

«Комплексные соединения»

Лекция № 8

Дисциплина «Химия 1»

для студентов очного отделения

Лектор: к.т.н., доцент, Мачехина Ксения Игоревна

* План лекции

1. Общие сведения *комплексных соединений*.
2. Составные части *комплексных соединений*.
3. Классификация *комплексных соединений*.
4. Номенклатура *комплексных соединений*.
5. Природа химической связи *комплексных соединений*.
6. Диссоциация *комплексных соединений*.

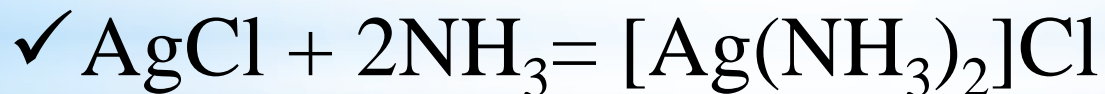
1. Общие сведения о комплексных соединениях

Основные представления о комплексных соединений ввел в науку Альфред Вернер (1892 г., Швейцария)

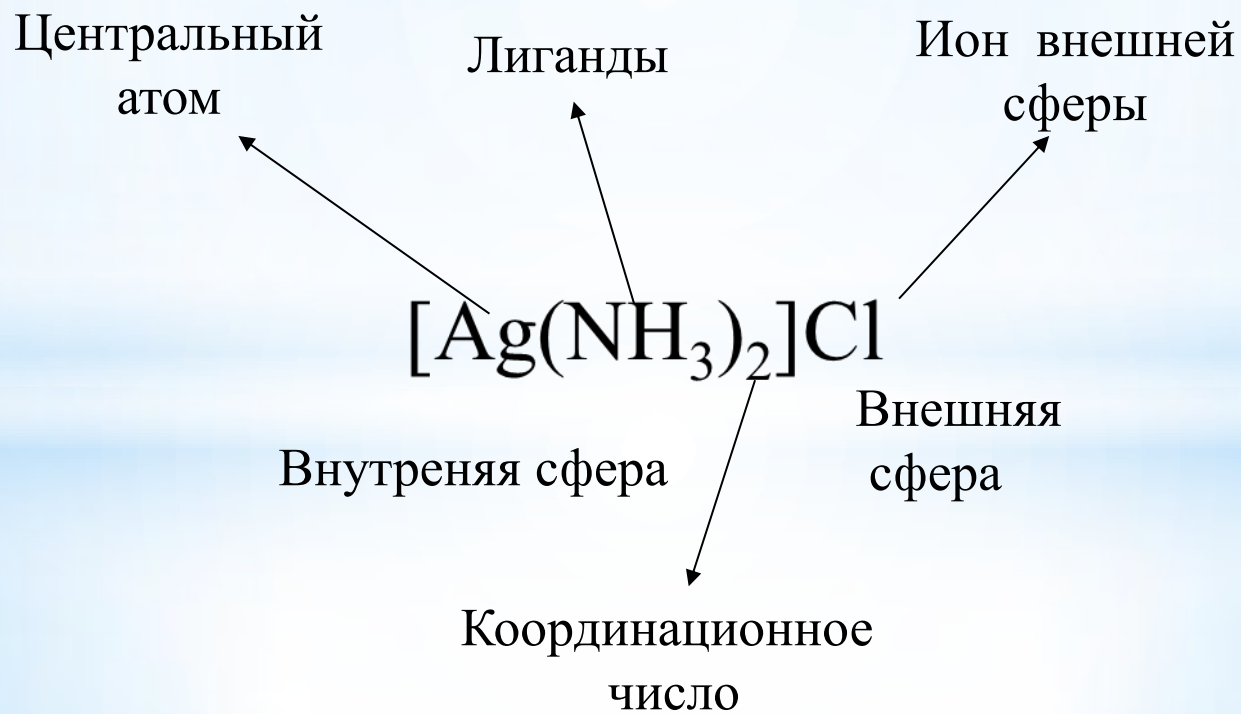
Комплексные соединения (КС) – это такие соединения, в узлах кристаллической решётки которых находятся комплексы или комплексные ионы, способные к самостоятельному существованию.

1. Общие сведения о комплексных соединениях

Получение комплексных соединений



2. Составные части комплексных соединений



2. Составные части комплексных соединений

Внутренняя сфера комплексного соединения (комплексный ион) - это центральный атом со связанными с ним лигандами.

Внешняя сфера комплексного соединения — остальные частицы, связанные с комплексной частицей ионной или межмолекулярными связями, включая водородные.

Комплексообразователь — частица (атом, ион, молекула) обладающая электронно-акцепторными свойствами, которая координирует вокруг себя другие ионы и молекулы (наиболее часто — это металлы d-семейства).

Лиганды — атомы или изолированные группы атомов, располагающиеся вокруг комплексообразователя, обладающие электронно-донорными свойствами. Лигандами могут быть молекулы (H_2O , CO , NH_3 и др.), анионы (OH^- , Cl^- , PO_4^{3-} и др.), а также катион водорода H^+ .

Координационное число (КЧ) — число связей, образуемых центральным атомом с лигандами.

