

1. Комплексные соединения

2.

■ Из истории

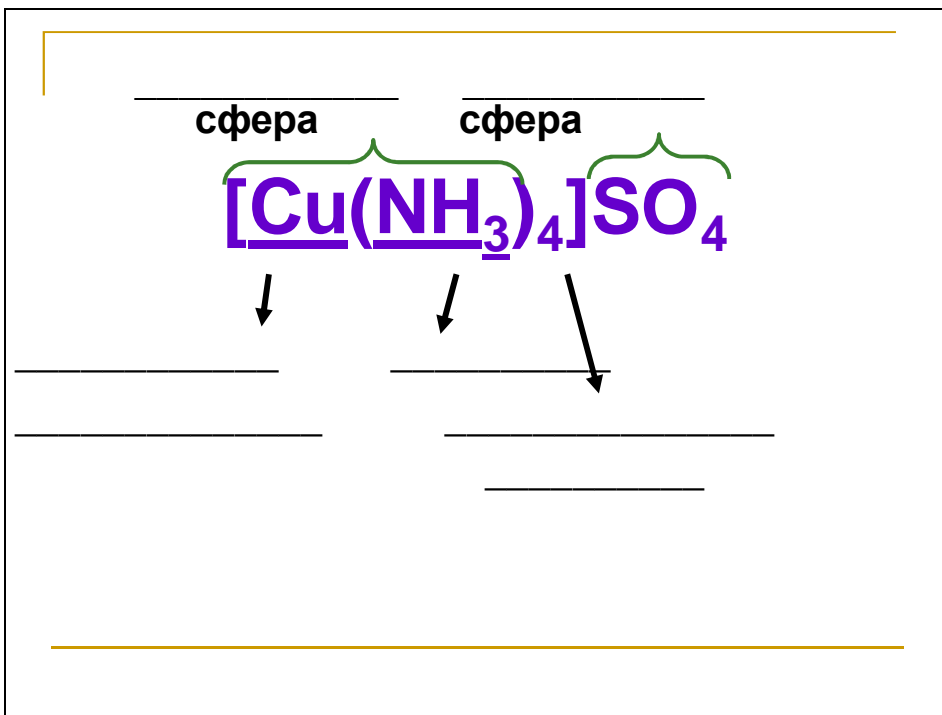
- Швейцарский химик _____ ввел в науку основополагающие представления о _____ (феноменология КС)
- В развитии химии комплексных соединений большую роль сыграли труды _____ и его учеников
- Развитие теории:
 - Коссель и Магнус (_____)
 - Бете и Ван-Флек (_____)
 - Ван-Флек, Оргел и Гриффите (_____)

3.

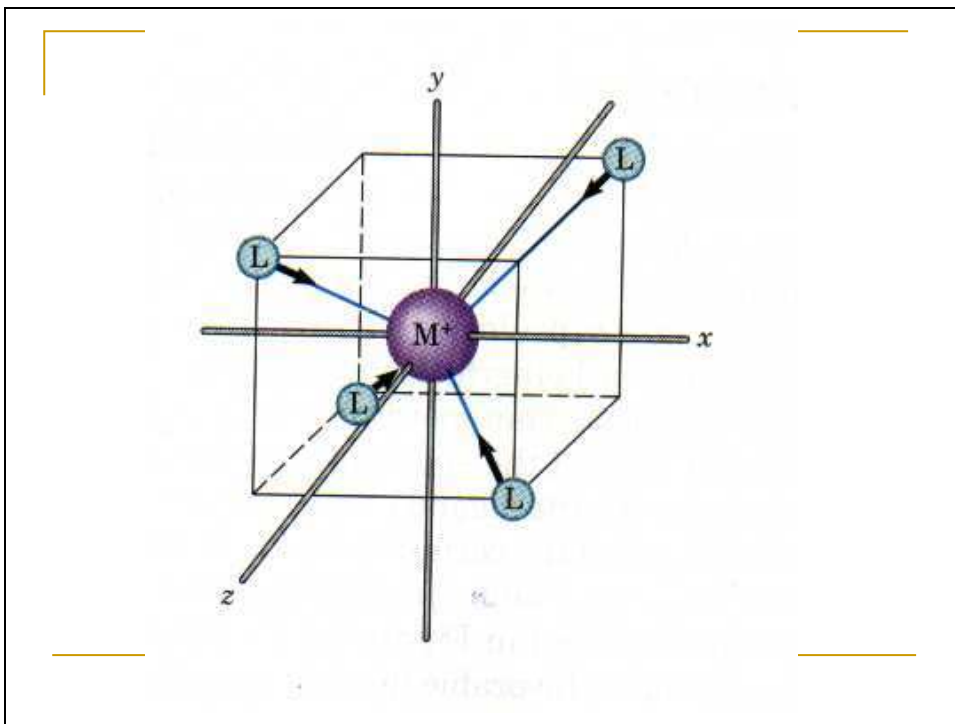
■ Определение

- КС – это _____, которые могут быть получены из _____, они содержат в своём составе **комплексы, состоящие из** _____
- **комплексы** способны к самостоятельному существованию в _____ или _____;
- - характеризуются _____ расположения ЦА и Л;
- - образуются за счёт _____ связей между ЦА и Л;

4.



