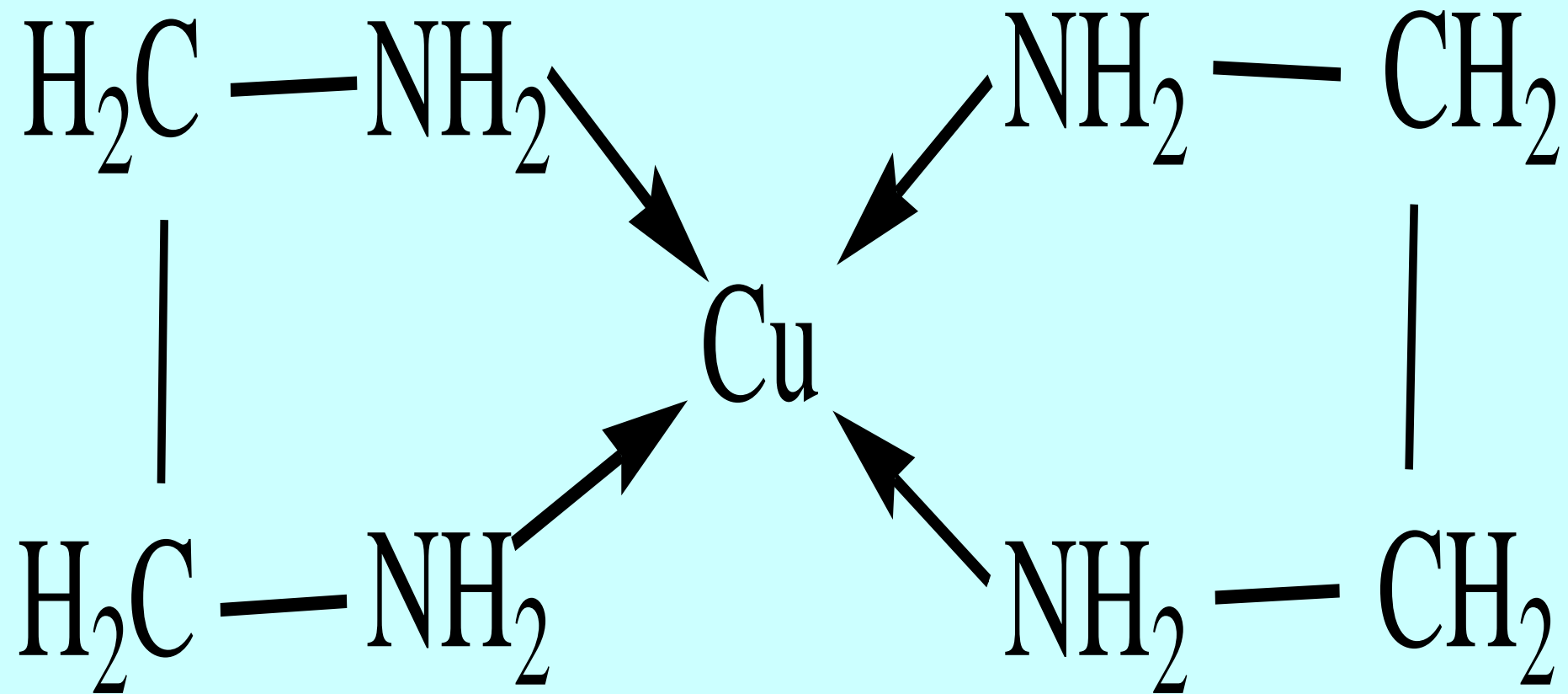
Chela (греч.) - клешня



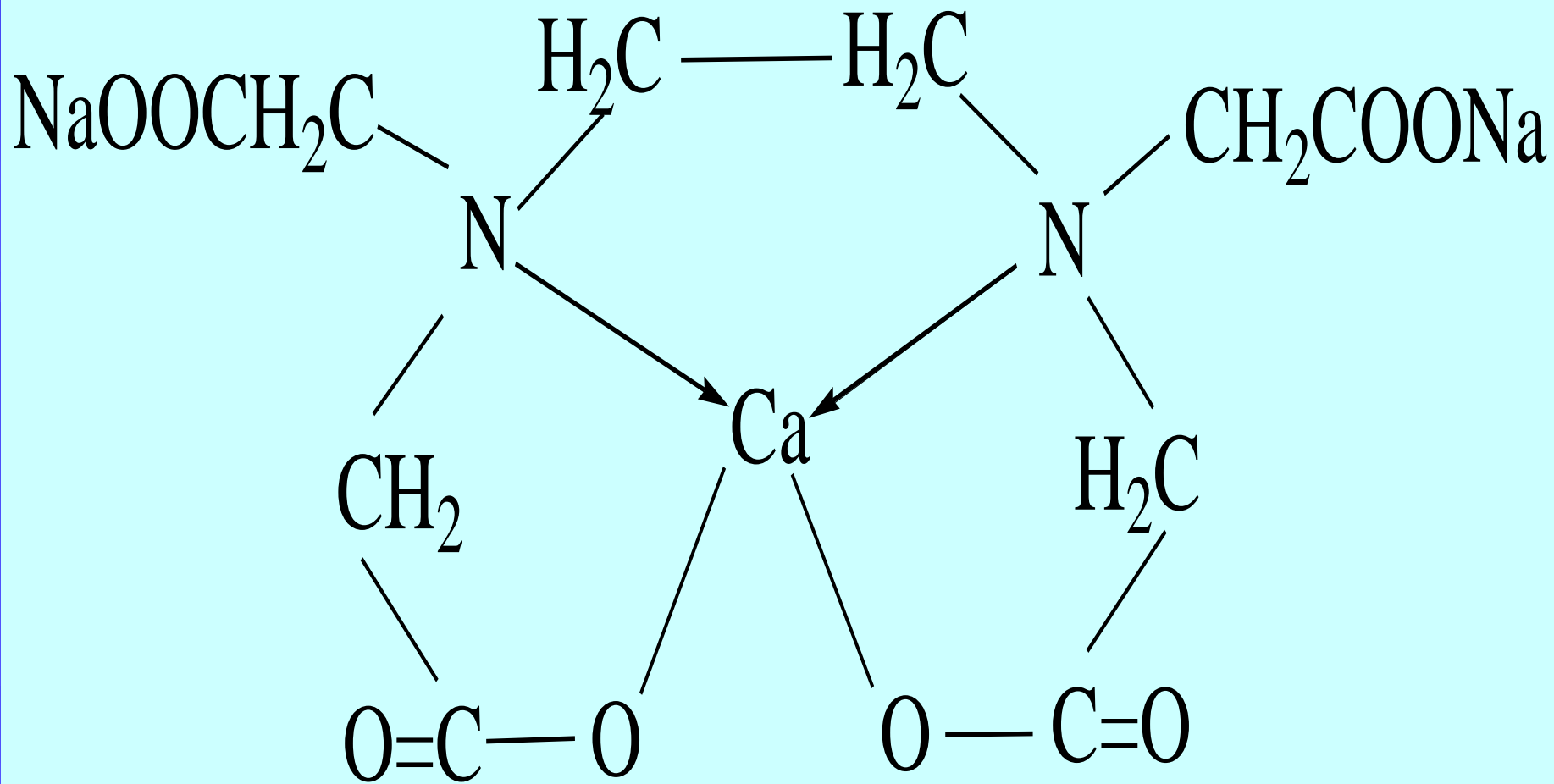
«Хелатный эффект» - увеличение устойчивости комплексов с полидентатными лигандами по сравнению с комплексами с монодентатными лигандами

