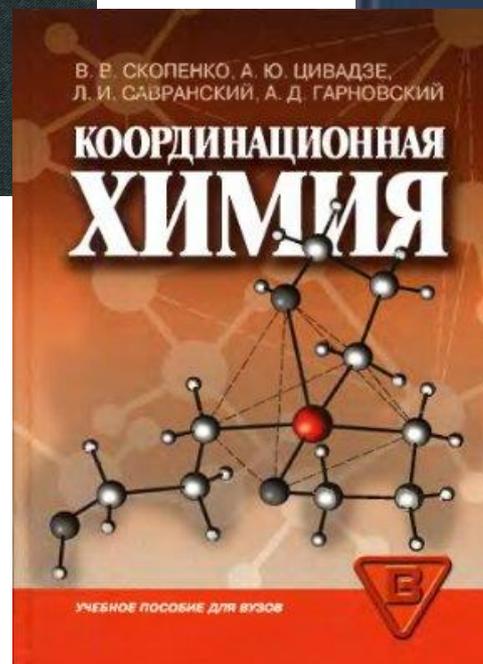
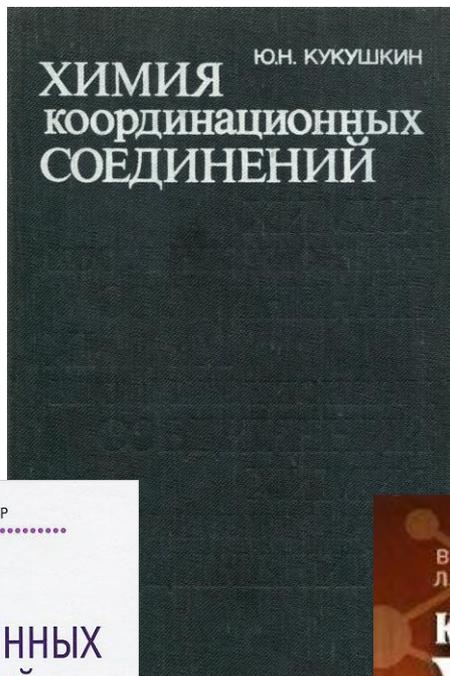
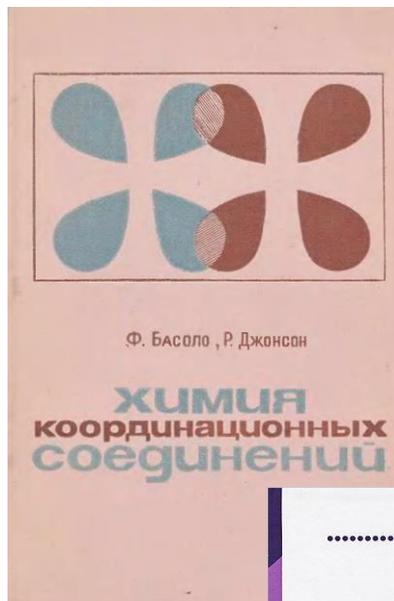


Комплексные соединения

Лекция 1

Химия координационных соединений



Комплексные соединения

1. Основные понятия и определения
2. Номенклатура
3. Изомерия
4. Химическая связь в комплексах *d*-металлов
– приближения МВС, ТКП, ММО
5. Магнитные свойства
6. Окраска
7. Устойчивость и реакционная способность

Определение

Комплексы это соединения, образованные при координировании одним атомом одного или более ионов или молекул

Соединения, содержащие одну или несколько координационных сфер, называются комплексными

Комплексы это ионы и молекулы, состоящие из центральной частицы и координированных вокруг нее лигандов (аддендов)

Комплекс это центральный атом, окруженный набором лигандов

Комплексными называют соединения, в узлах кристаллов которых находятся комплексы, способные к самостоятельному существованию в растворе

Основные понятия

1. Центральный атом
2. Лиганды
3. Донорный атом
4. Координационная сфера
5. Дентатность
6. Координационное число
7. Изомерия

Координационная сфера

Комплекс состоит из **центрального атома (ц.а.)** и расположенных вокруг него **лигандов (L)**

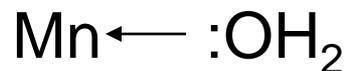
Центральный атом – акцептор электронов, как правило, *d*-металл в неотрицательной степени окисления

Лиганд – донор электронов, может быть частицей любой сложности, имеющей один или более донорных атомов

Совокупность **ц.а.** и всех **L** называется координационной сферой



Лиганды

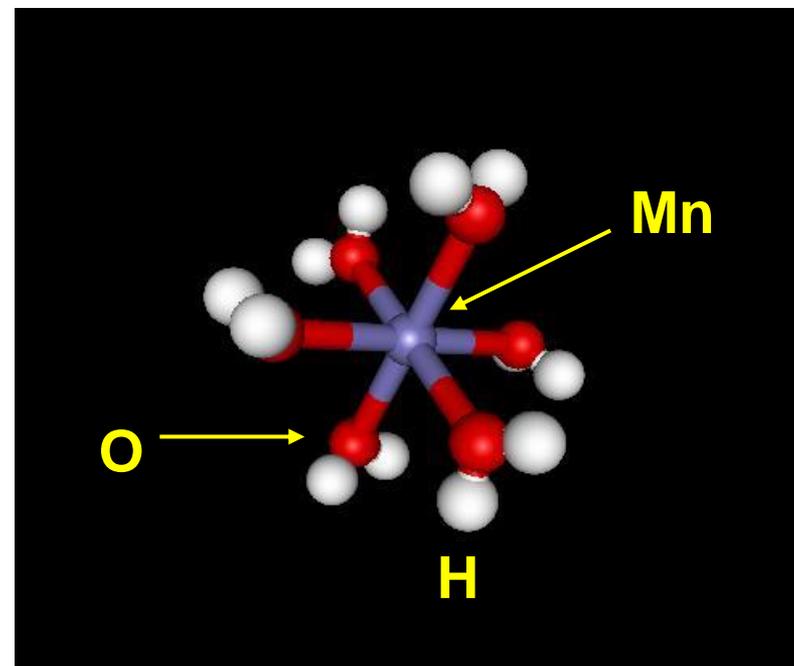
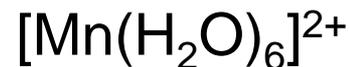


В состав лиганда должен входить атом, имеющий одну или несколько неподеленных электронных пар

