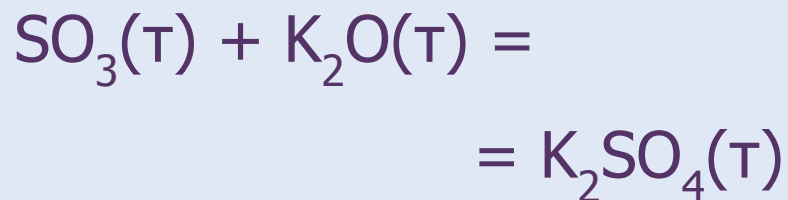
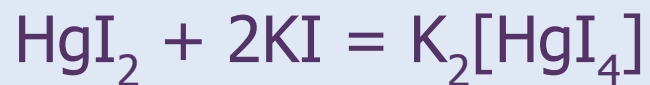




Химия элементов.

Комплексные соединения. Основные понятия координационной теории. Номенклатура. Типы комплексных соединений. Поведение в растворе

Простые и комплексные соединения



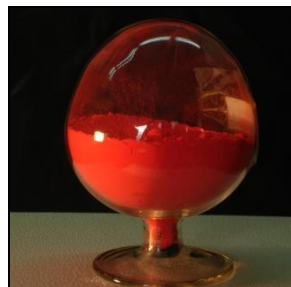
- $\text{HgI}_2(\text{т}) + 2\text{K}^+(\text{р}) + 2\text{I}^-(\text{р}) = \\ = 2\text{K}^+(\text{р}) + [\text{HgI}_4]^{2-}(\text{р})$
- $\text{K}_2\text{O}(\text{т}) + \text{SO}_3(\text{т}) = \\ = 2\text{K}^+(\text{р}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{р})$



SO_3



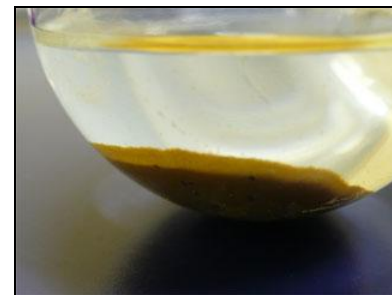
K_2SO_4



HgI_2



KI



$\text{K}_2[\text{HgI}_4]$

Комплексные (координационные) соединения



Красная
кровяная соль



Медный купорос



Хромокалиевые
квасцы

Комплексами называют сложные частицы, образованные из реально существующих более простых, способные к **самостоятельному** существованию:

в узлах кристаллической решетки или в растворе

Координационная теория (1893 г.)

Внутренняя и внешняя сфера
комплексного соединения $[ML_x]Y_z$

Комплексообразователь $M^{\pm v}$

Лиганды $L^{\pm v}$

Координационное число $KЧ$

Дентатность лигандов

Многоядерные комплексы

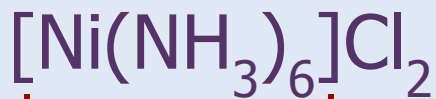
(мостиковые, смешанные, кластеры)



Альфред Вернер
(1866-1919),
швейцарский химик

Внутренняя сфера [комплекс] Внешняя сфера (противоион)

Примеры



Внутр.сфера

Внеш.сфера



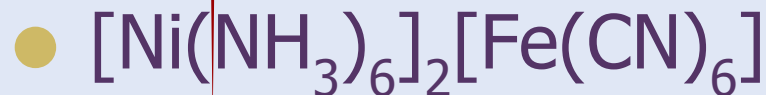
Внеш.сфера

Внутр.сфера



Внутр.сфера

Внеш.сферы
нет



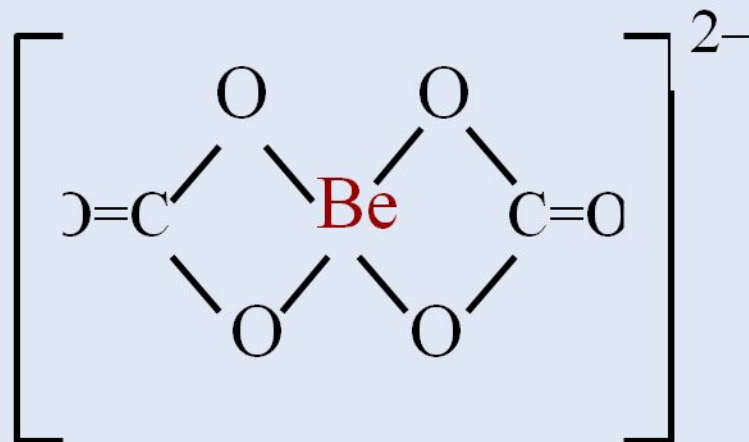
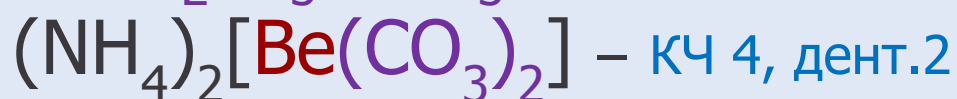
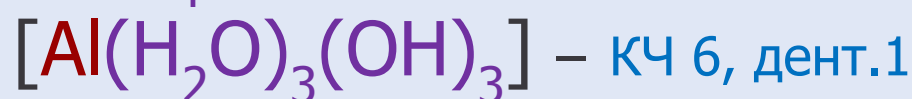
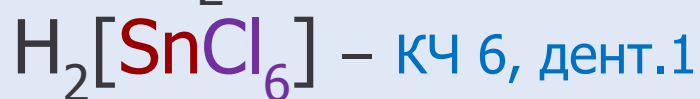
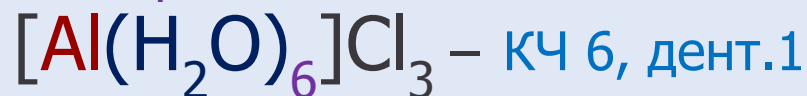
Внутр.сфера

Внеш.сфера

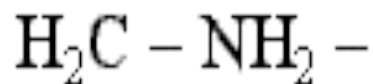
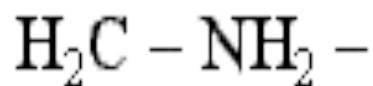
Внеш.сфера

