

Лекция № 9

Комплексные соединения

Что такое комплексные соединения?

Как они образуются?

валентнонасыщенные мол-лы
(соединения первого порядка):

NH_3 , H_2O , CO_2 ,
 KI , HgCl_2 , CoCl_2 , ...

молекулярные соединения
(соединения высшего порядка):

гидраты, аммиакаты,
двойные соли, ...

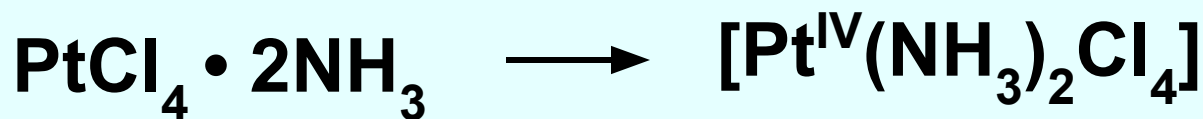
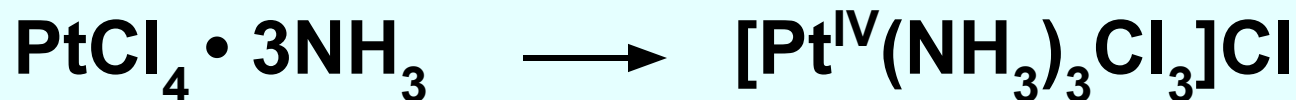
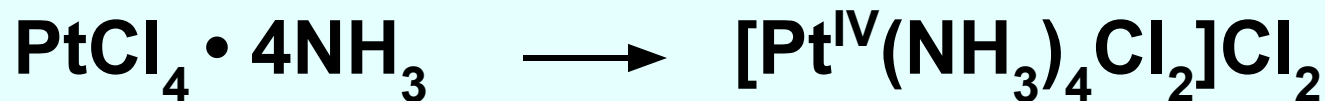
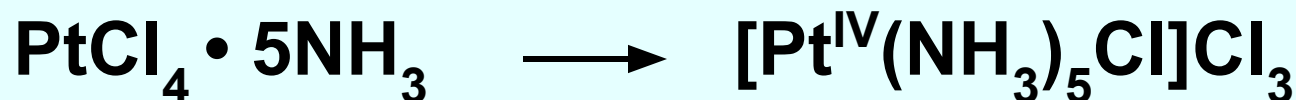
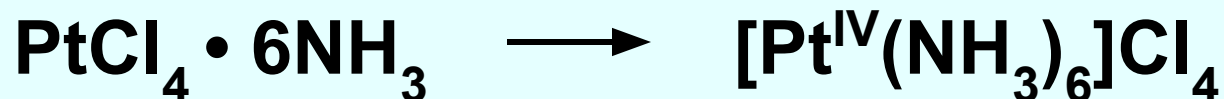


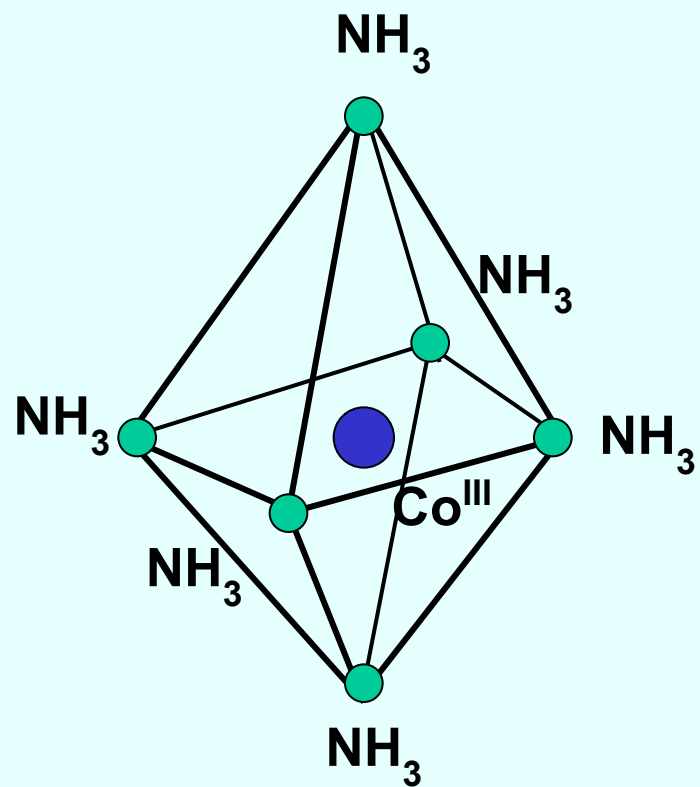
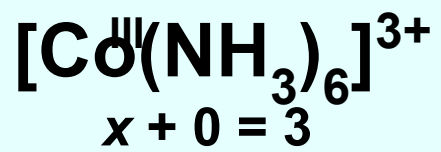
Основные положения координационной теории Вернера