5.



6.

- **Комплексообразователь(ЦА)** – частица (атом, ион или молекула), обладающая _____
_____ свойствами, которая координирует вокруг себя другие ионы или молекулы
- **Чаще всего КО-лем является** _____ металла или неметалла
- **например** $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{ICl}_4]^-$

7.

- **КО может быть в любых с.о. :** «___», ___ и «___»
- **Пример:** _____
 $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ имеет с.о.(Ni)=___
- **Катионы *d*-металлов и некоторых металлов главных подгрупп (Al^{3+} , Be^{2+}) -** _____

8.

- **Лиганды** – это частицы (молекулы или ионы), обладающие _____ и располагающиеся вокруг КО
- **Ионы:** _____ и др.,
- **нейтральные молекулы:**

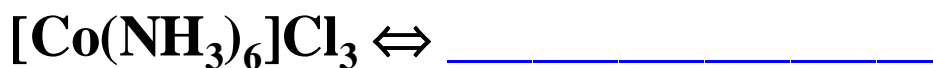
 _____ $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ и др.
- **и очень редко** – _____

9.

- **Координационное число (К.ч.)** – это число _____ между КО и лигандами
- **К.ч. зависит от** _____ условий реакции (t° , природа раст-ля, конц-ция реагентов и др.)
- **К ч. бывают от** __ до __
- **Наиболее часто встречаются КО с К.ч.:**

10

- **Комплексные соединения в водных растворах** - _____ электролиты, т.к. природа связи между внутренней и внешней сферой _____

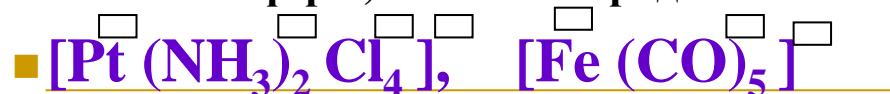


11.

- **Заряд комплексного иона** определяют по с.о. и зарядам внешней сферы (из принципа _____)



- Имеются комплексные соединения без внешней сферы, то есть с зарядом = 0:



12.

■ **Монодентатный лиганд** -
соединен _____ связью с КО
(К.ч. совпадает с числом _____)

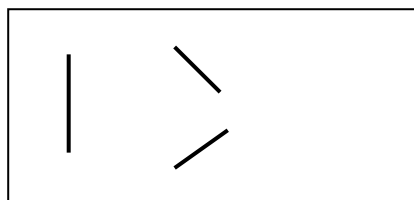
■ **Например**, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ и
 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

■ CN^- и NH_3 – _____
лиганды

13.

■ **Бидентатный лиганд** образует с
КО две связи

■ **Например**, $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$



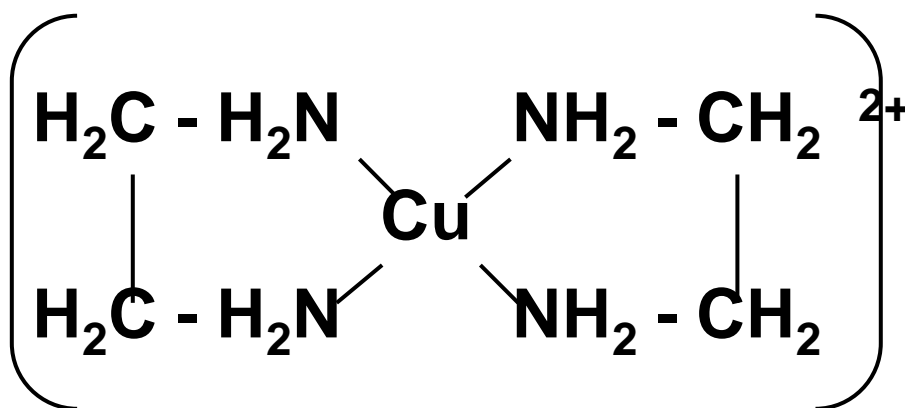
SO_4^{2-} и CO_3^{2-} , в зависимости от
условий могут быть **моно-** и
бидентатными

14.

- **Полидентатные лиганды** обладают _____ координирующими группами и способны обеспечивать связывание в определенном объеме пространства
- **Например**, орг. молекулы, содержащие несколько NR_2 - или CO_2 – групп:
 _____ (en) $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$,
 _____ (NTA), _____ – $\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2)_3$,
 _____ (EDTA) и др.

