

Комплексные соединения

Вопросы:

1. Основные положения координационной теории Альфреда Вернера.
2. Классификация к.с.
3. Номенклатура к.с.
4. Получение к.с.
5. Пространственное строение и изомерия к.с.
6. Химическая связь в к.с.
7. Устойчивость к.с.
8. Применение к.с.

Комплексные соединения

- Это соединения высшего порядка, в узлах кристаллической решетки которых находятся комплексные ионы или молекулы, способные существовать самостоятельно в растворах или в расплавах.

Основные положения
координационной теории
Альфреда Вернера

Лиганды – по заряду

Отрицательные:

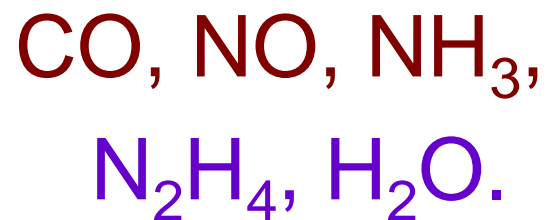
Cl^- , Br^- , I^- , F^- , OH^-

CN^- , SCN^- , NO_2^- ,

S^{2-} , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$.

Лиганды – по заряду

Нейтральные:



Лиганды – по числу сигма связей

Монодентатные

Cl^- , Br^- , I^- , F^- , OH^-

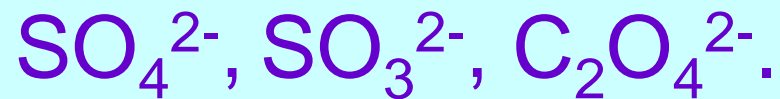
CN^- , SCN^- , NO_2^- ,

CO , NO , NH_3 ,

H_2O .

Лиганды – по числу сигма связей

Ди- и полидентатные:



Координационное число

1- моно

2- ди

3- три

4-тетра

5-пента

6-гекса

7- гепта

8-окта

9-нона

10-дека

Классификация комплексных соединений

- По заряду комплексного иона:

катионные

анионные

катионно-анионные

нейтральные

- По виду лигандов:

аквакомплексы

аммиакаты и аминаты

гидроксокомплексы

ацидокомплексы

галогениды

смешанного типа

- По количеству атомов комплексообразователя:

однойядерные

ди- и полиядерные (с мостиковыми лигандами, кластерные соединения, изополисоединения, гетерополисоединения)

Номенклатура комплексных соединений

- Катионный:

Название иона внешней сферы в **именительном** падеже.
Коорд. число и назв. **отрицательного** лиганда, коорд. число и назв. **нейтрального** лиганда, **русское название** комплексообразователя в родительном падеже. В скобках римской цифрой указывается **ст. ок.** комплексообразователя.

- Анионный:

Коорд. число и назв. **отрицательного** лиганда, коорд. число и назв. **нейтрального** лиганда, **латинское название** комплексообразователя с суффиксом **–ат–**. В скобках римской цифрой указывается **ст. ок.** комплексообразователя. Название иона внешней сферы в **родительном** падеже.


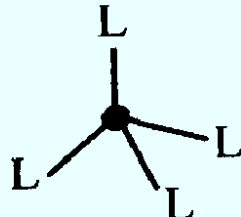
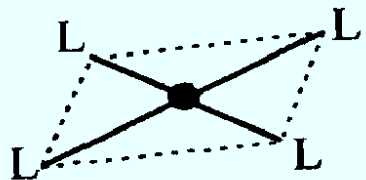
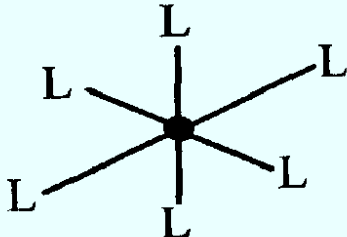
- Катионно-анионный:


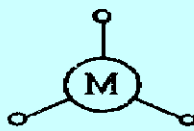
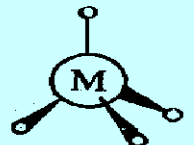
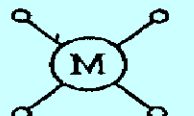
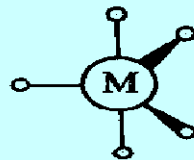
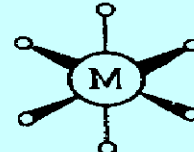
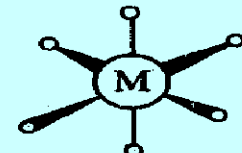
первое слово – как анионный
второе слово – как катионный

