



www.news4k.com

Ракетный комплекс
«Патриот»

КОМПЛЕКСЫ



www.edga.ru

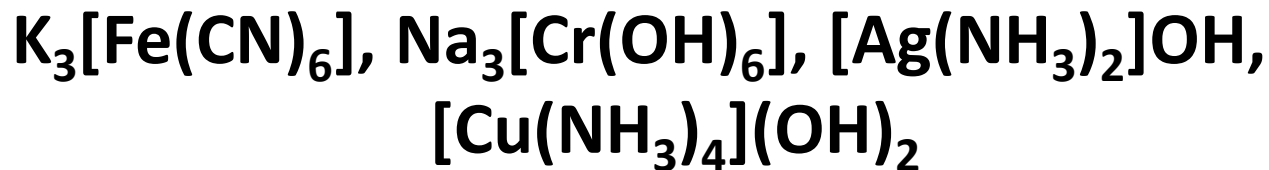
Жилой комплекс
«Воробьевы Горы»



$\text{Rb}[\text{IBrCl}]$

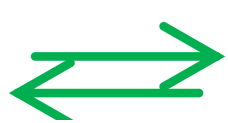
Что это такое

- **Комплексные соединения** – вещества, в состав которых входят комплексные, т.е. сложные частицы, образующиеся присоединением **лигандов** (ионов или нейтральных молекул) к **комплексообразователю** (центральному атому) по донорно-акцепторному механизму.



- Все ионы (или молекулы), составляющие комплекс, способны к самостоятельному существованию.



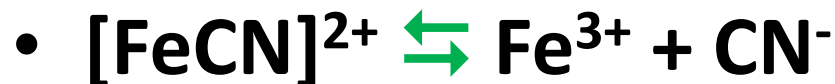


Координационная теория

внешняя
координационная
сфера



внутренняя
координационная
сфера



задача

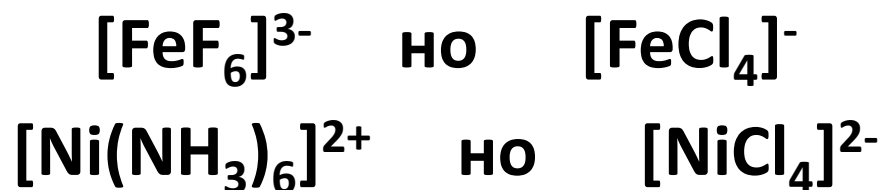


равновесие



Координационное число

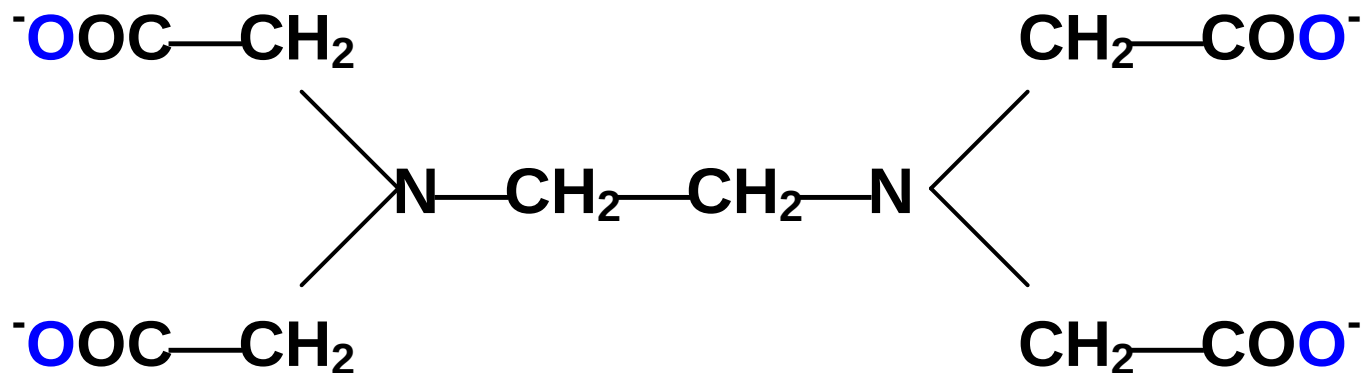
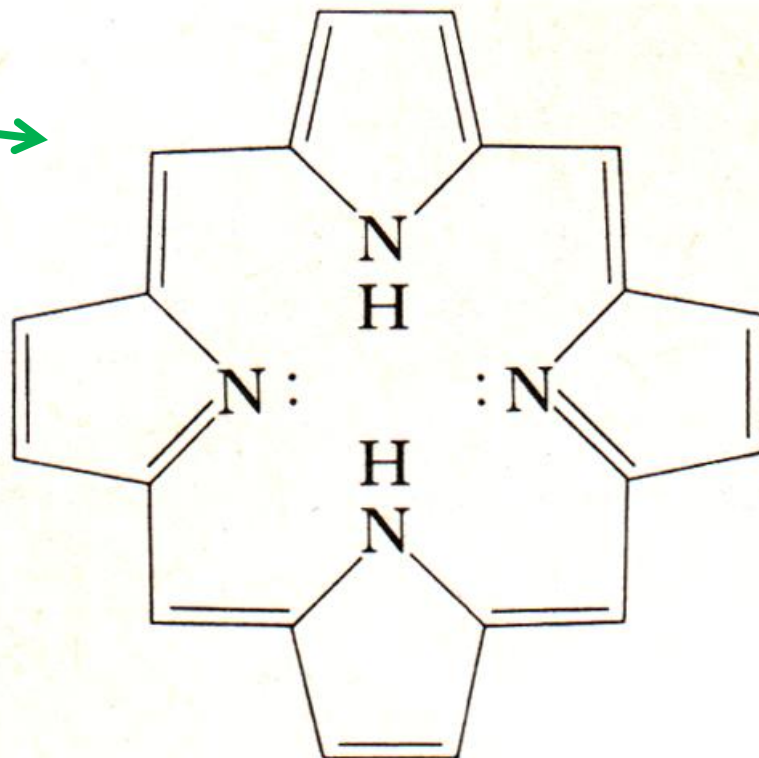
- **Координационное число** (КЧ) центрального атома – число монодентантных лигандов, входящих во внутреннюю координационную сферу
- **Монодентантный лиганд** – лиганд, занимающий во внутренней координационной сфере только одно место.
- **Бидентантный лиганд** – ...



Заряд центрального иона	+1	+2	+3	+4
КЧ	2	4, 6	6, 4	8, 6

Полидентантные лиганды

- порфин
- этилендиамин
 $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$
- оксалат-ион $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
 -O-CO-CO-O-
- этилендиаминтетра-
ацетат-ион (ЭДТА)

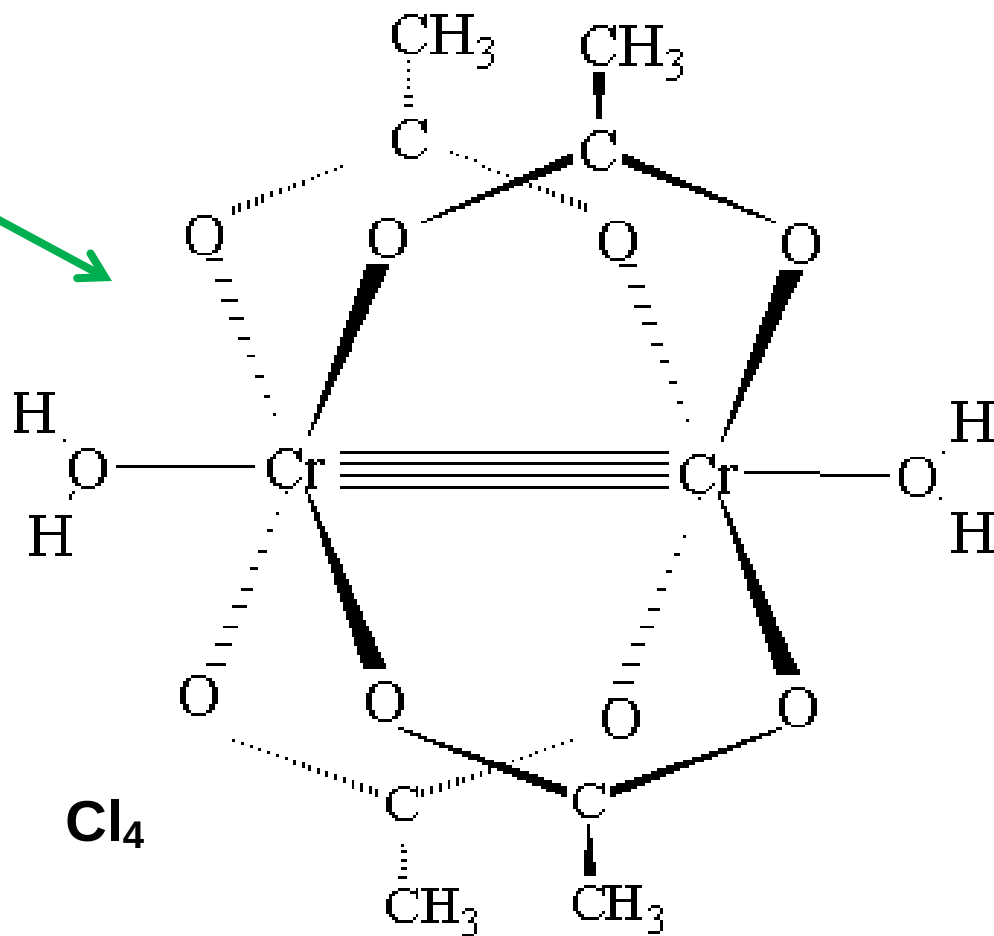
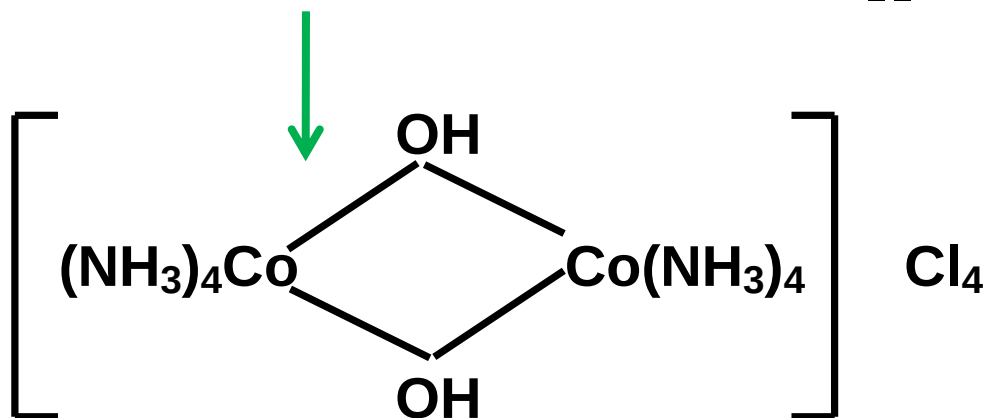