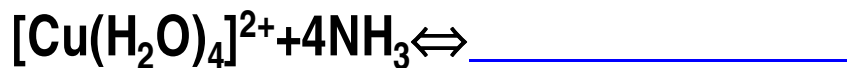
15

- **Хелатный комплекс** – комплекс с полидентатными лигандами



16

- В водных растворах все катионы существуют в виде _____



17

18

Классификация комплексных соединений

1. По кислотно-основному признаку :

Комплексные _____ – $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$,
 $\text{H}[\text{AuCl}_4]$

Комплексные _____ –
 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$

Комплексные _____ – $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$,
 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$

19

19

2. По природе лигандов:

- _____ комплексы (гидраты) -
 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_2$
- _____ комплексы
(_____ -комплексы) -
 $\text{Ag}[(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$
- _____ - комплексы –
 $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$, $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$

20

- _____ – комплексы – соединения с _____ в качестве лигандов :
 $\text{K}_2[\text{SiF}_6]$, $\text{Na}[\text{AuCl}_4]$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
- _____ комплексы
(_____) – соединения с CO в качестве L: $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$
- _____ комплексы –
 $[\text{PtCl}_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_2](\text{NO}_3)_2$

21

3. По знаку заряда комплекса:

- _____ комплексные соединения – $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$
 - _____ комплексные соединения – $\text{Li}[\text{AlH}_4]$, $\text{K}_2[\text{Be}(\text{CO}_3)_2]$
 - _____ комплек. соединения – $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$
 - _____ комплексные соединения – $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{CN})_6]$
-

22

Номенклатура комплексных соединений

- Примеры:

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – _____

$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – _____

$\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ – _____

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$ – _____

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ – _____

23

Устойчивость комплексных соединений



$$K_{\text{н}} = \underline{\hspace{3cm}}$$

Константа нестойкости – это
 – мера комплексного
 иона, а обратная ей величина –

$$K_{\text{уст}} = \underline{\hspace{2cm}}$$

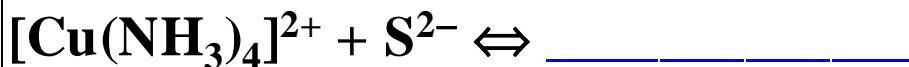
24

Комплексный ион	$K_{\text{н}}$
$[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$2,5 \cdot 10^{-13}$
$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$
$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$4 \cdot 10^{-12}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$	$4 \cdot 10^{-4}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$	$2,04 \cdot 10^{-6}$
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{4+}$	$\approx 10^{-4}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{3+}$	$2 \cdot 10^{-5}$
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$6,3 \cdot 10^{-3}$

25

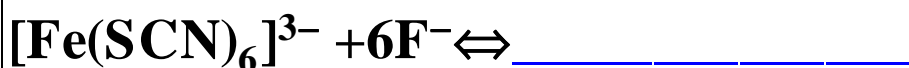
Разрушение комплексных ионов

■ ТМД-условие разрушения: $K_p \ll 1$



$$K_{\text{н}} = 2,14 \cdot 10^{-13} \quad \text{ПР} = 6,3 \cdot 10^{-36}$$

$$K_p = \underline{\hspace{1cm}} / \underline{\hspace{1cm}} = \underline{\hspace{4cm}} \gg 1$$



$$K_{\text{н,р}} = 2,9 \cdot 10^{-5} \gg K_{\text{н,л}} = 8,3 \cdot 10^{-17}$$

$$K_p = \underline{\hspace{1cm}} / \underline{\hspace{1cm}} = \underline{\hspace{4cm}} \gg 1$$

26

Изомерия комплексных соединений

1) Сольватная (гидратная)

изомерия $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

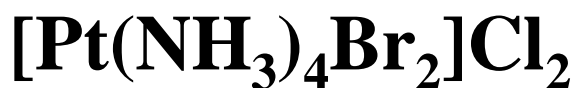
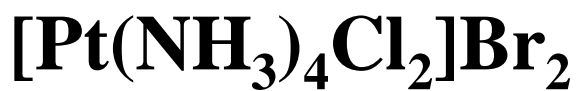
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ – фиолетовый

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - светло-зеленый

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - темно-зеленый

27

*2) Ионизационная
изомерия*



28

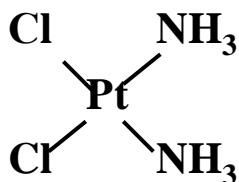
*3) Координационная
изомерия*



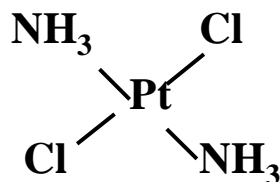
29

4) Пространственная изомерия

- два вида: геометрическая (цис- транс-изомерия)