Cu(Гли)₂





$\text{Na}_2[\text{CaY}]$

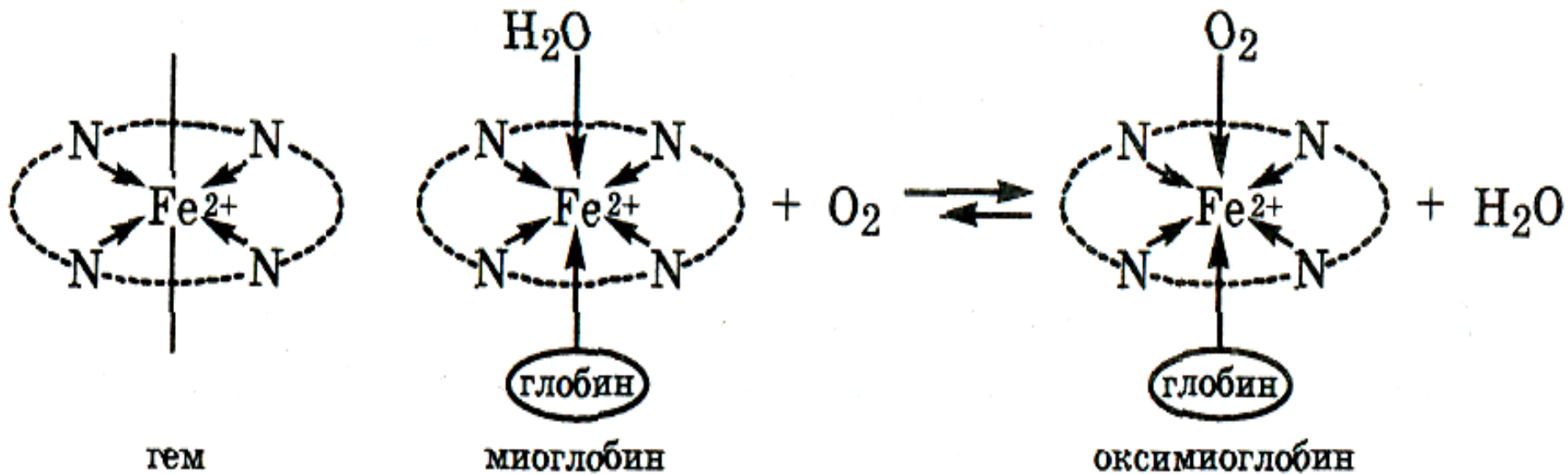


Тетацин


**Тетацин применяется в
медицине как лекарственный
препарат для детоксификации
организма при отравлении
тяжелыми металлами):**



Образование молекулы гемоглобина



(комплексообразователь Fe^{2+} и 4-дентатный лиганд порфирин)



2.Классификация и номенклатура комплексных соединений.

а) классификация по заряду внутренней сферы



- **Примеры:**
- $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$; $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{Cl}_2$
– катионные комплексы,
- $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$, $\text{K}_3[\text{FeF}_6]$, $\text{K}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{CN})_4]$
– анионные комплексы,
- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$
– комплексные неэлектролиты.

б) Классификация КС по природе лигандов



Лиганды	Название	Примеры
ОН⁻	Гидроксокомплексы	Na₃[Al(OH)₆], Na₂[Zn(OH)₄]
Анионы кислотных остатков: Cl⁻, Br⁻, SO₄²⁻, CO₃²⁻ и др.	Ацидокомплексы	K₂[HgI₄], K₄[Fe(CN)₆]
Нейтральные молекулы: NH₃, H₂O, и др.	Аммиакаты, аквакомплексы	[Zn (NH₃)₄]Cl₂ [Al(H₂O)₆]Cl₃

Номенклатура комплексных соединений

- *Название комплексного соединения начинают с названия аниона, за которым следует название катиона в родительном падеже.*
- **Название комплексного иона (или электронейтральной комплексной частицы) начинают с указания числа лигандов и их типа. Число лигандов указывают греческими числительными: 1 – моно, 2 – ди, 3 – три, 4 – тетра, 5 – пента, 6 – гекса, 7 – гепта, 8 – окта.**



**Названия некоторых
комлексообразователей
зависит от их положения
в КС**

Me	Названия	
	В комплексном катионе	В комплексном анионе
Fe	Железо	Феррат
Hg	Ртуть	Меркурат
Au	Золото	Аурат
Ag	Серебро	Аргентат
Cu	Медь	Купрат
Sn	Олово	Станат

**Степень окисления
комплекссообразователя
указывают, если у
металла их несколько.**





тетрагидроксоалюминат натрия



сульфат тетраамминмеди(II)



тетранитродиамминкобальтат(III)

аммония



дихлородиамминплатина



гексацианоферрат (III) калия



гексацианоферрат (II) калия



дицианоаурат (I) натрия



тетрахлородиамминплатинат (II)

калия

Если комплекс катионного типа, то используют русское название (в родительном падеже) элемента-комплексообразователя:



- $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ – хлорид диамминсеребра (I)
- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ – хлорид дихлоротетраамминплатины (IV)
- $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$ – сульфат тетрааквамеди (II)



При составлении названия
электронейтрального комплекса
используют русское название
комплексобразователя в именительном
падеже:

- $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{F}_3]$ – трифторотриаквахром (III)
- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_2\text{Cl}]$ –
хлородинитротриамминкобальт (III)
- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]$ – дибромотетраамминплатина (II)

Названия комплексных соединений

- $K_2[PtCl_6]$ – гексахлороплатинат (IV) калия;
- $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ – хлорид гексааквахрома (III);
- $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ – дихлородиамминплатина(II);
- $[Co(NH_3)_4(NO_2)Cl]ClO_4$ – перхлорат хлоронитротетраамминкобальта(III);
- $K_2[Zn(OH)_4]$ – тетрагидроксоцинкат калия

3. Образование и разрушение комплексов

Образование КС

А) по реакциям внедрения:





Б) по реакциям объединения и замещения:



Вследствие того, что комплексный ион относится к слабым электролитам, для его разрушения необходимо, чтобы в качестве продукта реакции образовался ещё более слабый (или малорастворимый) электролит



■ все *гидроксокомплексы* легко разрушаются при добавлении кислот, вследствие связывания лигандов (ионов OH^-) с ионами H^+ с образованием электролита – H_2O .





Большинство *амминокомплексов d-металлов* 4 периода разрушается при добавлении избытка кислот; при этом ионы H^+ связывают молекулы NH_3 , образуя более слабый электролит – ионы $[\text{NH}_4]^+$

$$(K_{\text{нест. } [\text{NH}_4]^+} = 5,6 \cdot 10^{-10}).$$



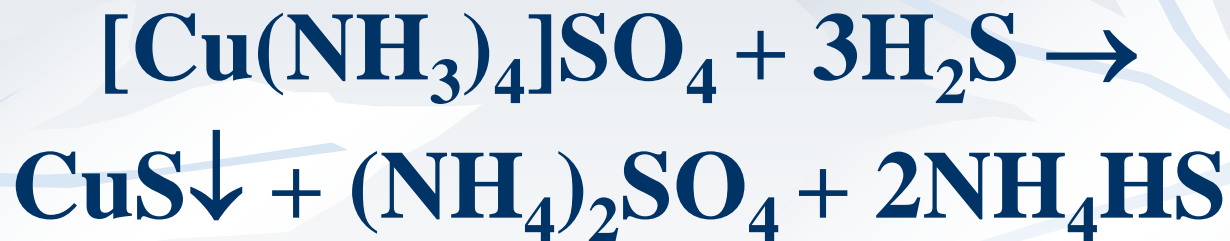


- Комплекс можно также разрушить, связав ионы внутренней сферы в малорастворимое соединение.





- Возможно комбинированное разрушение комплекса вследствие более прочного связывания и центрального атома, и лигандов одновременно:





В реакции комплексообразования происходит замещение лигандов в комплексных ионах.



4. Диссоциация и устойчивость комплексных соединений.



- Комплексные соединения, имеющие ионную внешнюю сферу, в растворе подвергаются диссоциации по типу сильного электролита на комплексный ион и ионы внешней сферы.



Обратимая диссоциация комплексов



Комплексные ионы подвергаются обратимой вторичной электролитической диссоциации, уже как слабые электролиты, по схеме :



Такая диссоциация протекает ступенчато: лиганды удаляются из внутренней сферы постепенно, один за другим.

Вторичная диссоциация характеризуется наличием равновесия между комплексной частицей, центральным ионом и лигандами:



- $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} \leftrightarrow [\text{Zn}(\text{OH})_3]^- + \text{OH}^-;$
- $[\text{Zn}(\text{OH})_3]^- \leftrightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-;$
- $\text{Zn}(\text{OH})_2 \leftrightarrow \text{ZnOH}^+ + \text{OH}^-;$
- $\text{ZnOH}^+ \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{OH}^-.$

Суммарный процесс

- $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + 4\text{OH}^-$



- Диссоциация комплексных ионов, как и диссоциация других слабых электролитов, характеризуется константой равновесия.
- Константа равновесия называется *константой нестойкости* комплексного иона.
- Чем менее устойчив комплекс, тем больше его константа нестойкости.



Суммарному процессу
 $[Zn(OH)_4]^{2-} \leftrightarrow Zn^{2+} + 4OH^-$
соответствует общая константа
нестойкости .

$$K_{\text{общ.}} = \frac{c(Zn^{2+}) \cdot c^4(OH^-)}{c(Zn(OH)_4^{2-})}$$

Величина, обратная константе
нестойкости, называется *константой*
устойчивости комплекса:

$$K_{\text{общ. уст.}} = 1/K_{\text{общ. нест.}}$$

Константы нестойкости некоторых комплексных ионов в водном растворе при 25°С.

