

Комплексные
соединения
Устойчивость
КОМПЛЕКСНЫХ ИОНОВ.

План:

- 1. Диссоциация и устойчивость комплексных соединений.**
- 2. Строение и геометрия комплексного иона с точки зрения МВС.**
- 3. Теория кристаллического поля (ТКП)**

1. 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.

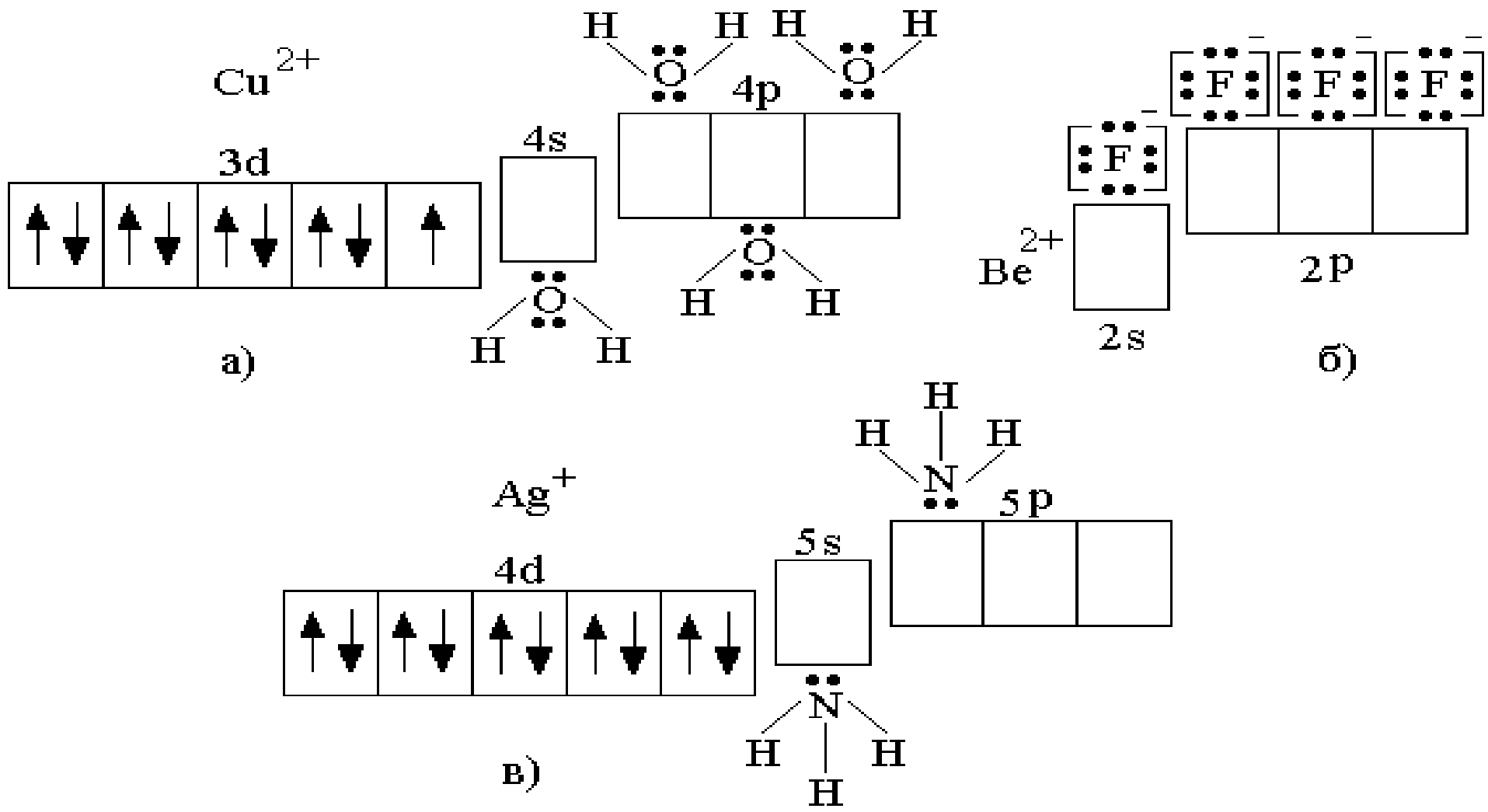
Ион	K_H
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$8 \cdot 10^{-23}$
$[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$	$5 \cdot 10^{-39}$
$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1,4 \cdot 10^{-17}$
$[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$	$1 \cdot 10^{-6}$
$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$	$4 \cdot 10^{-4}$
$[\text{FeSCN}]^{2+}$	$5 \cdot 10^{-3}$
$[\text{Ni}(\text{En})_3]^{2+}$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

2.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) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$


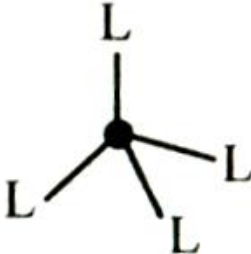
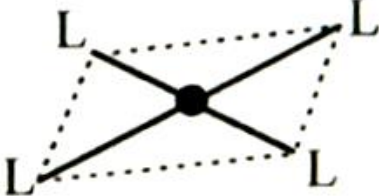
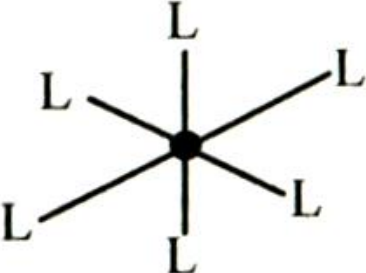


Для образования ковалентных связей между комплексообразователем и лигандами необходимо, чтобы вакантные s -, p - или d -атомные орбитали комплексообразователя подверглись гибридизации определенного типа.