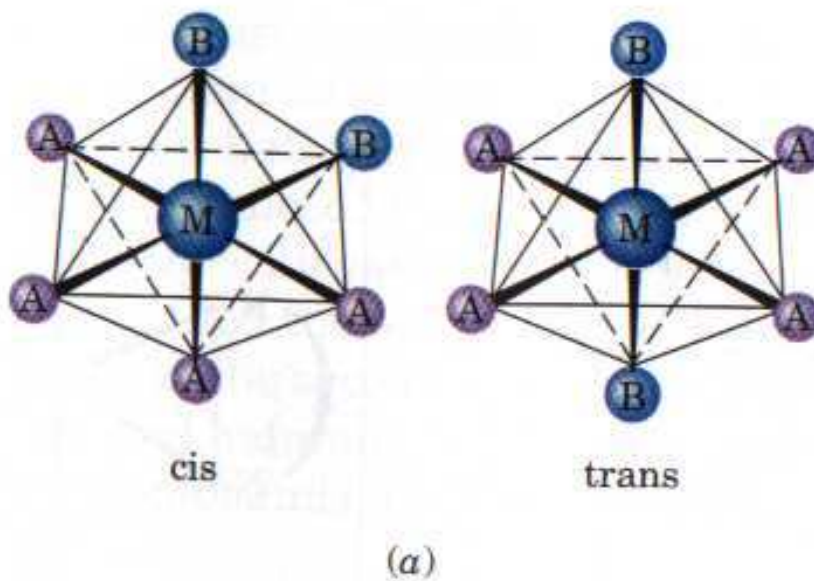


_____ -изомер
(оранж. крист.)



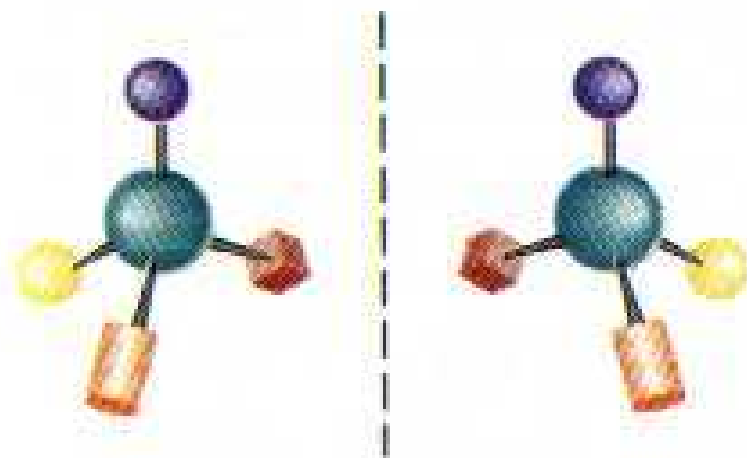
_____ -изомер
(желт. крист.)

30



31

Оптическая (зеркальная) изомерия



32

Кислотно-основные свойства комплексных соединений

- При образовании комплекса лиганд передает иону металла часть своей _____, атомы водорода в лиганде приобретают дополнительный (+) заряд и становятся _____
- Поэтому молекула воды во внутренней сфере комплекса по сравнению с обычной водой _____ тем более сильные, чем сильнее _____ действие центрального иона

33. Хим.связь в комплексных соединениях

34.

Электростатическая теория (Коссель и Магнус, 1916–1922)

- Взаимодействие между ионными (или полярными) лигандами и КО подчиняется **закону** _____
- Силы притяжения лигандов к КО уравновешены силами отталкивания _____
- Прочность комплекса увеличивается с ростом _____ и уменьшением _____ КО и лигандов _____

35



устойчивость _____

Устойчивость комплексов с одними и теми же лигандами в более высокой с. о. КО всегда _____

$$K_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+} = 10^{-11}$$

$$K_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}} = 10^{-13}$$

36

- **К.ч.** в комплексе с ионными лигандами _____, чем с дипольными молекулами
- **Причина:** силы отталкивания между ионами _____, чем между нейтральными лигандами



37

Недостатки электростатической теории

Не объясняет:

- возможность _____ карбонилов $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$
- _____ свойства
- _____ свойства
(_____)

38

Метод валентных связей (ВС)

1. Связь между КО и лигандами

- _____
- Лиганды - _____ электронных пар
 - КО – _____ электронных пар
- _____

39

2. Орбитали КО, участвующие в образовании связей, подвергаются

- _____:
- тип гибридизации определяется числом, природой и электронной структурой _____
 - --- числом и типом пустых ВАО _____
 - гибридизация орбиталей КО определяет _____