Получение комплексных соединений

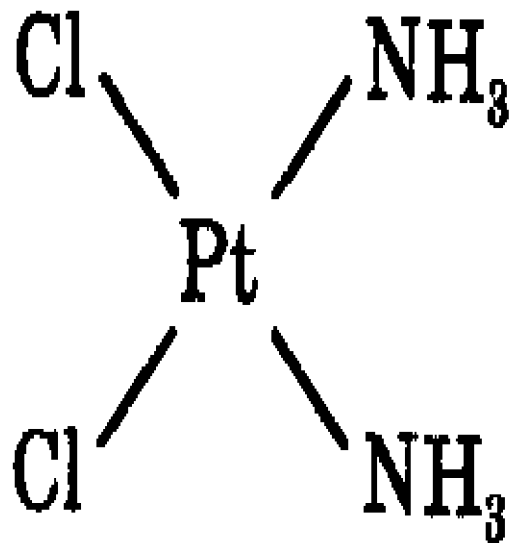
- Способ внедрения:
 - аквакомплексы
 - аммиакаты и аминаты
- Способ присоединения:
 - гидрокомплексы
 - ацидокомплексы
 - Галогениды
- Смешанный способ:
 - смешанного типа

Пространственное строение и изомерия

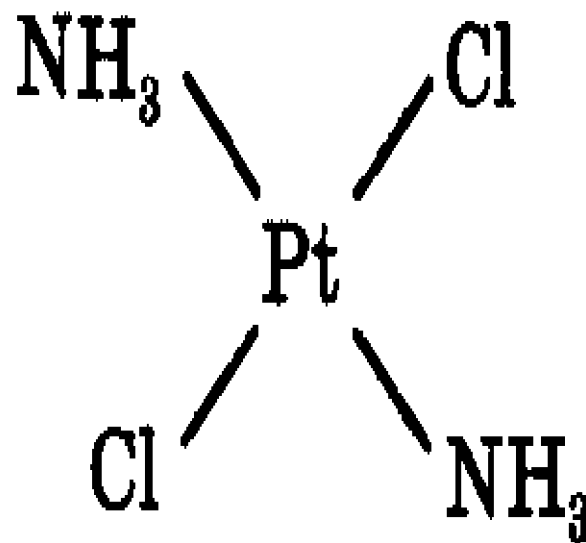
Координационное число	Тип гибридизации (число атомных орбиталей)	Геометрия расположения связей	Структура	Пример
2	sp^1 (2АО)		линейная	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
4	sp^3 (4АО)		тетраэдрическая	$[\text{BF}_4]^-$ $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
4	sp^2d^1 (4АО)		квадратно-плоскостная	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$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

Координационное число	Конфигурация координационной сферы. М — атом или ион-комплексообразователь	Типы гибридизации	Примеры
2	Линейная 	sp	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
3	Плоская треугольная 	sp^2, sd^2	$[\text{HgI}_3]^-$
4	Тетраэдрическая 	sp^3, sd^3	$[\text{FeCl}_4]^-$
4	Плоская квадратная 	sp^2d	$[\text{PtCl}_4]^{2-}$
5	Тригональная бипирамидальная 	sp^3d	$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$
6	Правильная октаэдрическая 	sp^3d^2	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
6	Искаженная октаэдрическая 	sp^3d^2	$[\text{CuЭДТА}]^{2-}$

Изомерия



цис-изомер



транс-изомер

Химическая связь

- Метод валентных связей.
- Теория кристаллизационного поля.