Полиядерные комплексы

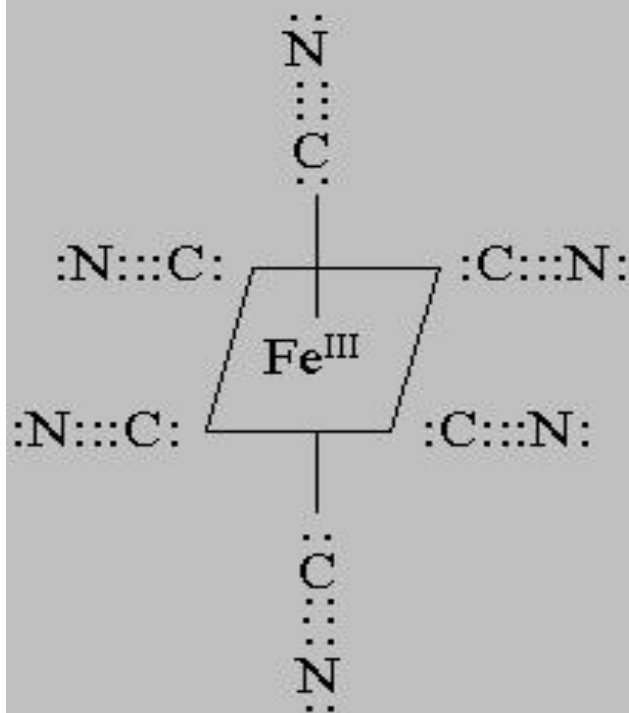
- Полиядерные комплексы** – комплексные соединения, содержащие не один центральный ион, а несколько.

кластер

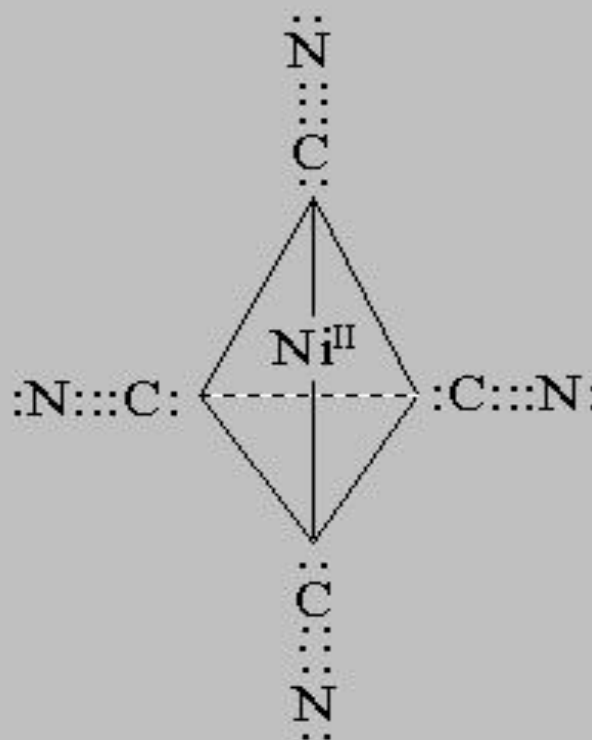
комплекс с
мостиковыми
лигандами



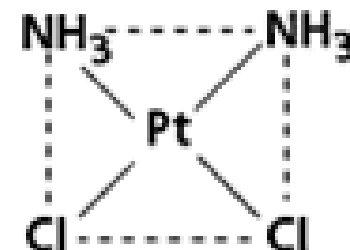
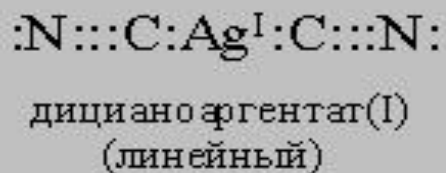
Геометрия комплексов



гексацианоферрат(III)-ион
(октаэдрический)



тетрацианоникелат(II)-ион
(тетраэдрический)



диамминдихлор-
платина (II)
(квадратный)



Изомерия комплексов

Структурная

Пространственная

Солевая
(изомерия
связи)

Координа-
ционная

Оптическая

Геометрическая

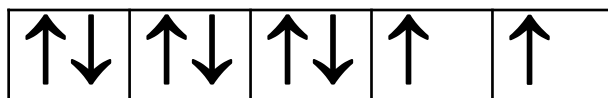
Ионизационная



Метод валентных связей

Вид комплекса	Октаэдрический	Тетраэдрический	Квадратный	Линейный
Тип гибридизации	d^2sp^3 , sp^3d^2	sp^3	dsp^2	sp