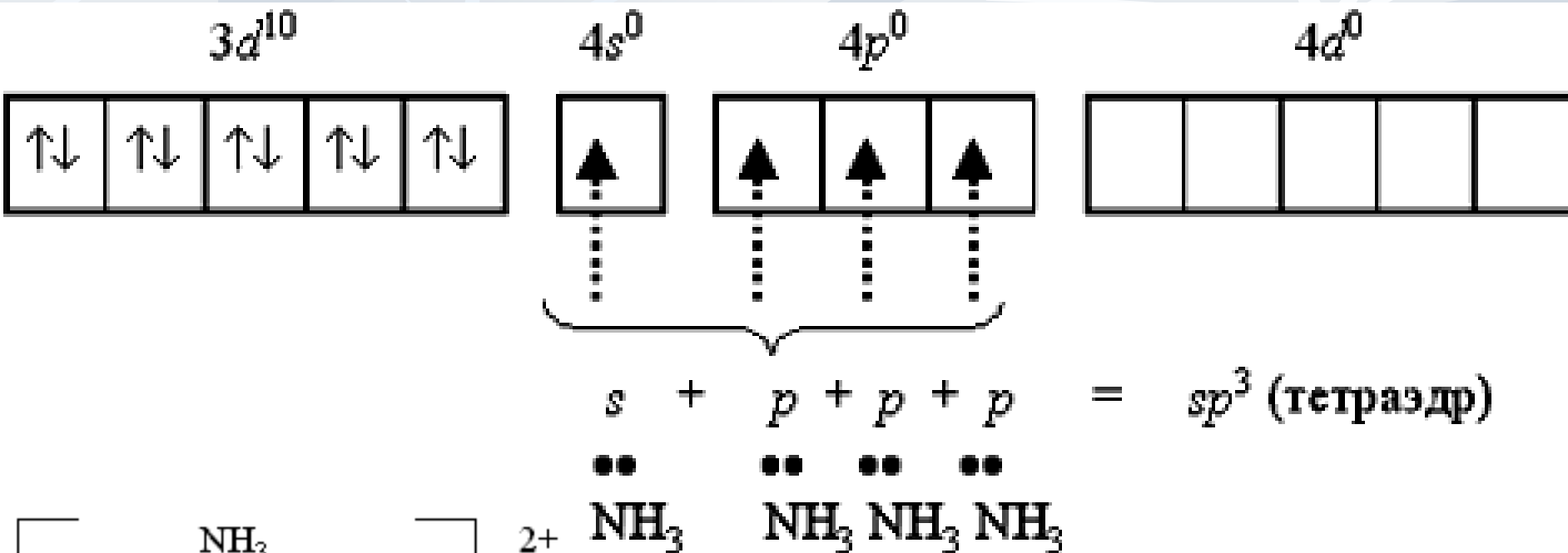
Гибридные орбитали занимают в пространстве определенное положение, причем *их число соответствует координационному числу комплексообразователя.*

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

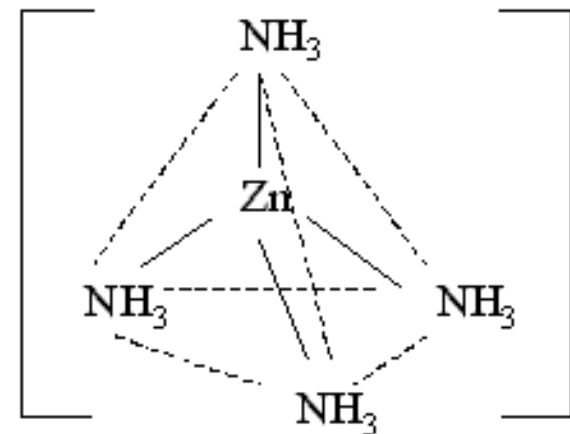
Типы гибридизации и соответствующие им геометрические формы комплексов

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	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3+}$ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4+}$

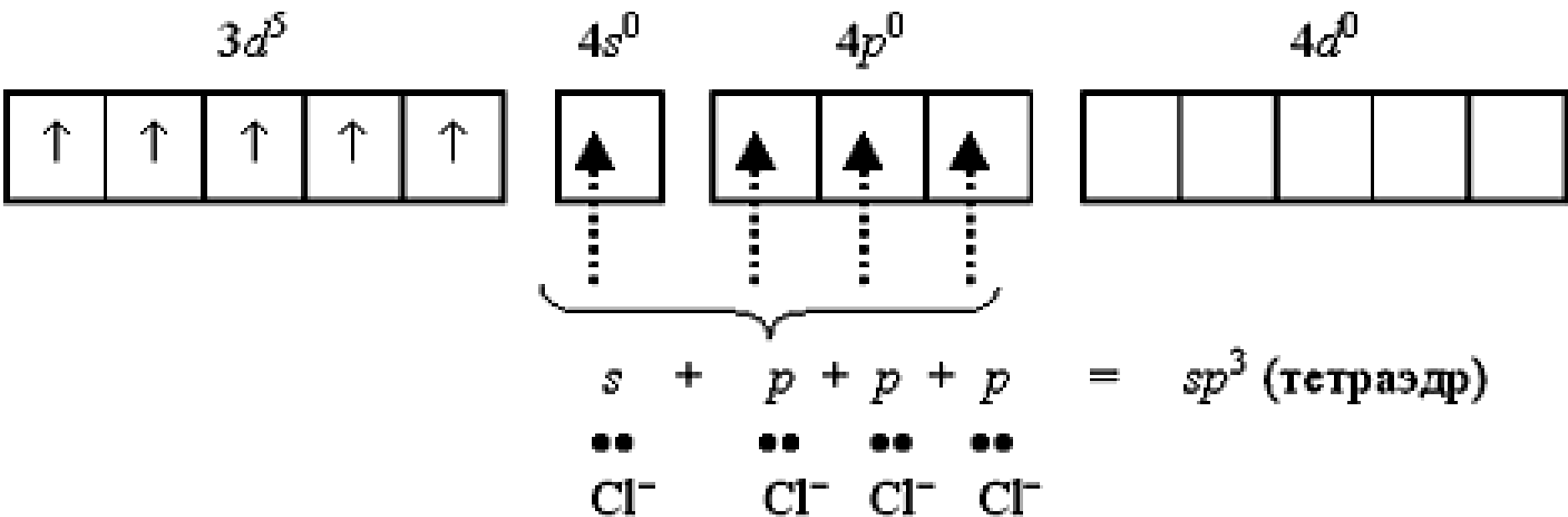
Например, катион $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ включает комплексообразователь цинк(II). Электронная оболочка этого условного иона имеет формулу $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^0 4p^0$ и может быть условно изображена так:



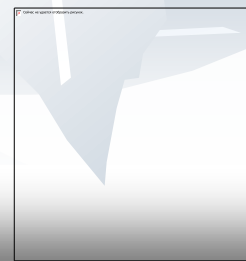
Поскольку в ионе $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ все спаренные электроны, то он проявляет диамагнитные свойства.