40

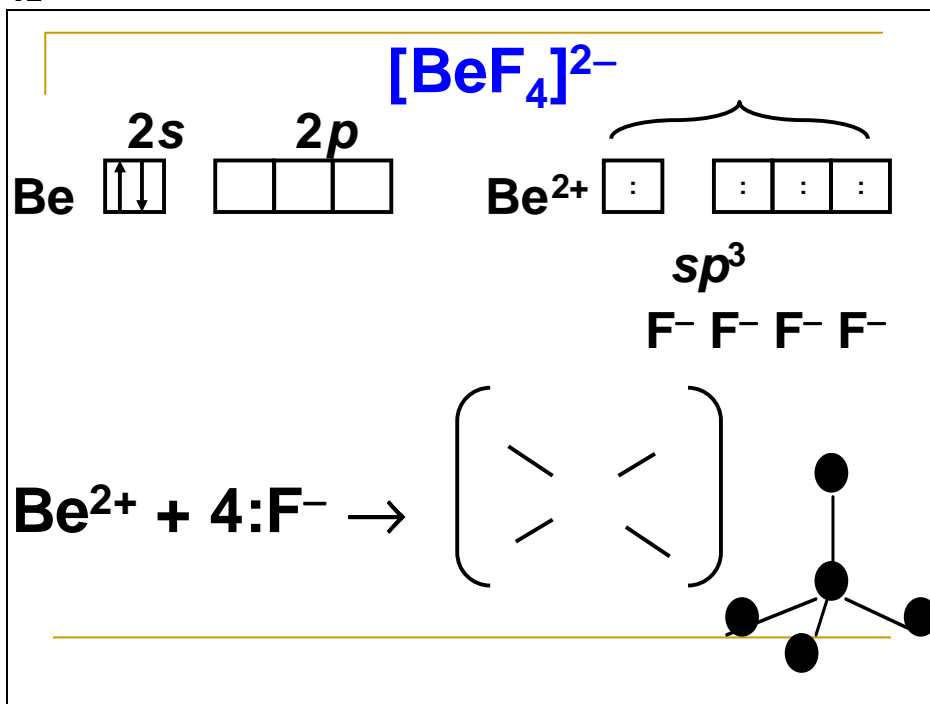
3. Наряду с _____ образуются _____ связи (_____), если орбиталь КО, занятая электронами, перекрывается с вакантной орбиталью лиганда

4. Объясняет _____

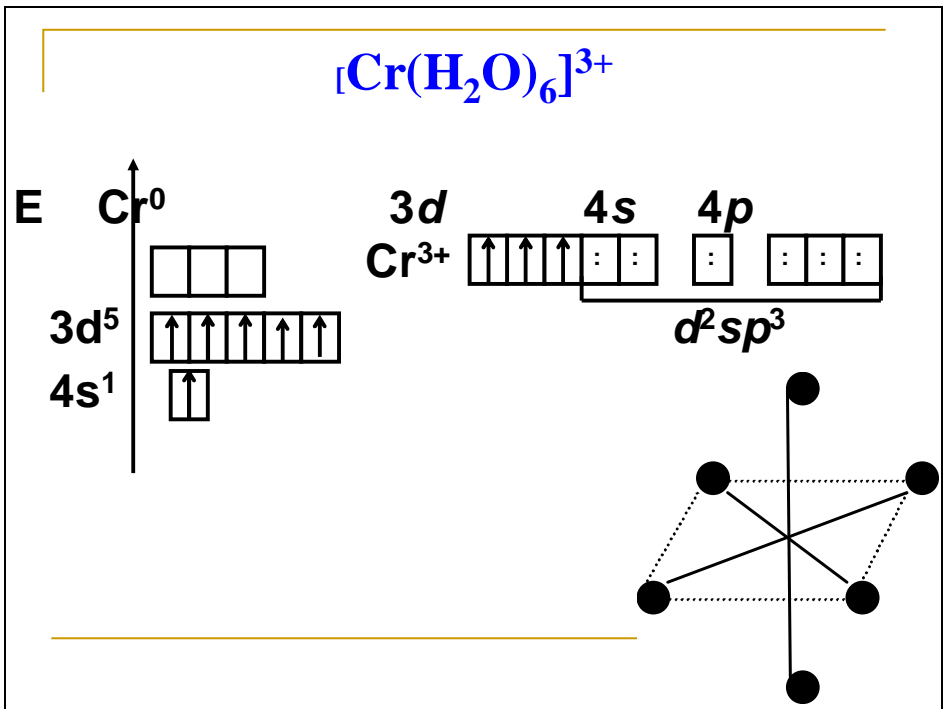
- комплекс _____ при наличии неспаренных электронов