Pt^{2+}



$5d$

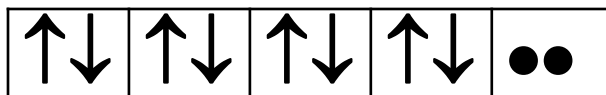


$6s$

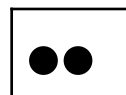


$6p$

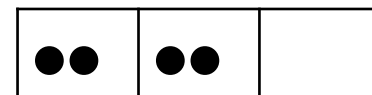
$[Pt(NH_3)_4]^{2+}$



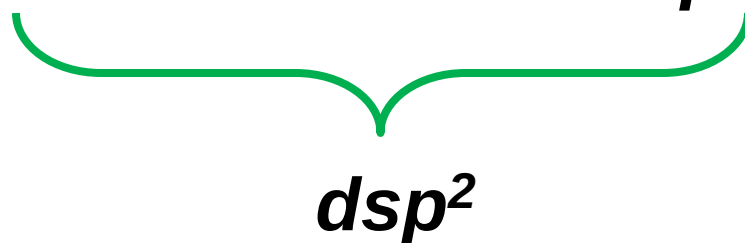
$5d$



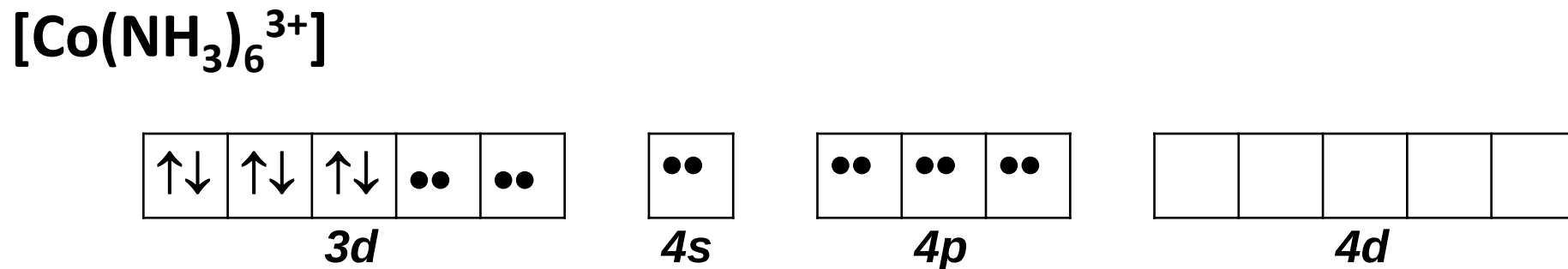
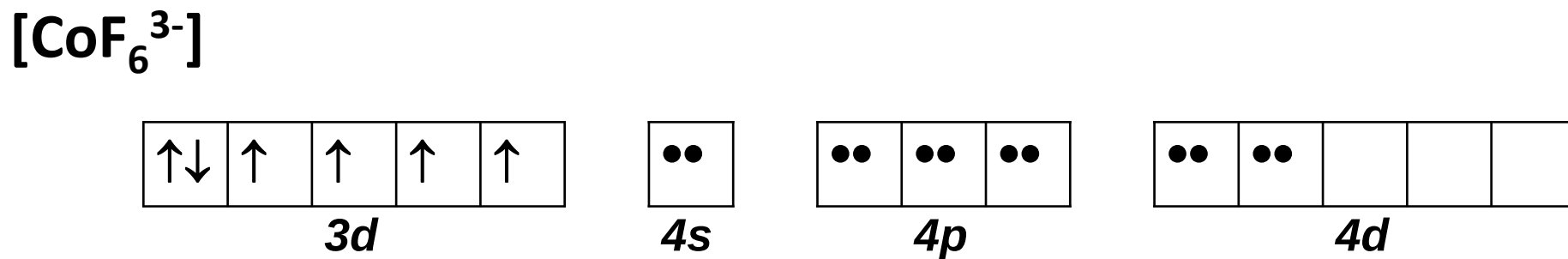
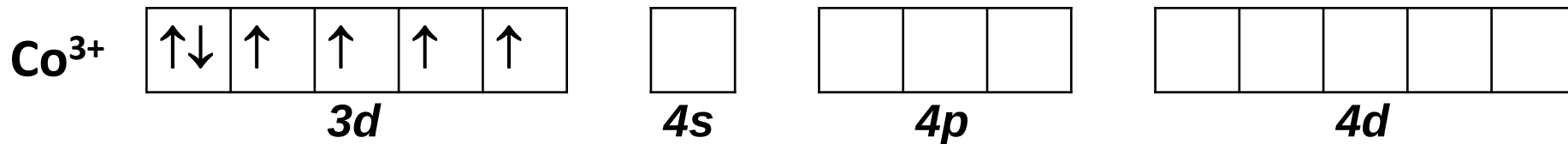
$6s$



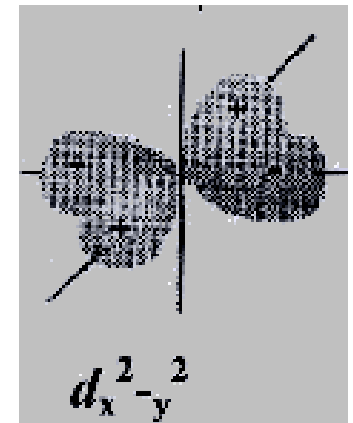
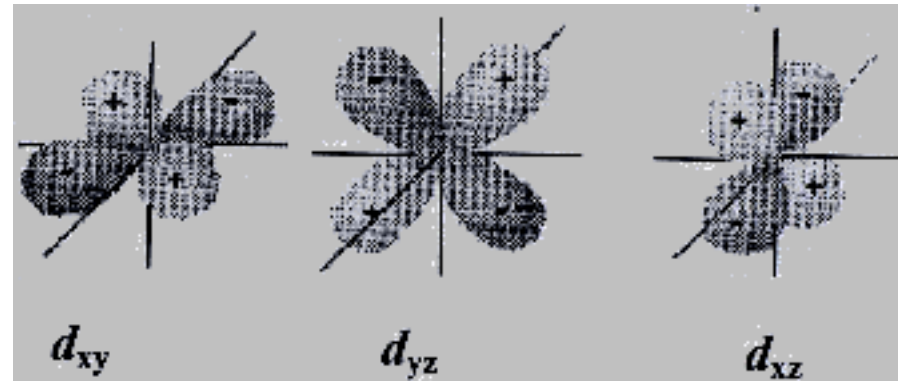
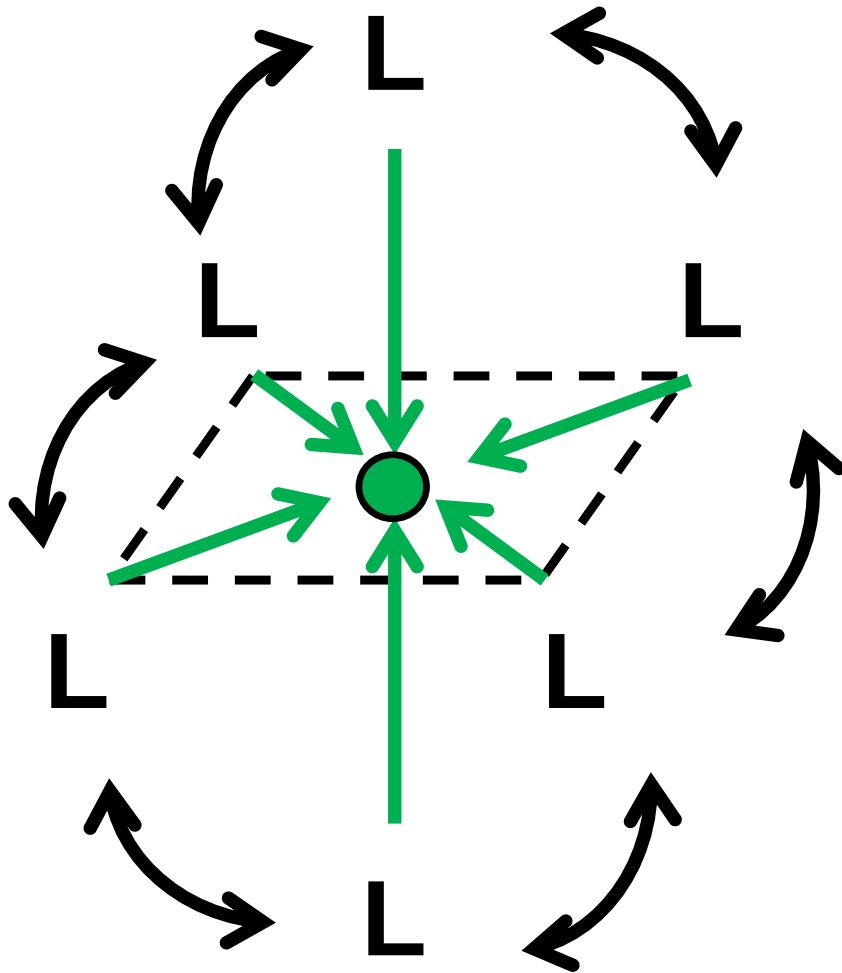
$6p$



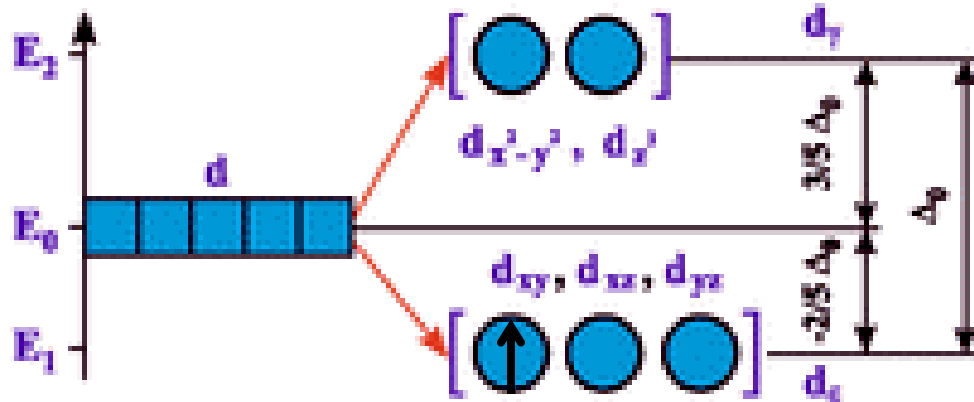
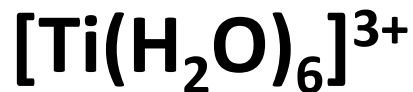
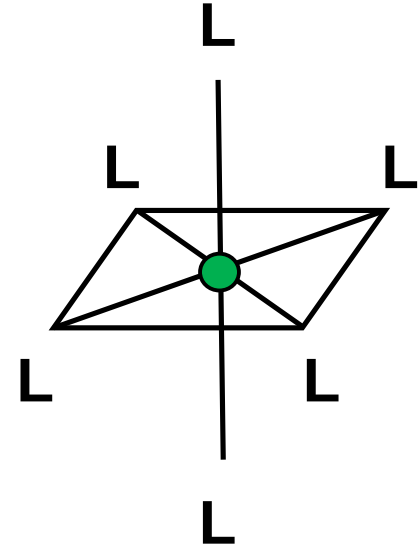
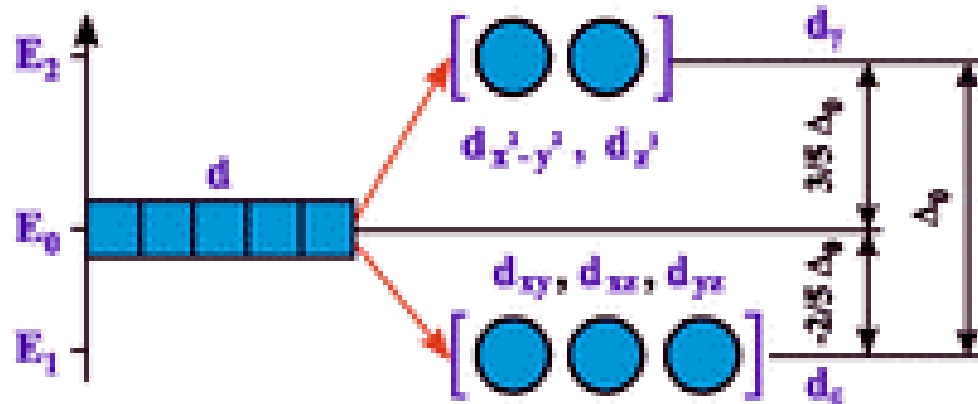
Метод валентных связей