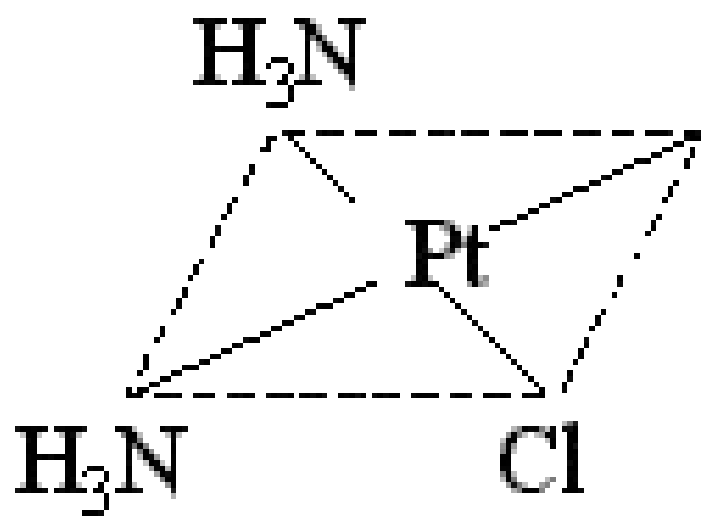
Тетрахлороманганат(II)-ион $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ содержит пять неспаренных электронов на 3d-орбитали и вакантные 4s- и 4p-орбитали. Вакантные орбитали образуют sp^3 -гибридные орбитали, которые перекрываются с p-атомными орбиталями хлорид-ионов:



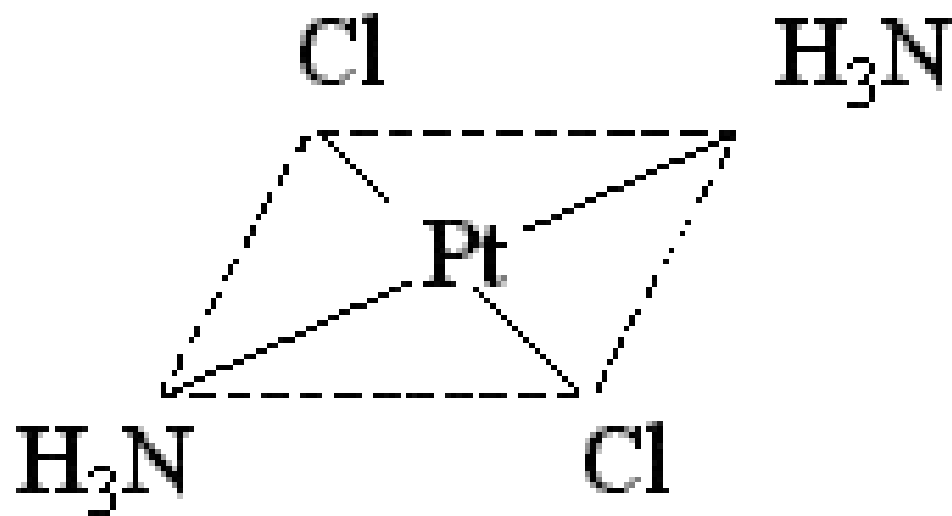
- Полученный таким образом тетраэдрический ион $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ является парамагнитным, так как содержит пять неспаренных электронов.



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

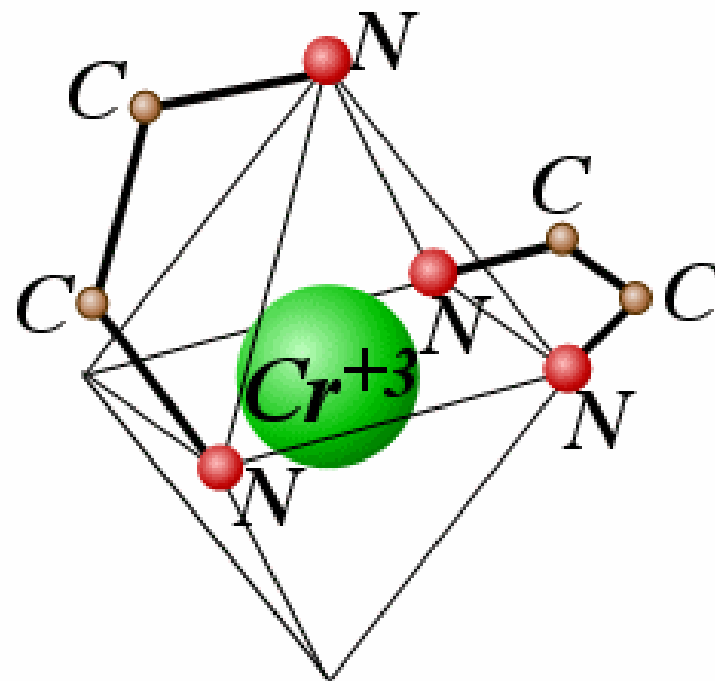
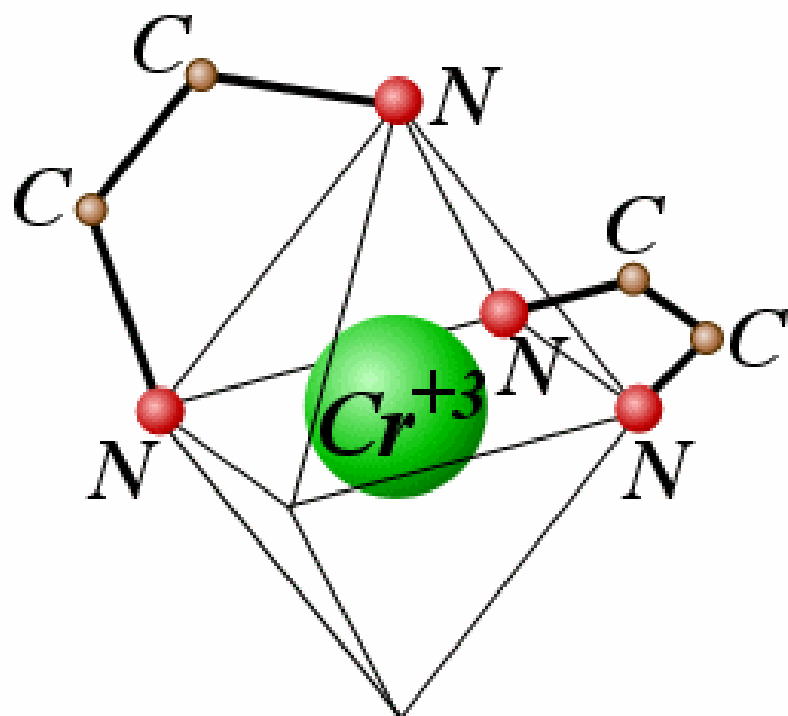


