

Комплексные соединения

Мамонтов

Виктор Васильевич

Появление теории КС

- Теория КС возникла в связи с необходимостью объяснить строение веществ, у которых повышение числа связей (валентности) не сопровождается увеличением их степени окисления:



Появление теории КС

- Некоторые вещества, способные к самостоятельному существованию, оказались способными соединяться друг с другом, хотя валентные возможности атомов, казалось, уже исчерпаны. Например:



- Причем, если ионы Cu^{2+} и Fe^{3+} в растворах CuSO_4 и FeF_3 легко обнаружить с помощью реакций обмена (например, действием щелочи), то в приведенных их «комплексах» наличие Cu^{2+} и Fe^{3+} тем же способом не обнаруживается.

Определения

Комплексные соединения (КС) это:

- соединения, в узлах кристаллической решетки которых находятся комплексные молекулы или ионы, способные к существованию в растворе.

- сложные соединения, у которых имеются ковалентные связи, образованные по донорно-акцепторному механизму.

Теория Вернера

- Швейцарский ученый А. Вернер в 1893 г. предложил теорию для описания КС, согласно ей:
 1. КС всегда содержит центральный атом или ион – **комплексобразователь** (КО). КО могут выступать атомы металлов (например, Fe, Co), ионы металлов (Fe^{2+} , Cr^{3+} и др.), а также атомы и ионы неметаллов (Si^{+4} , I^{-}).
 2. Комплексобразователь окружен **лигандами** (от лат. ligare – присоединять), в качестве которых могут выступать отрицательно заряженные ионы (Br^{-} , NO_2^{-} , CN^{-}) и нейтральные молекулы (H_2O , CO, NH_3).

Теория Вернера

3. КО и лиганды составляют **внутреннюю сферу** КС, которую принято заключать в квадратные скобки:



4. Ионы, которые находятся за пределами внутренней сферы, образуют **внешнюю сферу** КС. В нее могут входить как положительно заряженные ионы (H^+ , Na^+ , K^+), так и отрицательно заряженные ионы (Cl^- , SO_4^{2-}).

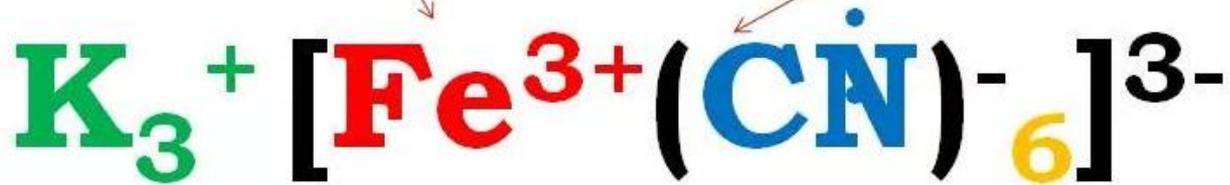
Структура КС

- На ряду с теорией Вернера существуют и другие представления о КС, но все теории имеют свои недостатки.
- Среди КС встречаются:
- **соли** $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$
- **основания** $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$
- **кислоты** $\text{H}[\text{AuCl}_4]$
- **неэлектролиты:** $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$.

Структура КС

Комплексообразователь

Лиганды



Внешняя сфера

Внутренняя сфера

Координационное число

Координационное число

- **Координационное число** (к.ч.) комплексообразователя отражает число связей, которые комплексообразователь образует с лигандами.

<i>Соединение</i>	<i>Координационное число</i>
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$	2
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]\text{SO}_4$	4
$\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$	6

- Координационное число может варьировать в пределах от 2 до 12. Наиболее распространенными КЧ являются 4 и 6. В большинстве случаев выполняется правило: координационное число КО вдвое превышает его заряд.