Ион	K_H
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$8 \cdot 10^{-23}$
$[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$	$5 \cdot 10^{-39}$
$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1,4 \cdot 10^{-17}$
$[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$	$1 \cdot 10^{-6}$
$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$	$4 \cdot 10^{-4}$
$[\text{FeSCN}]^{2+}$	$5 \cdot 10^{-3}$
$[\text{Ni}(\text{En})_3]^{2+}$	$7,8 \cdot 10^{-20}$
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$1,8 \cdot 10^{-9}$
$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1,3 \cdot 10^{-17}$
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$3,5 \cdot 10^{-10}$

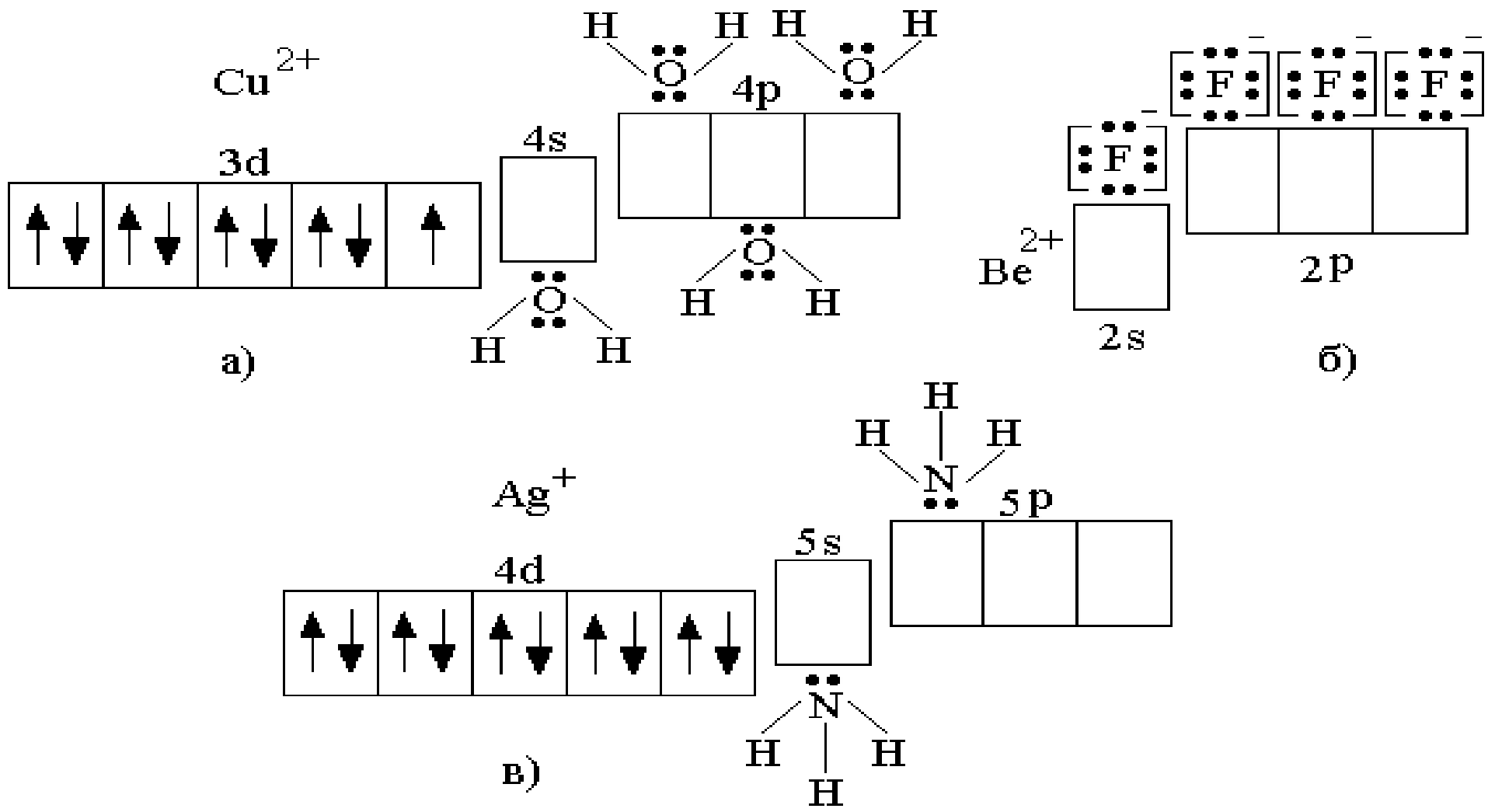
5. Строение и геометрия комплексного иона с точки зрения МВС.



- В представлениях МВС ковалентные химические связи *внутренней сферы*, между центральным атомом и лигандами, образуются *по донорно-акцепторному механизму*, в результате перекрывания вакантных валентных орбиталей комплексообразователя с орбиталями лигандов, имеющих неподеленные электронные пары.

Схемы донорно-акцепторного взаимодействия при образовании комплексных ионов:

а) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$; б) $[\text{BeF}_4]^{2-}$; в) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$



Для образования ковалентных связей между комплексообразователем и лигандами необходимо, чтобы вакантные s -, p - или d -атомные орбитали комплексообразователя подверглись гибридизации определенного типа.


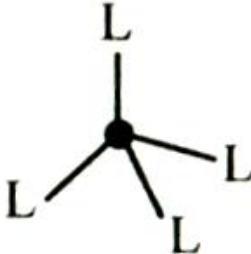
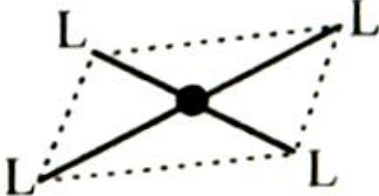
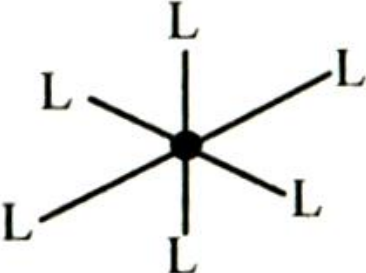


Гибридные орбитали занимают в пространстве определенное положение, причем *их число соответствует координационному числу комплексообразователя.*

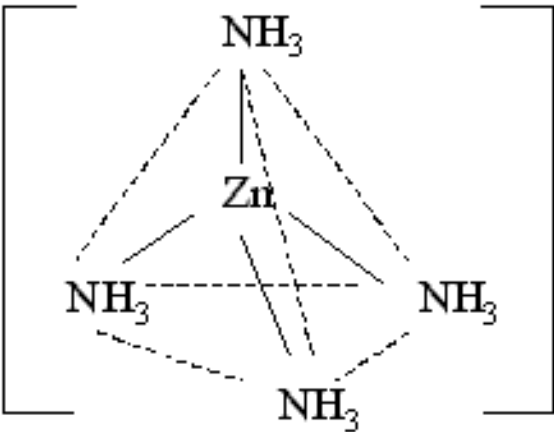
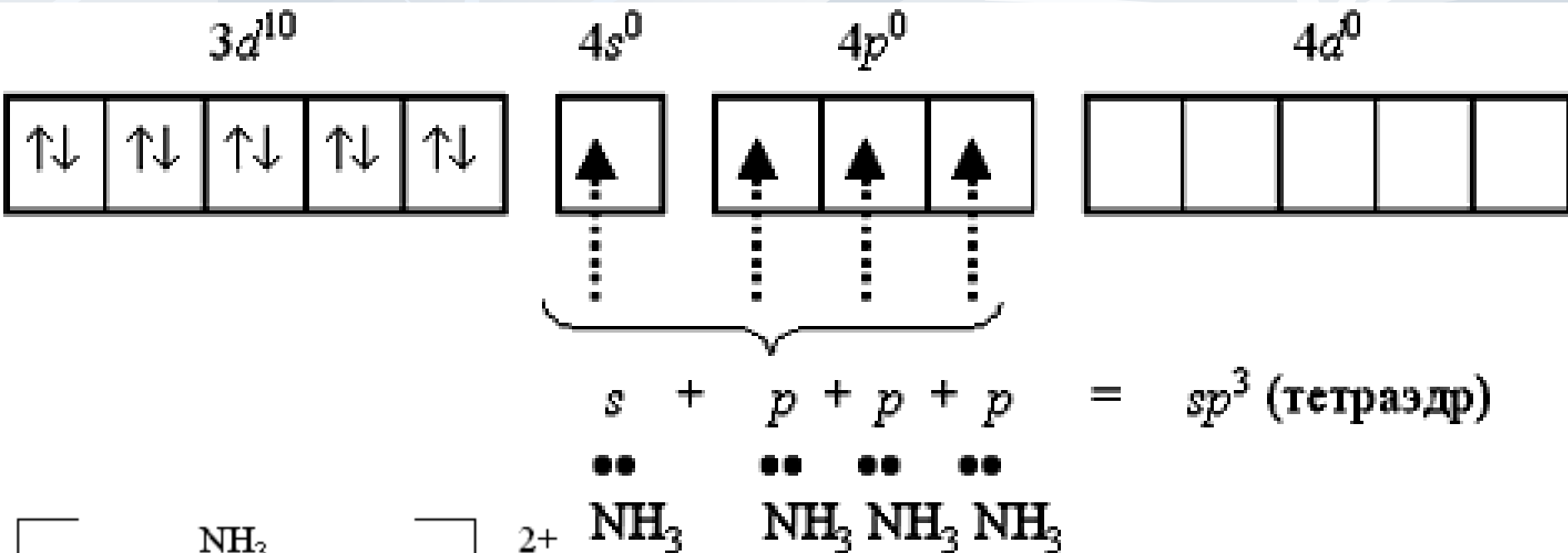
Структура комплексных ионов и молекул оказывается в определенной зависимости от типа гибридизации.