цис-Изомер



транс-Изомер

*Пространственные структуры
оптических изомеров комплексов хрома
с этилендиамином*



Изомерия комплексных соединений



3. Теория кристаллического поля (ТКП)

Основные понятия теории:

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

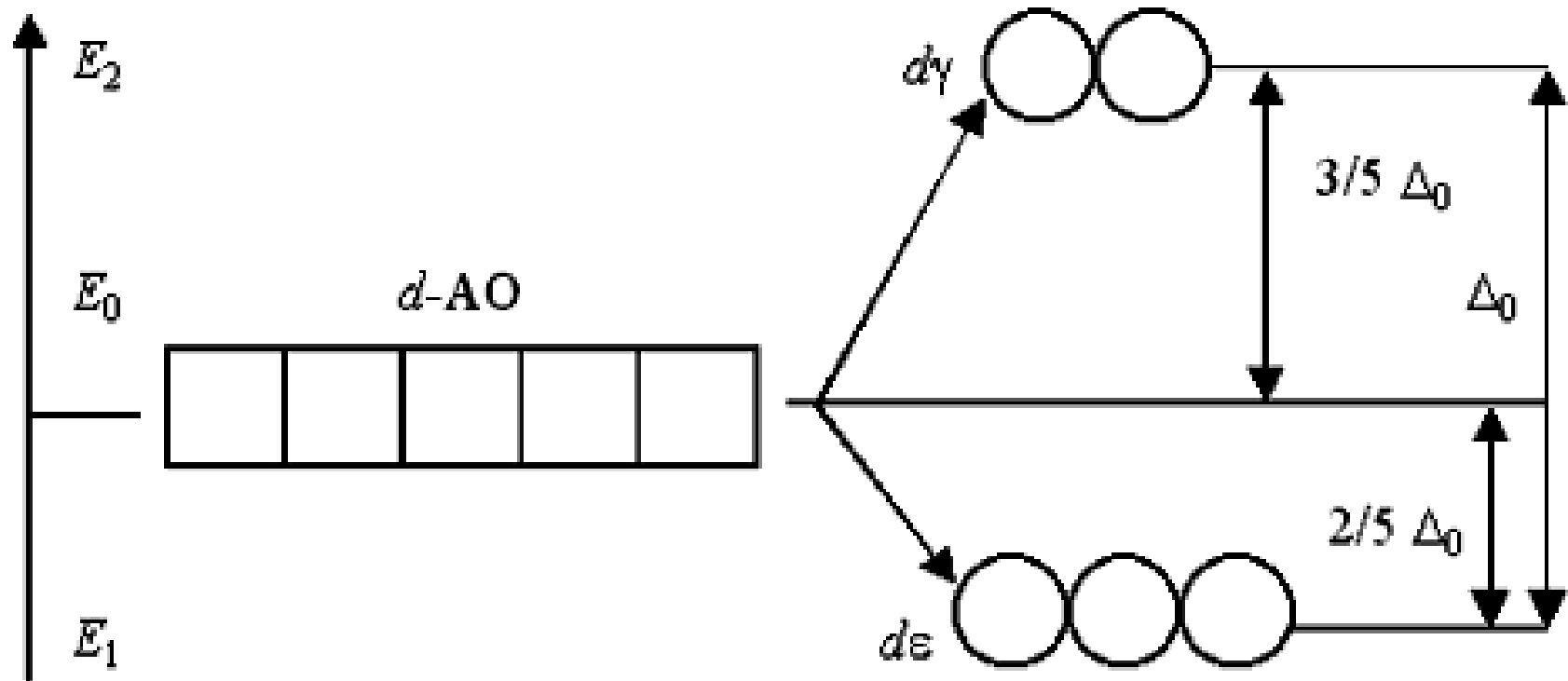
Зависимость Δ_0 от природы лигандов разнообразна.

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).