Теория кристаллического поля



Расщепление в октаэдре



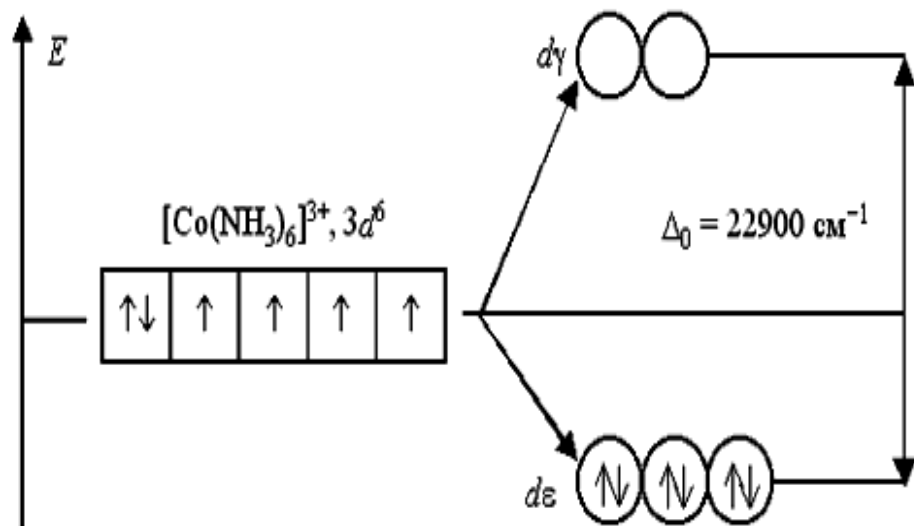
$\Delta = 238 \text{ кДж/моль}$
 $\lambda = 510 \text{ нм}$
фиолетовый!

Зависимость Δ от лиганда

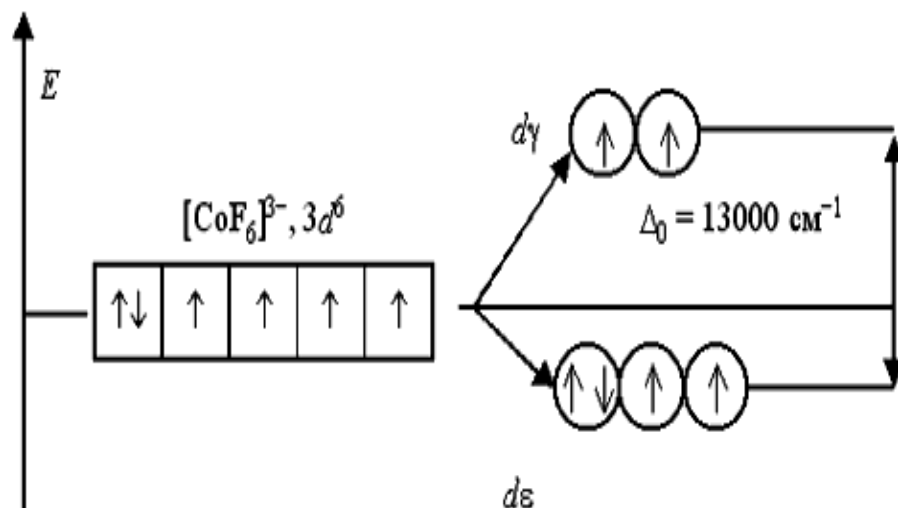
Спектрохимический ряд лигандов (по величине поля):



Е отталкивания электронов $\text{Co}^{3+} = 251 \text{ кДж/моль}$

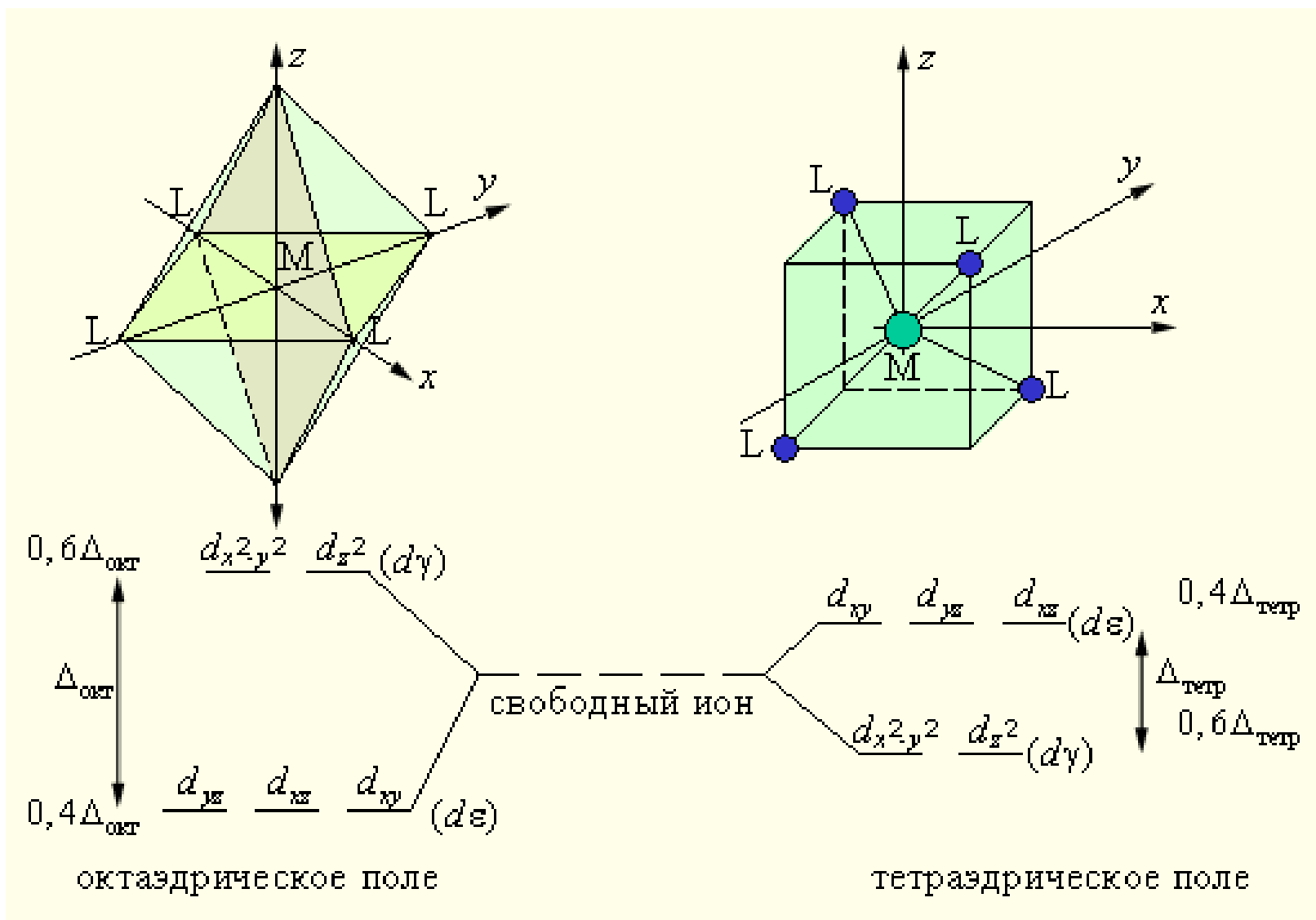


$$\Delta = 265 \text{ кДж/моль}$$



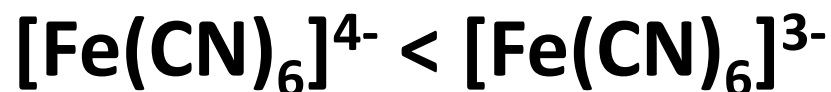
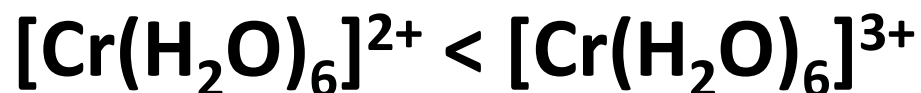
$$\Delta = 156 \text{ кДж/моль}$$