1 пара – монодентатный L

2 пары – бидентатный L

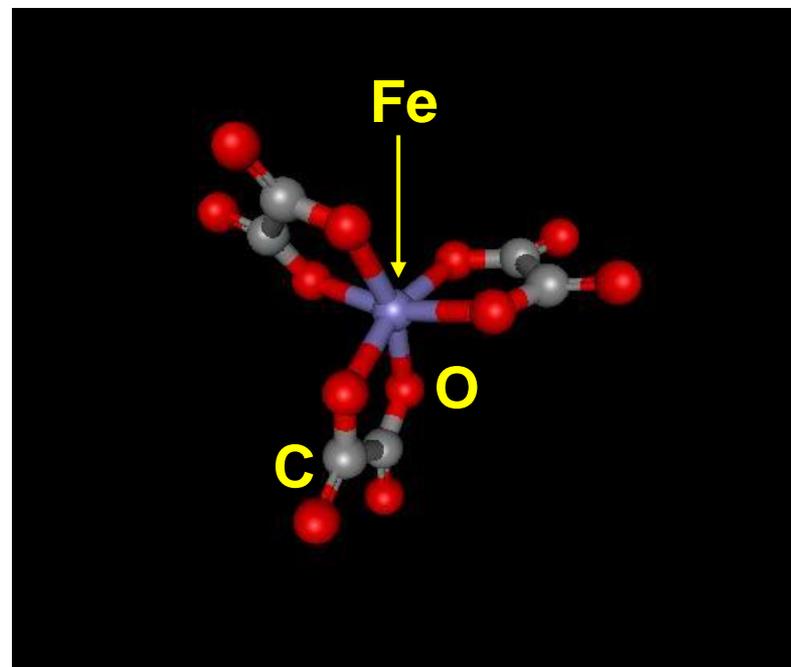
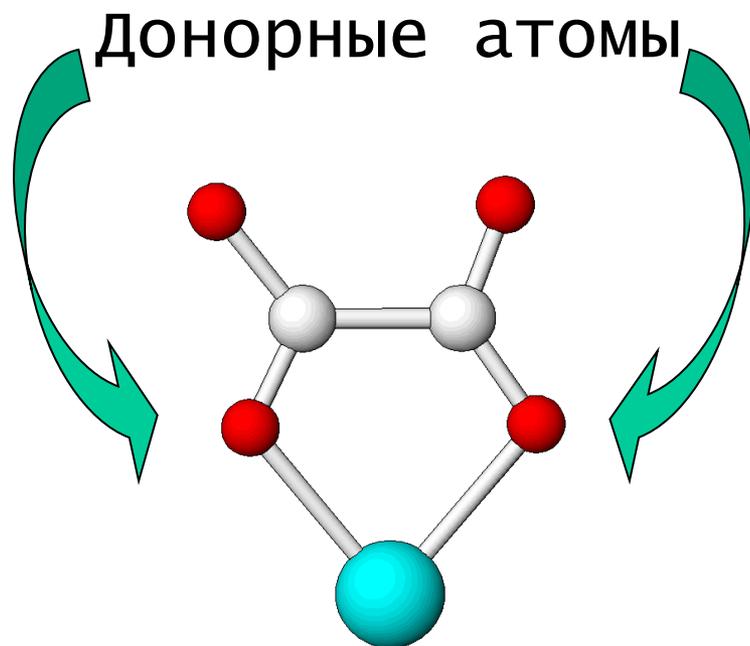
3 пары – тридентатный L



Примеры монодентатных лигандов:

F^- (фторо), Cl^- (хлоро), Br^- (бром), I^- (иодо), H_2O (аква), NH_3 (аммин), OH^- (гидроксо), H^- (гидро), S^{2-} (сульфо)

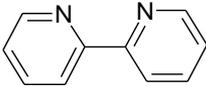
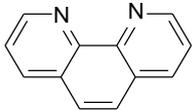
Лиганды



Примеры бидентатных лигандов:

NCS⁻ (роданидо), **CH₃COO⁻** (ацетато),
(COO)₂²⁻ (оксалато), **(NH₂CH₂)₂** (этилендиамин),
CH₃CO(CHN)COCH₃⁻ (ацетилацетонато)

Полидентатные лиганды

Ацетилацетонат	$[\text{CH}_3(\text{CO})\text{CH}(\text{CO})\text{CH}_3]^{1-}$	Acac	2: O
Оксалат	$[\text{C}_2\text{O}_4]^{2-}$	Ox	2: O
Этилендиамин	$(\text{NH}_2\text{CH}_2)_2$	En	2: N
2,2'-бипиридин		Bipy	2: N
1,10-фенантролин		Phen	2: N
Глицинат	$[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}]^{1-}$	Gly	2: O+N
1,2-диметокси- этиленгликоль	$\text{CH}_3\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$	Diglyme	3: O
Диэтилентриамин	$\text{NH}(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$	Dien	3: N
2,2',2''-триамино- триэтиленамин	$\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$	Trien	4: N
2,2',2''-триоксо- триэтиленамин	$\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH})_3$	H ₃ triet	4: 3O+N
Этилендиамин- тетраацетат	$[(\text{CO}_2)_2\text{N}-\text{N}(\text{CO}_2)_2]^{4-}$	EDTA	6: 4O+2N

Координационные числа

к.ч.	Расположение донорных атомов	
	типичное	редкое
2	линейное	угловое
3	треугольное	пирамидальное
4	тетраэдрическое, квадратное	*
5	квадратно- пирамидальное	тригонально- бипирамидальное
6	октаэдрическое	тригонально- призматическое

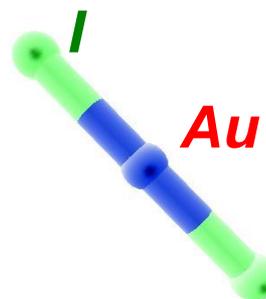
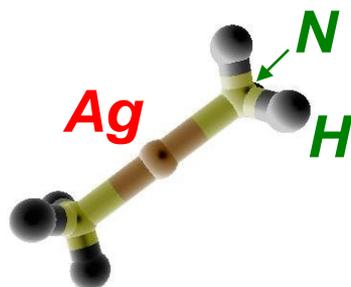
Координационные числа

к.ч.	Расположение донорных атомов	
	типичное	редкое
2	линейное	треугольное
3	треугольное	пирамидальное
4	тетраэдрическое, квадратное	
5	квадратно-треугольное	тригонально-бипирамидальное
6	октаэдрическое	тригонально-призматическое

Координационные числа

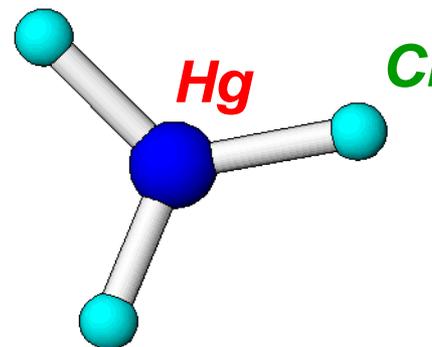
Встречается нечасто, типично для Cu^+ , Cu^{2+} , Ag^+ , Au^+ , Hg^{2+}

К.Ч. = 2



К.Ч. = 3

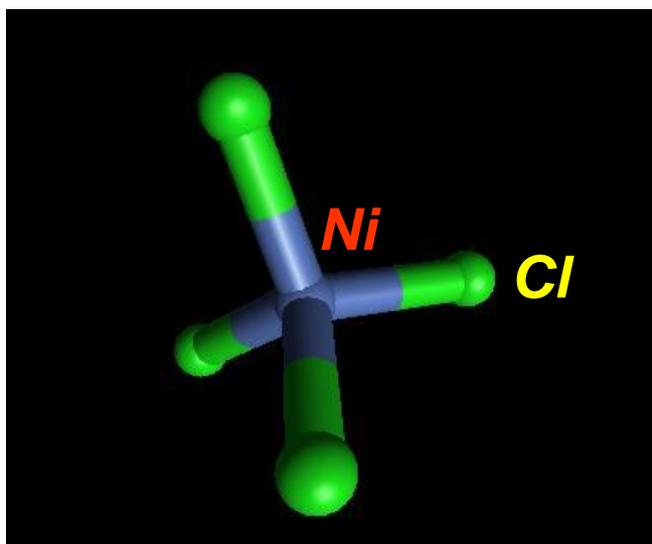
Встречается нечасто, в основном для Hg^{2+} , Ag^+ и некоторых металлов платиновой группы