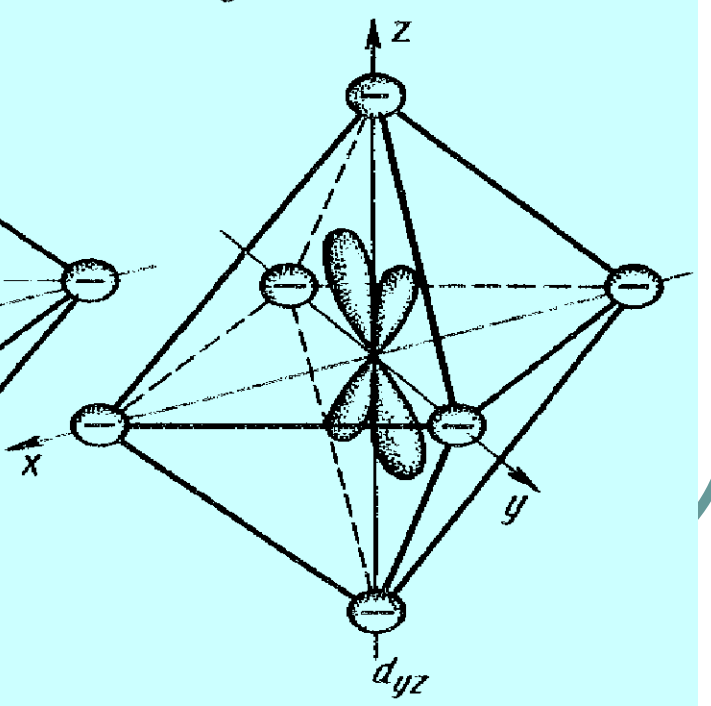
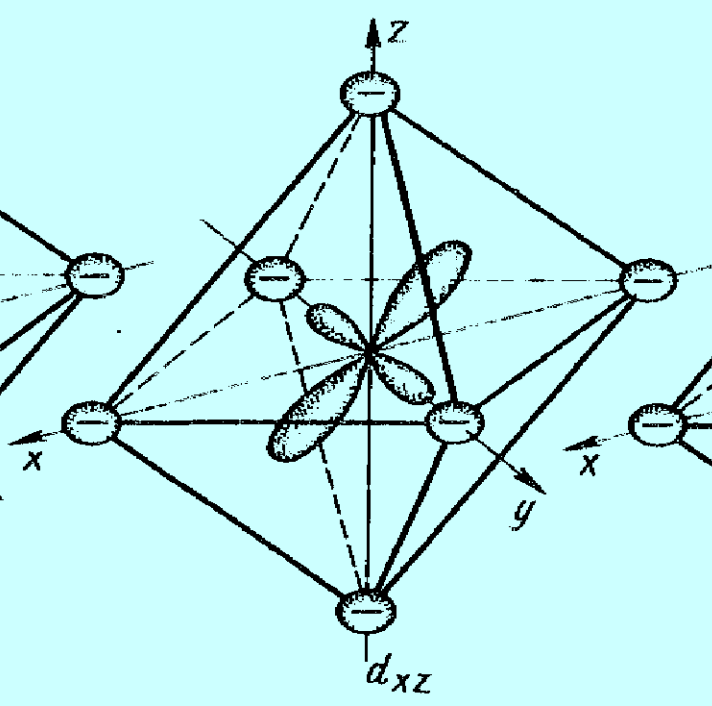
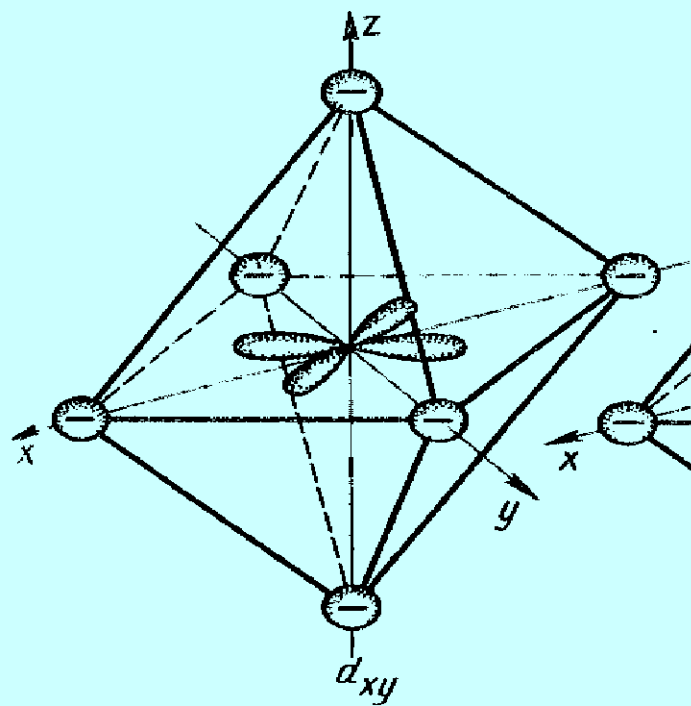