Типы гибридизации и соответствующие им геометрические формы комплексов



Координационное число	Тип гибридизации (число атомных орбиталей)	Геометрия расположения связей	Структура	Пример
2	sp^1 (2АО)		линейная	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
4	sp^3 (4АО)		тетраэдрическая	$[\text{BF}_4]^-$ $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
4	sp^2d^1 (4АО)		квадратно-плоскостная	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$
6	sp^3d^2 (6АО)		октаэдрическая	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3+}$ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4+}$

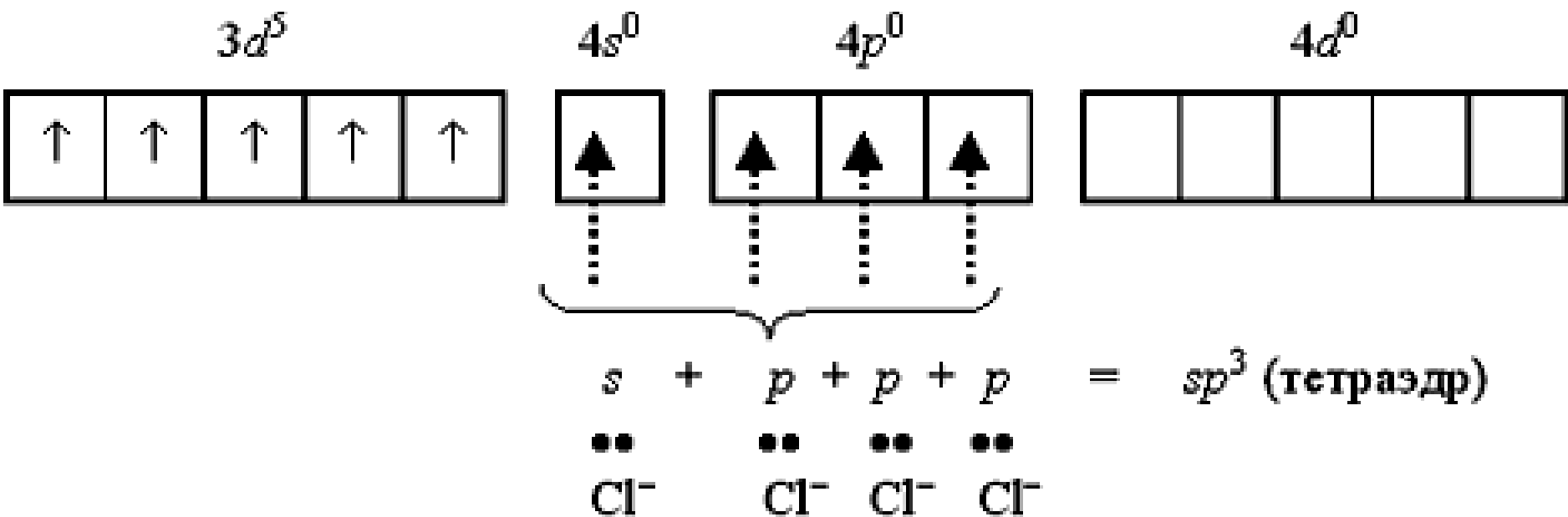
Например, катион $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ включает комплексообразователь цинк(II). Электронная оболочка этого условного иона имеет формулу $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^0 4p^0$ и может быть условно изображена так:



Поскольку в ионе $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ все спаренные электроны, то он проявляет диамагнитные свойства.



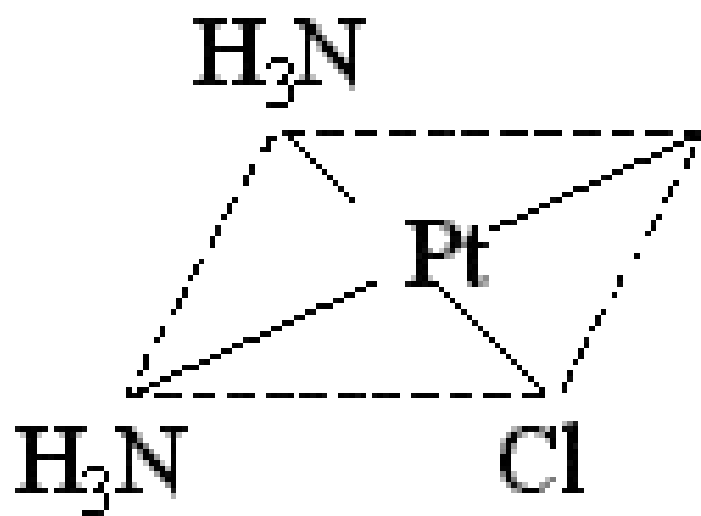
Тетрахлороманганат(II)-ион $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ содержит пять неспаренных электронов на 3d-орбитали и вакантные 4s- и 4p-орбитали. Вакантные орбитали образуют sp^3 -гибридные орбитали, которые перекрываются с p-атомными орбиталями хлорид-ионов:



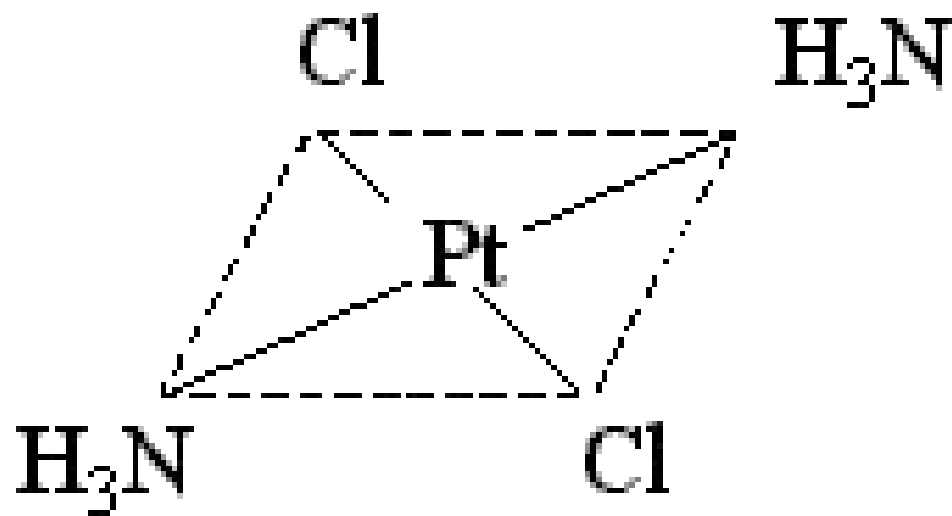
- Полученный таким образом тетраэдрический ион $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ является парамагнитным, так как содержит пять неспаренных электронов.