Внутр.сфера

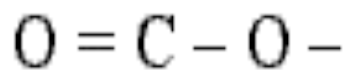
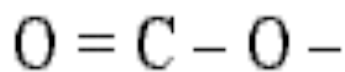
Комплексообразователь, лиганды, КЧ и дентатность. Примеры



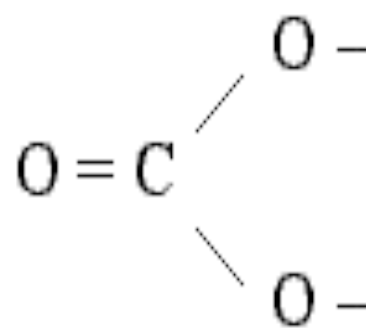
Полидентатные лиганды



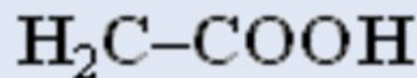
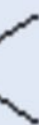
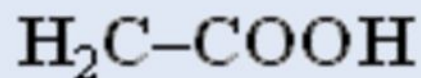
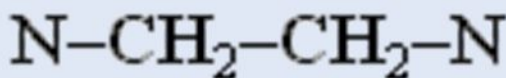
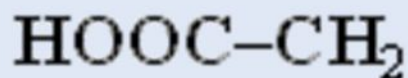
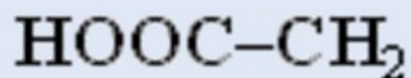
этилендиамин



оксалаат-ион



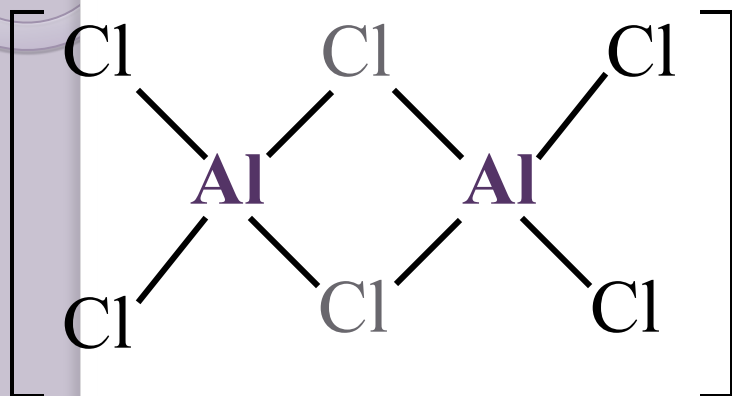
карбонат-ион



этилендиаминтетрауксусная кислота

Многоядерные комплексы

Мостиковый

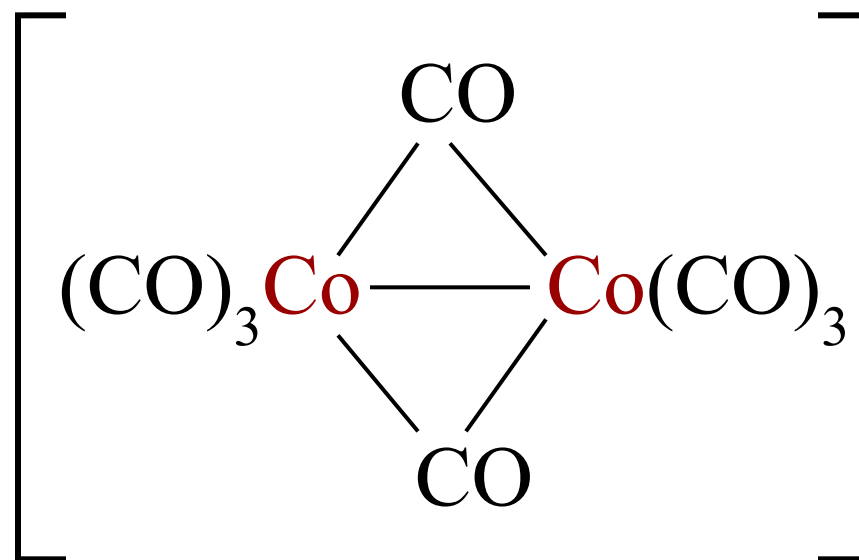


КЧ 4, дент. 1 и 2

Кластер



Смешанный тип



КЧ 6, дент. 1 и 2

Номенклатура комплексных соединений.

1. Названия лигандов

L^- : окончание «о»	
F^-	фторо-
Cl^-	хлоро-
O^{2-}	оксо-
S^{2-}	тио-
OH^-	гидроксо-
SO_4^{2-}	сульфато-
CN^-	циано-
NO_2^-	нитро-
H^-	гидридо-
(H^+)	(гидро-)

L^0 : название	
H_2O	аква
NH_3	аммин
CO	карбонил
NO	нитрозил
py	пиридин C_5H_5N
en	этилендиамин $NH_2CH_2CH_2NH_2$

L^+ : окончание «ий»	
$N_2H_5^+$	гидразиний
H^+	гидро-

2. Формулы и названия компл. соединений.

$[M(L^+)(L^0)(L^-)]^{\pm,0}$

Число лигандов –
греч. числит.

1 – (моно)

2 – ди

3 – три

4 – тетра

5 – пента

6 – гекса

7 – гепта ...

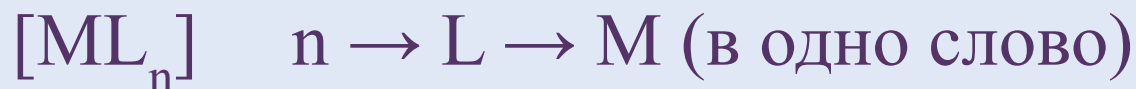
Название комплекса:

число лигандов каждого
типа → название лигандов
→ название комплексообр.
в нужной форме

- Число сложных лигандов:
*бис-, трис-, тетракис-,
пентакис- ...*
- $[M(en)_4]$ - *тетракис*
(этилендиамин)...
- $[M(SO_4^{2-})_2]$ *бис(сульфато-)*...