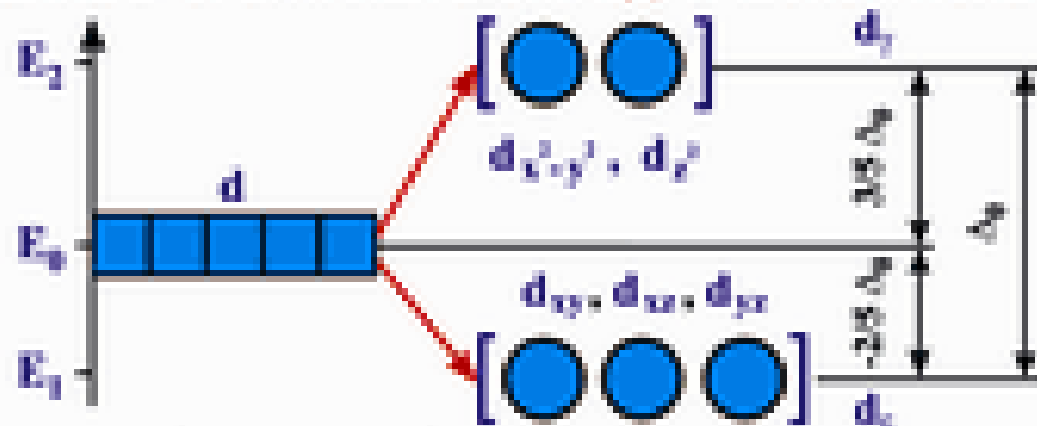


6. Заселение расщепленных d-орбиталей происходит в полном соответствии с правилом Гунда и принципом Паули.

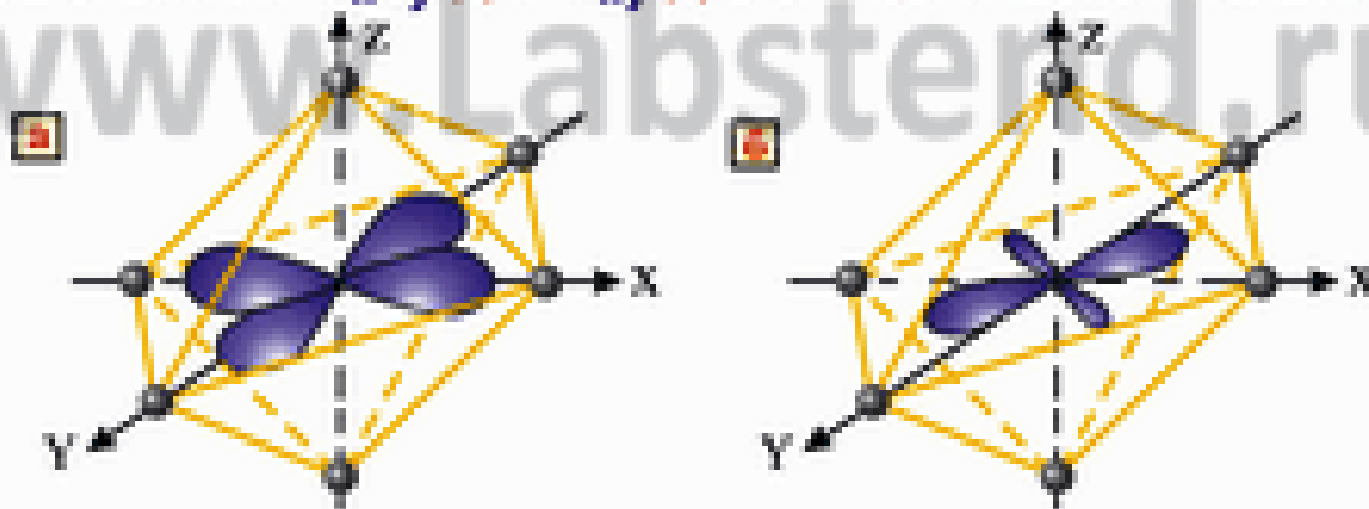
7. Если в образовании связей с лигандами участвуют орбитали только *внешнего валентного уровня* центрального атома, то такие комплексы называют *внешнеорбитальными* или *высокоспиновыми*.