Классификация КС

I. Классификация по заряду комплексных ионов

<i>Название</i>	<i>Состав</i>	<i>Пример</i>
1. Катионные	имеют в составе комплексный катион	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$
2. Анионные	имеют в составе комплексный анион	$\text{H}_2[\text{PtCl}_4]$
3. Нейтральные	состоят только из внутренней сферы и не имеют внешней сферы	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$
4. Катионно-анионные	имеют в составе комплексный катион и комплексный анион	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$

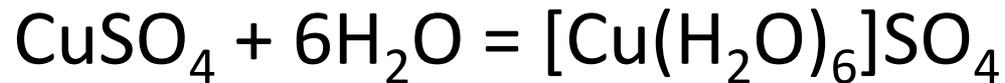
Классификация КС

II. Классификация по природе лигандов

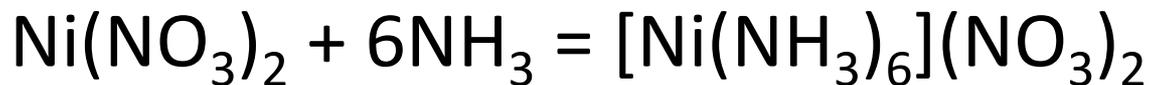
Название	Лиганды	Пример
1. Аквакомплексы (гидраты)	H_2O	$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$
2. Аммиакаты (аммины)	NH_3	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$
3. Гидроксокомплексы	OH^-	$\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$
4. Ацидокомплексы	кислотный остаток (NO_2^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и др.)	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$
5. Смешанные	различные	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$

Образование комплексов

- **Аквакомплексы** образуются при растворении большинства «простых» солей металлов в воде:

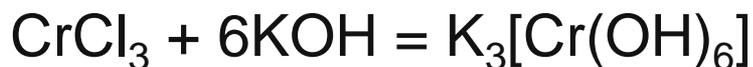


- Соединения многих d-элементов способны взаимодействовать с аммиаком или его водным раствором с образованием **амминокомплексов**:

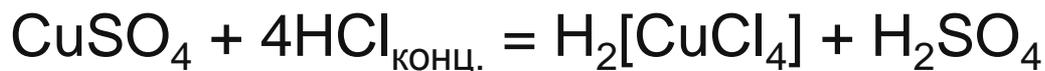


Образование комплексов

- *Гидроксокомплексы* образуют *амфотерные* металлы:



- *Ацидокомплексы* можно получить в результате реакции соединений d-элементов с растворами соответствующих кислот или их солей:



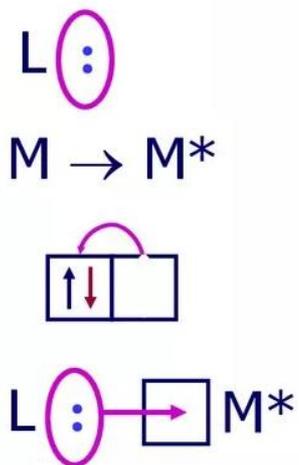
Химическая связь в КС

- Для описания ХС в КС применяют три метода:
 1. Метод валентных связей (**МВС**)
 2. Теория кристаллического поля (**ТКП**)
 3. Метод молекулярных орбиталей (**ММО**)
- Каждый метод имеет свои преимущества и недостатки.

Химическая связь в КС

- По теории валентных связей связь между лигандами и КО ковалентная донорно-акцепторная (координационная).