3. Названия комплексных соединений

А) Комплексы без внешней сферы



Примеры:

$[Ni(CO)_4]$ – тетракарбонилникель;

$[Co_2(CO)_8]$ – октакарбонилдикобальт;

$[Al_2Cl_6]$ – гексахлородиалюминий;

$[Co^{+III}(NH_3)_3Cl_3]$ – трихлоротриамминкобальт(III)

$[Co^{+II}(H_2O)_4(NO_2)_2]$ – динитротетрааквакобальт(II)

Названия комплексных соединений

● Б) Комплексный катион



«анион катиона»: $n \rightarrow L \rightarrow \text{M}(\text{ст.ок.})$

Примеры:



гидроксид диамминсеребра(I);



хлорид-дигидроксид гексаамминкобальта(III);



хлорид дигидроксоноаамминдихрома(III)

Названия комплексных соединений

В) Комплексный анион



«анион катиона»:

анион $n \rightarrow L \rightarrow M(\text{ст.ок.})$ -«ат»

Примеры:

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

$[Ag(CN)_2]^-$ – дицианоаргентат(I)-ион

$K_2[HgI_4]$ – тетраиодомеркурат(II) калия

$K_2[PtCl_6]$ – гексахлороплатинат(IV) калия

Ag – аргент-

Au – аур-

Cu – купр-

Fe – ферр-

Hg – меркур-

Mn – манган-

Ni – никкол-

Pb – плюмб-

Sb – стиб-

Sn – станн-

Упражнения:



бис(тиосульфато)аргентат(I) натрия



гексацианоферрат(II) тетрапиридинплатины(II)



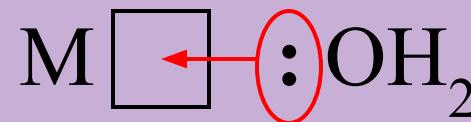
сульфат гексаакваалюминия-гексааквакалия



сульфат ди(μ-гидроксо)бис(тетраакваалюминия)

Типы комплексных соединений.

1. Аквакомплексы

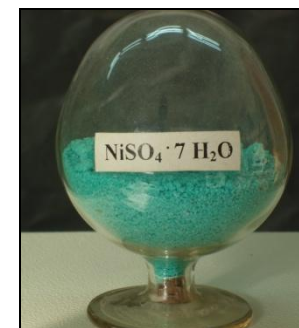
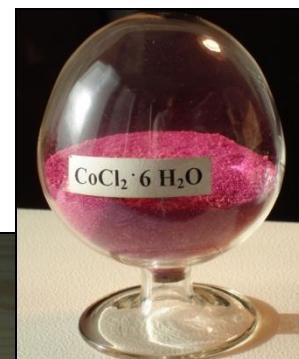
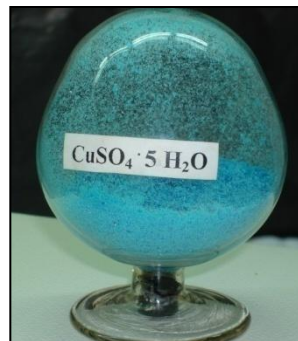


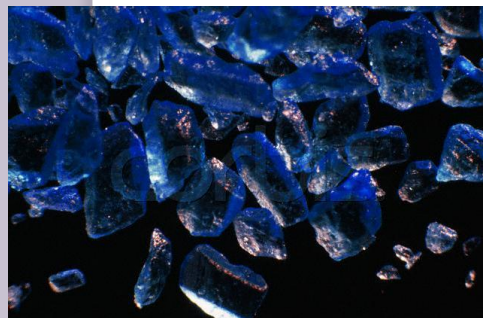
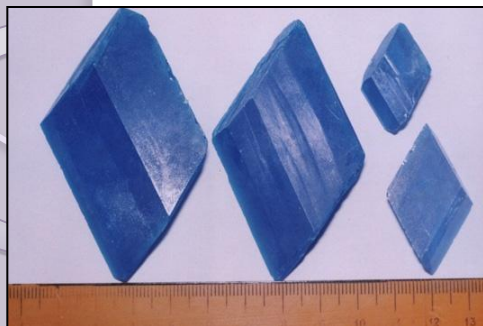
В водных растворах:

- $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$
- $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
- $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \dots$

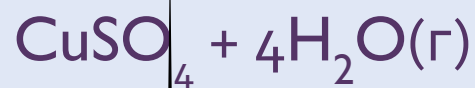
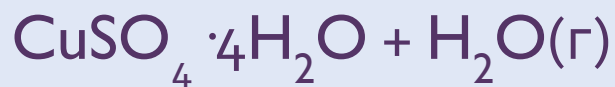
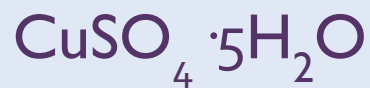
Кристаллогидраты:

- $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$
- $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$
- $[\text{K}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2$
- $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$





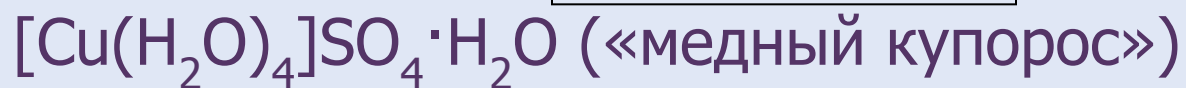
Термич. разложение:



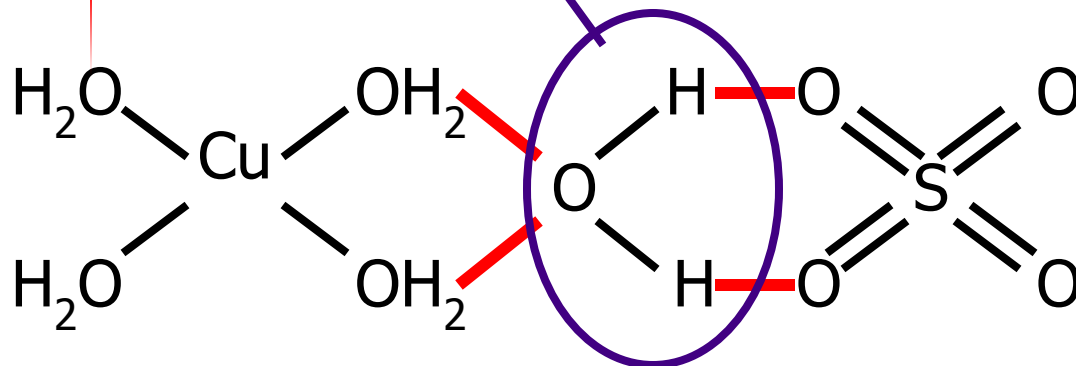
Аквакомплексы



Кристаллогидрат



Аквакомплекс

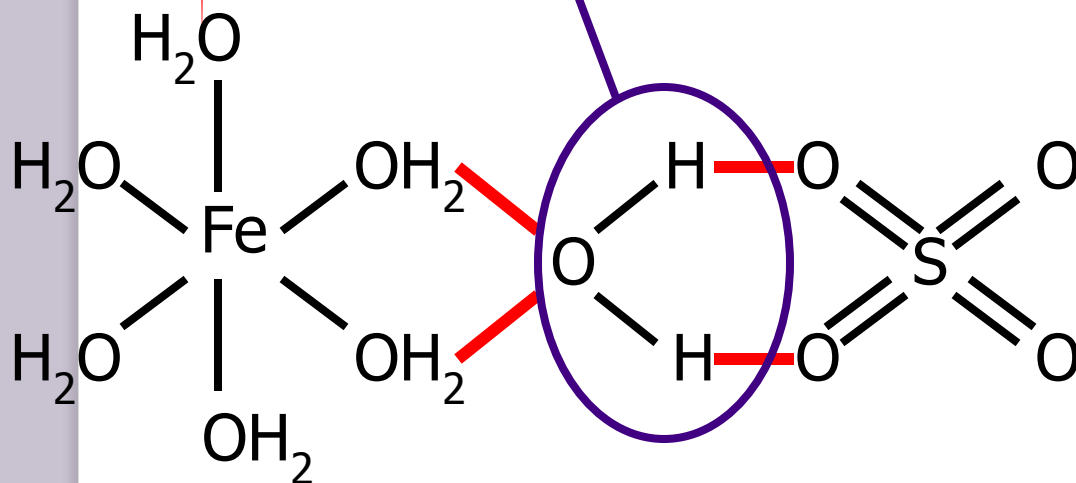


Кристаллогидрат

Аквакомплексы



Аквакомплекс



Аквакатионы — катионные кислоты (кроме катионов Щ, ЩЗ, Ag⁺, Tl⁺)

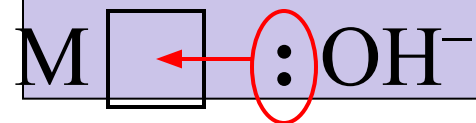
Аквакомплексы

Аквакатионы – катионные кислоты (кроме катионов Щ,ЩЗ, Ag^+ , Tl^+)



Кк для производных железа(II) и железа(III) составляют $1,8 \cdot 10^{-7}$ и $6,8 \cdot 10^{-3}$.

2. Гидроксокомплексы

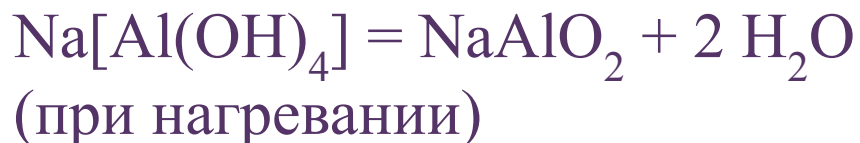


Получение:

- $\text{Zn(OH)}_2 + 2\text{OH}^- (\text{изб.}) = [\text{Zn(OH)}_4]^{2-}; \text{pH} \gg 7$

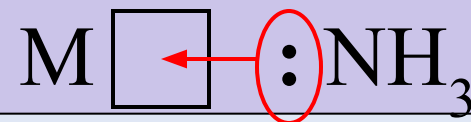
Разрушение:

- $[\text{Zn(OH)}_4]^{2-} (+\text{H}_3\text{O}^+)$
- $\square + \text{CH}_3\text{COOH}; \text{CO}_2; \text{NH}_4^+ (\text{сл.к-ты}, \text{pH} \approx 7)$
- $\text{Zn(OH)}_2(\text{т})$
- $\square + \text{H}_3\text{O}^+ (\text{сильн.к-ты}, \text{pH} < 7)$
- $[\text{Zn(H}_2\text{O)}_4]^{2+}$
- Образование гидроксокомплексов характерно для амфотерных элементов.



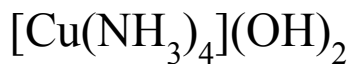
Протолиз – щелочная
среда $\text{pH} \gg 7$

3. Аммины (аммиакаты)



Получение:

- $\text{AgCl}(\text{т}) + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{изб.}) = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$
- $\text{NiSO}_4 + 6 \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4 + 6 \text{H}_2\text{O}$
- $\text{CoCl}_2 + 6 \text{NH}_3(\text{г}) = [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$
- $\text{AlCl}_3(\text{s}) + 6 \text{NH}_3(\text{ж}) = [\text{Al}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3(\text{s})$
- $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)]^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O};$
- $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)]^{2+} + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_2]^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$



3. Аммины (аммиакаты)

Разрушение:

- $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \dots$
- $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{AgI}(\tau) + \dots$
- $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{t}^\circ \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{r}) + \dots$
- $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{S} + 4 \text{H}_2\text{O} = \text{CuS} + 2 \text{NaOH} + 4 \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 + 6 \text{Br}_2 = \text{CuSO}_4 + 12 \text{HBr} + 2 \text{N}_2(\text{r})$



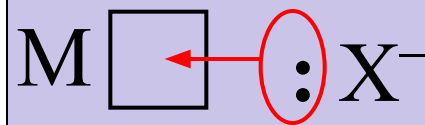
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ($b_6 = 1,6 \cdot 10^{35}$),
 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ($b_4 = 7,9 \cdot 10^{12}$),
 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ($b_4 = 4,2 \cdot 10^9$) и
некоторые другие.