Расщепление в тетраэдре

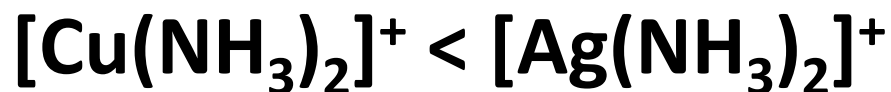


Зависимость Δ от комплексообразователя

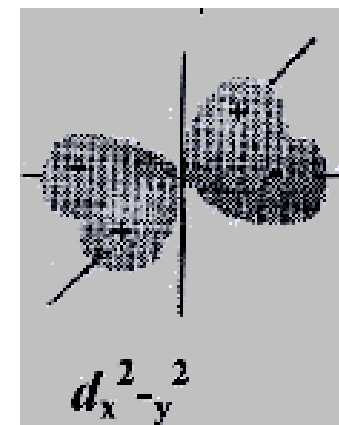
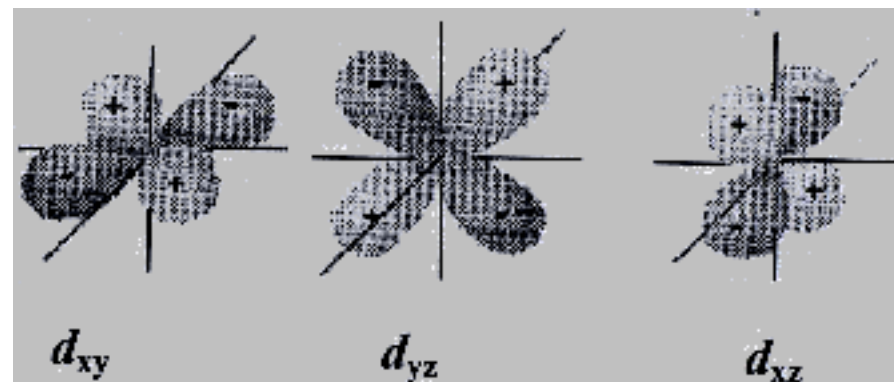
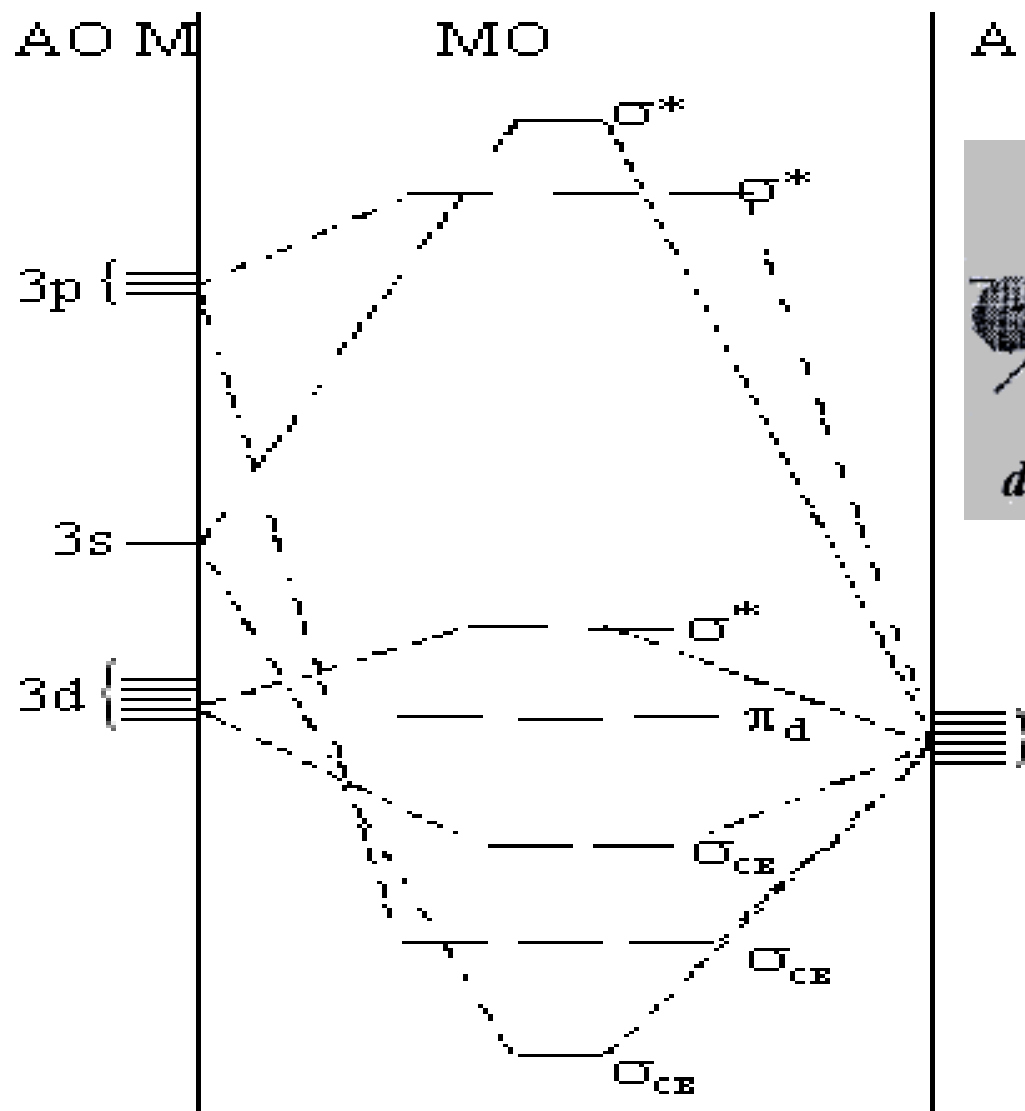
- Рост степени окисления $\rightarrow$ рост Δ



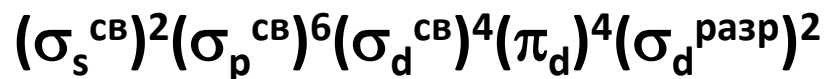
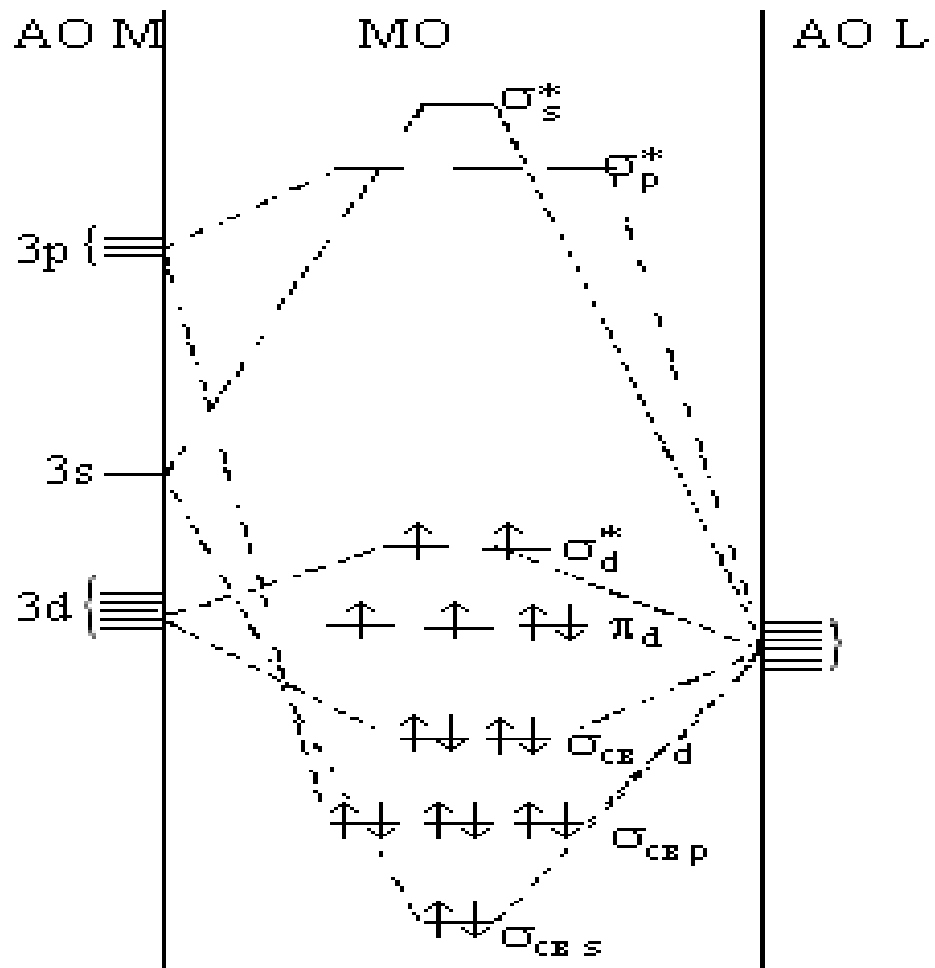
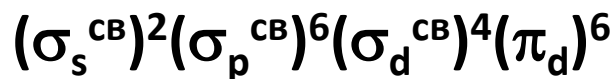
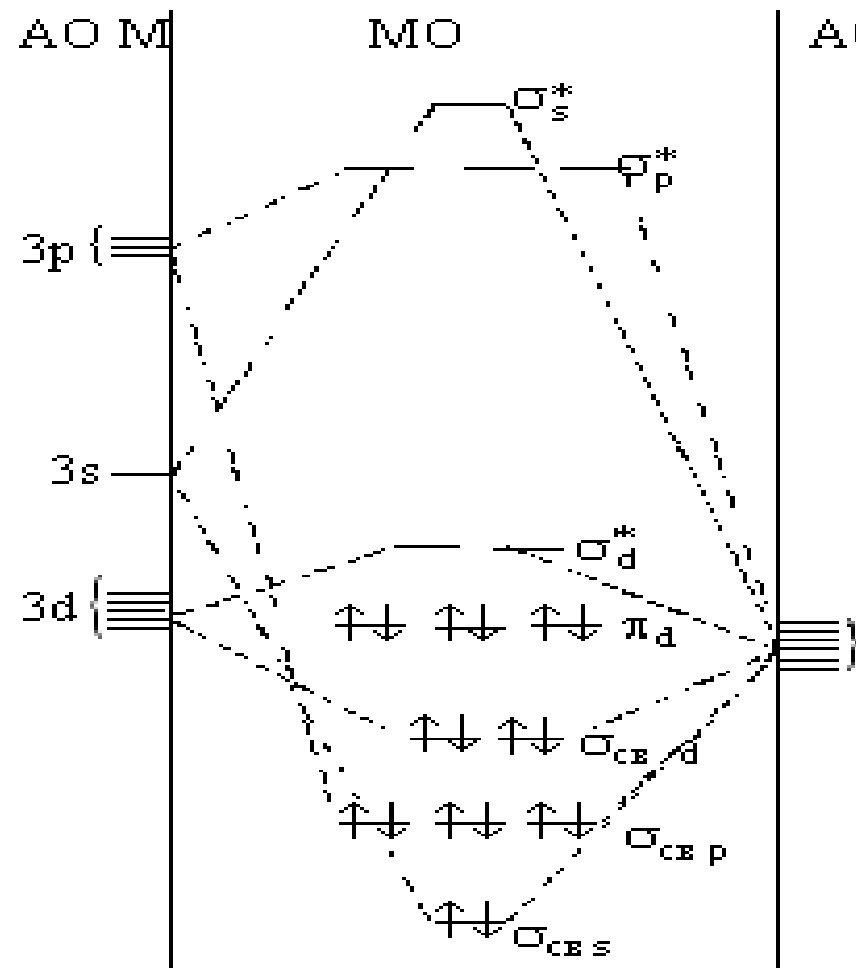
- Рост номера периода $\rightarrow$ рост Δ