лиганд – донор, комплексообразователь – акцептор



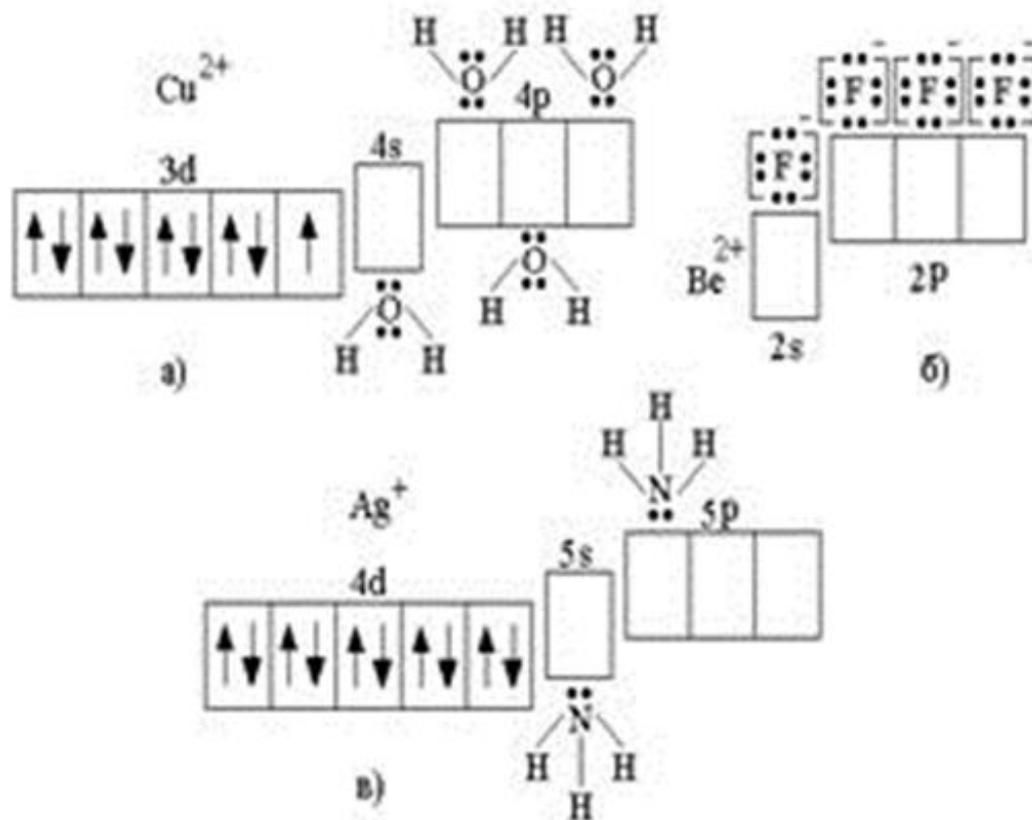
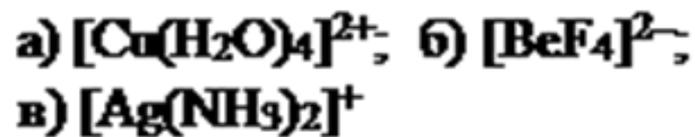
1) L предоставляет пару электронов

2) M переходит в возбужд. сост.,
происходит гибридизация АО

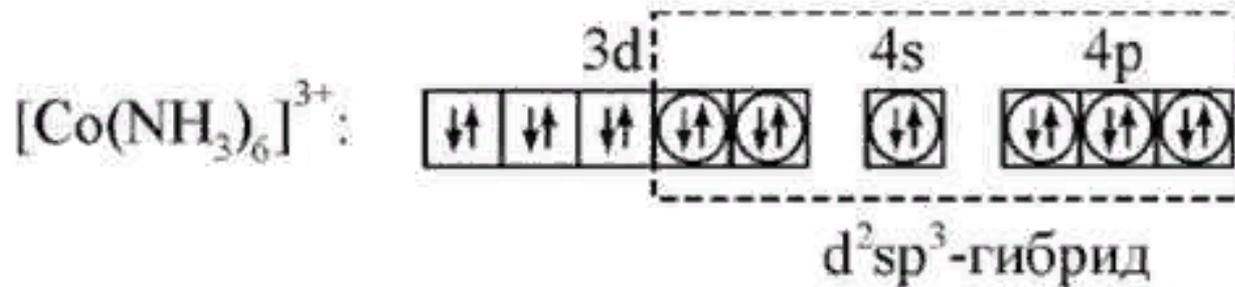
3) Объед. неспар. эл-нов комплексообр.
(обр. вакантных АО)

4) Перекрывание АО пары эл-нов L и
вакантной АО M*

Примеры:



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



Типы гибридизации в КС

Тип гибридизации	Координационное число	Пространственная конфигурация связей	Пример
sp	2	Линейная	$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$
sp^2	3	Треугольник	$[\text{HgI}_3]^-$
sp^3	4	Тетраэдр	$[\text{NiCl}_4]^{2-}$
sp^2d	4	Квадрат	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^+$
sp^3d	5	Тригональная бипирамида	$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$
sp^3d^2	6	Октаэдр	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