■ **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

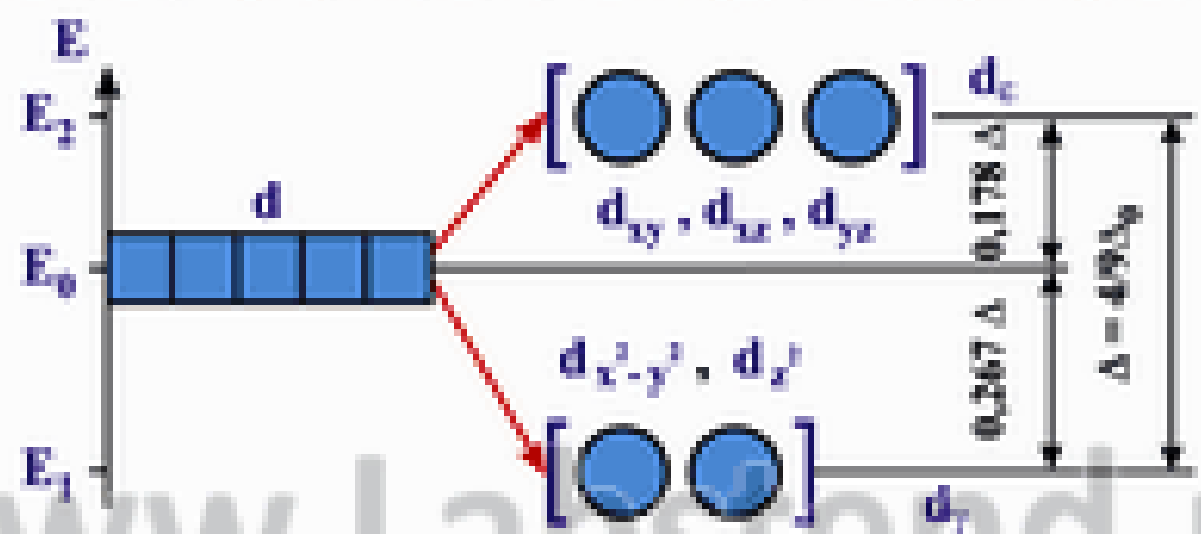


АТОМНЫЕ ОРБИТАЛИ $d_{x^2-y^2}$ (а) И d_{xy} (б) В ОКТАЭДРИЧЕСКОМ ПОЛЕ ЛИГАНДОВ

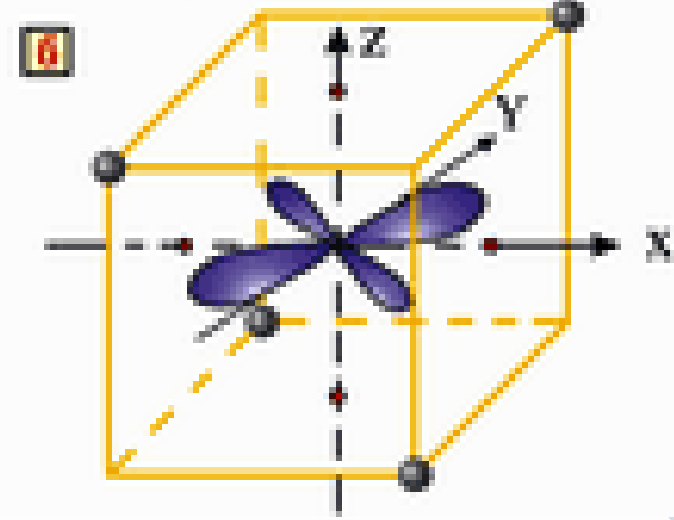
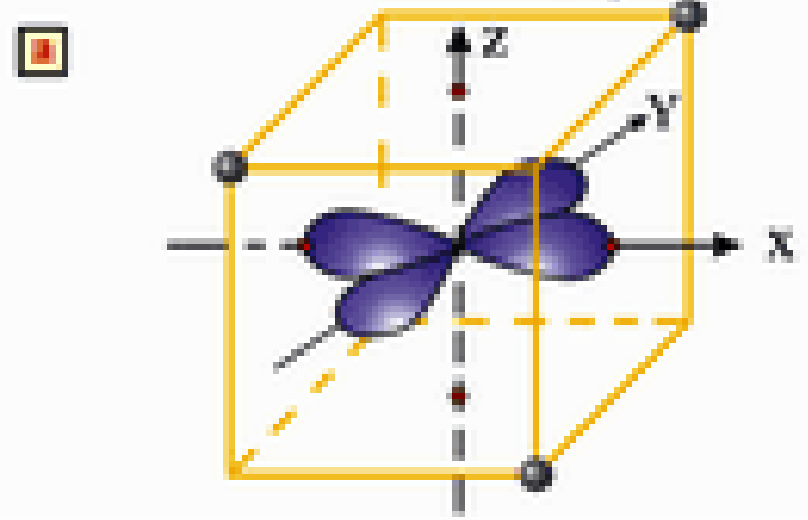


РАСПОЛОЖЕНИЕ ЛИГАНДОВ В СПЕКТРОХИМИЧЕСКОМ РЯДУ
 $\Gamma^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- = \text{SCN}^- < \text{NO}_2^- < \text{F}^- < \text{OH}^- < \text{H}_2\text{O} < \text{H}^+ < \text{NH}_3 < \text{NO}_2 < \text{CN}^- = \text{CO}$