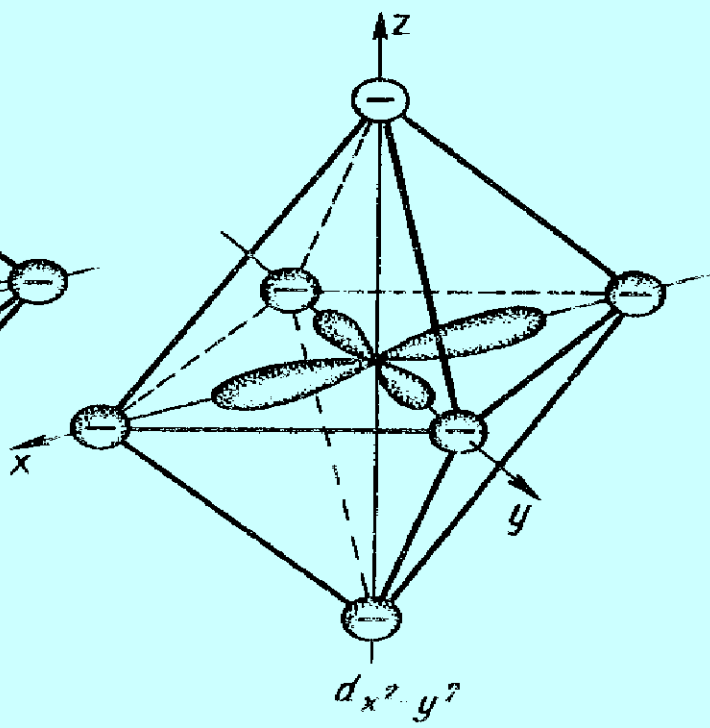
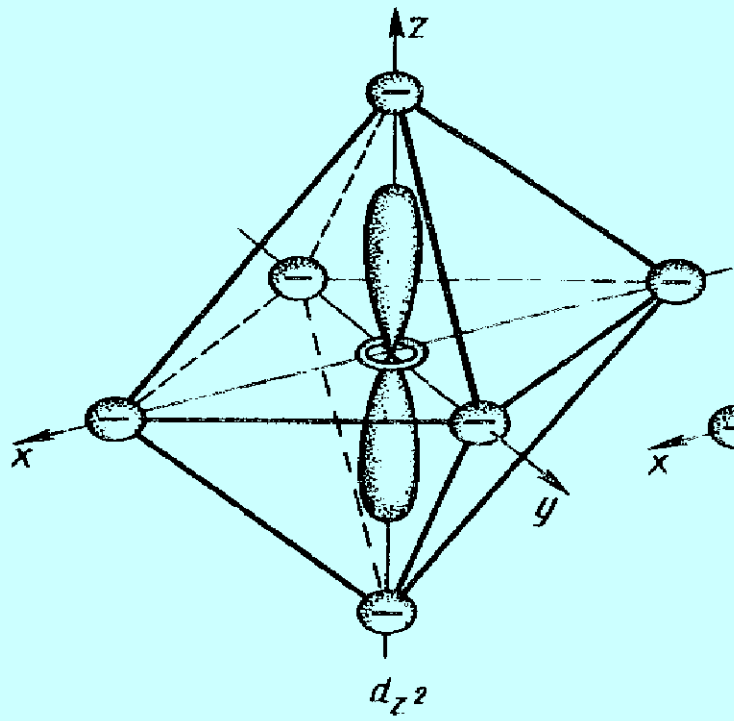
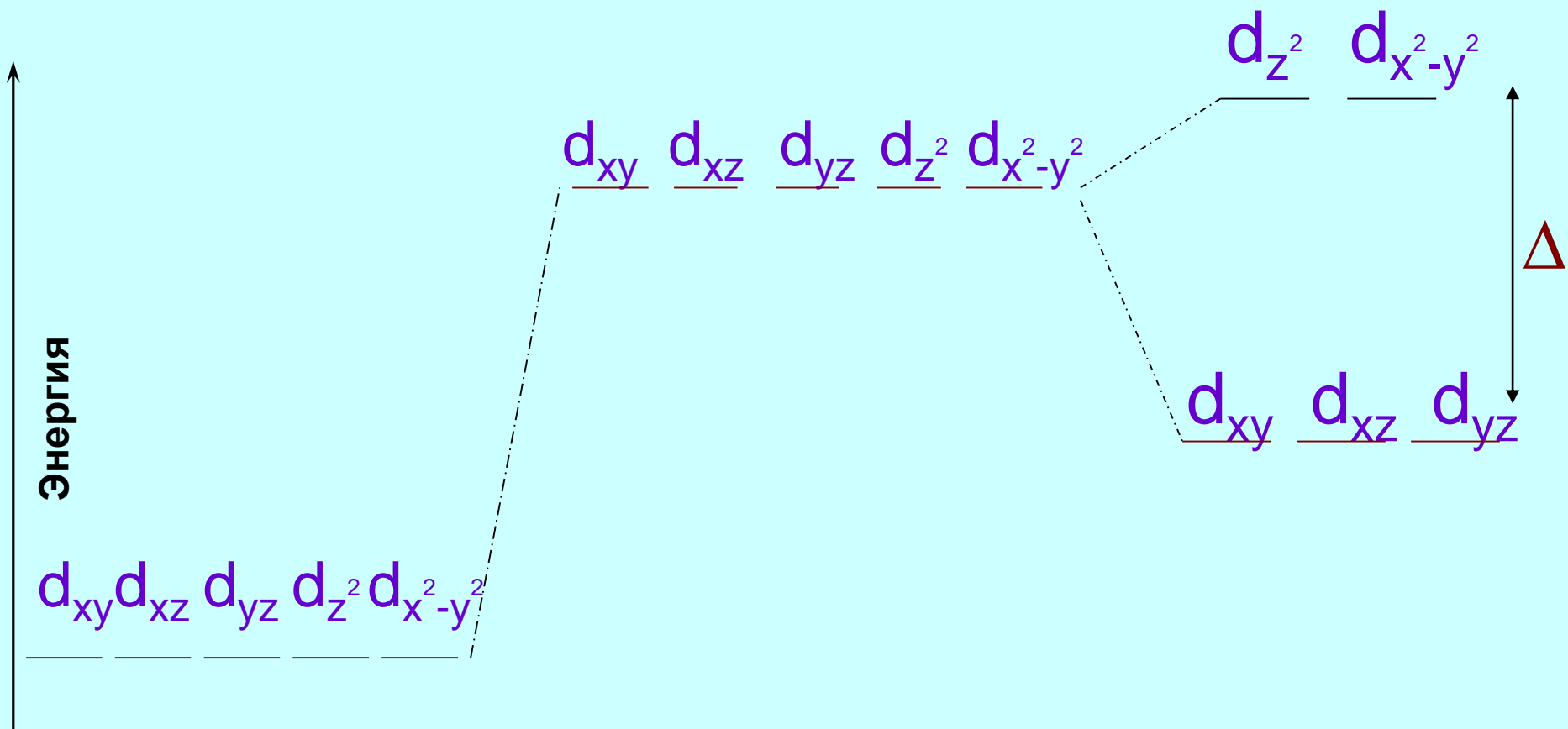