□ Что такое комплексная частица ? □

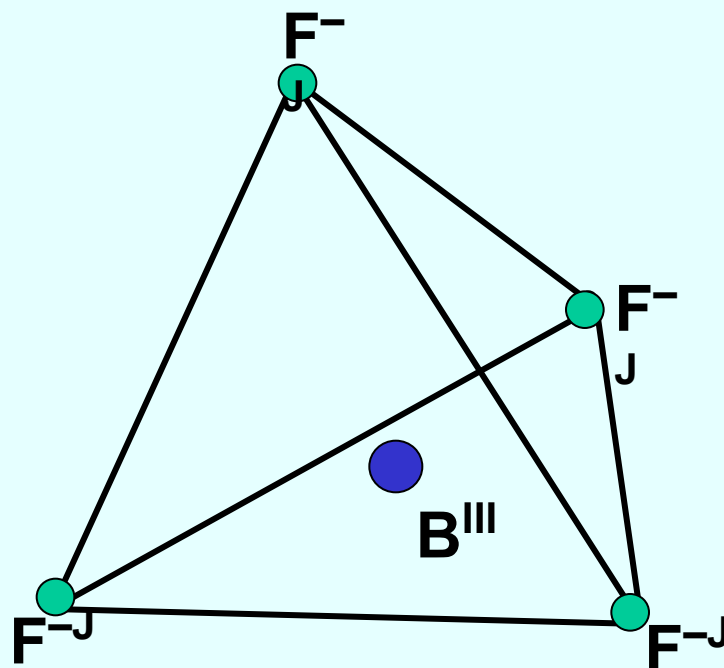
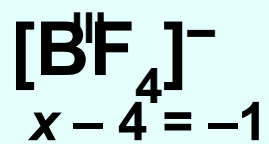
- Комплексообразователь: атом металла в положительной СО
- СО комплексообразователя + суммарный заряд лигандов = заряд комплексной частицы
- Этот заряд компенсируется внешнесферными ионами
- Связь комплексообразователя с лигандами более прочная нежели с внешнесферными ионами
- Координационное число комплексообразователя: число лигандов на внутренней сфере. Обычно равно удвоенной СО комплексообразователя. Определяет структуру комплекса.

От эмпирических формул КС к координационным:

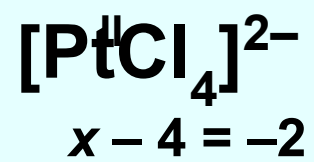




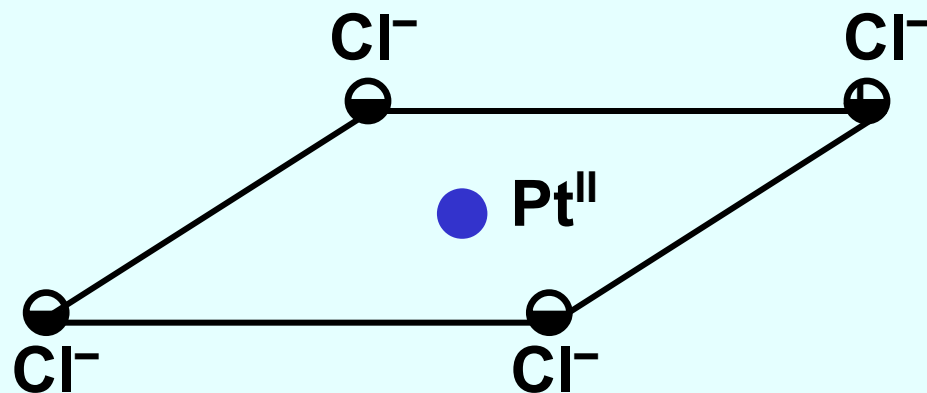
Октаэдр



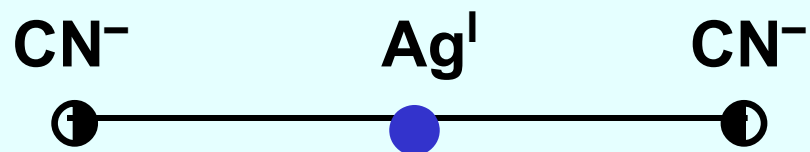
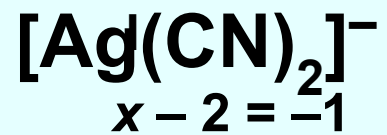
Тетраэдр



4

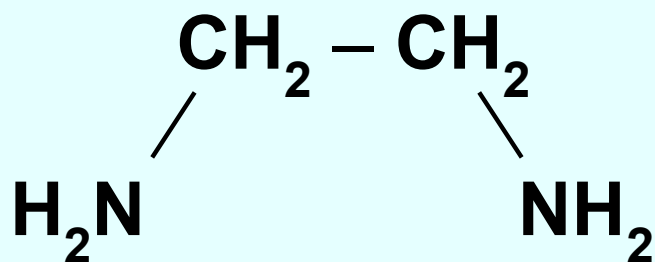


Квадрат

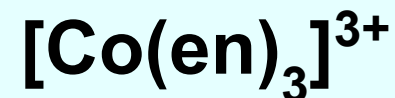


Линейная структура

Полидентатные лиганды:



Этилендиамин (en)



Оксалат-
ион

Номенклатура КС



Порядок перечисления фрагментов комплексной частицы:

- ✓ Заряженные лиганды ($\text{Cl}^{\ominus}$ — *хлоро*, OH^- — *гидроксо*, CN^- — *циано*) с указанием их числа (*ди-*, *три-*, *тетра-* ...)
- ✓ Нейтральные лиганды (H_2O — *аква*, NH_3 — *аммин* и т. п.)
- ✓ Комплексообразователь (в катионе — русское название, в анионе — латинское с окончанием *-ат*)
- ✓ СО комплексообразователя

$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$
Сульфат тетраамминцинка (II)

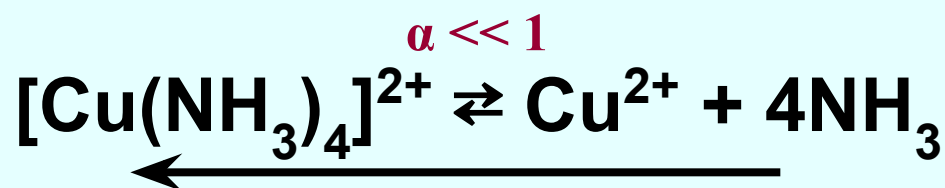
$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Cl}_2$
 $x - 1 = 2$
Хлорид хлоротриамминдиаквакобальта (III)

$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$
Тригидроксотриакваалюминий

$\text{K}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$
Гексацианоферрат (II) калия (жёлтая кровяная соль)

$\text{NH}_4[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]$
 $x - 4 = -1$
Тетрароданоdiamминхромат (III) аммония

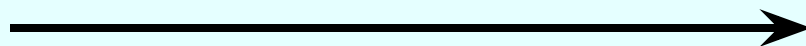
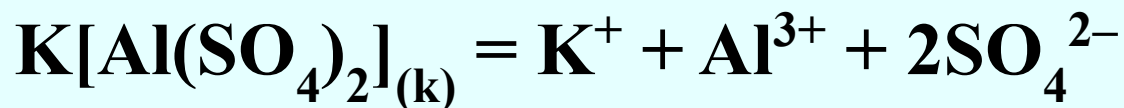
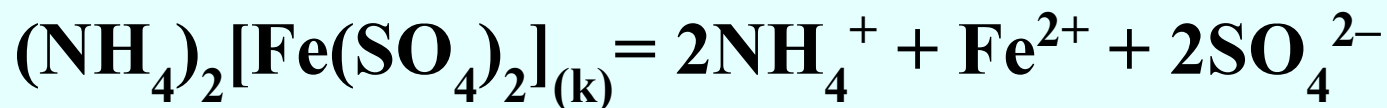
Диссоциация КС в водных растворах



$$K_{\text{н}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}] [\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}} = 2 \cdot 10^{-13}$$