2. Составные части комплексных соединений

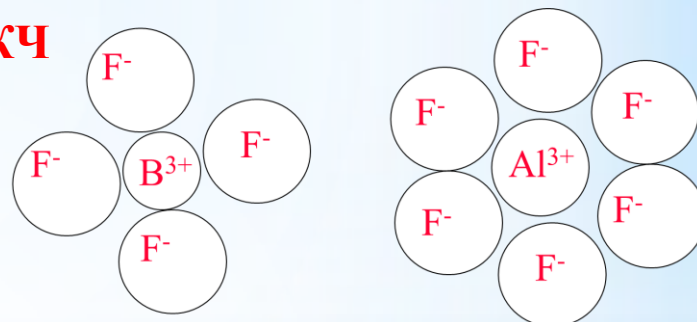
Характеристика центрального атома

1. Комплексообразующая способность элементов $f > d > p > s$.
2. Инертные газы также могут выступать в качестве комплексообразователя:
 $\text{Cs} [\text{XeF}_7]$

Характеристика КЧ

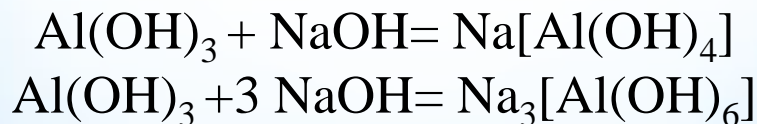
КЧ зависит:

1. от размеров центрального атома и лигандов;
2. от степени окисления центрального атома:



Степень окисления ц.а.	КЧ (подчеркнуто характерное)	Примеры
+1	<u>2</u> , 3	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$
+2	3, <u>4</u> , 6	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$
+3	4, 5, <u>6</u>	$\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$
+4	<u>6</u> , 8	$\text{H}_2[\text{SnCl}_6]$

3. от концентрации исходных компонентов:



2. Составные части комплексных соединений

Лиганды

Нейтральные молекулы

NH_3 , H_2O , CO ,
 NO , N_2 , O_2
и др.

Анионы

Cl^- , Br^- , I^- , OH^- ,
 SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
и др.

Крайне редко лигандами могут быть катионы

3. Классификация комплексных соединений

1. По заряду внутренней сферы

Комплексные соединения

Катионные



Анионные



Нейтральные



Двойные



3. Классификация комплексных соединений

2. По природе лиганда:

➤ Гидроксокомплексы (OH^-)

➤ Аквакомплексы (H_2O)

➤ Аммиакатные комплексы (NH_3)

➤ Ацидокомплексы (CN^- - циано, CNS^- - родано, NO_2^- - нитро, Cl^- - хлоро, SO_4^{2-} - сульфато и т.д.)

➤ Карбонильные (CO)

➤ Смешанные

3. Классификация комплексных соединений

3. По принадлежности к определенному классу:

➤ Кислоты - $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$

➤ Основания - $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$

➤ Соли - $\text{K}_2 [\text{HgI}_4]$

4. По способности проводить электрический ток:

➤ Электролиты

➤ Неэлектролиты

4. Номенклатура комплексных соединений

1) В названии комплексного соединения первым указывают отрицательно заряженную часть — анион, затем положительную часть — катион.

2) Название комплексной части начинают с указания состава внутренней сферы. Во внутренней сфере прежде всего называют лиганды — анионы, прибавляя к их латинскому названию окончание **«О»**.

Например: Cl^- — хлоро, CN^- — циано, SCN^- — тиоцианато, NO_3^- — нитрато, SO_3^{2-} — сульфито, OH^- — гидроксо и т. д.

При этом пользуются терминами:

для аммиака — аммин,

для воды — аква,

для оксида углерода(II) — карбонил.

4. Номенклатура комплексных соединений

3) Число лигандов указывают греческими числительными: 1 — моно, 2 — ди, 3 — три, 4 — тетра, 5 — пента, 6 — гекса.

4) Затем называют комплексообразователь, используя корень его латинского названия и **окончание -ат**, после чего римскими цифрами указывают (в скобках) степень окисления комплексообразователя.

5) После обозначения состава внутренней сферы называют внешнюю сферу.

6) В названии **нейтральных** комплексных частиц комплексообразователь указывается в **именительном падеже**, а степень его не указывается, так как она однозначно определяется, исходя из электронейтральности комплекса.

4. Номенклатура комплексных соединений



Сульфат тетраамминмеди (II)



Гексанитрокобальтат (III) натрия



Дихлородиамминплатина



Бромид хлордиакватриамминхрома (III)

5. Диссоциация комплексных соединений

Ковалентная

(диссоциация по типу слабого электролита)



Ионная связь

(диссоциация по типу сильного электролита)

5. Диссоциация комплексных соединений



первичная диссоциация



вторичная диссоциация

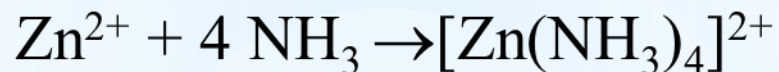
Константа нестойкости (K_{H}):

$$K_{\text{H}} = \frac{[\text{Fe}^{2+}] [\text{CN}^-]^6}{[[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}]}$$