Схема энергетических уровней d-орбиталей комплексообразователя



Расщепление d -уровня на 2 энергетических уровня:

- более высокий d_{γ} (d_{z^2} $d_{x^2-y^2}$)
более низкий d_{ε} (d_{xy} d_{xz} d_{yz})

Разница в энергиях уровней d_{γ} и d_{ε}
наз. энергией расщепления

Спектрохимический ряд лигандов:



←
увеличивается Δ

сильное поле



←
увеличивается Δ

среднее поле



←
увеличивается Δ

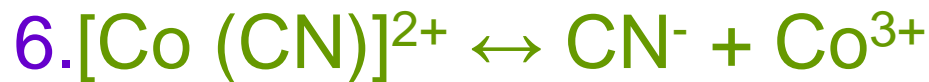
слабое поле

Устойчивость к.с. в растворах

Первичная диссоциация



Вторичная диссоциация



Вторичная диссоциация к.с. подчиняется ЗДМ и характеризуется константой нестойкости:

$$K_i = \frac{[Co^{3+}] \cdot [CN^-]^6}{[Co(CN)_6]^{3-}}$$

$$K_o = \frac{[Co(CN)_6]^{3-}}{[Co^{3+}] \cdot [CN^-]^6}$$

Применение к.с.

- Соединения на основе ЭДТА (комплексоны для определения жесткости воды).
- Многие к.с. имеют характерную окраску, что используется в аналитической химии для качественного и количественного анализа.
- Важная роль в жизни животных и растений: гемоглобин, хлорофилл, витамины и т. П..