О связи K_n с устойчивостью комплексной частицы

Двойные соли:

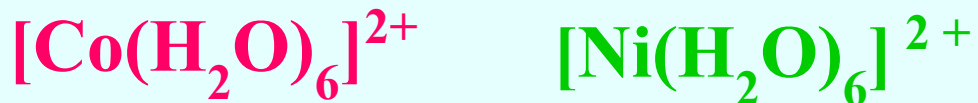


$$C_{\text{компл}} < C_{\text{прод.дисс}}$$

Важнейшие типы КС

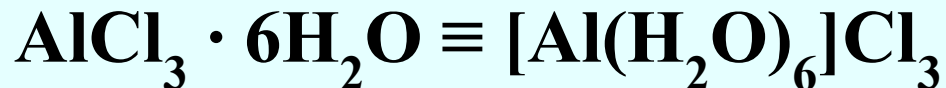
1. Аквакомплексы

Если лигандами является вода комплексы называются **аквакомплексами**



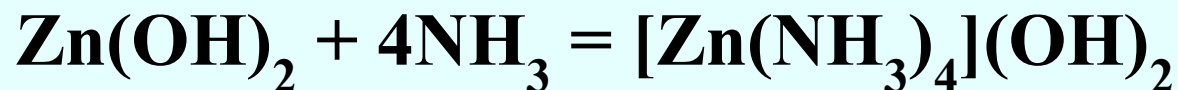
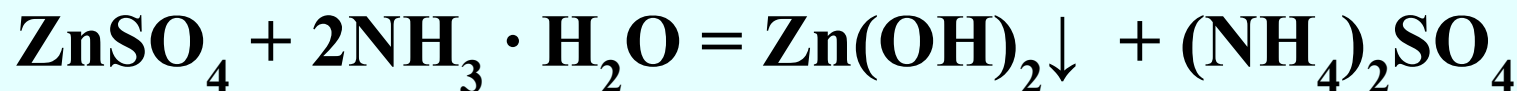
Как правило, **аквакомплексы** неустойчивы

Аквакомплексы образуются при выделении солей из водных растворов в виде кристаллогидратов



2. **Амминокомплексы**

В амминокомплексах лигандами являются молекулы **NH₃**



комплексный гидроксид цинка

**Комплексные гидроксиды относятся
к сильным основаниям**

3. **Ацидокомплексы**

В ацидокомплексах лигандами являются анионы различных кислот. К ним относятся цианидные, галогенидные, карбонатные, оксалатные и другие комплексы.

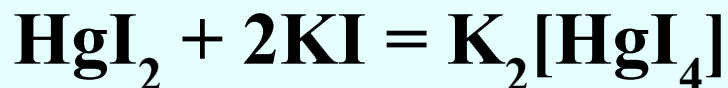
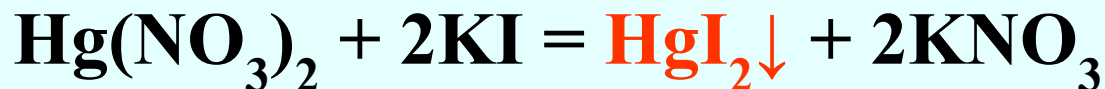
$\text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ - безцветный

$\text{K}_2[\text{SiF}_6]$

$\text{H}_2[\text{SiF}_6]$

кремнефтористо-
водородная кислота

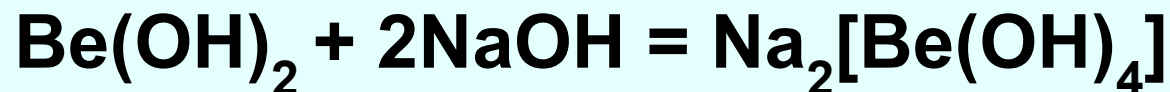
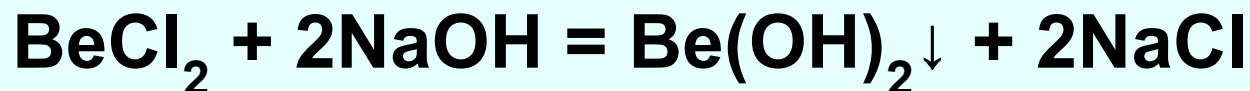
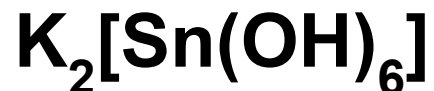
Комплексные
кислоты
относятся к
сильным
электролитам