4. Ацидокомплексы

В ацидокомплексах лигандами служат

анионы кислот, органических и неорганических:

F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , $C_2O_4^{2-}$, CH_3COO^- и др.



Получение:

- $HgI_2(т) + 2I^-(изб.) = [HgI_4]^{2-}$
- $[Fe(H_2O)_6]^{3+} + 6NCS^- = [Fe(NCS)_6]^{3-} + 6H_2O$

Разрушение:

- $[HgI_4]^{2-} + S^{2-} = HgS(т) + 4I^-$
- $[Fe(NCS)_6]^{3-} + 4F^- = [FeF_4]^- + 6NCS^-$

Получение и разрушение тиоцианатного к-са Fe(III)

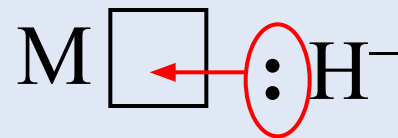


$K_4[Fe(CN)_6]$



$K_3[Fe(CN)_6]$

5. Гидридокомплексы



Комплексообразователи в гидридных комплексах чаще всего элементы IIIA-группы – **бор, алюминий, галлий, индий, таллий**. В ряду $[\text{BH}_4]^- > [\text{AlH}_4]^- > [\text{GaH}_4]^-$ устойчивость гидридных комплексов падает.

Получение:

- $4 \text{ NaH} + \text{B}(\text{OCH}_3)_3 = \text{Na}[\text{BH}_4] + 3 \text{CH}_3\text{ONa}$ (при 250°C)
- $4 \text{ LiH} + \text{AlCl}_3 = \text{Li}[\text{AlH}_4] + 3 \text{LiCl}$
- $3 \text{Li}[\text{BH}_4] + \text{AlCl}_3 = \text{Al}[\text{BH}_4]_3 + 3 \text{LiCl}$

Разрушение:

- $\text{Na}[\text{AlH}_4] + 4 \text{H}_2\text{O} = \text{NaOH} + \text{Al}(\text{OH})_3 + 4 \text{H}_2\uparrow$ (ОВР)
- $2 \text{Na}[\text{BH}_4] + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{B}_2\text{H}_6\uparrow + 2 \text{H}_2\uparrow$ (ОВР)



$\text{Li}[\text{AlH}_4]$



$\text{Na}[\text{BH}_4]$

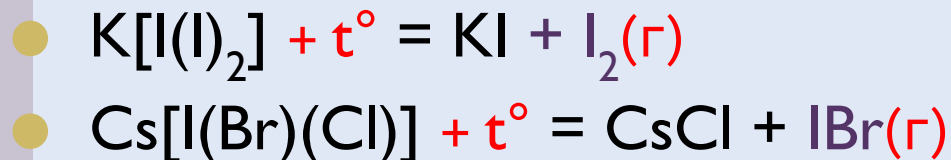
6. Анионгалогенаты $M [ЭГ'_m Г''_n]$ (Э, Г' и Г'' – галогены)

- **Степень окисления** комплексообразователя Э в анионгалогенатах может быть
- **положительной**, например, в $[I^{III}Cl_4]^-$,
- **нулевой** – как в $[(I_2)^0(I_3)_2]^{2-}$ и
- **отрицательной** в $[I^{-I}(I_2)_2]^-$.

Получение:



Разрушение:



7. Катионгалогены $[\text{Э}\Gamma'_m\Gamma''_n]\text{Z}$ (Э , Γ' и Γ'' – галогены)

Все катионгалогены – сильнейшие окислители. Они бурно реагируют с водой и органическими растворителями.

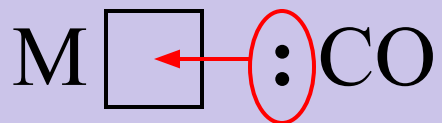
● **Получение:**

- $\text{ICl}_3 + \text{SbCl}_5 = [\text{ICl}_2][\text{SbCl}_6];$
- $\text{BrF}_3 + \text{AsF}_5 = [\text{BrF}_2][\text{AsF}_6]$

● **Свойства:**

- $\text{Ag}[\text{BrF}_4](\text{s}) + [\text{BrF}_2][\text{SbF}_6](\text{s}) = \text{Ag}[\text{SbF}_6](\text{s}) + 2\text{BrF}_3(\text{ж})$ в среде $\text{BrF}_3(\text{ж})$

8. Карбонилы



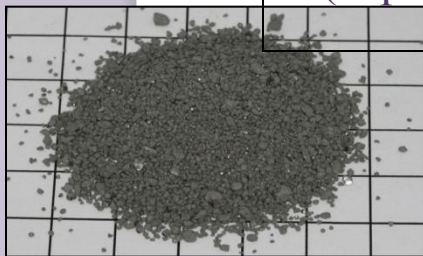
Получение:

- $\text{Ni(т)} + 4\text{CO(г)} = [\text{Ni(CO)}_4](\text{ж})$ (ниже 50°C)
тетракарбонилникель(0)

Разрушение:

- $[\text{Ni(CO)}_4](\text{ж}) + \text{т}^\circ = \text{Ni(т)} + 4\text{CO(г)}$ (выше 200°C)
- $[\text{Ni(CO)}_4] + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{разб.}) = \text{NiSO}_4 + 4\text{CO}\uparrow + \text{H}_2\uparrow$
- $2[\text{Fe(CO)}_5] + 3\text{Cl}_2 = 2\text{FeCl}_3 + 10\text{CO}$

Высокочистое железо
(карбонильный метод
очистки)



Состав карбонильных комплексов: $[\text{Cr(CO)}_6]$, $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$, $[\text{Fe(CO)}_5]$, $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ и др.