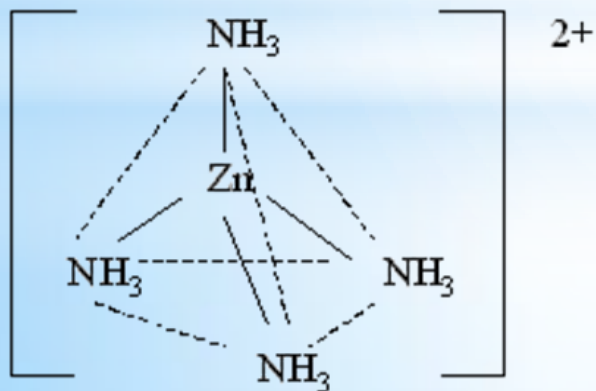
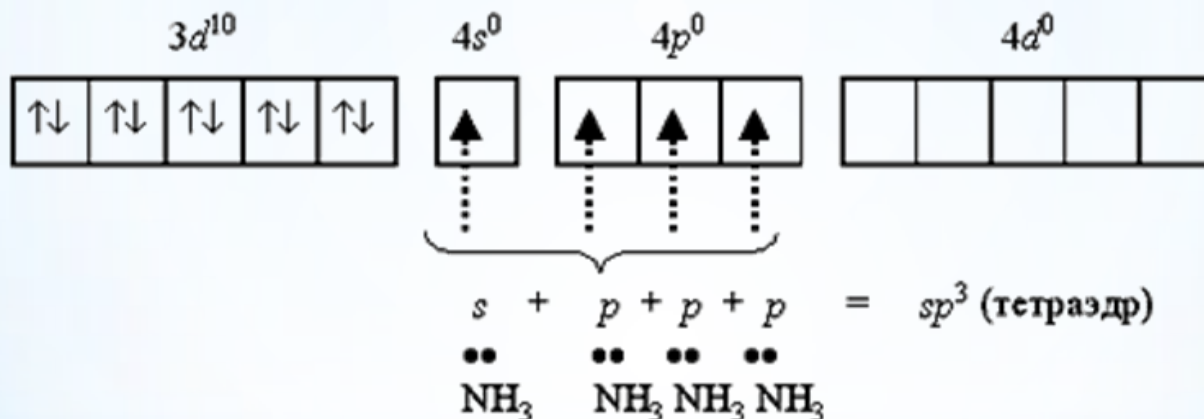
$$K_{\text{H}} = 1 \cdot 10^{-31}$$

(очень прочный комплекс)

6. Природа химической связи



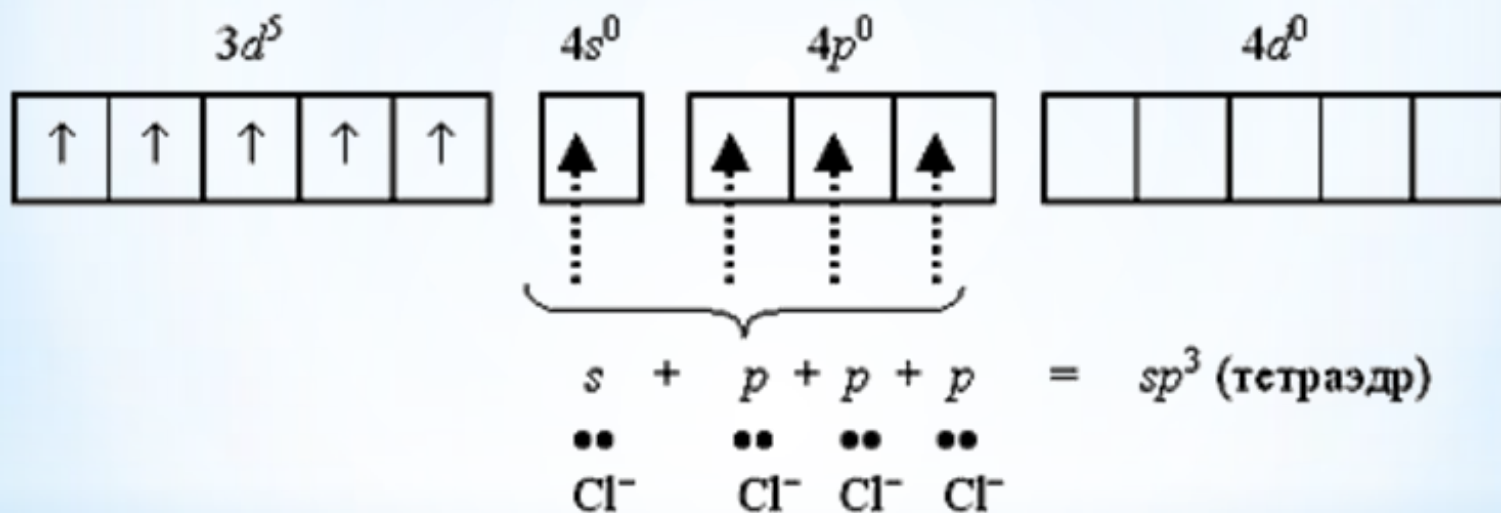
Электронная оболочка этого условного иона имеет формулу $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^0 4p^0$ и может быть условно изображена так:



Поскольку в ионе $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ нет неспаренных электронов, то он проявляет **диамагнитные** свойства.

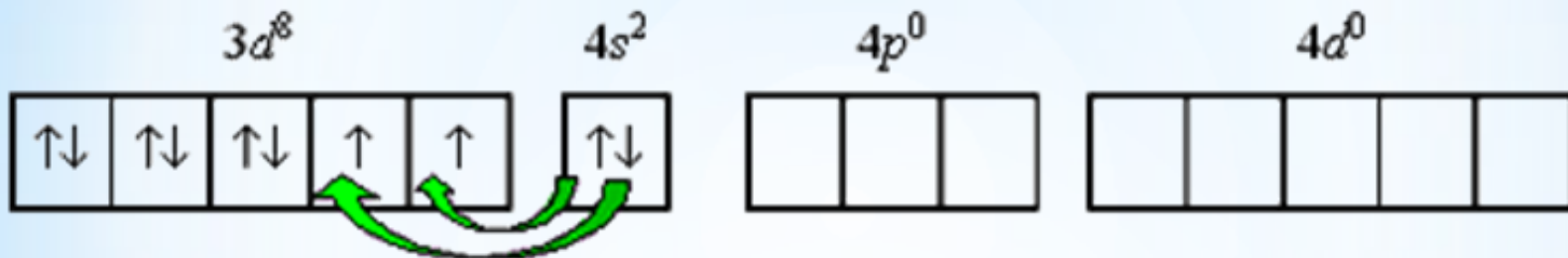
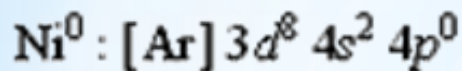
6. Природа химической связи