- _____ при наличии _____ спаренных электронов _____

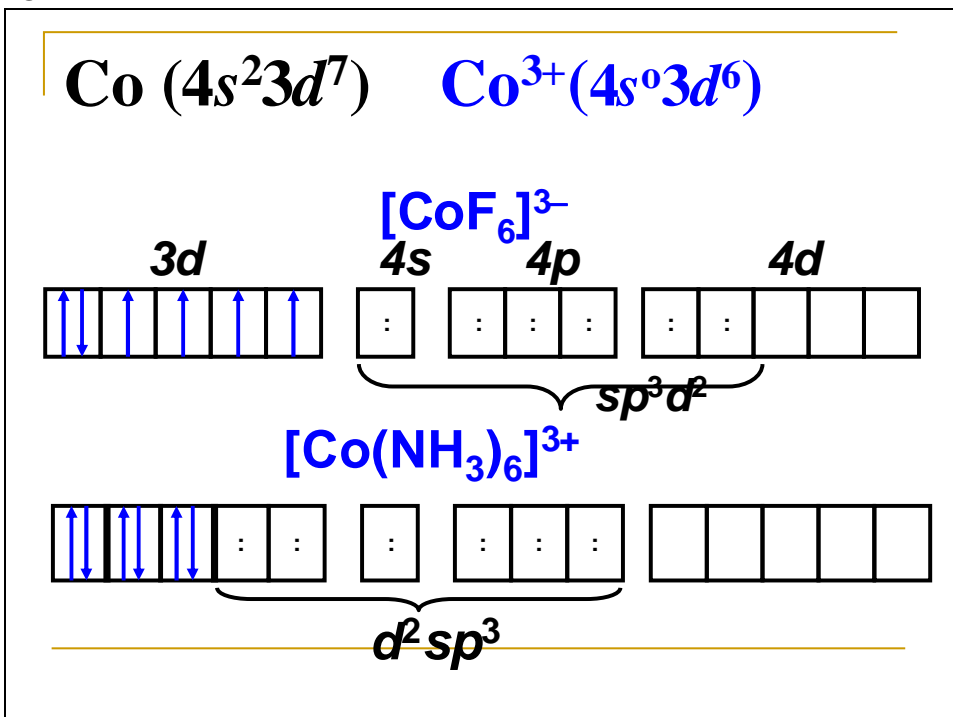
41



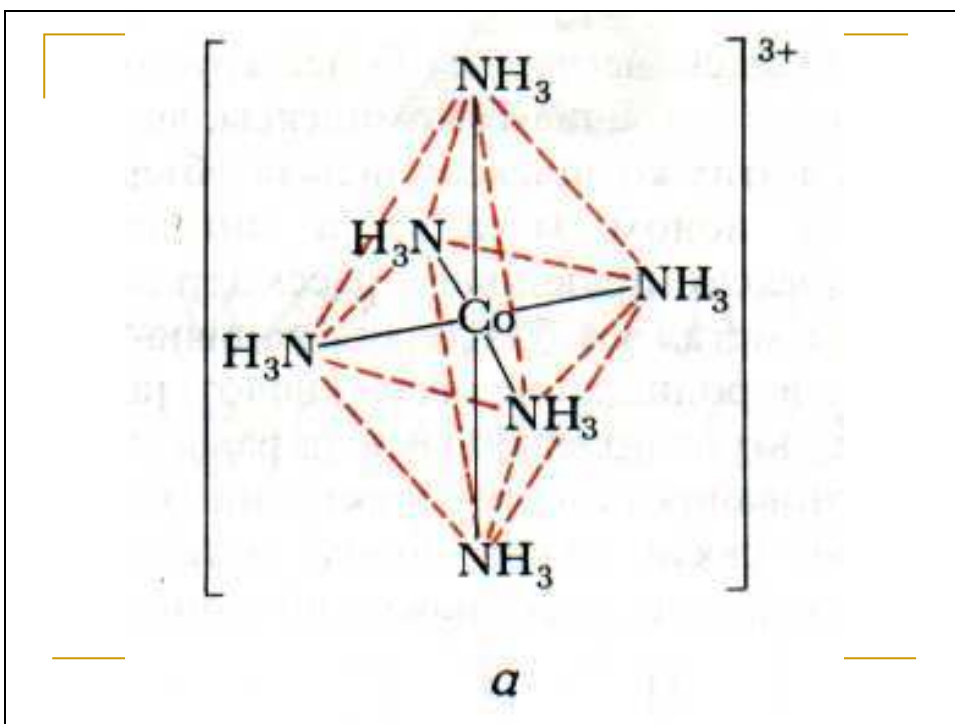
42



43



44



45

Недостатки метода ВС

- не объясняет комплексные соединения с _____
- не объясняет оптические свойства, так как не учитывает _____

46

Теория кристаллического поля (ТКП)