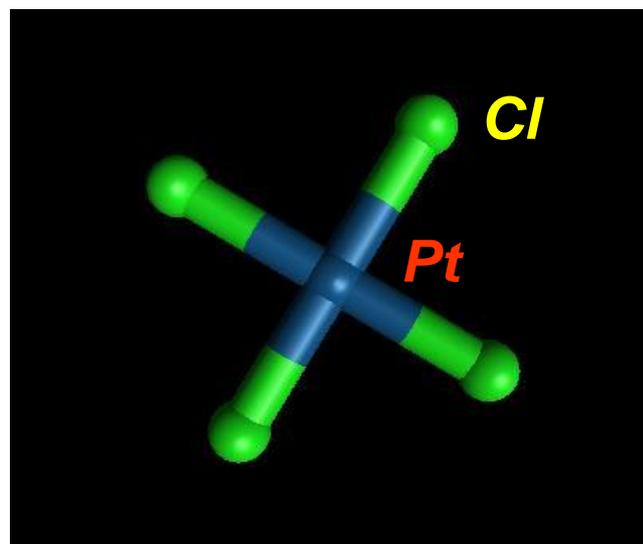
Координационные числа

К.Ч. = 4

Две очень распространенные конфигурации: тетраэдр и квадрат; обе встречаются очень часто среди комплексов d-элементов



$[\text{NiCl}_4]^{2-}$

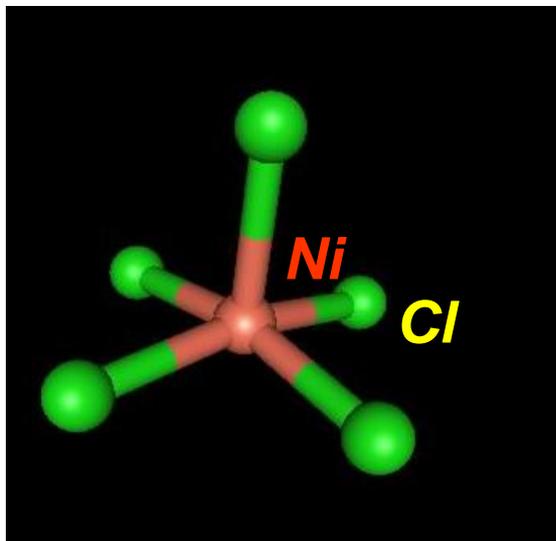


$[\text{PtCl}_4]^{2-}$

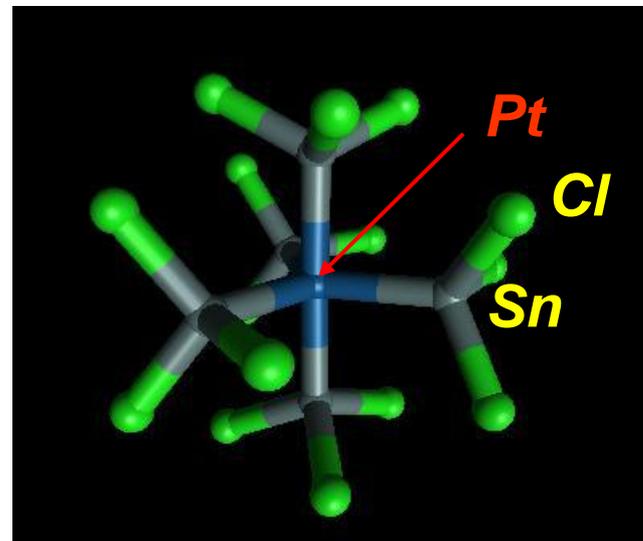
Координационные числа

К.Ч. = 5

Встречается часто в комплексах 3d-металлов от Fe до Cu в форме квадратной пирамиды, реже – в форме тригональной бипирамиды



$[\text{NiCl}_5]^{3-}$

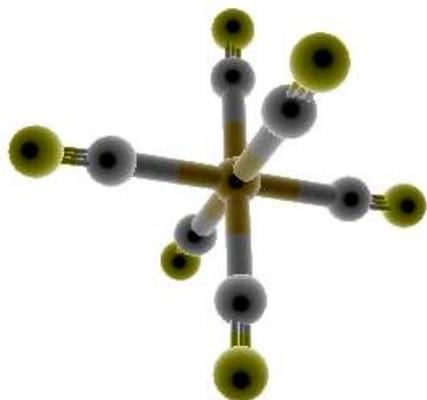


$[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_5]^{3-}$

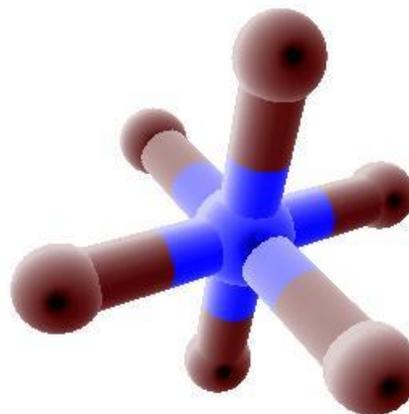
Координационные числа

К.Ч. = 6

Октаэдрические комплексы — наиболее часто встречающиеся комплексы для всех переходных элементов



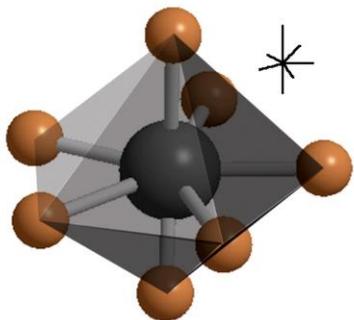
$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$