Тетрахлороманганат(II)-ион $[\text{MnCl}_4]^{2-}$

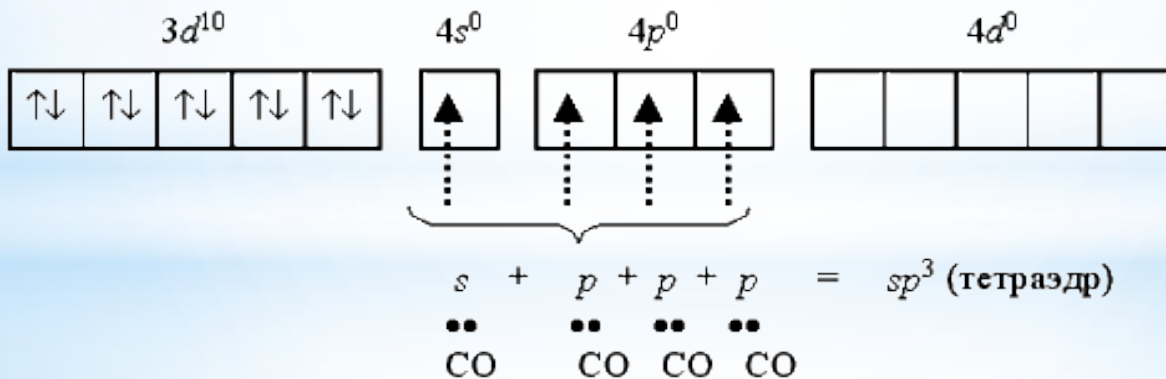
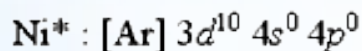


Полученный таким образом тетраэдрический ион $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ является **парамагнитным**, так как содержит пять неспаренных электронов.

6. Природа химической связи (Метод ВС)



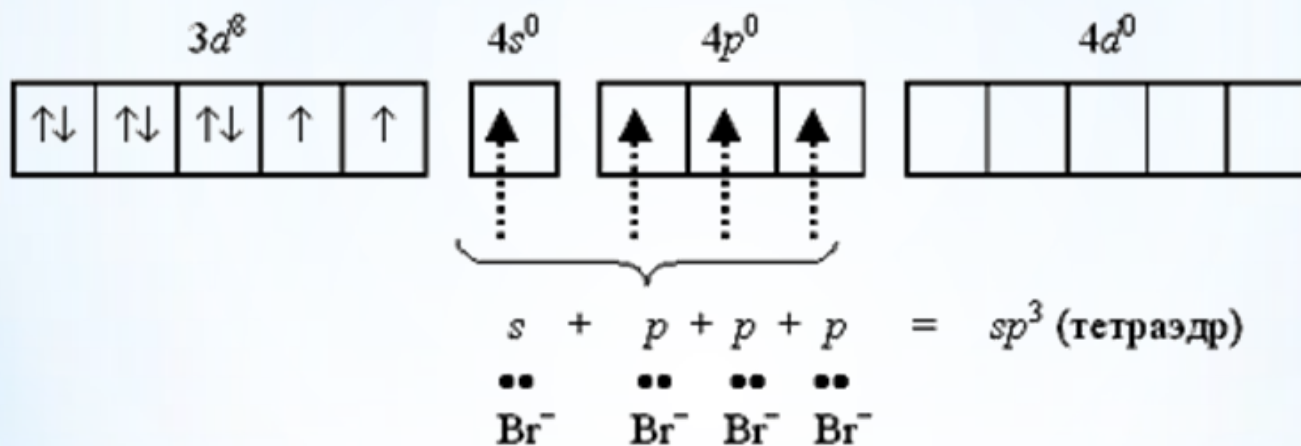
Переход 4s-электронов на 3d-подуровень превращает **парамагнитный** атом Ni^0 в **диамагнитную** частицу Ni^* :



Так построен **тетраэдрический диамагнитный** комплекс тетракарбонилникель $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ (КЧ = 4), который характеризуется значительной устойчивостью.

6. Природа химической связи (Метод ВС)

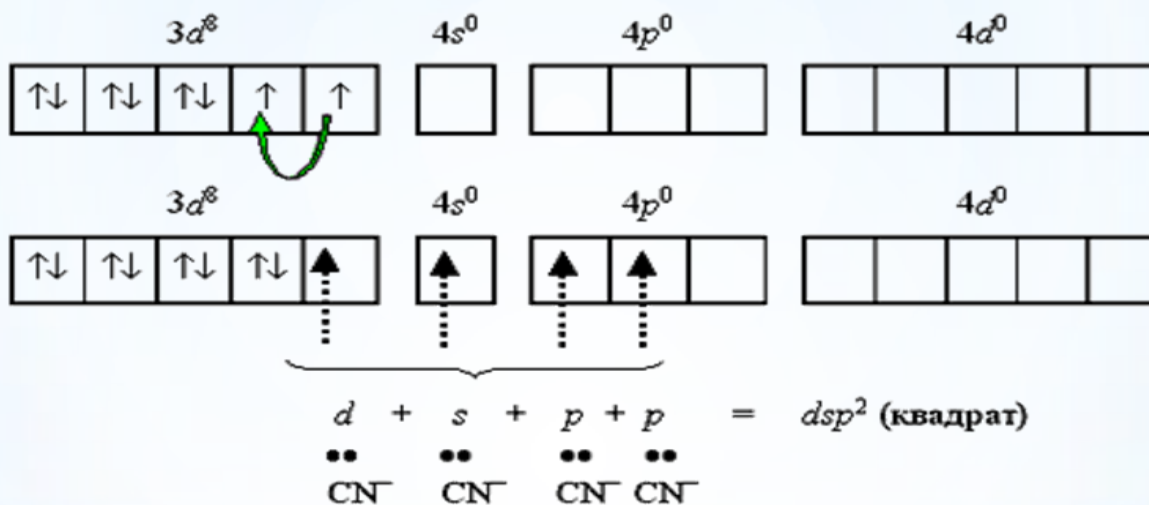
Если комплексообразователем служит никель(II) с электронной конфигурацией $[Ar]3d^8 4s^0 4p^0$, то надобность в перемещении электронов с $4s$ -подуровня перед гибридизацией отпадает, так как для реализации координационного числа 4 имеется достаточное число вакантных орбиталей:



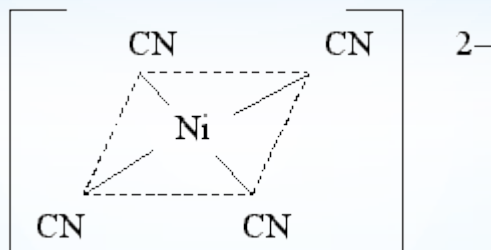
Такое строение имеет неустойчивый парамагнитный комплекс тетрабромоникколат(II)-ион $[NiBr_4]^{2-}$.

6. Природа химической связи (Метод ВС)

Однако при объединении двух электронов $3d$ -подуровня в пару и превращении одной из квантовых ячеек этого подуровня в вакантную меняется и тип гибридизации, и характеристика получаемого комплекса:

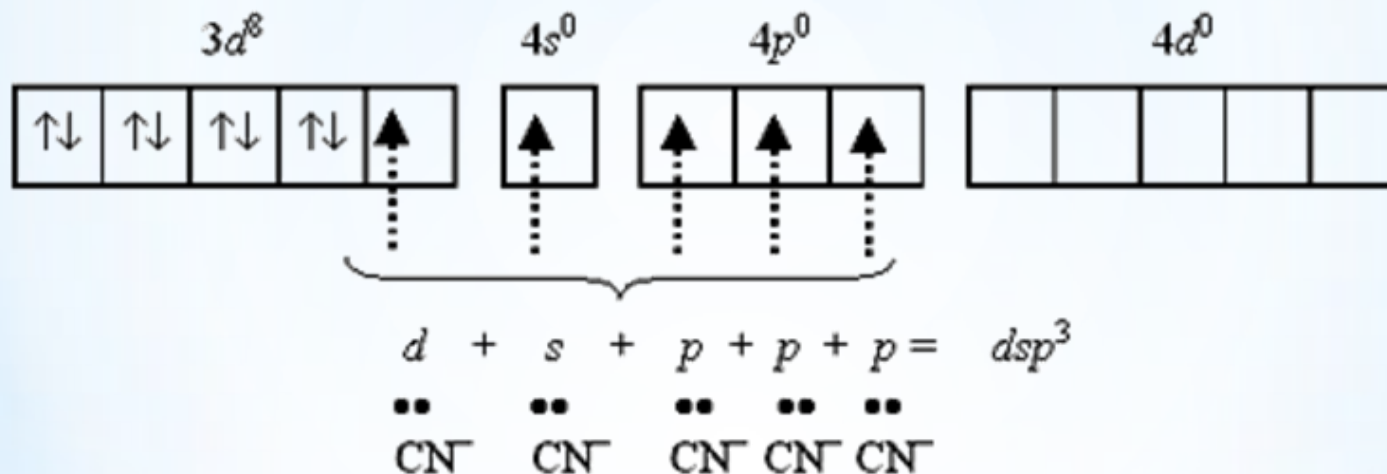


Тип гибридизации dsp^2 и плоскоквадратная форма комплекса реализуются при образовании устойчивого **диамагнитного** комплекса тетрацианоникколат(II)-иона $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ (КЧ = 4):

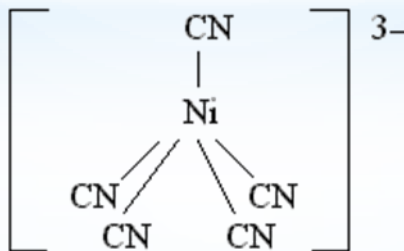


6. Природа химической связи (Метод ВС)

Если синтез цианидного комплекса вести в условиях избытка лиганда, можно реализовать координационное число 5:

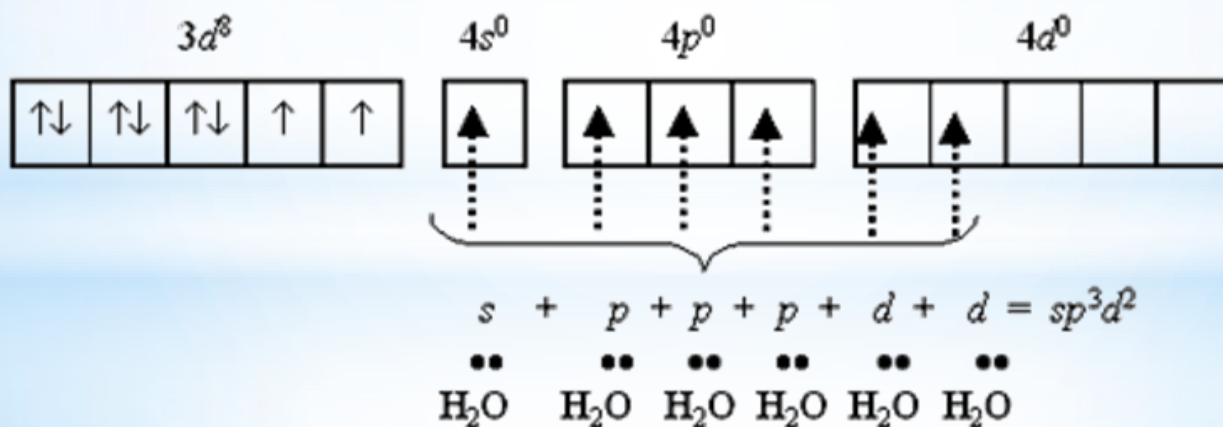


Устойчивый **диамагнитный** комплекс пентацианоникколат(II)-ион $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ имеет форму квадратной пирамиды:



6. Природа химической связи (Метод ВС)

Октаэдрический комплекс никеля(II) $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, хотя и парамагнитен, но достаточно устойчив. Его образование обусловлено sp^3d^2 -гибридизацией атомных орбиталей никеля:



6. Природа химической связи (Метод ВС)

Если в гибридизации участвуют АО внешнего d -подуровня, комплекс в значительной степени парамагнитен и называется **внешнеорбитальным** или **высокоспиновым**. (типу гибридизации sp^3d^2).

Комплексы, при образовании которых имеет место гибридизация с участием АО предвнешнего d -подуровня, называются **внутриорбитальными** или **низкоспиновыми** и, как правило диамагнитны или слабо парамагнитны (тип гибридизации d^2sp^3 или dsp^2).

6. Природа химической связи

Теория кристаллического поля (ТКП)

В ТКП химическая связь комплексообразователь – лиганд считается **электростатической**. Лиганды располагаются вокруг комплексообразователя в вершинах правильных многогранников в виде **точечных зарядов**. **Реальный объем лиганда теорией во внимание не принимается.**

Лиганды создают вокруг комплексообразователя **электростатическое поле** (“кристаллическое поле”), в котором прежде всего *d*-подуровни комплексообразователя **расщепляются** и их энергия изменяется.

Характер расщепления зависит от **симметрии** расположения лигандов (октаэдрическое, тетраэдрическое или иное кристаллическое поле). Когда в качестве лигандов координируются молекулы H_2O , NH_3 , CO и другие, их рассматривают как **диполи**, ориентированные отрицательным зарядом к комплексообразователю.

6. Природа химической связи

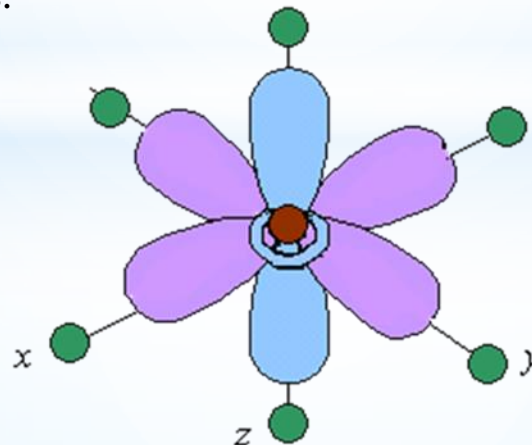
Теория кристаллического поля (ТКП)

Рассмотрим случай октаэдрического расположения лигандов



В центре **октаэдра** находится атом-комплексобразователь Co^{3+} с электронами на d -атомных орбиталях, а в его вершинах – **лиганды** (ионы F^- или полярные молекулы типа NH_3). В условном ионе Co^{3+} , не связанном с лигандами, энергии всех пяти d -АО одинаковы (т.е. АО вырожденные).

Однако в октаэдрическом поле лигандов d -АО комплексобразователя попадают в **неравноценное** положение. АО $d(z^2)$ и $d(x^2 - y^2)$, вытянутые вдоль осей координат, ближе всего подходят к лигандам. Между этими АО и лигандами возникают значительные **силы отталкивания**, приводящие к $\uparrow E$ АО. Данные АО подвергаются **максимальному воздействию поля лигандов**.



● комплексобразователь

● лиганд

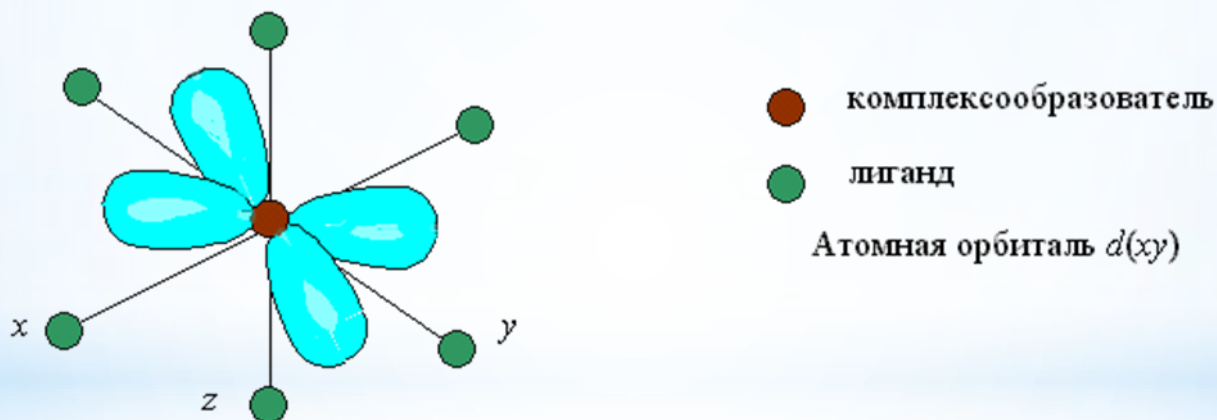
Атомные орбитали:

$d(z^2)$ и $d(x^2 - y^2)$

6. Природа химической связи

Теория кристаллического поля (ТКП)