8. Карбонилы

Карбонильные комплексы в обычных условиях — кристаллические вещества или жидкости, легколетучие и низкие температуры пл. и кип.:

соединение	температура плавления, °С	соединение	температура плавления, °С
$[\text{Cr}(\text{CO})_6]$	возгоняется	$[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}]$	177
$[\text{Mo}(\text{CO})_6]$	возгоняется	$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$	- 20
$[\text{W}(\text{CO})_6]$	возгоняется	$[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$	51
$[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$	154 (разл.)	$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$	- 19

Правило Сиджвика для определения состава комплексов



Н.-В. Сиджвик
(1873 – 1952)

- Устойчивым является комплекс, в котором реализована 18-эл-ная оболочка из s-, p- и d-электронов М и **x** эл. пар лигандов (L)
- ${}_{26}\text{Fe}^0 [\text{Ar}]3\text{d}^64\text{s}^2 || {}_{36}\text{Kr}$
- $18 - 8 = 10e^-$
- или $36 - 26 = 10e^-$
- $x = 10/2 = 5$ эл.пар (5 молекул CO)
- $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ пентакарбонилжелезо

Правило Сиджвика (примеры)



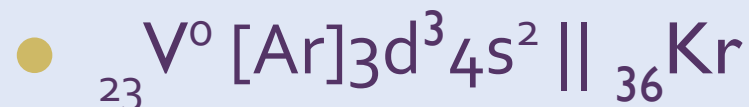
* $18 - 9 = 9e^-;$

* $x = 9/2 = 4,5 (?)$



* тетракарбонилкобальт
(неуст.)

* димер $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ (уст.)
октакарбонилдикобальт



● $18 - 5 = 13e^-;$

● $x = 13/2 = 6,5 (?)$



● или компл.соединение
состава $\text{K}[:\text{V}^{-\text{I}}(\text{CO})_6]$
гексакарбонилванадат(-I)
калия (уст.)

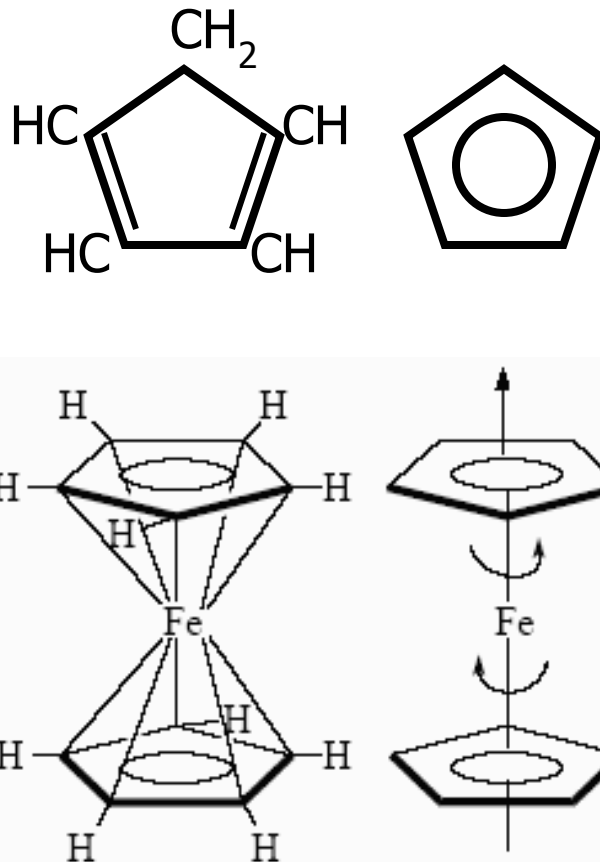
9. π-комплексы

L — этилен C_2H_4 , бензол C_6H_6 ,
циклопентадиен C_5H_6 и т.п.

- Получение:
- цикlopентадиен C_5H_6 —
слабая кислота HL
- $2 Na + 2HL = 2NaL + H_2 \uparrow$
циклопентадиенилнатрий
- $FeCl_2 + 2Na(C_5H_5) (+thf) =$
 $[Fe^{+II}(C_5H_5)_2] + 2NaCl$
(в среде тетрагидрофурана)

Другие π-комплексы:

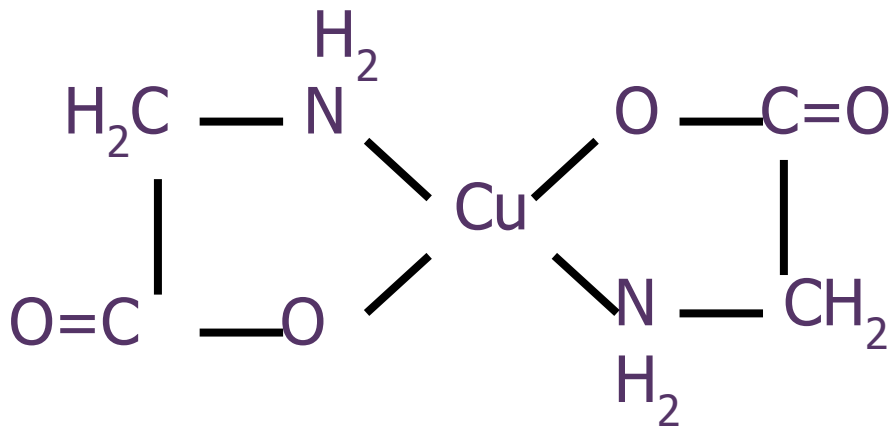
$[Cr(C_6H_6)_2]$ — дибензолхром,
 $[Mn^I(CO)_3(cp)]$ — цимантрен,
 $[Co(cp)_2]OH$



бис(циклопентадиенил)железо
 $[Fe(C_5H_5)_2]$ (ферроцен)

10. Хелаты

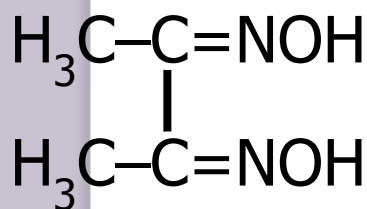
- Внутр. сфера состоит из циклич. группировок, включающих М (комплексообразователь)
- $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ - α -аминоуксусная кислота (глицин)
- $\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2 \text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH} =$
 $= [\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2] + 2 \text{H}_2\text{O}$
- $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ (глицинат-ион) - бидентатный лиганд