*Геометрическая изомерия
[Pt(NH₃)₂Cl₂]*

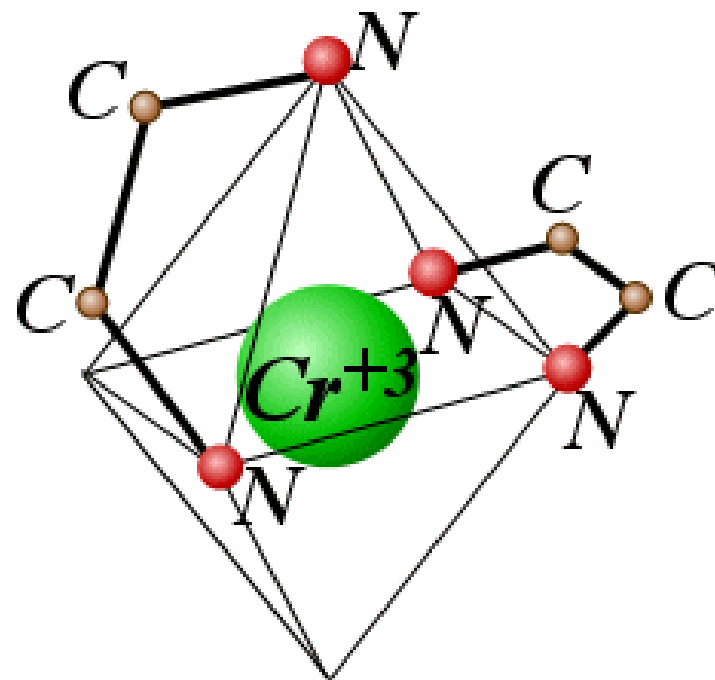
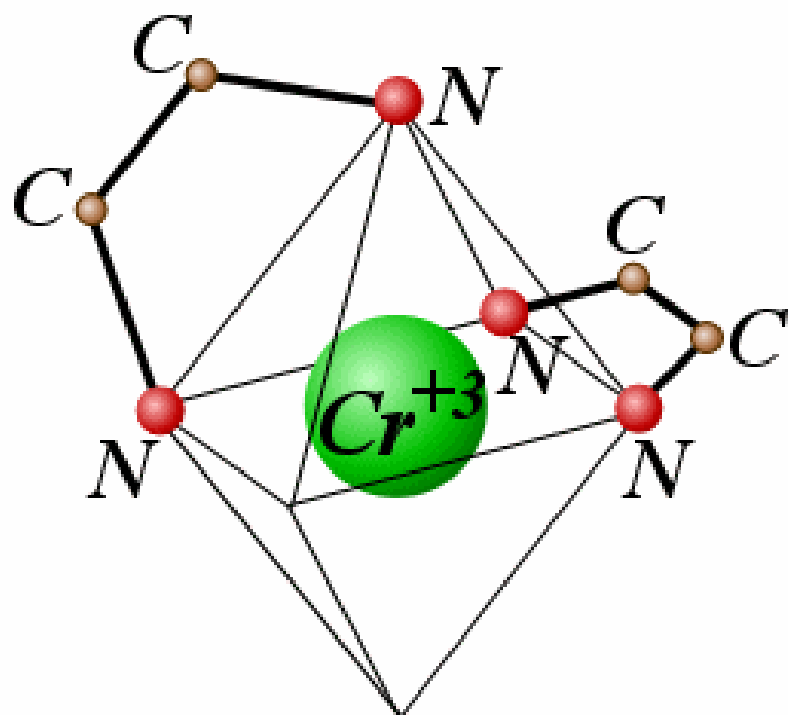


цис-Изомер



транс-Изомер

*Пространственные структуры
оптических изомеров комплексов хрома
с этилендиамином*



Изомерия комплексных соединений



6. Теория кристаллического поля (ТКП)



Основные понятия теории:

1. Химическая связь комплекссообразователь – лиганд считается электростатической. В соответствии с этой теорией лиганды располагаются вокруг комплекссообразователя в вершинах правильных многогранников (полиэдров) в виде точечных зарядов.
2. Лиганды создают вокруг комплекссообразователя электростатическое поле, в котором *d-подуровни* комплекссообразователя расщепляются, и их энергия изменяется.



3. Разность энергий двух новых подуровней получила название энергия расщепления Δ_0 :

$$\underline{E_2 - E_1 = \Delta_0}$$

Специфика каждого из лигандов сказывается в том, какое поле данный лиганд создает – сильное или слабое.

Чем сильнее поле лигандов, чем больше значение энергии расщепления Δ_0

Зависимость Δ_0 от природы лигандов разнообразна.

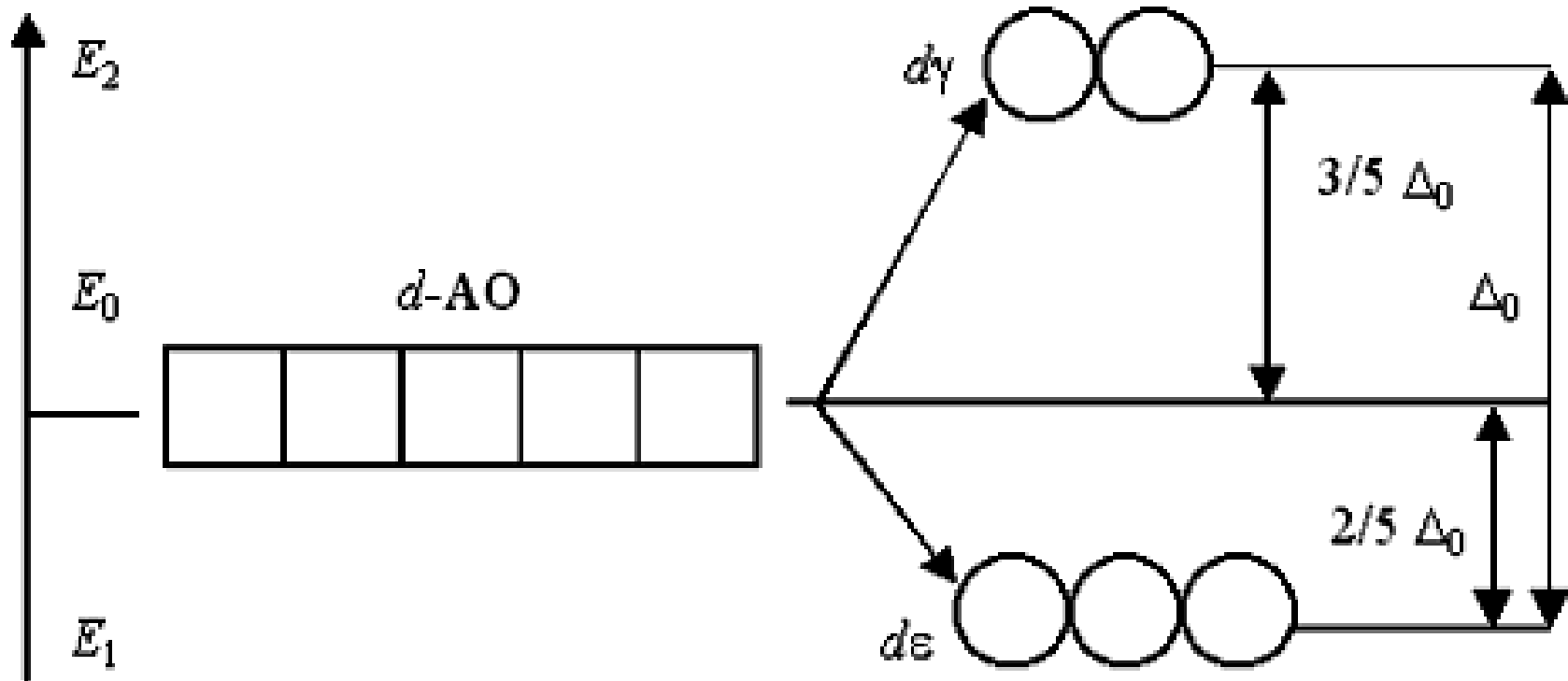


4. По способности увеличивать параметр расщепления металлов-комплексообразователей лиганды можно расположить в следующий *спектрохимический ряд* по мере увеличения Δ_0

- $I^- < Br^- < Cl^- < NCS^- < NO_3^- < F^- < OH^- < H_2O \gg H^- < NH_3 < NO_2^- < CN^- \gg NO \gg CO.$
- Чем *правее* в этом ряду расположены лиганды, тем *более сильное* поле они создают.



5. Характер расщепления, энергия новых энергетических уровней зависит от симметрии расположения лигандов (октаэдрическое, тетраэдрическое или иное кристаллическое поле).