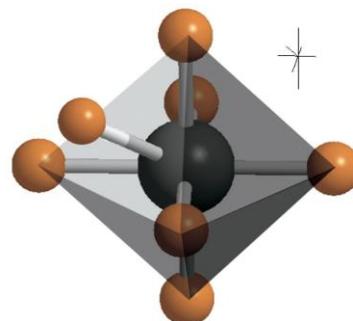
$[\text{VF}_6]^{3-}$

Координационные числа

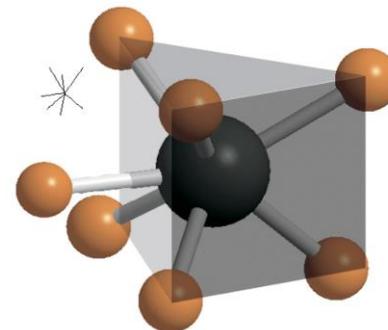
К.Ч. = 7



Пентагональная
бипирамида:
 $[\text{HfF}_7]^{3-}$

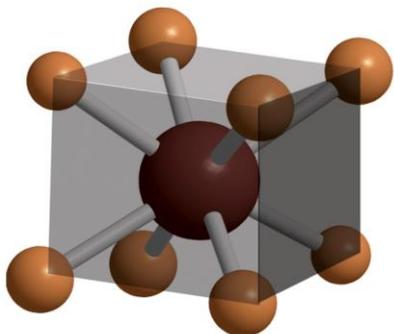


Одношапочный
октаэдр: $[\text{IF}_7]^{2-}$

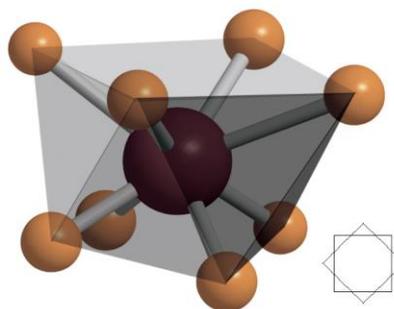


Одношапочная
тригональная
призма: $[\text{TaF}_7]^{2-}$

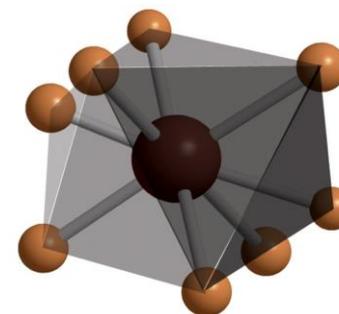
К.Ч. = 8



Куб:
 $[\text{UF}_8]^{3-}$



Квадратная
антипризма:
 $[\text{ReF}_8]^{3-}$



Додекаэдр:
 $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$

Номенклатура

1. Использование традиционных названий:

$K_4[Fe(CN)_6]$ – желтая кровяная соль

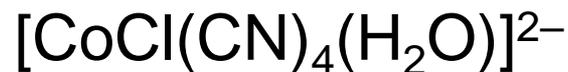
$NH_4[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]$ – соль Рейнеке

$[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$ – зеленая соль Магнуса

$Pt(C_2H_5NH_2)_4Cl_3 \cdot H_2O$ – красная соль Вольфрама

2. Формула по ИЮПАК:

квадратные скобки – центральный атом – анионные лиганды по алфавиту – катионные и нейтральные лиганды по алфавиту – мостиковые лиганды в порядке увеличения ёмкости



Номенклатура

3. Название по ИЮПАК:

координационная сфера – мостиковые лиганды – анионные лиганды по алфавиту – нейтральные лиганды по алфавиту – центральный атом – суффикс для анионного комплекса – степень окисления центрального атома



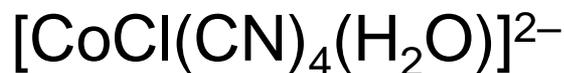
гексааквахрома(III) хлорид



пентахлороникелат(II)



гексаакваванадий(III)



хлоротетрацианоаквакобальтат(III)



гексацианоферрат(III) калия

Изомерия

Изомеры –
вещества одинакового состава, но различного строения

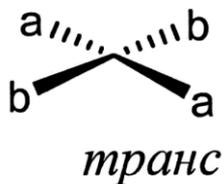
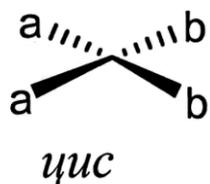
Типы изомерии:

1. Геометрическая
2. Оптическая
3. Ионизационная и гидратная
4. Координационная и полимеризационная
5. Изомерия связи
6. Конформационная

Геометрические изомеры

Геометрические изомеры в квадрате и октаэдре

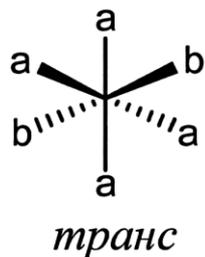
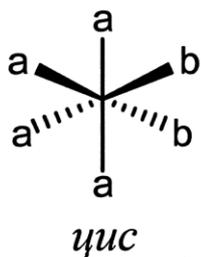
$[Ma_2b_2]$ – квадрат



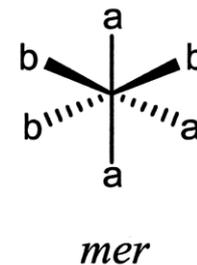
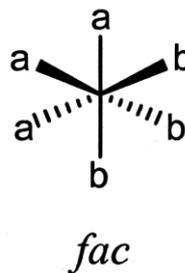
$[Mabcd]$ – квадрат



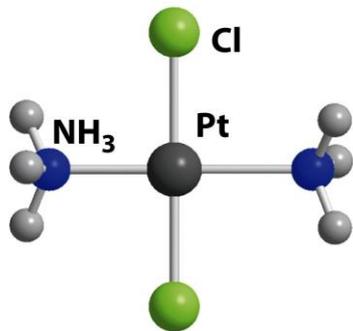
$[Ma_4b_2]$ – октаэдр



$[Ma_3b_3]$ – октаэдр

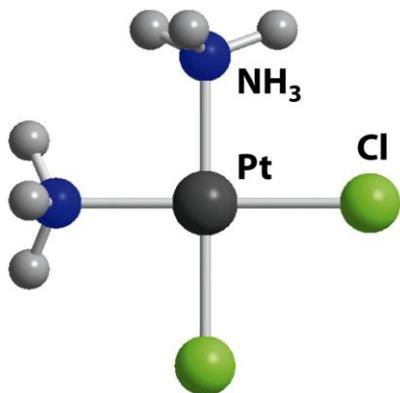


Геометрические изомеры



trans-[Pt(Cl)₂(NH₃)₂]

Structure 8-7
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, F. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong



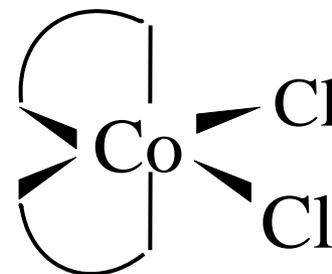
cis-[Pt(Cl)₂(NH₃)₂]

Structure 9-6
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, F. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