тетраиодомеркурат (II) калия
(реактив Несслера)

4. **Гидроксокомплексы**

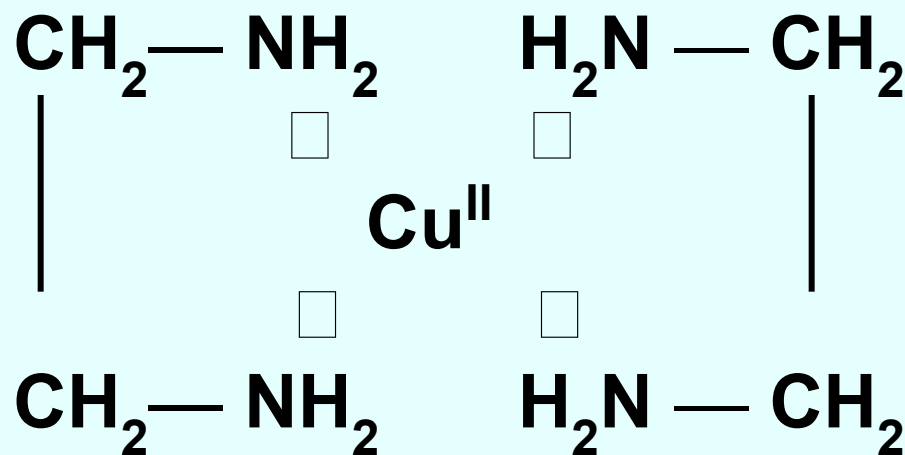
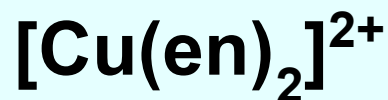
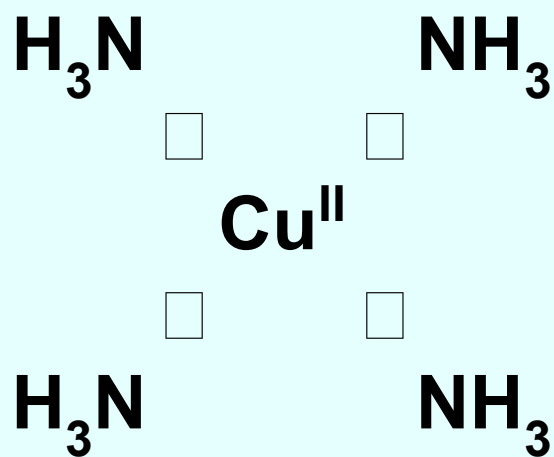
В гидроксокомплексах лигандами являются ионы OH^-