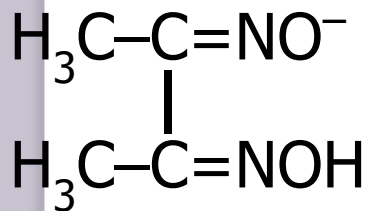
Реакция Чугаева



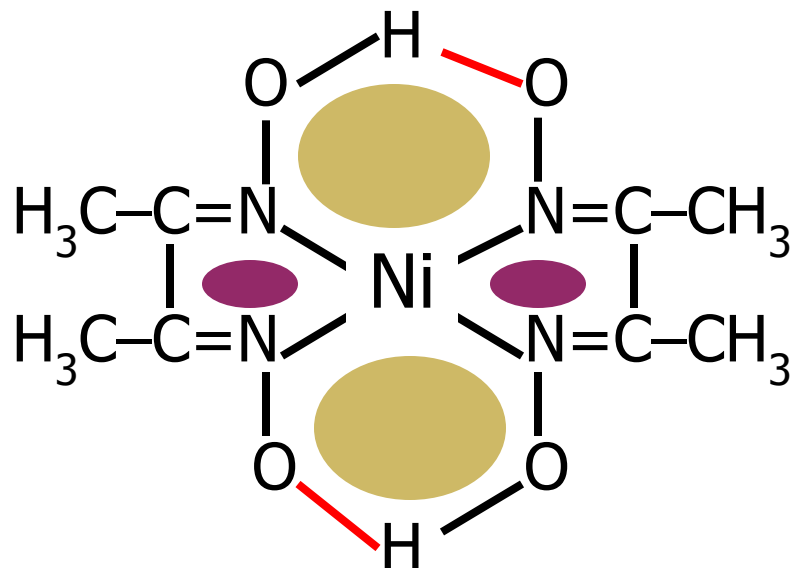
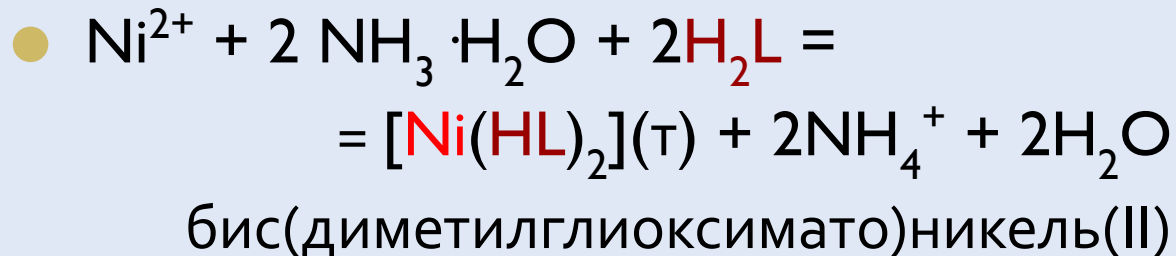
Л. А. Чугаев
(1873–1922)



диметилглиоксим H_2L



диметилглиоксимато-ион HL^-



Комплексные соединения в растворах

1. Неэлектролиты (слабые электролиты) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$
(ср. H_2O_2 , $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$)

2. **Сильные** электролиты



соль



с. осн.

pH >> 7

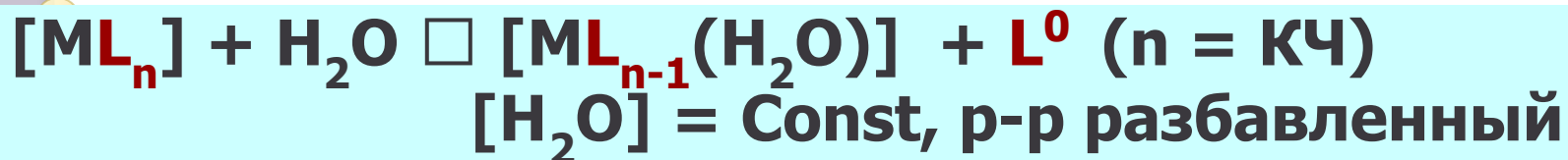


с. к-та

pH << 7

Акватация: $[\dots] + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\dots] + \text{L}$

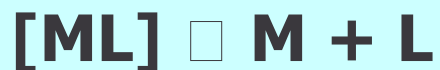
Реакции обмена лигандов



Ступенчатая диссоциация комплекса:



...



Постепенное
разрушение комплекса

Суммарное уравнение диссоциации комплекса:



Ступенчатая константа образования комплекса

- $\mathbf{M} + \mathbf{L} \rightleftharpoons [\mathbf{ML}]; \quad K_{1(обp)} = \frac{[\mathbf{ML}]}{[\mathbf{M}][\mathbf{L}]}$
- $[\mathbf{ML}] + \mathbf{L} \rightleftharpoons [\mathbf{ML}_2]; \quad K_{2(обp)} = \frac{[\mathbf{ML}_2]}{[\mathbf{ML}][\mathbf{L}]}$
- ...
- $[\mathbf{ML}_{(n-1)}] + \mathbf{L} \rightleftharpoons [\mathbf{ML}_n]; \quad K_{n(обp)} = \frac{[\mathbf{ML}_n]}{[\mathbf{ML}_{n-1}][\mathbf{L}]}$

Чем больше значение $K_{i(обp)}$, тем сильнее смещено равновесие в сторону образования данного комплекса.

Полные (суммарные) константы образования

- $M + L \rightleftharpoons [ML]; \quad \beta_1 = \frac{[ML]}{[M][L]}$
- $M + 2L \rightleftharpoons [ML_2]; \quad \beta_{2(обр)} = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2}$
-
- $M + nL \rightleftharpoons [ML_n]; \quad \beta_{n(обр)} = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n}$

Характеристика устойчивости комплексного соединения: чем больше значение β_n (обр), тем более устойчив комплекс данного состава.