Метод МО для октаэдрических комплексов

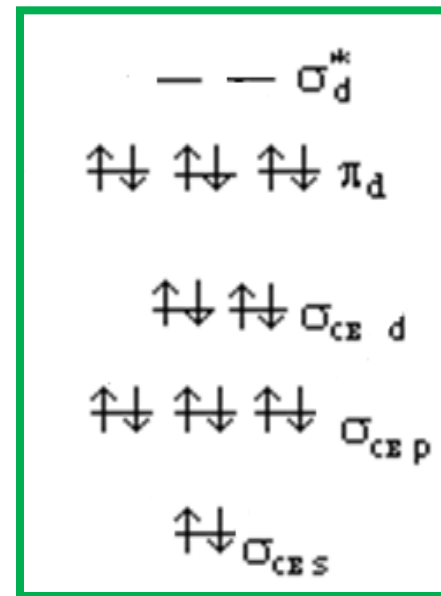
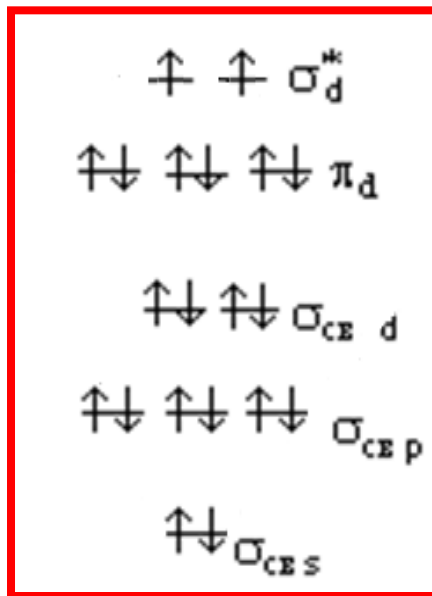
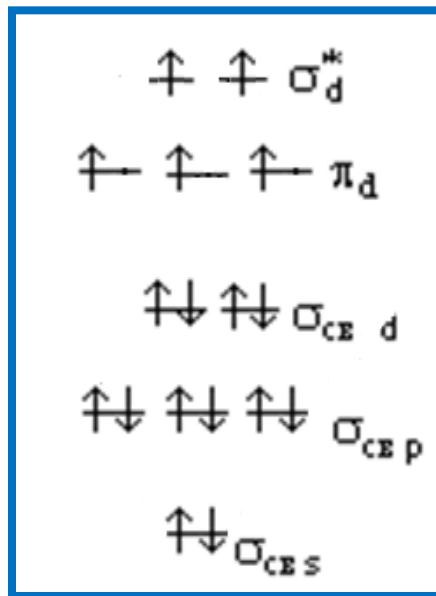
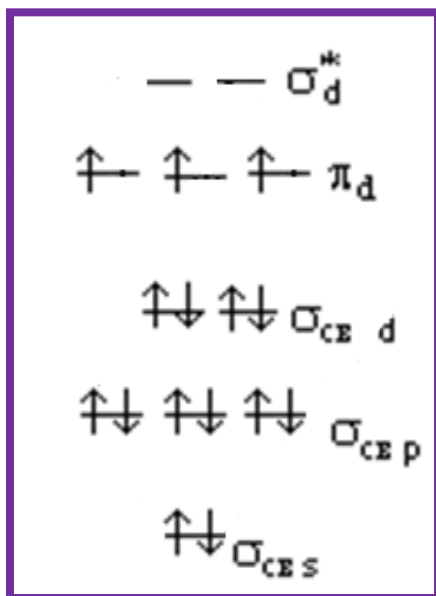


Метод МО для комплексов Co^{3+}



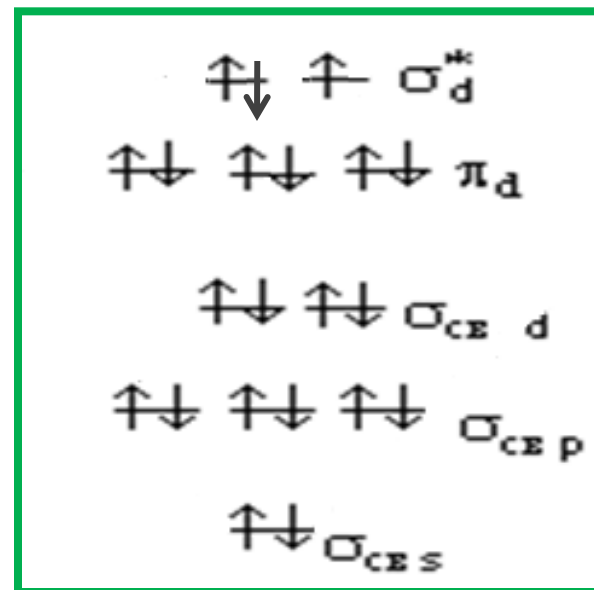
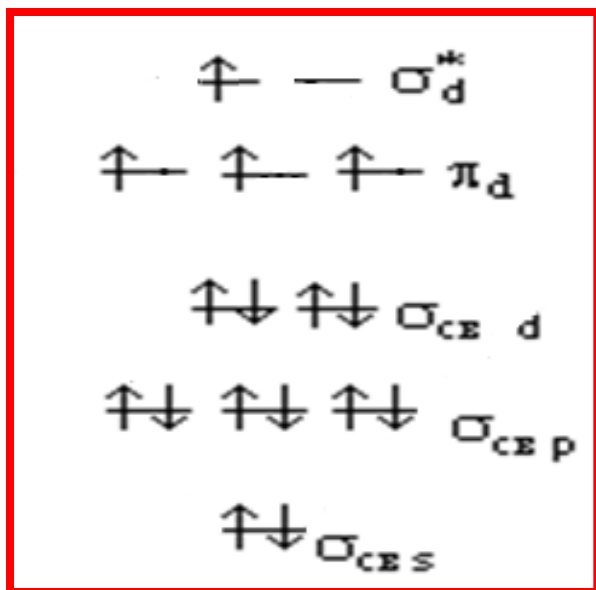
Устойчивые октаэдрические комплексы

Электронная конфигурация комплекса	Электронная конфигурация центрального иона	Примеры центральных ионов
$(\sigma_d^{CB})^{12}(\pi_d)^3$	d^3	Cr^{3+}, Mn^{4+}
$(\sigma_d^{CB})^{12}(\pi_d)^3(\sigma_d^{разр})^2$	d^5	Mn^{2+}, Fe^{3+}
$(\sigma_d^{CB})^{12}(\pi_d)^6(\sigma_d^{разр})^2$	d^8	Ni^{2+}
$(\sigma_d^{CB})^{12}(\pi_d)^6$	d^6	$Co^{3+}, Fe^{2+}, Pt^{4+}$