Гидроксокомплексы образуют металлы, чьи гидроксиды амфотерны

Хелаты

В хелатах комплексообразователь и лиганды образуют замкнутые циклы

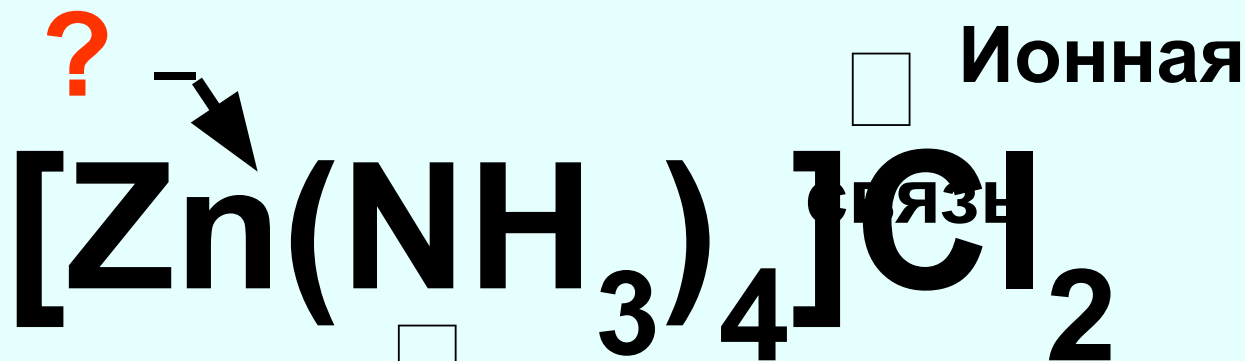


Хелаты отличаются повышенной прочностью

Правило Чугаева: наиболее устойчивы хелаты с 5–6-членными циклами

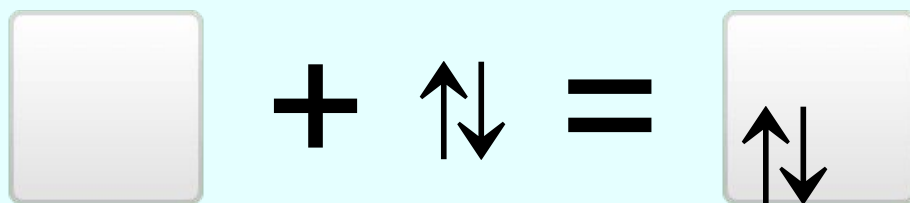
“Хелат” –
клешни рака

Природа химической связи в КС

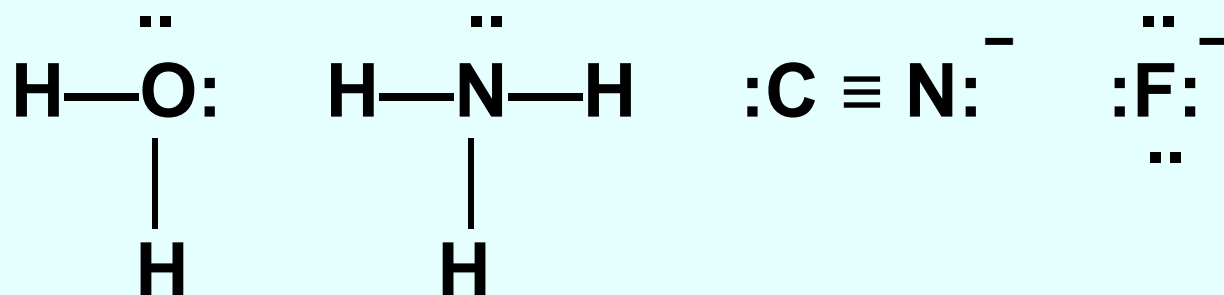


Ковалентная связь

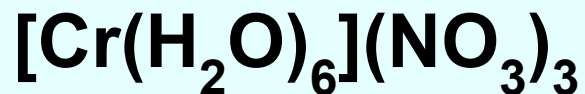
1 Координационная связь является ковалентной и образована по донорно-акцепторному механизму

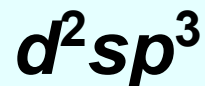
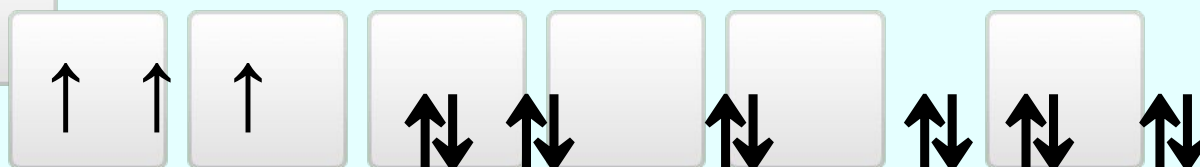
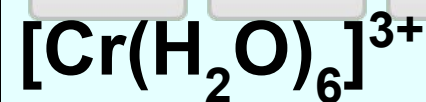


H_2O , NH_3 , CN^- , F^- , ...