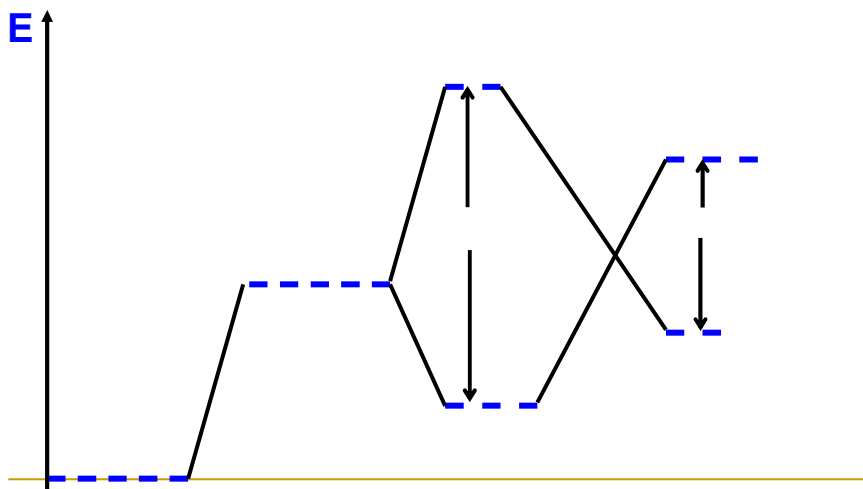
- Хим. связь КО-Л во внутренней сфере комплекса является либо _____, либо _____
- Лиганды располагаются вокруг КО в вершинах правильных _____ (_____) в виде _____, неподвижно закрепленных _____
- Реальный _____ лигандов, их _____ и _____ конфигурация не рассматриваются

47

- Лиганды, рассматриваются как точечные (-) заряды, они создают вокруг КО _____ поле, в котором d -подуровни КО _____, их энергия _____
- s , p -подуровни расщеплению _____
- Энергия расщеплённых d -АО, их взаимное расположение зависят от _____ расположения лигандов (октаэдрическое, тетраэдрическое...)

48

Расщепление d -подуровня



49

Энергия стабилизации полем лигандов

- Принцип _____ «центра тяжести» при расщеплении подуровня
Для октаэдра и тетраэдра:
- $\Delta\varepsilon =$ _____; $\Delta\gamma =$ _____
- Энергия стабилизации полем лигандов
 - ЭСПЛ = _____ – октаэдр
 - ЭСПЛ = _____ – тетраэдр

Спектрохимический ряд

$\text{CO}, \text{CN}^- > \text{NO}_2^- > \text{NH}_3 > \text{NCS}^- >$
 $> \text{H}_2\text{O} > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$

50

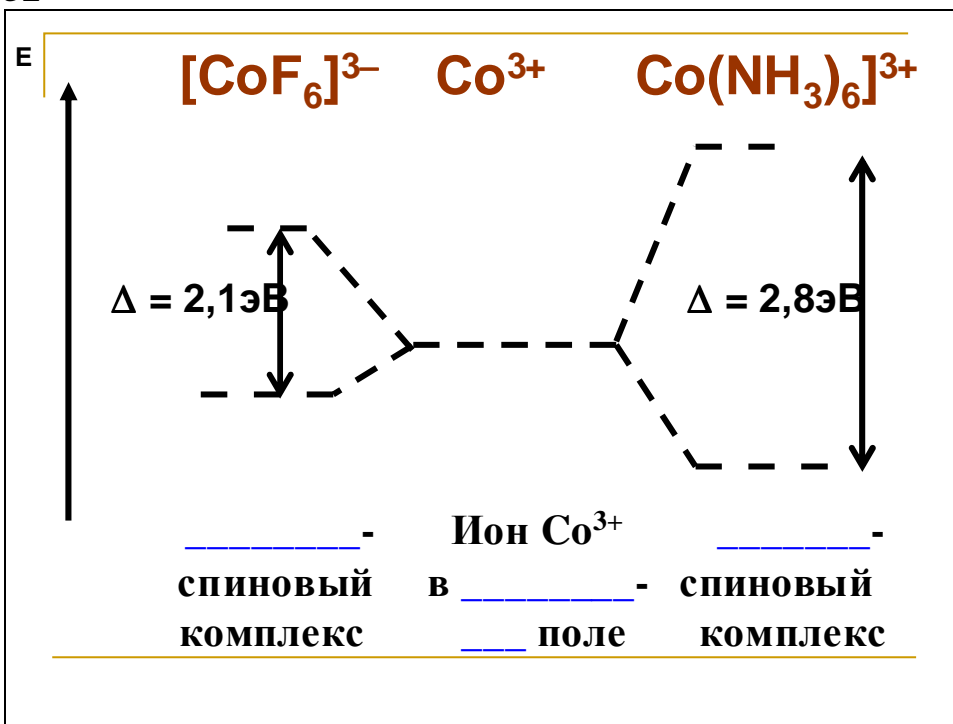
■ *В слабом поле лигандов* -
заполнение всех d -АО –
по правилам _____ и
принципу _____

■ (_____
_____)

51

- **В сильных полях лигандов** (при достаточном числе электронов) происходит вначале заполнение орбиталей с _____ энергией
- Лишь после этого начинают заполняться электронные орбитали с _____ энергией