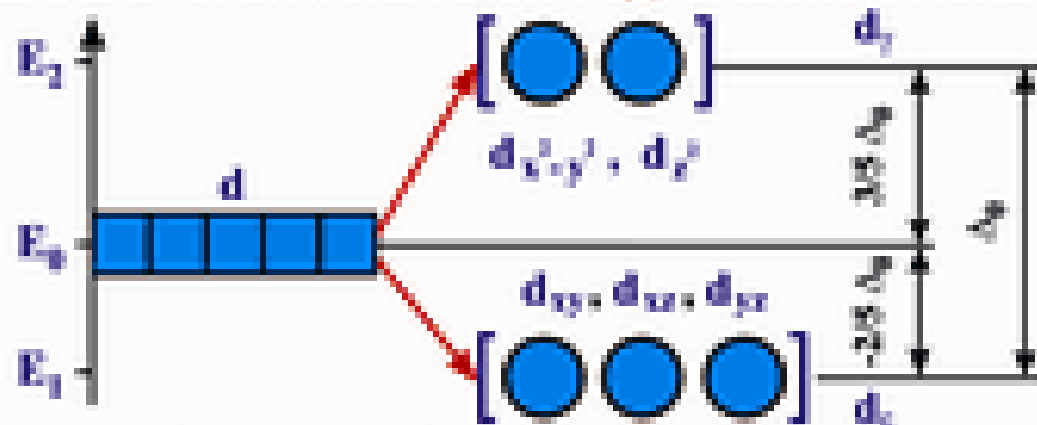
6. Заселение расщепленных d-орбиталей происходит в полном соответствии с правилом Гунда и принципом Паули.



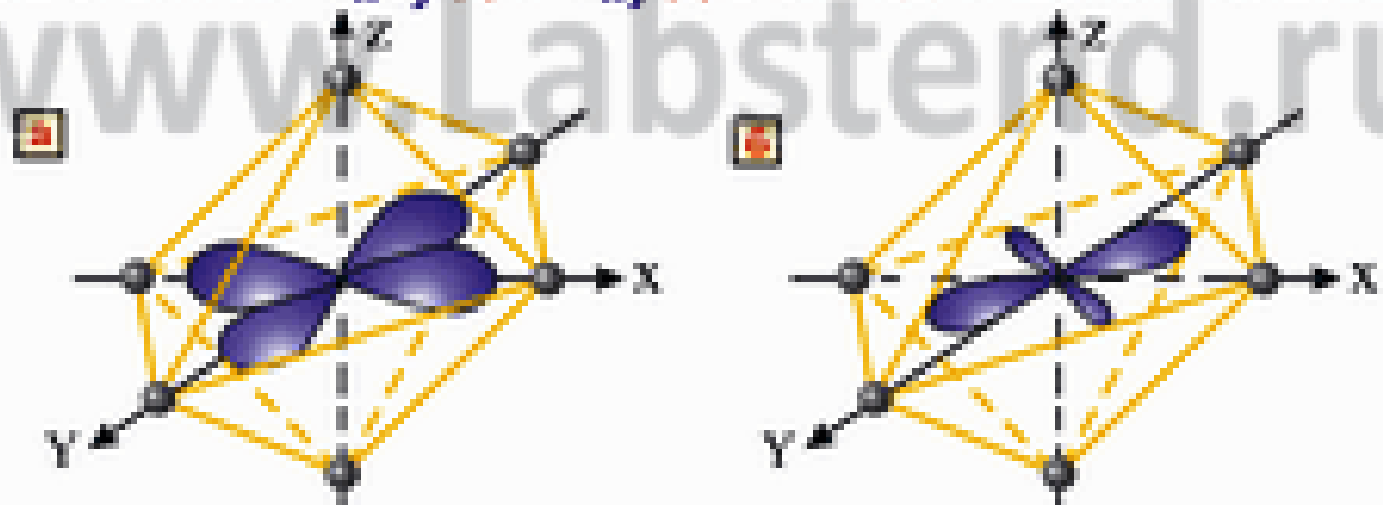
7. Если в образовании связей с лигандами участвуют орбитали только *внешнего валентного уровня* центрального атома, то такие комплексы называют *внешнеорбитальными* или *высокоспиновыми*.

- **Если в образовании связей центрального атома с лигандами участвуют кроме s-, p- орбиталей *внешнего, d-орбитали предвнешнего уровня*, то такие комплексы называют *внутриорбитальными* или *низкоспиновыми*.**

РАСЦЕПЛЕНИЕ d-ОРБИТАЛЕЙ В ОКТАЭДРИЧЕСКОМ ПОЛЕ ЛИГАНДОВ

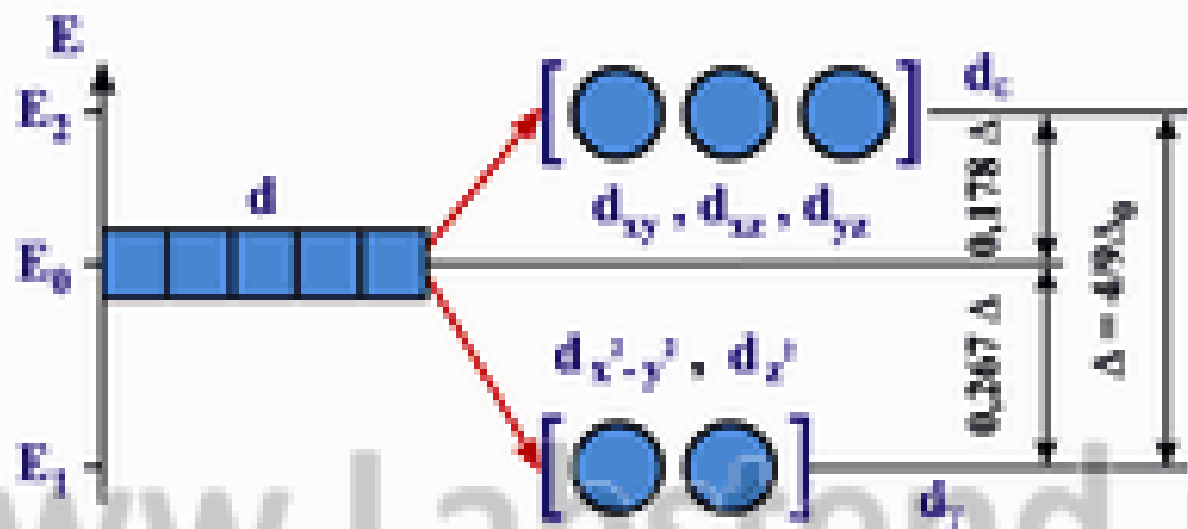


АТОМНЫЕ ОРБИТАЛИ $d_{x^2-y^2}$ (а) И d_{xy} (б) В ОКТАЭДРИЧЕСКОМ ПОЛЕ ЛИГАНДОВ



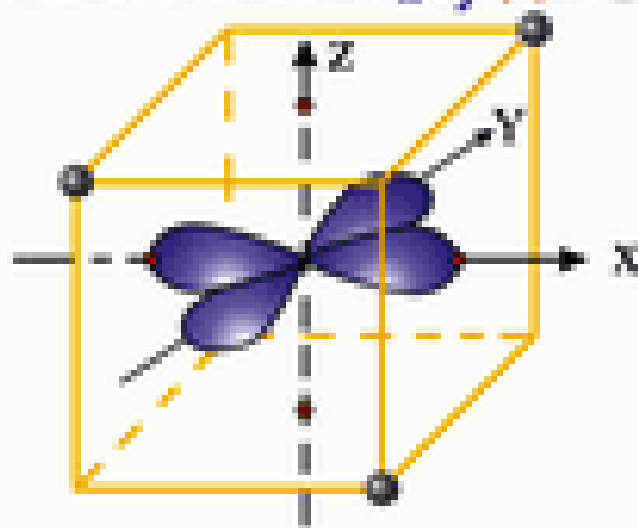
РАСПОЛОЖЕНИЕ ЛИГАНДОВ В СПЕКТРОХИМИЧЕСКОМ РЯДУ
 $\Gamma^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- = \text{SCN}^- < \text{NO}_2^- < \text{F}^- < \text{OH}^- < \text{H}_2\text{O} < \text{H}^+ < \text{NH}_3 < \text{NO}_2 < \text{CN}^- = \text{CO}$