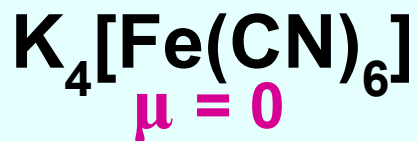
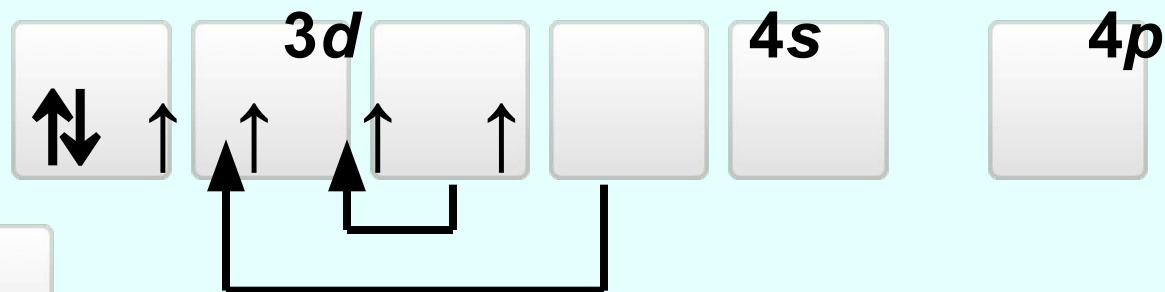
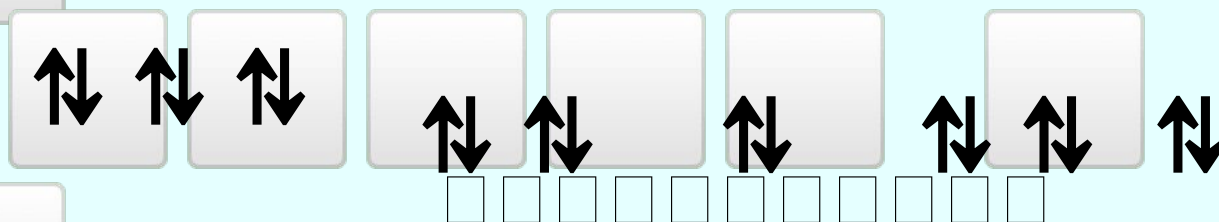
2 При образовании координационной связи из-за близости энергии последних электронных подуровней атома комплексообразователя его АО гибридизуются


 Cr^0

 Cr^{3+}


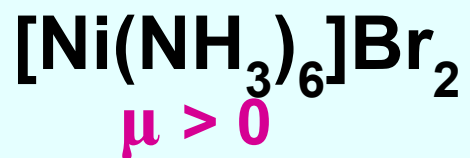
октаэдр

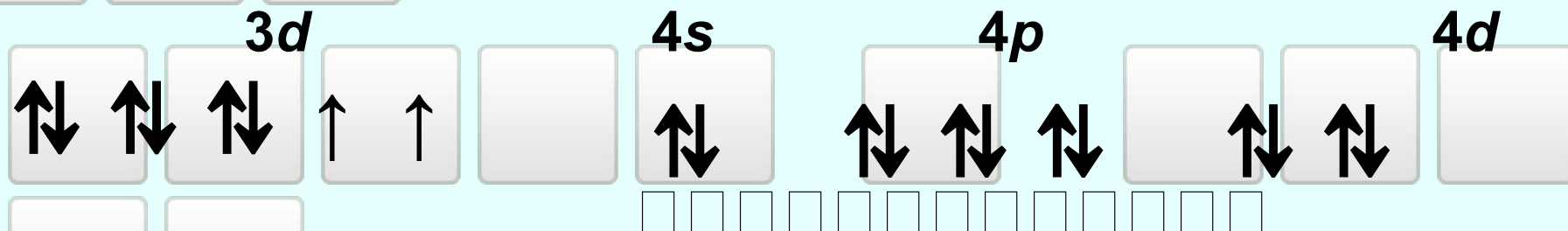
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_3$ - парамагнетик