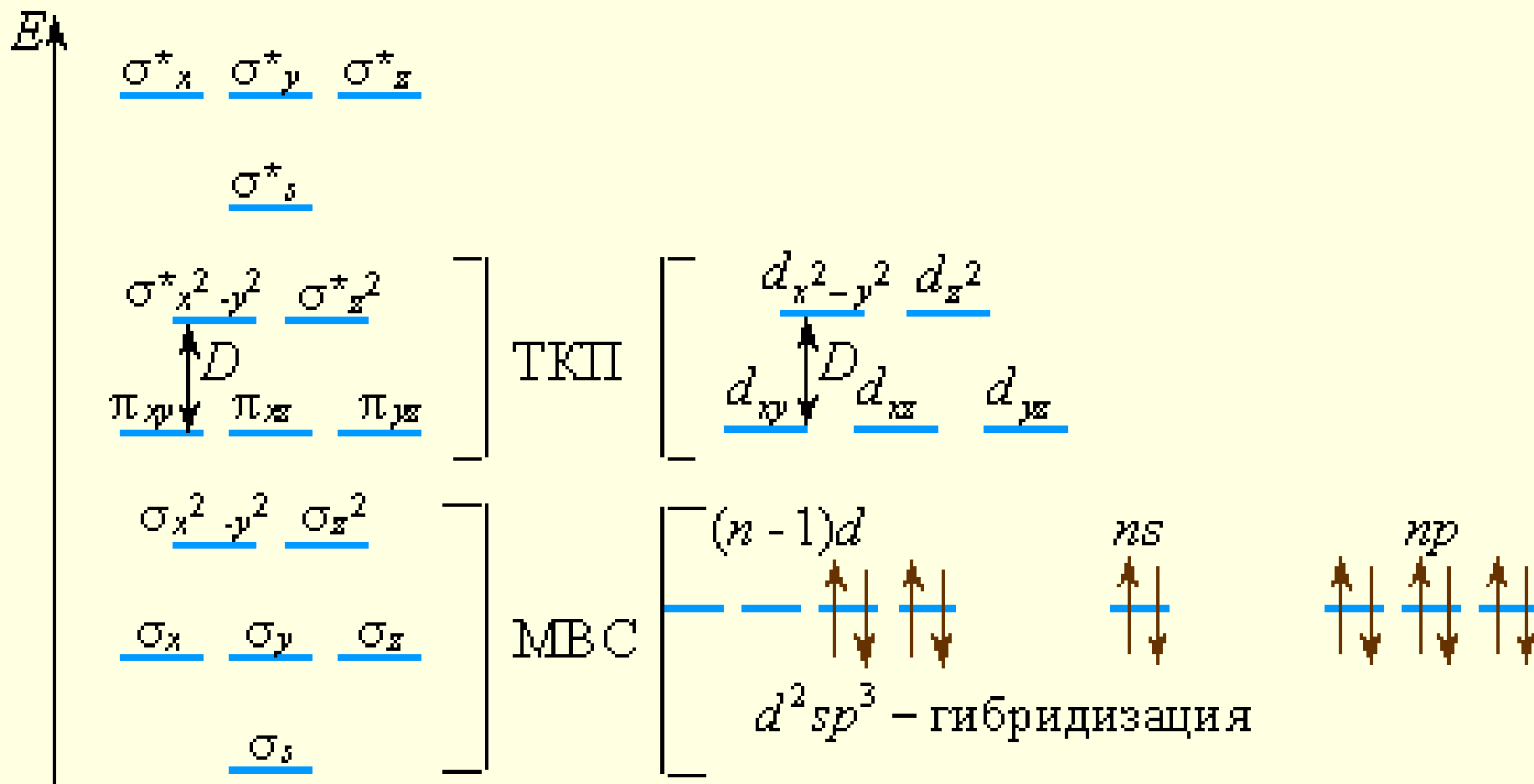
Неустойчивые октаэдрические комплексы

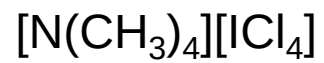
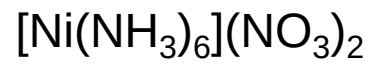
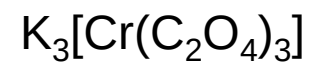
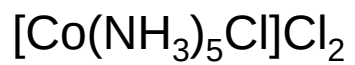
Электронная конфигурация комплекса	Электронная конфигурация центрального иона	Примеры центральных ионов
$(\sigma_d^{CB})^{12}(\pi_d)^3(\sigma_d^{разр})^1$	d^4	Cr^{2+} , Mn^{3+}
$(\sigma_d^{CB})^{12}(\pi_d)^6(\sigma_d^{разр})^3$	d^9	Cu^{2+}



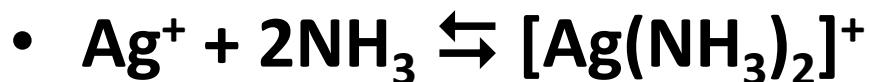
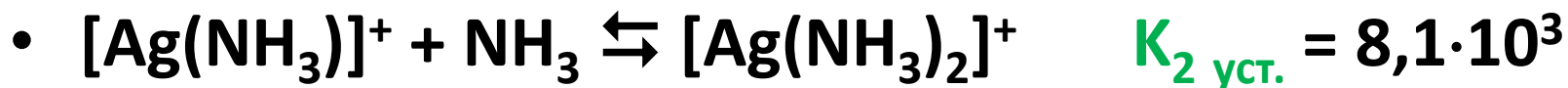
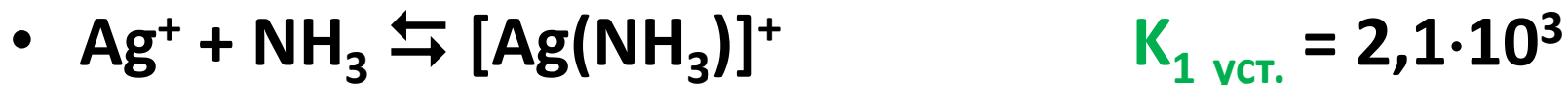
Как соотносятся теории

ММО





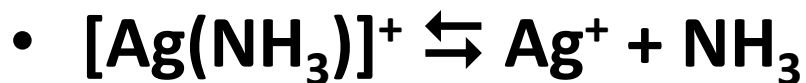
Равновесия комплексообразования



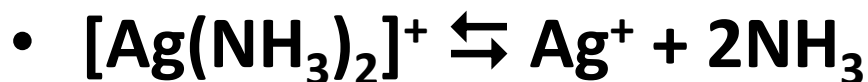
$$K_{1,2 \text{ уст.}} = K_{1 \text{ уст.}} \cdot K_{2 \text{ уст.}} = 1,7 \cdot 10^7$$



$$K_{2 \text{ нест.}} = 1/K_{2 \text{ уст.}} = 1,2 \cdot 10^{-4}$$



$$K_{1 \text{ нест.}} = 1/K_{1 \text{ уст.}} = 4,8 \cdot 10^{-4}$$



$$K_{1,2 \text{ нест.}} = K_{1 \text{ нест.}} \cdot K_{2 \text{ нест.}} = 1/K_{1,2 \text{ уст.}} = 5,8 \cdot 10^{-8}$$

$$\lg K_{\text{уст.}} = - \lg K_{\text{нест.}}$$

Устойчивость комплекса



- $\text{Cu}^{2+} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}$ $\lg K_1 = 3,99$
- $[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+} \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ $\lg K_{1,2} = 7,33$
- $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+} \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$ $\lg K_{1,2,3} = 10,06$
- $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+} \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ $\lg K_{1,2,3,4} = 12,03$
- $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ $\lg K_{1,2,3,4,5} = 11,43$
- $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]^{2+} \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ $\lg K_{1,2,3,4,5,6} = 8,9$

$\lg K_1$	$\lg K_2$	$\lg K_3$	$\lg K_4$	$\lg K_5$	$\lg K_6$
3,99	3,34	2,73	1,97	-0,60	-2,53

Задача



- Если подействовать на раствор соединения состава $\text{PtCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$ раствором нитрата серебра, то весь содержащийся в этом соединении хлор выпадает в осадок в виде хлорида серебра.

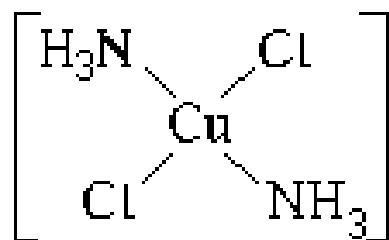


- Раствор соединения $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ не дает осадка с раствором нитрата серебра.

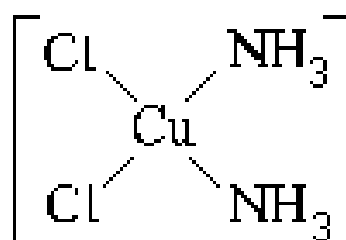


- Напишите формулы этих комплексных соединений.
- Предскажите сравнительную электропроводность растворов $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$.