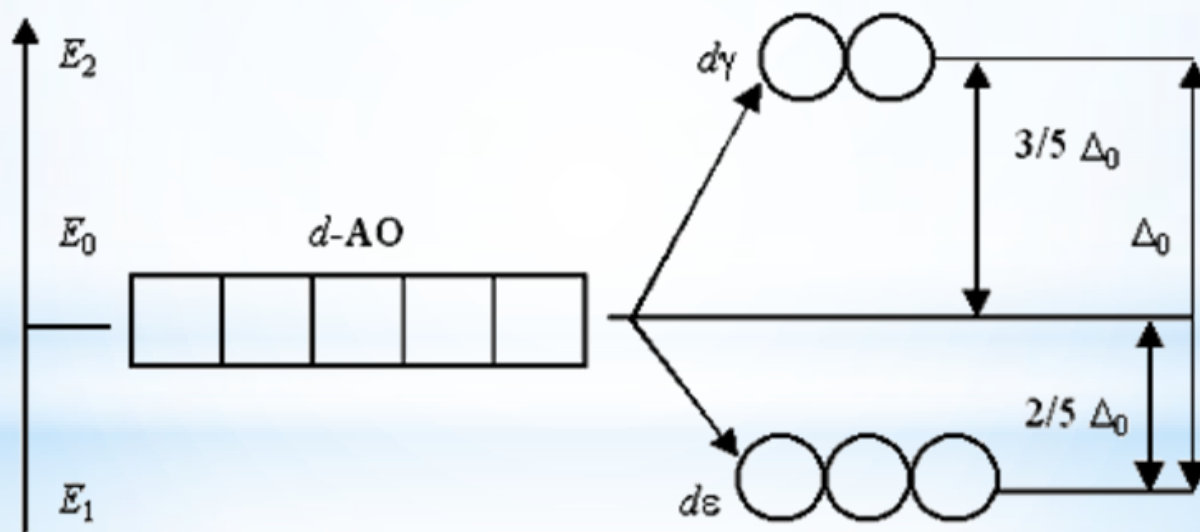
Другие три d -АО – $d(xy)$, $d(xz)$ и $d(yz)$, расположенные между осями координат и между лигандами, находятся на более значительном расстоянии от них. Взаимодействие таких d -АО с лигандами минимально, а следовательно – энергия $d(xy)$, $d(xz)$ и $d(yz)$ -АО понижается по сравнению с исходной.



6. Природа химической связи

Теория кристаллического поля (ТКП)

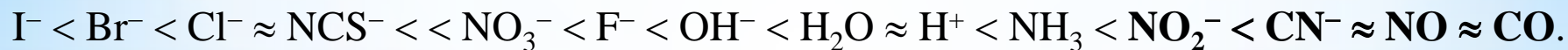
Таким образом, вырожденные d -АО комплексообразователя, попадая в октаэдрическое поле лигандов, подвергаются **расщеплению** на две группы новых орбиталей – с более низкой энергией, $d(xy)$, $d(xz)$ и $d(yz)$, и с более высокой энергией, $d(z^2)$ и $d(x^2-y^2)$.



6. Природа химической связи

Теория кристаллического поля (ТКП)

По способности увеличивать параметр расщепления металлов-комплексообразователей лиганды можно расположить в следующий **спектрохимический ряд**, вдоль которого значение параметра расщепления монотонно растёт:

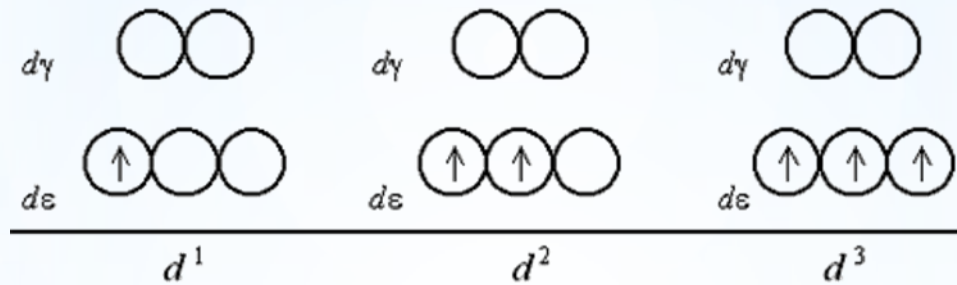


Таким образом, наиболее **сильное электростатическое поле** вокруг комплексообразователя и самое сильное расщепление d -АО вызывают **лиганды NO_2^- , CN^- и CO .**

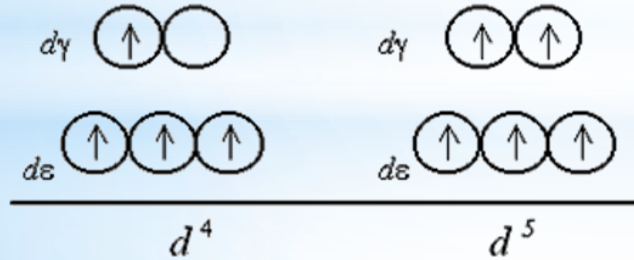
6. Природа химической связи

Теория кристаллического поля (ТКП)

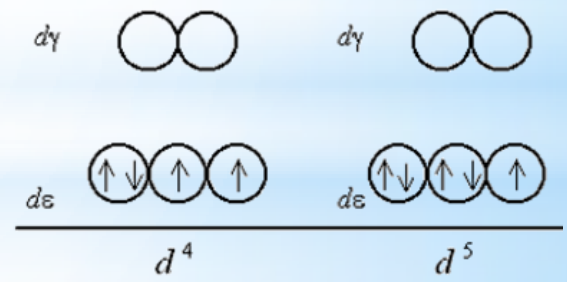
Распределение электронов по d -АО в октаэдрическом поле лигандов происходит в полном соответствии с **правилом Гунда** и **принципом Паули**.