52



53

- $[\text{CoF}_6]^{3-}$ _____
- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ - _____

- В подгруппах *d*-элементов при переходе от 4-го к 5-ому и в особенности к 6-му периодам значение Δ однотипных комплексов _____.
- Поэтому комплексы *4d*- и *5d*-элементов почти всегда _____

54

- **Окраска комплексов** определяется возможностью переходов электронов _____, которые могут происходить за счет поглощения _____ ΔE

55

Недостатки теории кристаллического поля

- может быть применена только к КО – ___ - _____, содержащим _____
- не учитывает структурные особенности лигандов и склонности некоторых из них образовывать π -связи (_____)
- не учитывает частично _____ КО – лиганд _____

56

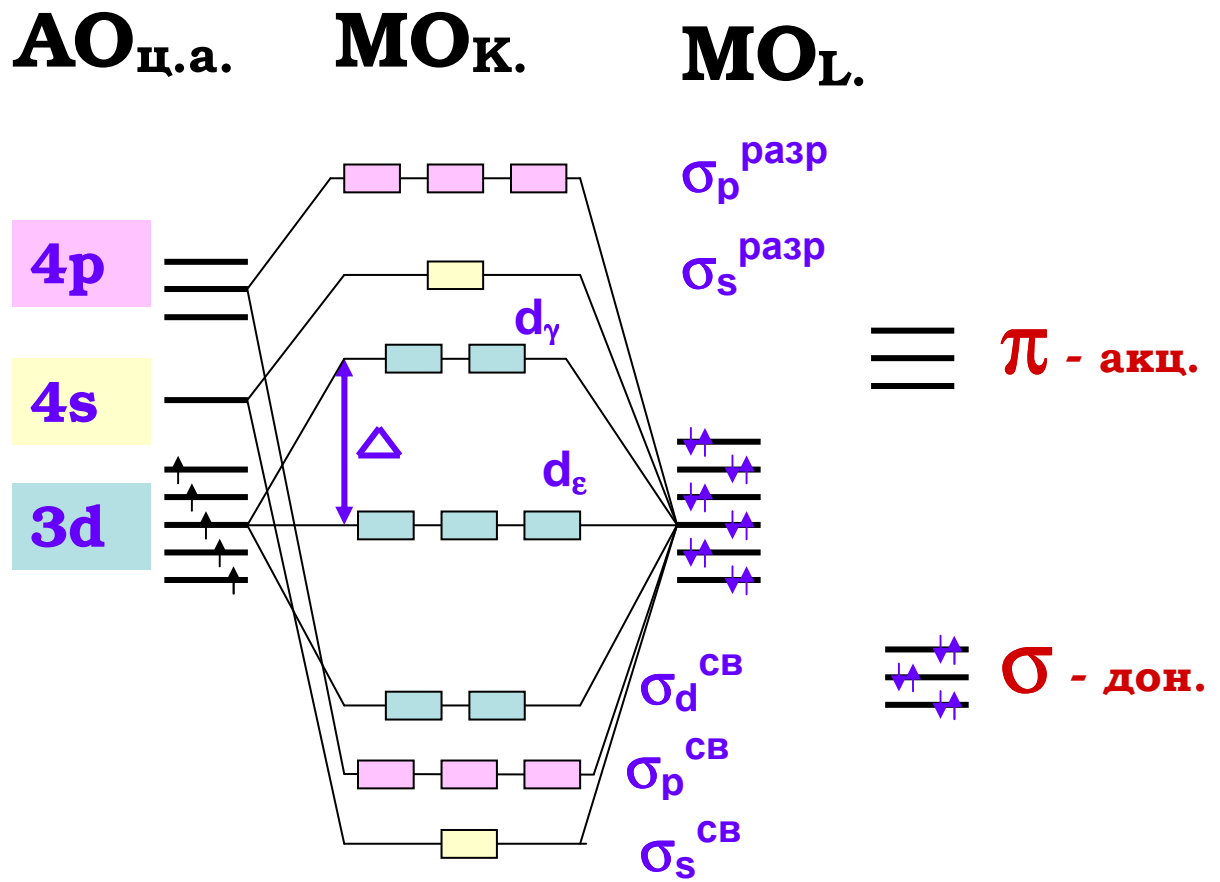
Метод молекулярных орбиталей (ММО)

- учитывает детальную _____, как КО, так и лигандов
- комплекс рассматривается как единая _____ система, в которой отдельные атомы и молекулы теряют свои индивидуальные черты, а связи - _____

57

■ валентные электроны располагаются на _____МО, охватывающих ядра _____ и всех _____

■ В результате, ММО, в принципе, может описать _____. Например, кроме всех свойств, описываемых МВС и ТКП, он описывает _____





АО_{ц.а.}

МО_{к.}

МО_{л.}