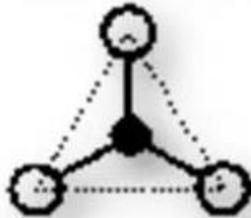
Геометрия комплексного иона

КЧ = 2



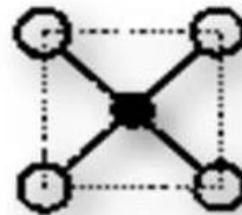
Гантель

КЧ = 3

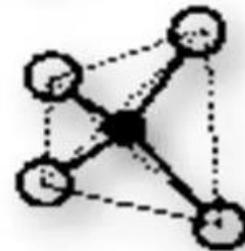


Треугольник

КЧ = 4

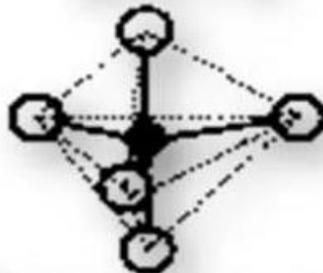


Квадрат



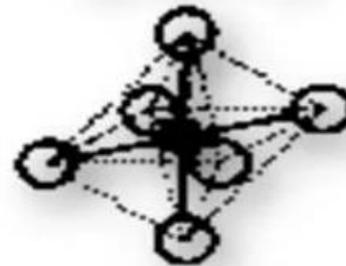
Тетраэдр

КЧ = 5

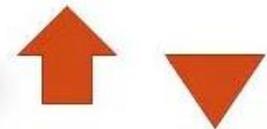


Тригональная
бипирамида

КЧ = 6



Октаэдр



Номенклатура КС

1. Комплексные соединения называют **справа налево**.
2. КЧ лигандов указывают при помощи **греческих числительных**: моно – 1, ди – 2, три – 3, тетра – 4, пента – 5, гекса – 6 и т. д.
3. Лиганды называют с добавлением окончания **«о»**:

Номенклатура КС по типу лигандов

H_2O – аква	CN^- – циано	NO_2^- – нитро (связь через N)
NH_3 – аммин	NO_3^- – нитрато	ONO^- – нитрито (связь через O)
CO – карбонил	SO_4^{2-} – сульфато	SCN^- – тиоцианато
OH^- – гидроксо	SO_3^{2-} – сульфито	CH_3COO^- – ацетато
F^- – фторо	CO_3^{2-} – карбонато	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ – оксалато

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ – гексацианоферрат
(III)-ион

$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ – дицианоаргентат(I)-
ион

Номенклатура КС

4. В последнюю очередь называют комплексообразователь, указывая его заряд римской цифрой в скобках и добавляя суффикс «ат»:

$K_3[Fe(CN)_6]$ – гексацианоферрат (III) калия,

$[Pd(H_2O)(NH_3)_2Cl]Cl$ – хлорид
хлородиамминмоноаквапалладия (II),

$NH_4[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]$ – тетратиоцианатоdiamминхромат (III)
аммония,

$H_2[PtCl_6]$ – гексахлороплатинат (IV) водорода или
гексахлорплатиновая кислота.

Диссоциация КС

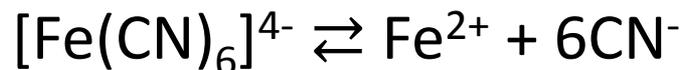
- Химическая связь между внешней и внутренней сферами комплекса – **ионная**, а связи центрального атома с лигандами внутренней сферы – **ковалентные**. Поэтому в водных растворах комплексные соединения диссоциируют ступенчато. Различают первичную и вторичную диссоциацию.
- **Первичная диссоциация** - это диссоциация комплексного соединения на комплексный ион и внешнюю сферу:



- Первичная диссоциация протекает полностью, это диссоциация сильного электролита.

Диссоциация КС

- **Вторичная диссоциация** протекает в очень малой степени из-за высокой прочности комплексного иона:



- Константа химического равновесия для реакции вторичной диссоциации называется константой нестойкости комплексного иона:

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

- Комплексный ион тем прочнее, чем меньше величина константы нестойкости.

Применение КС

1. для получения и очистки платиновых металлов, золота, серебра, никеля, кобальта, меди;
2. в процессах разделения редкоземельных металлов;
3. в гальваностегии для электролитического получения плотных и прочных покрытий;
4. в области химического анализа для обнаружения и количественного определения многих элементов

Применение КС

- Исключительно велика роль природных комплексных соединений в процессах дыхания, фотосинтеза, биологического окисления и в ферментативном катализе. Так, например, ионы Fe^{2+} , Mg^{2+} в качестве комплексообразователей входят в состав важнейших природных соединений – *гемоглобина и хлорофилла.*