 Fe^0
 $[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$
 Fe^{2+}

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

 d^2sp^3

октаэдр

 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ - диамагнетик

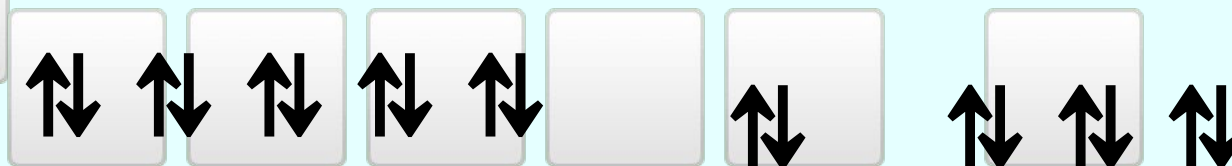
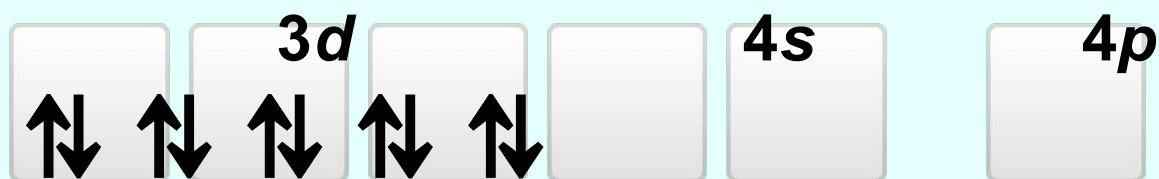
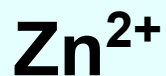
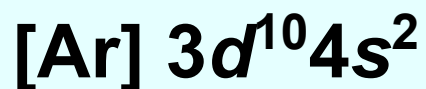
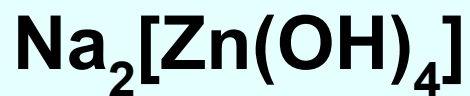

 Ni^0

 Ni^{2+}


...

 sp^3d^2

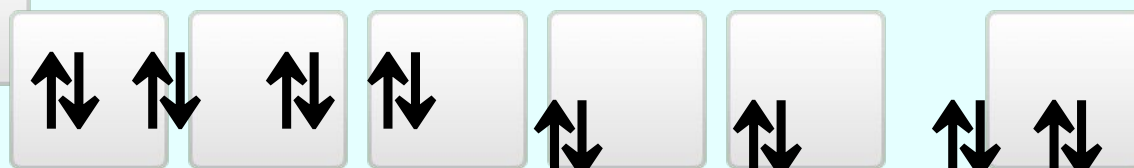
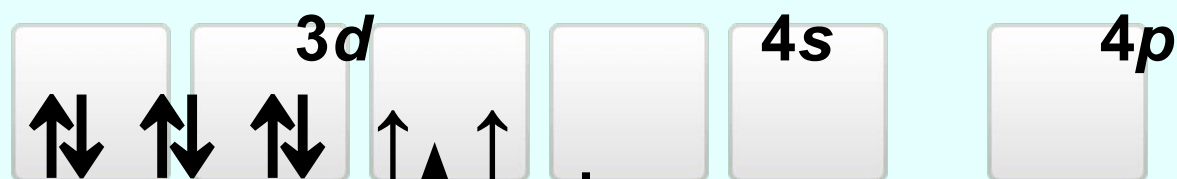
октаэдр



тетраэдр



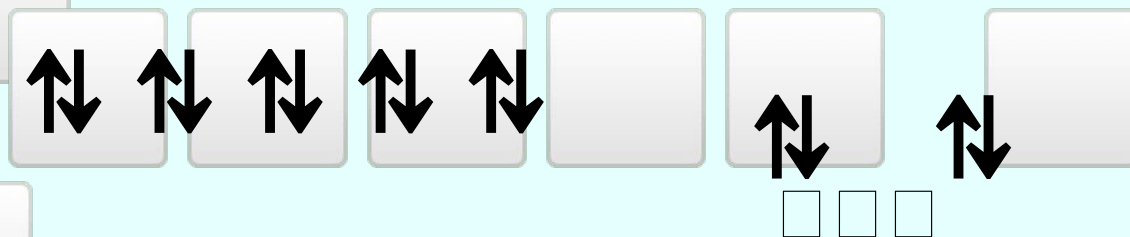
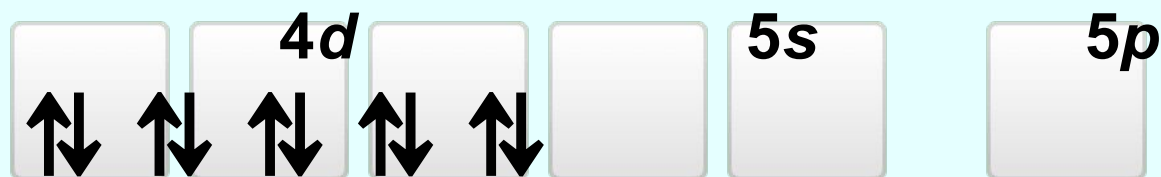
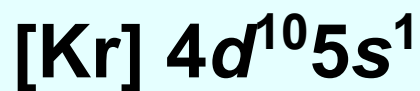
$$\mu = 0$$



квадрат



2



sp

линейная
структура