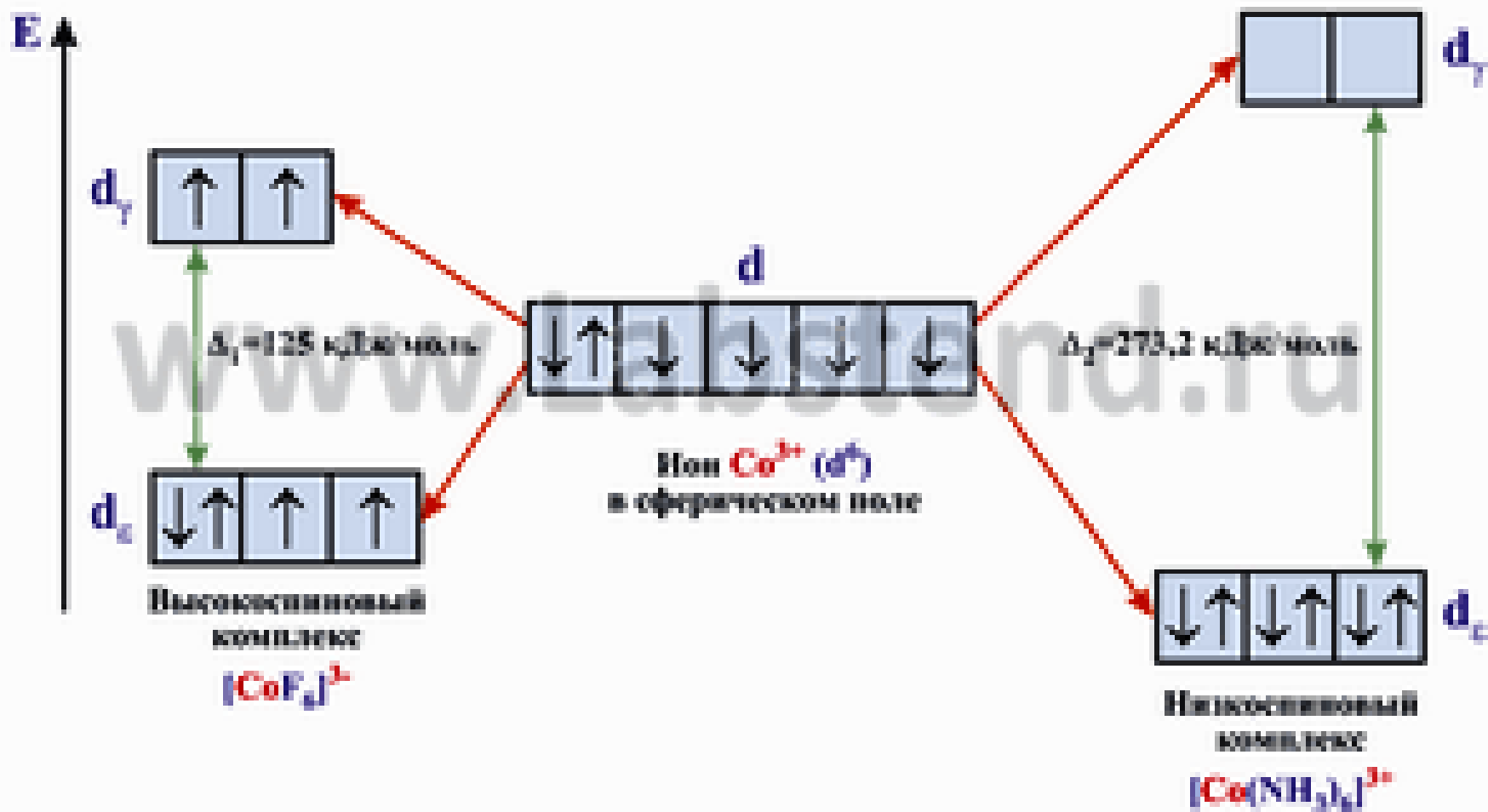
РАСЩЕПЛЕНИЕ d- ОРБИТАЛЕЙ В ТЕТРАЭДРИЧЕСКОМ ПОЛЕ ЛИГАНДОВ



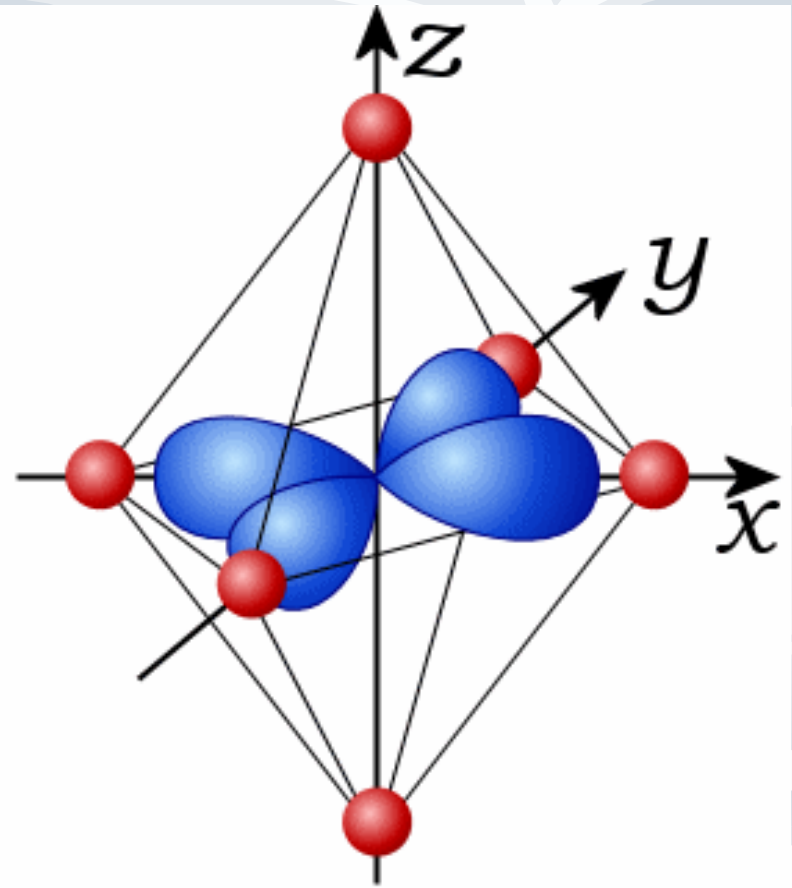
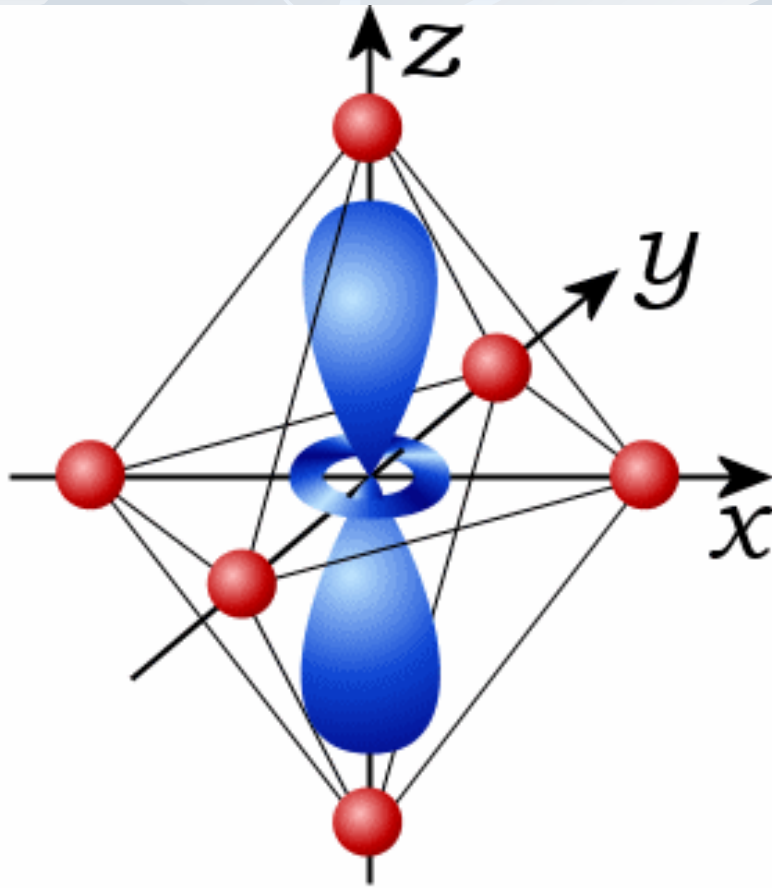
АТОМНЫЕ ОРБИТАЛИ $d_{x^2-y^2}$ (а) И d_{xy} (б) В ТЕТРАЭДРИЧЕСКОМ ПОЛЕ ЛИГАНДОВ



РАСПРЕДЕЛЕНИЕ d -ОРБИТАЛЕЙ ИОНА Co^{3+} В ОКТАЭДРИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСАХ $[CoF_6]^{3-}$ И $[Co(NH_3)_6]^{3+}$



*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.