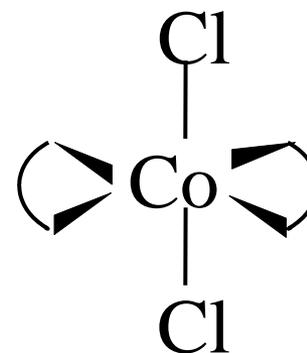
цис-транс
изомеры

в квадрате

в октаэдре



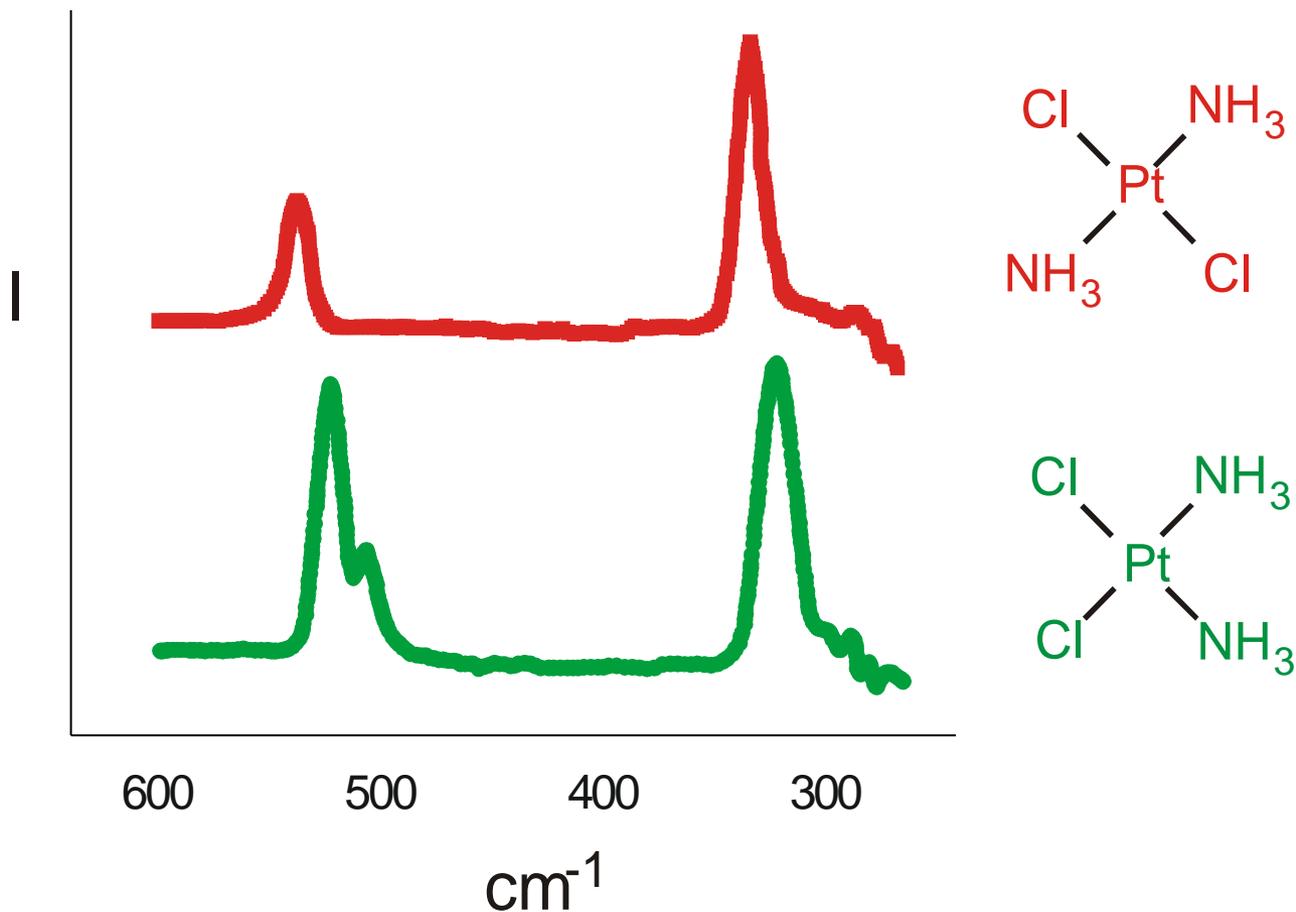
цис-[Co(en)₂Cl₂]



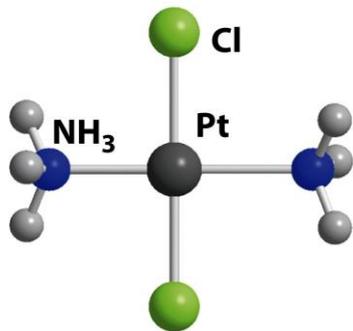
транс-[Co(en)₂Cl₂]

Геометрические изомеры

КР-спектр цис и транс изомера $\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2$

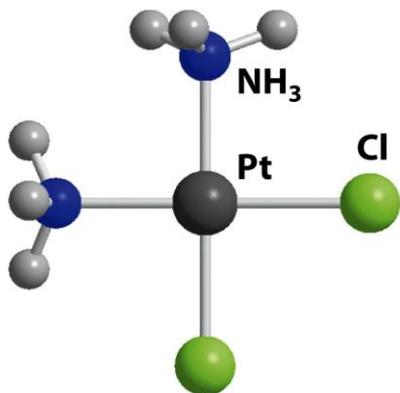


Геометрические изомеры



trans-[Pt(Cl)₂(NH₃)₂]

Structure 8-7
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, F. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong



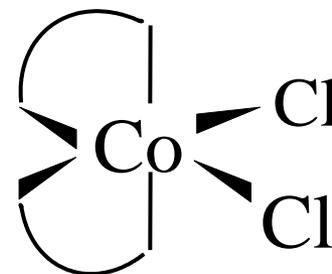
cis-[Pt(Cl)₂(NH₃)₂]

Structure 9-6
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, F. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

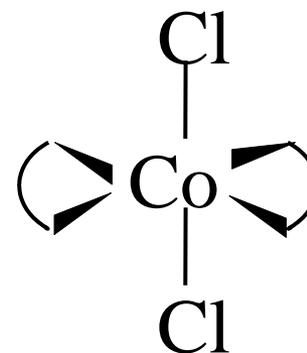
цис-транс
изомеры

в квадрате

в октаэдре

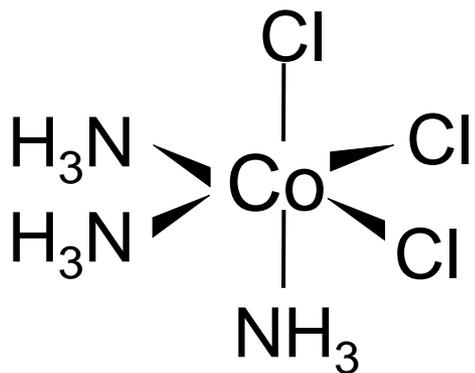


цис-[Co(en)₂Cl₂]

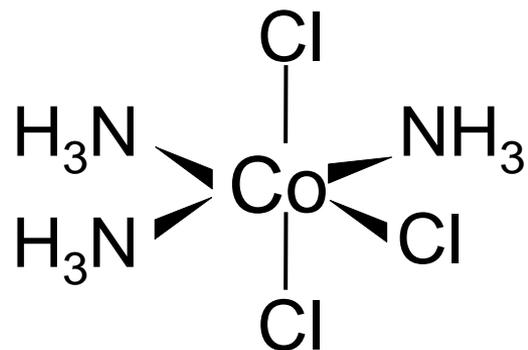
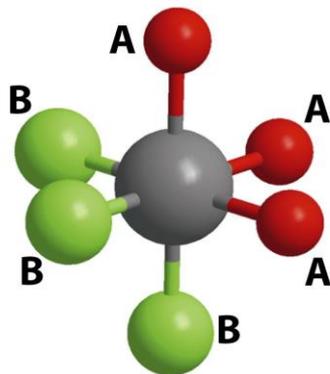