РАСЩЕПЛЕНИЕ d- ОРБИТАЛЕЙ В ТЕТРАЭДРИЧЕСКОМ ПОЛЕ ЛИГАНДОВ

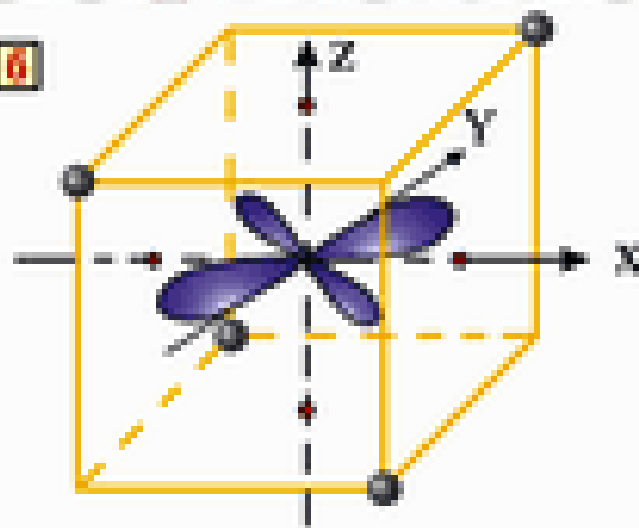


АТОМНЫЕ ОРБИТАЛИ $d_{x^2-y^2}$ (а) И d_{xy} (б) В ТЕТРАЭДРИЧЕСКОМ ПОЛЕ ЛИГАНДОВ

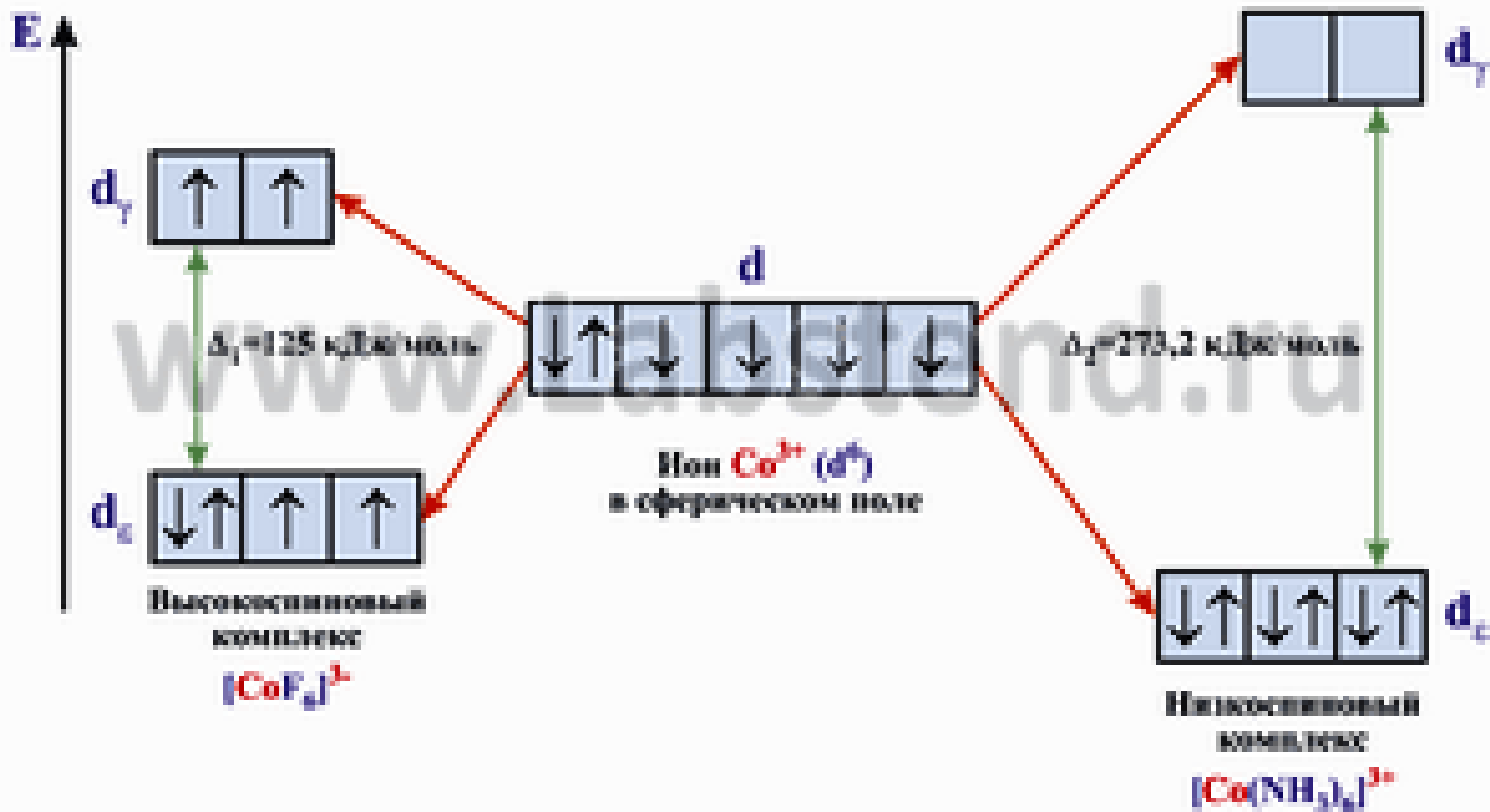
а



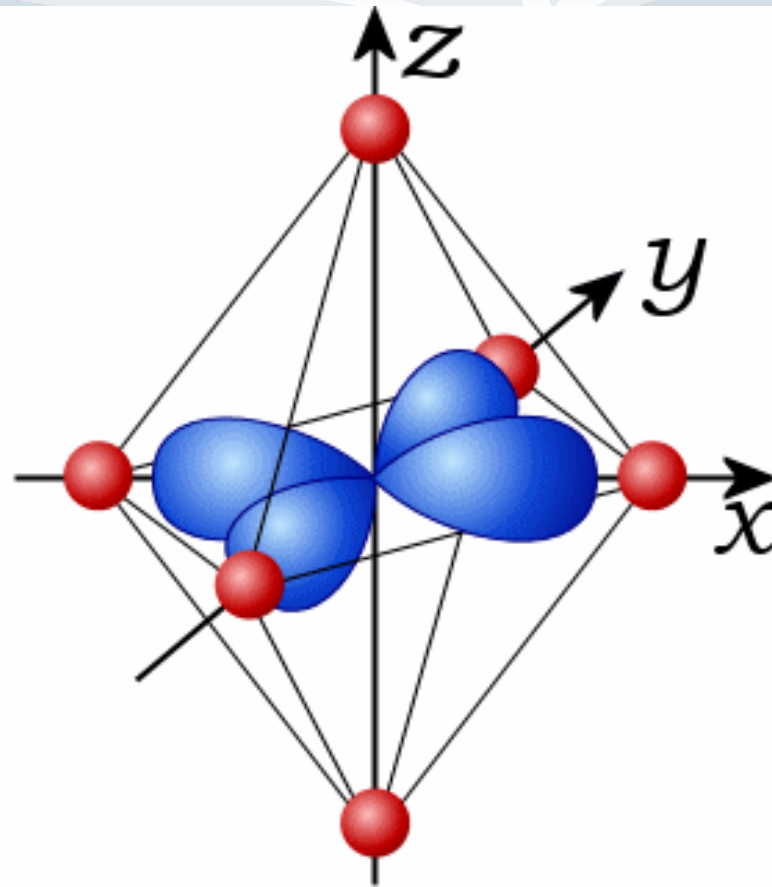
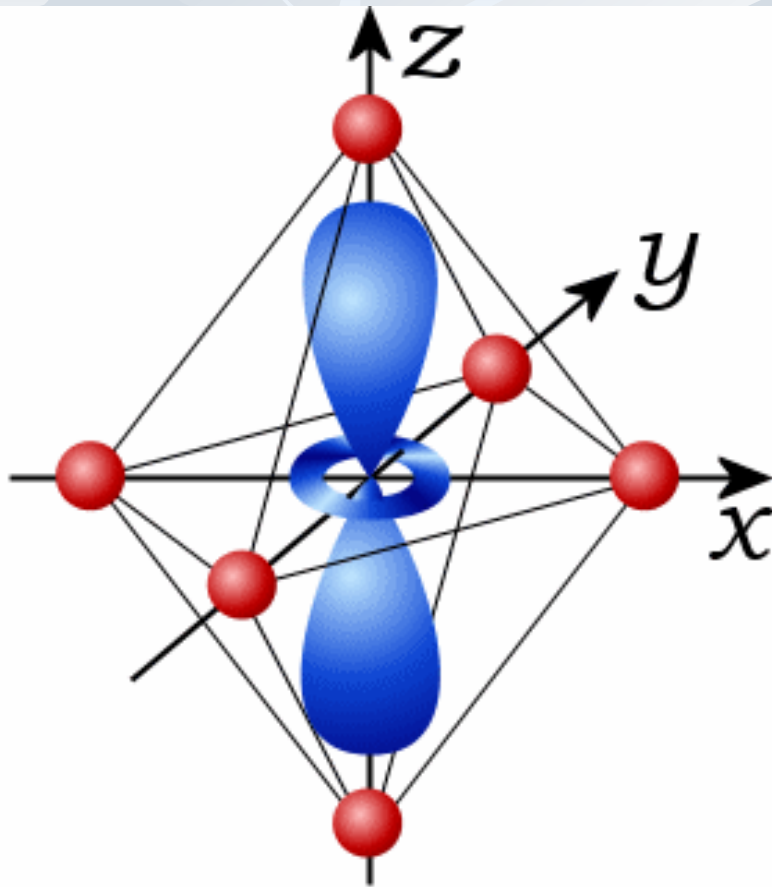
б



РАСПРЕДЕЛЕНИЕ d -ОРБИТАЛЕЙ ИОНА Co^{3+} В ОКТАЭДРИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСАХ $[\text{CoF}_6]^{3-}$ И $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$



*Орбитали d_z^2 и $d_x^2 - y^2$ в
октаэдрическом поле лигандов*



Оптические свойства и, соответственно, окраска вещества определяются величиной энергии электронных переходов с одного подуровня на другой.