Связь между полной и ступенчатой константами образования

$$\beta_{n(\text{обр})} = K_{1(\text{обр})} \cdot K_{2(\text{обр})} \cdot K_{3(\text{обр})} \cdot \dots \cdot K_{n(\text{обр})}$$



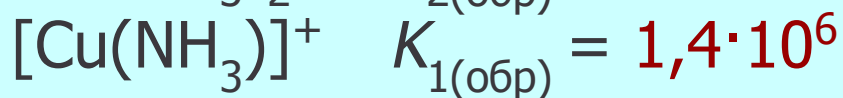
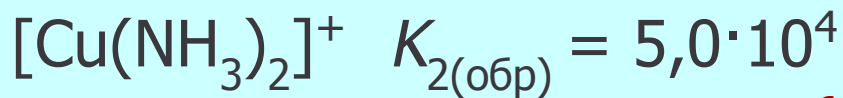
Получение и применение $K_2[HgI_4]$

Сравнение констант образования и устойчивости комплексов

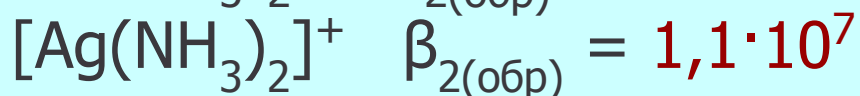
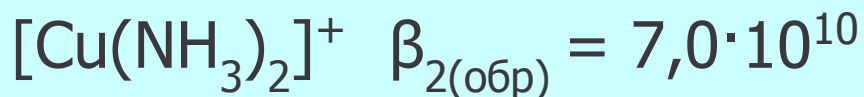
	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$		$[\text{CuBr}_4]^{2-}$	
	K_i	β_i	K_i	β_i
K_1, β_1	$1,4 \cdot 10^4$	$1,4 \cdot 10^4$	$4,5 \cdot 10^5$	$4,5 \cdot 10^5$
K_2, β_2	$3,2 \cdot 10^3$	$4,5 \cdot 10^7$	37	$1,7 \cdot 10^7$
K_3, β_3	$7,7 \cdot 10^2$	$3,5 \cdot 10^{10}$	4,5	$7,5 \cdot 10^7$
K_4, β_4	$1,4 \cdot 10^2$	$4,7 \cdot 10^{12}$	2,4	$2,0 \cdot 10^8$

Сравнение устойчивости аммиачных комплексов

Ступени комплексообразования



Природа комплексообразователя



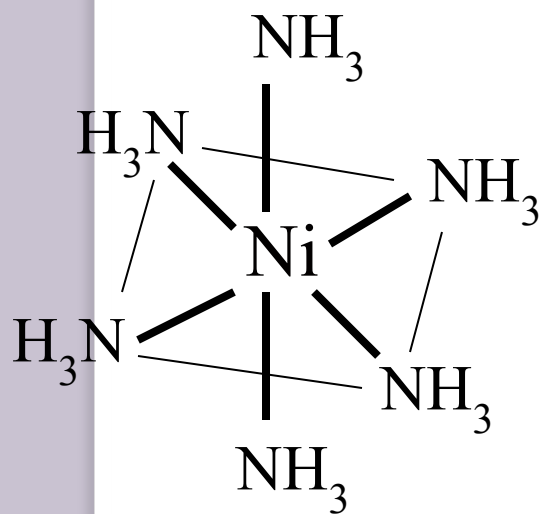
Комплекс Cu(I) устойчивее, чем комплекс Ag(I)

Степень окисления комплексообразователя

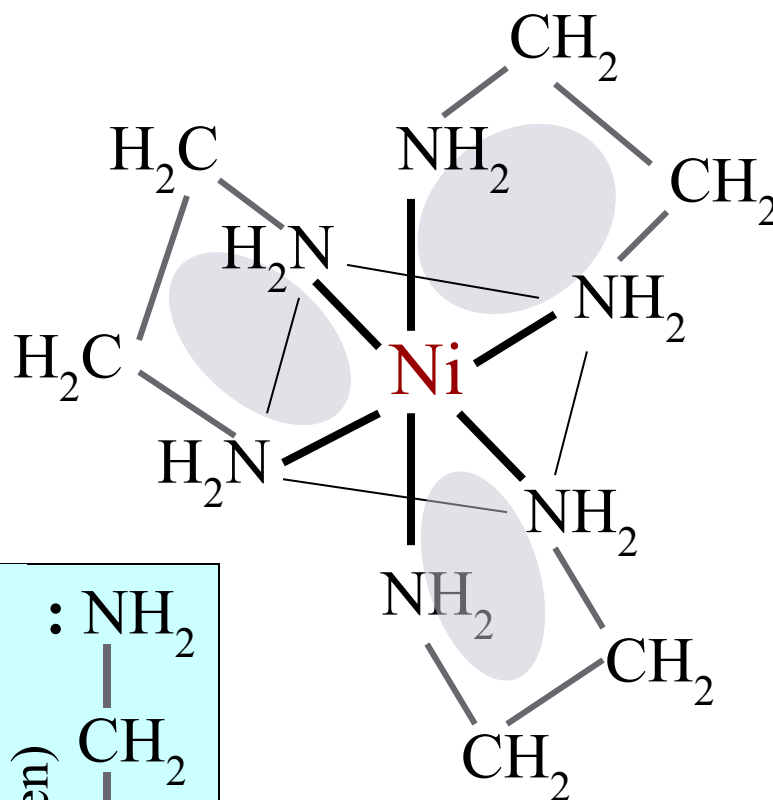


Комплекс Co(III) устойчивее, чем комплекс Co(II)

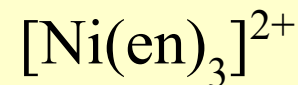
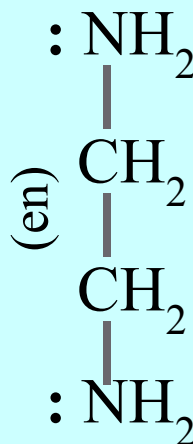
Хелат- эффект



$$\beta_{6(\text{обp})} = 5,3 \cdot 10^8$$



этилендиамин



$$\beta_{3(\text{обp})} = 1,3 \cdot 10^{19}$$