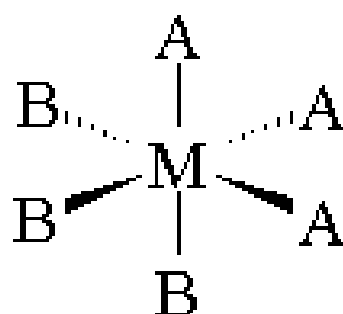
Геометрическая изомерия



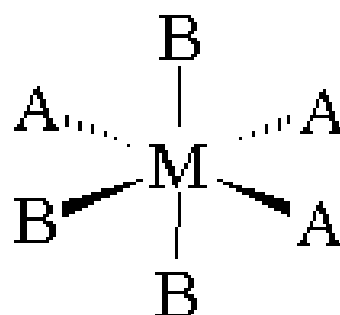
транс-изомер



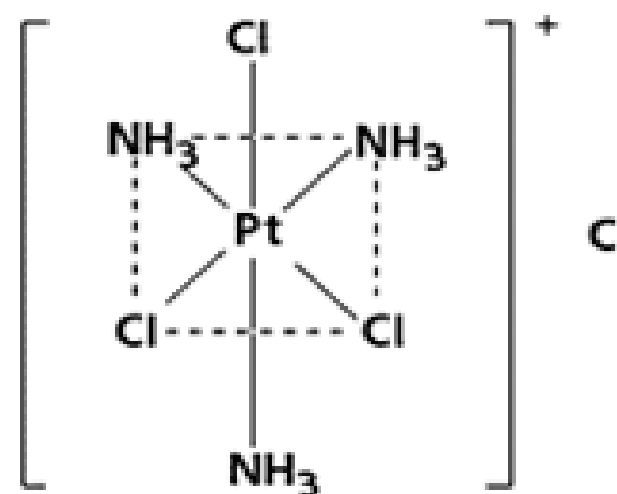
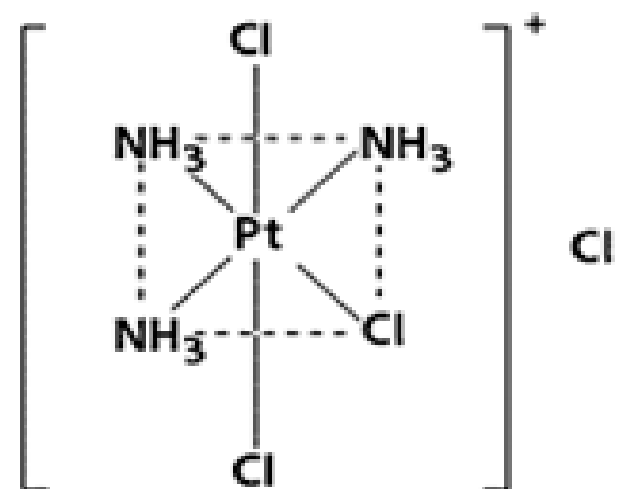
цис-изомер



гран-изомер

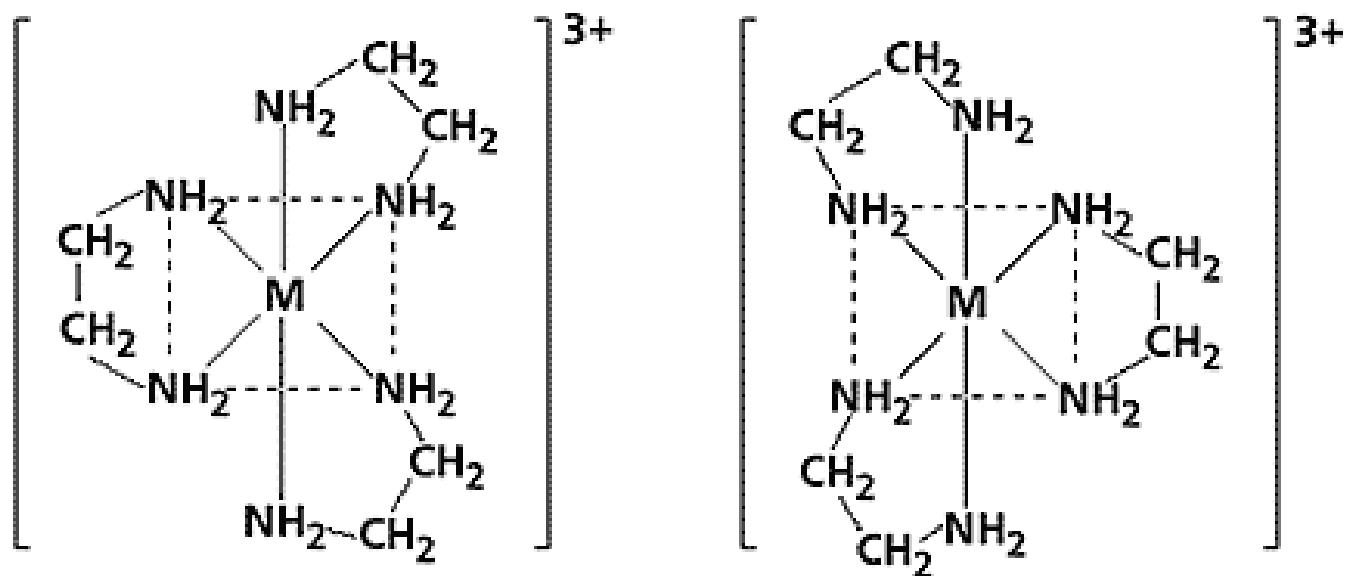
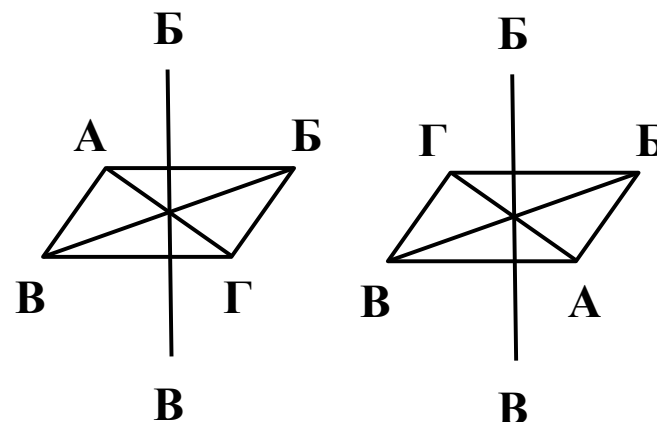
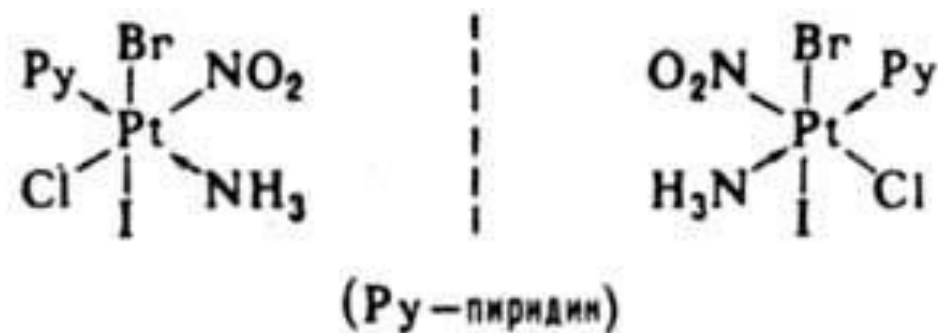


ос-изомер





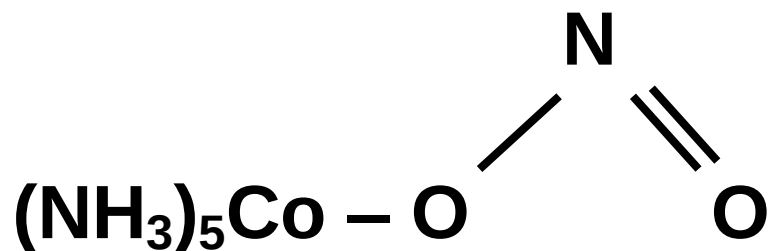
Оптическая изомерия



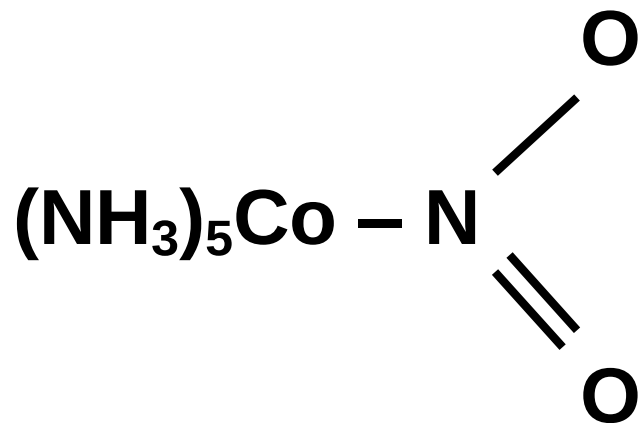


Солевая изомерия

- Пентааммин**нитрито**кобальт (II) – красный



- Пентааммин**нитро**кобальт (II) – желтый



Ионизационная изомерия



$[\text{CoBr}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$	фиолетовый
$[\text{CoSO}_4(\text{NH}_3)_5]\text{Br}$	красный

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$	сине-фиолетовый
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{H}_2\text{O}$	темно-зеленый
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2](\text{H}_2\text{O})_2$	светло-зеленый
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3](\text{H}_2\text{O})_3$	красный



Координационная изомерия

- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$ и $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$
- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PdCl}_4]$ и $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$