- Параметр расщепления d- подуровня в кристаллическом поле лигандов значительно меньше, поэтому электронные переходы между вновь образовавшимися d- подуровнями в октаэдрическом поле характеризуются энергией, соответствующей видимой области спектра.
– По этой причине большинство комплексов d- металлов окрашены.**

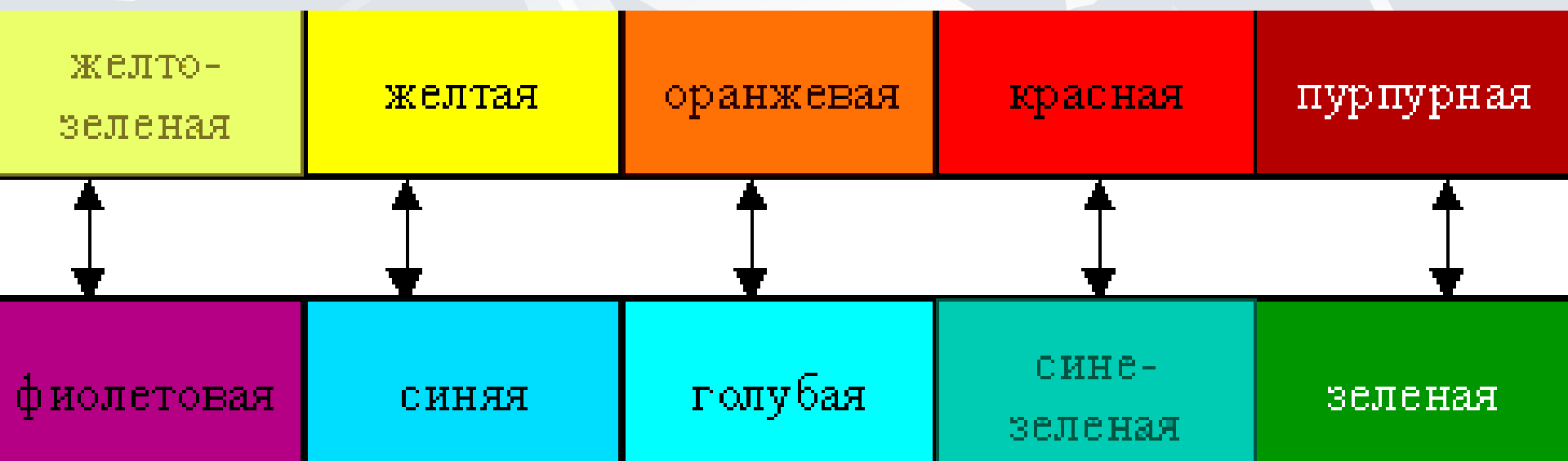
В то же время, если электронная структура центрального атома d^{10} (например Zn^{2+}), то переходы электронов между $d-d$ –орбиталями невозможны (все орбитали заняты), и такие комплексы чаще бесцветные.



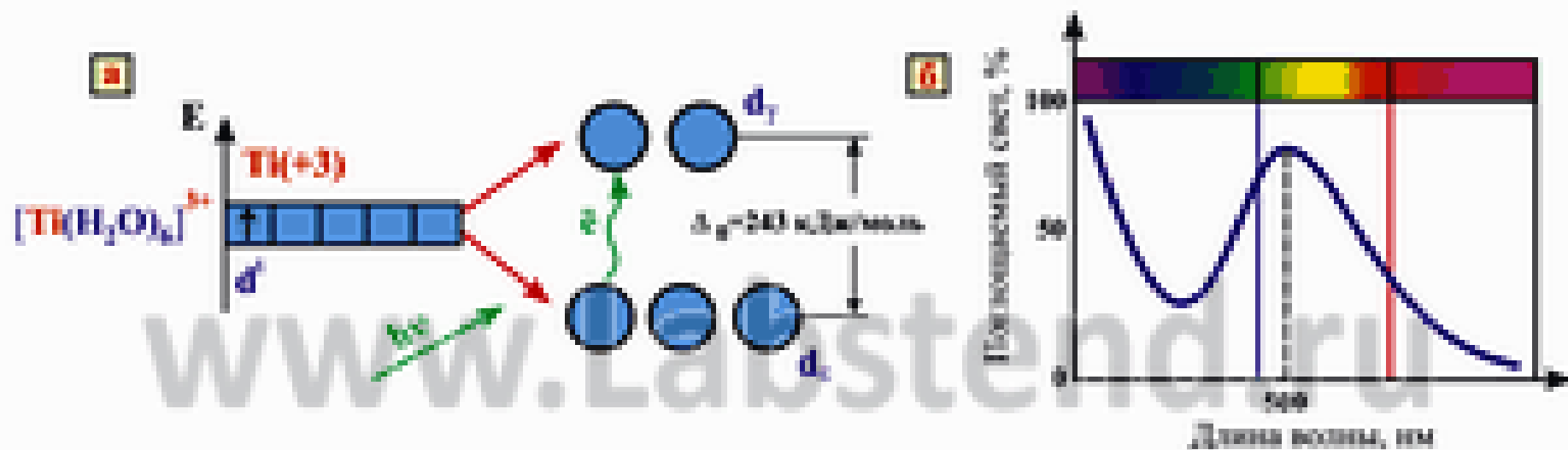
Примечание: Соединения $[HgI_4]^{2-}$ ($5d^{10} Hg^{2+}$) и тем более $[BiI_4]^-$ (висмут – р- металл) окрашены не за счет электронных переходов металла, а вследствие поляризации координированных ионов йода.

- Избирательность поглощения света зависит не только от комплексообразователя и степени его окисления, но и от вида лигандов. При замене в комплексном соединении лигандов, находящихся в левой части спектрохимического ряда, на лиганды, создающие сильное электростатическое поле.
- Так, водный раствор, содержащий катионы тетрааквамеди(II) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, окрашен в голубой цвет, а раствор сульфата тетраамминмеди(II) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ имеет интенсивно синюю окраску.

Таким образом, цвет раствора или кристаллов определяется частотой полос поглощения видимого света:



ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ПЕРЕХОД У КОМПЛЕКСОБРАЗОВАТЕЛЯ $Ti(III)$ В ИОНЕ $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ ПРИ ПОГЛОЩЕНИИ КВАНТОВ ЭНЕРГИИ ВИДИМОГО СВЕТА (а) И ПОЛОСА ПОГЛОЩЕНИЯ В ВИДИМОЙ ЧАСТИ СПЕКТРА (б)



СООТНОШЕНИЕ ДОПОЛНИТЕЛЬНОГО И ПОГЛОЩЕННОГО ЦВЕТА

Положенная часть спектра, λ (нм)

желто - зеленый 560 - 575	желтый 575 - 600	оранжевый 590 - 605	красный 590 - 605	пурпурный 730 - 760
-------------------------------------	----------------------------	-------------------------------	-----------------------------	-------------------------------

Положенная часть спектра, λ (нм)

фиолетовый 400 - 435	синий 435 - 480	зелено - синий 480 - 490	синие - зеленый 490 - 500	зеленый 500 - 560
--------------------------------	---------------------------	------------------------------------	-------------------------------------	-----------------------------

Метод комплексометрии является одним из методов объемного анализа, в основе которого лежит реакция комплексообразования:



The background of the slide features a repeating pattern of stylized, light blue leaves. The leaves are rendered in a flat, graphic style with visible veins, set against a light blue gradient background that is darker at the top and bottom edges.

Спасибо за внимание!