Слабое поле
Высокоспиновое
состояние



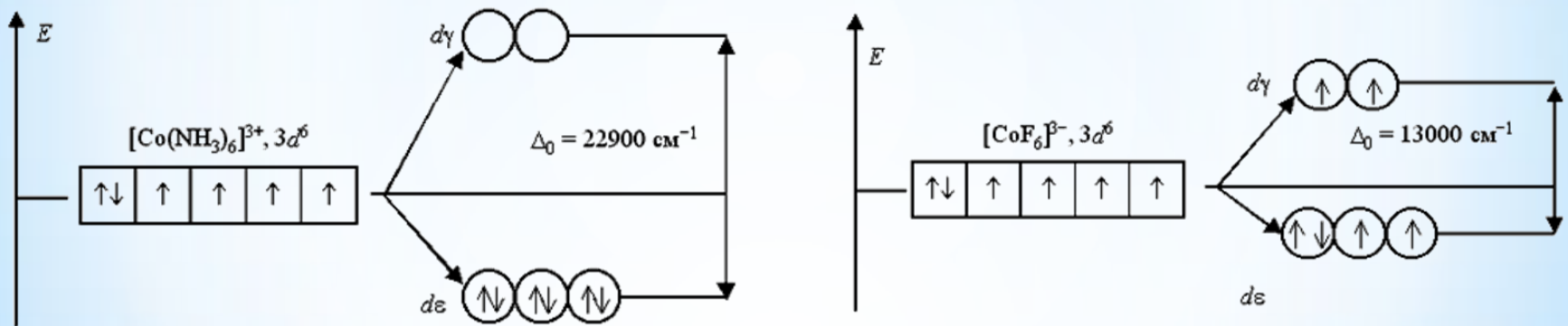
Сильное поле
Низкоспиновое
состояние



6. Природа химической связи

Теория кристаллического поля (ТКП)

Аммиак NH_3 - лиганд **сильного поля**, а фторид-ион F^- – **слабого поля**.



6. Природа химической связи

Теория кристаллического поля (ТКП)

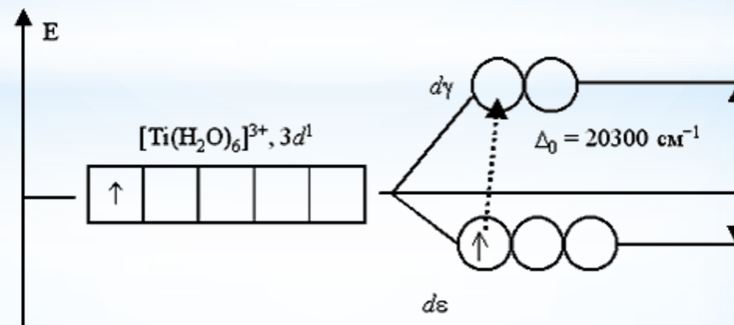
Цветность комплексных соединений

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ окрашен в интенсивно синий цвет

$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ придают раствору фиолетовую окраску

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ – красную

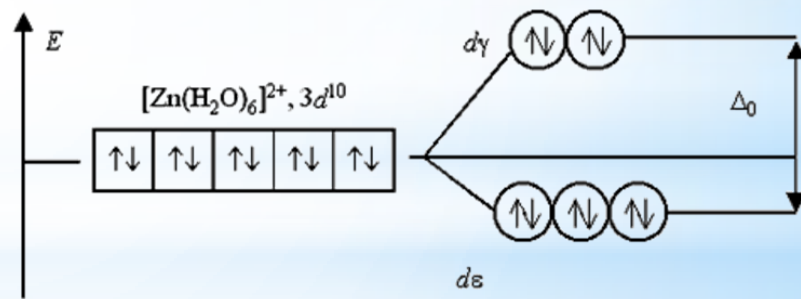
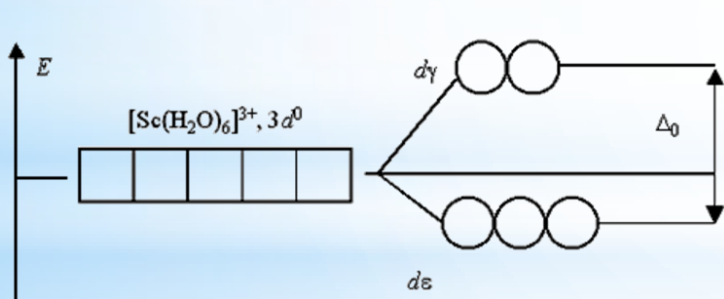
Поглощение квантов света объясняется взаимодействием света с электронами, находящимися на $d\varepsilon$ -подуровне, сопровождаемое их переходом **на вакантные** орбитали $d\gamma$ -подуровня.



6. Природа химической связи

Теория кристаллического поля (ТКП)

Если комплексообразователь имеет электронную конфигурацию d^0 или d^{10} , то переходы электронов с $d\varepsilon$ - на $d\gamma$ -подуровень или наоборот невозможны либо из-за отсутствия электронов, либо из-за отсутствия вакантных орбиталей. Поэтому растворы комплексов с такими комплексообразователями, как Sc(III), Cu(I), Zn(II), Cd(II) и т.п., **не поглощают энергии** в видимой части спектра и кажутся **бесцветными**:



«Химическая связь»

Лектор: к.т.н., Мачехина Ксения Игоревна

<http://portal.tpu.ru/SHARED/m/MACHEKHINAKSU>

Email: mauthksu@yandex.ru

Научный парк ТПУ ауд. 308