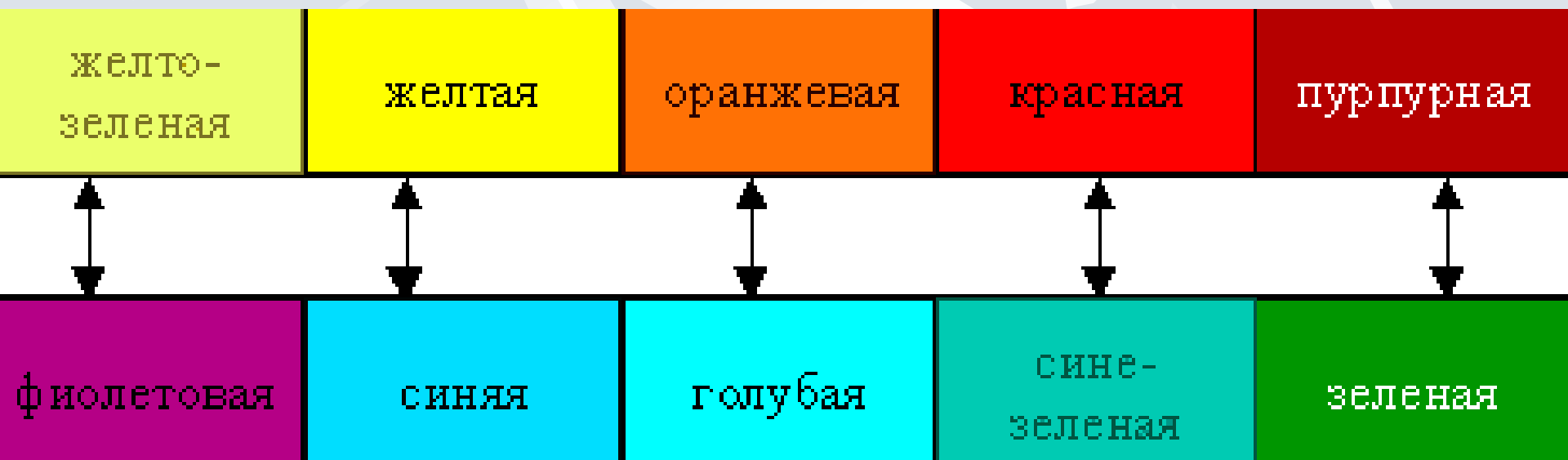
- Параметр расщепления d- подуровня в кристаллическом поле лигандов значительно меньше, поэтому электронные переходы между вновь образовавшимися d- подуровнями в октаэдрическом поле характеризуются энергией, соответствующей видимой области спектра.
– По этой причине большинство комплексов d- металлов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

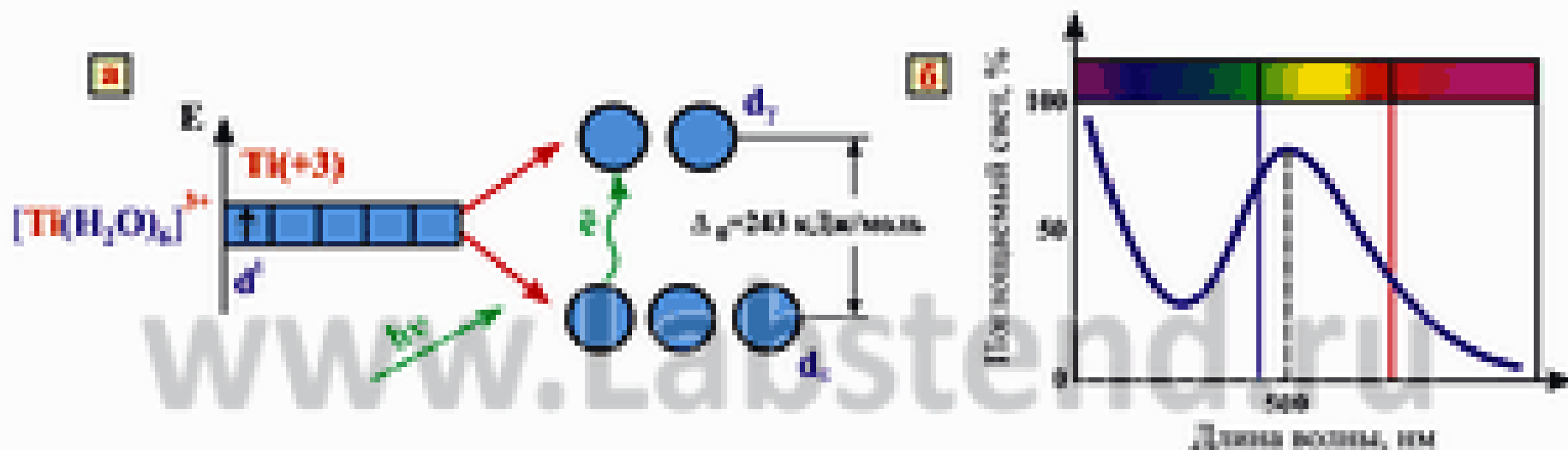
Примечание: Соединения $[HgI_4]^{2-}$ ($5d^{10} Hg^{2+}$) и тем более $[BiI_4]^-$ (висмут – р- металл) окрашены не за счет электронных переходов металла, а вследствие поляризации координированных ионов йода.

- 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 КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЯ $Ti(III)$ 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

Поглощенная часть спектра, λ (нм)

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

Поглощенная 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!