транс-[Co(en)₂Cl₂]

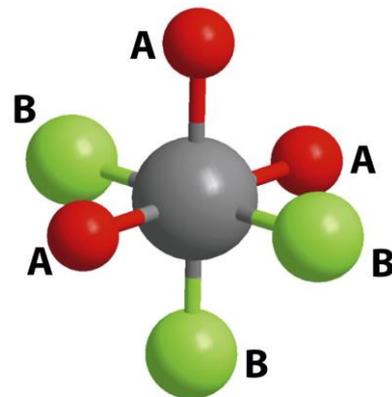
Геометрические изомеры



fac- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$
гран- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$



mer- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$
ос- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$



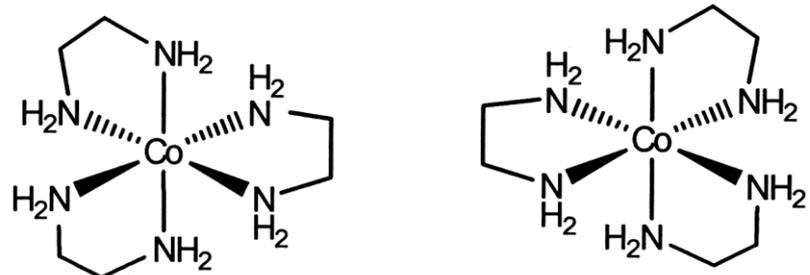
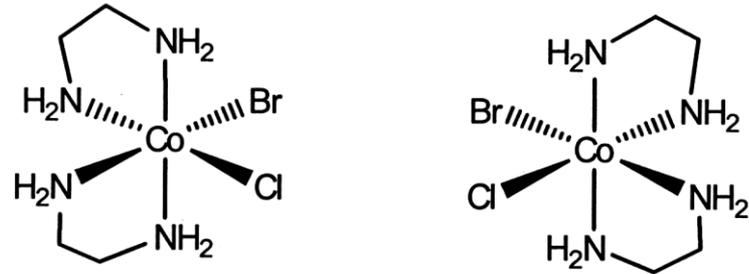
Оптические изомеры

Оптические изомеры

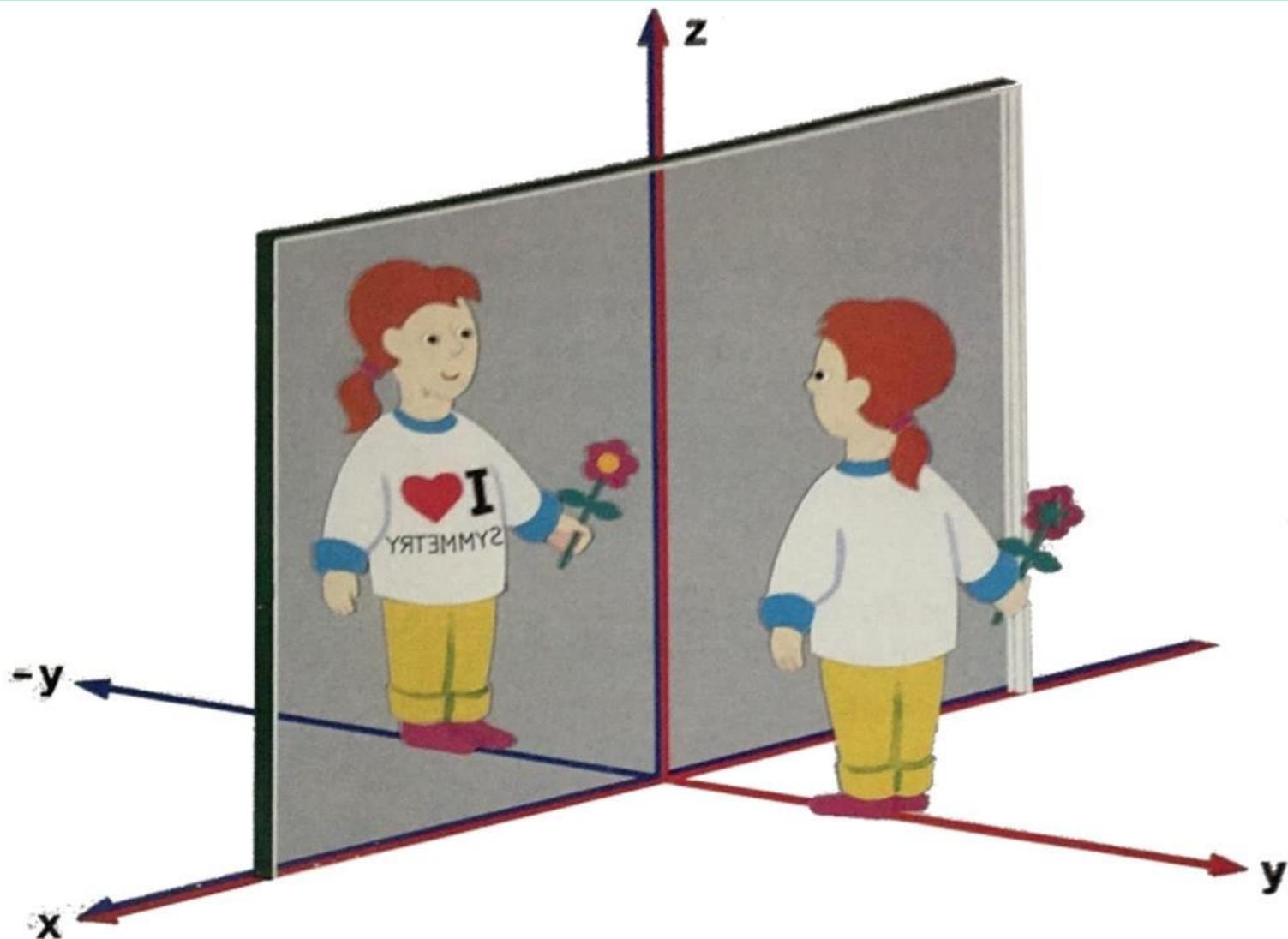
Энантиомеры:

совмещаются при
отражении через
плоскость симметрии

Известны для
тетраэдров и
октаэдров

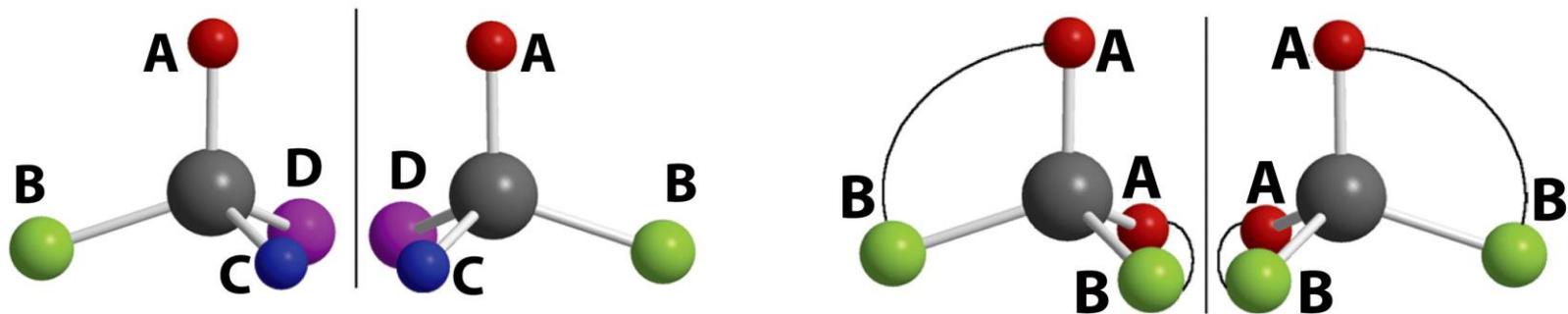


Оптические изомеры

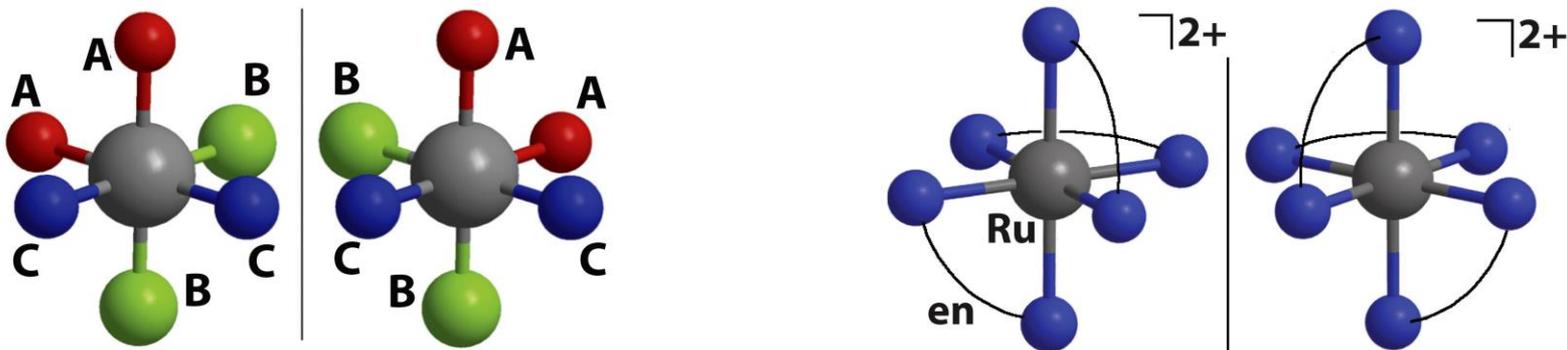


E. Heilbronner, J. D. Dunitz "Reflections on Symmetry in Chemistry ... and Elsewhere". Helvetica Chimica Acta, Basel, 1993, pp. 70.

Оптические изомеры



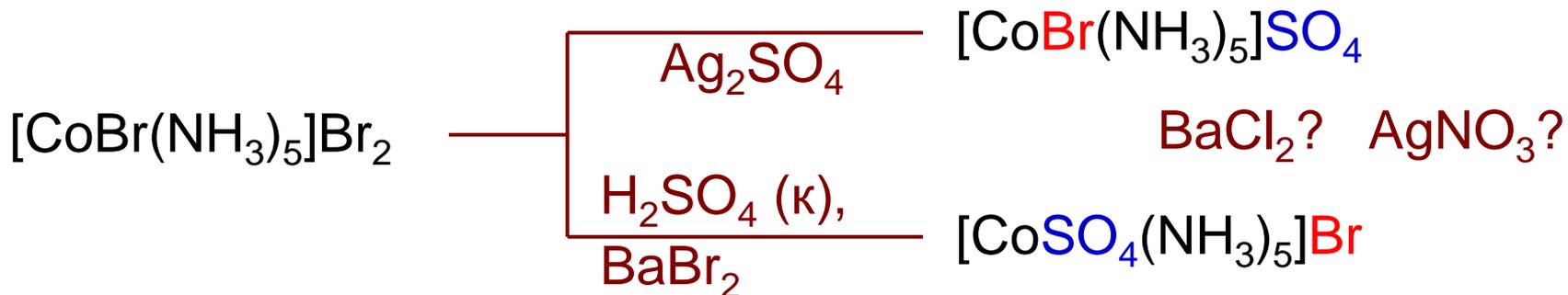
Энанτιомеры в тетраэдре



Энанτιомеры в октаэдре

Ионизационные изомеры

Ионизационные изомеры:



Гидратные изомеры:

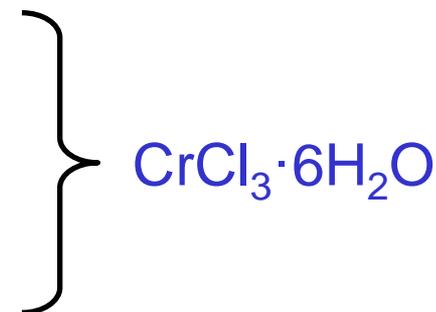


фиолетовый

светло-зеленый

темно-зеленый

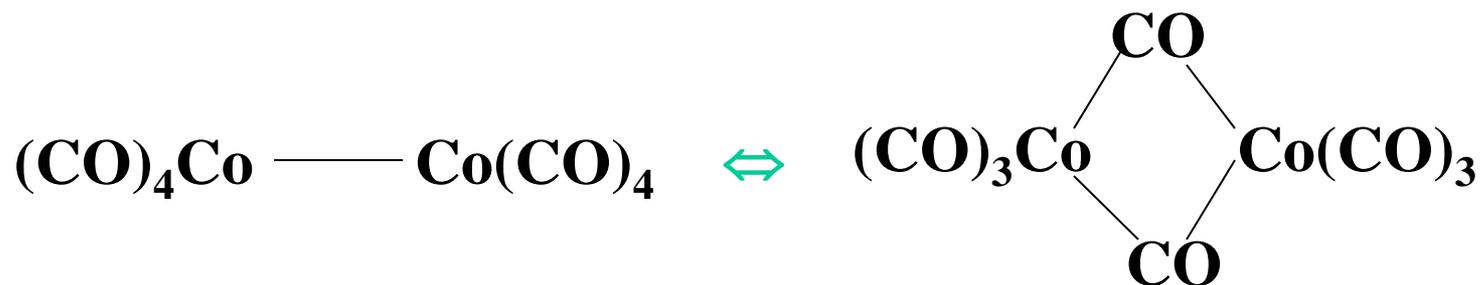
красный



Координационные изомеры

Координационная и полимеризационная изомерия проявляется только в **полиядерных** комплексах

Координационные изомеры:

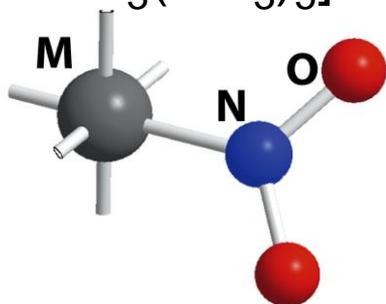


Полимеризационные изомеры:



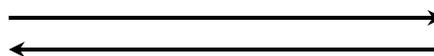
Связевые изомеры

Связевые изомеры:

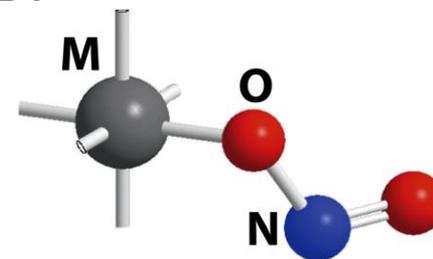


нитро-лиганд

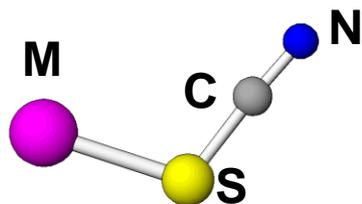
УФ



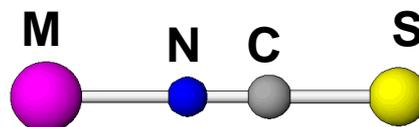
HCl



нитрито-лиганд



роданидо-лиганд



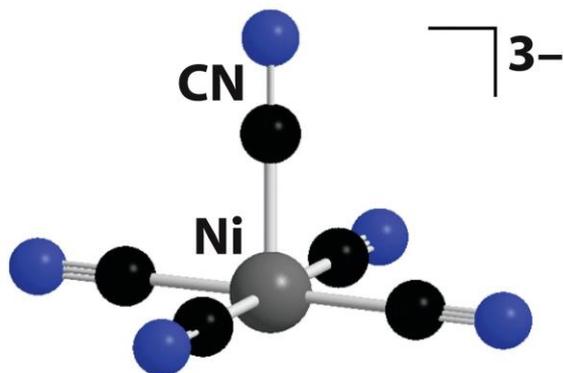
изотиоцианато-лиганд

Конформационные изомеры

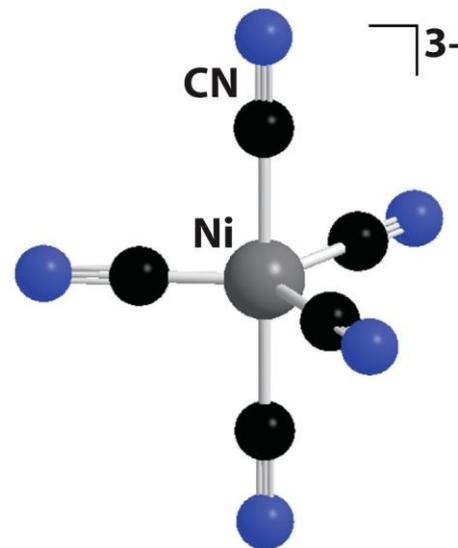
Конформационные изомеры:

$[\text{NiBr}_2(\text{PEt}_3)_2]$ – тетраэдрический, зеленый

$[\text{NiBr}_2(\text{PEt}_3)_2]$ – квадратный, коричневый



квадратная пирамида



тригональная бипирамида

Изомерия

Изомерия

Пространственная

Геометрическая

Оптическая

Структурная

Ионизационная

Гидратная

Координационная

Полимеризационная

Связевая

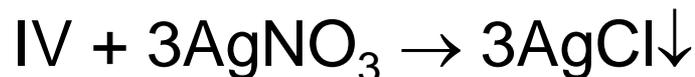
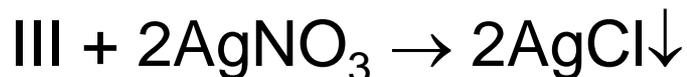
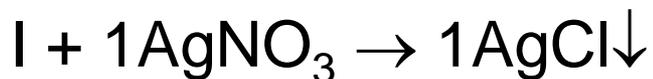
Конформационная

Изомеры: определение строения

- I. фиолетовый
- II. зеленый
- III. темно-красный
- IV. желтый



Изомеры



- I. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+\text{Cl}^-$
- II. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+\text{Cl}^-$
- III. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}(\text{Cl}^-)_2$
- IV. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}(\text{Cl}^-)_3$



Изомеры пространственные !

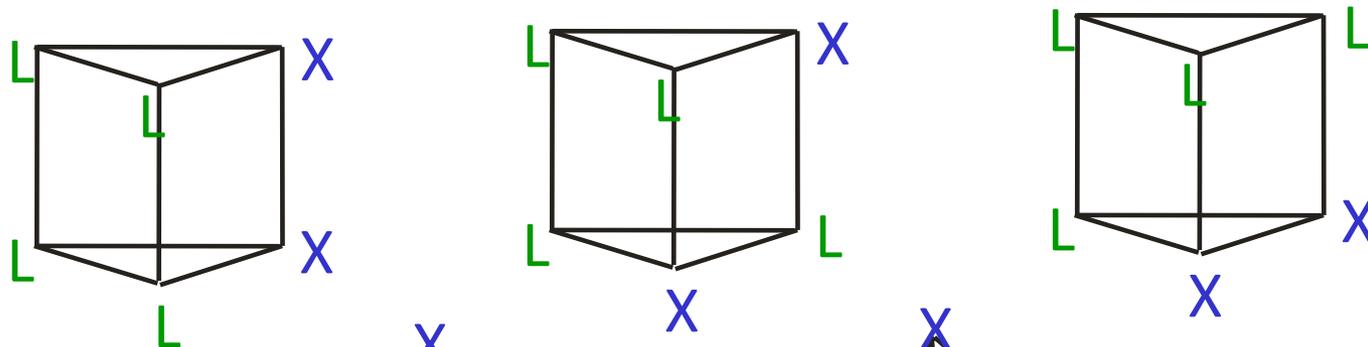
Как определить
пространственное строение?

Изомеры: определение строения

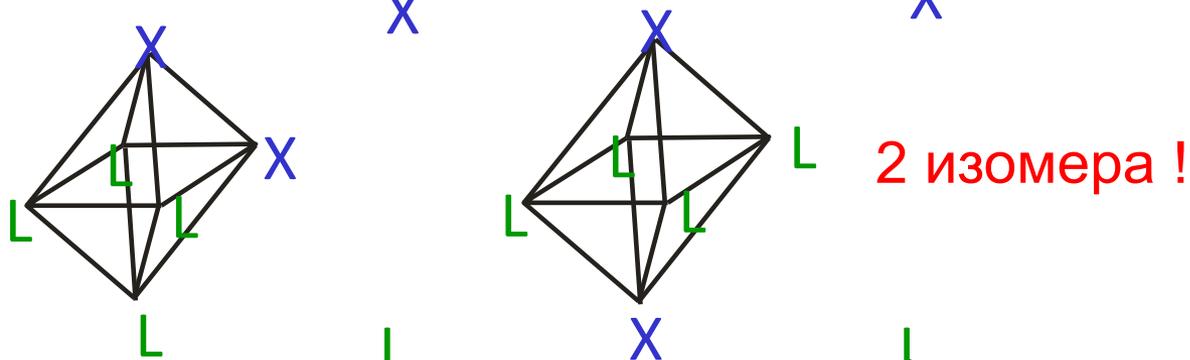
Для 6 L двух типов:



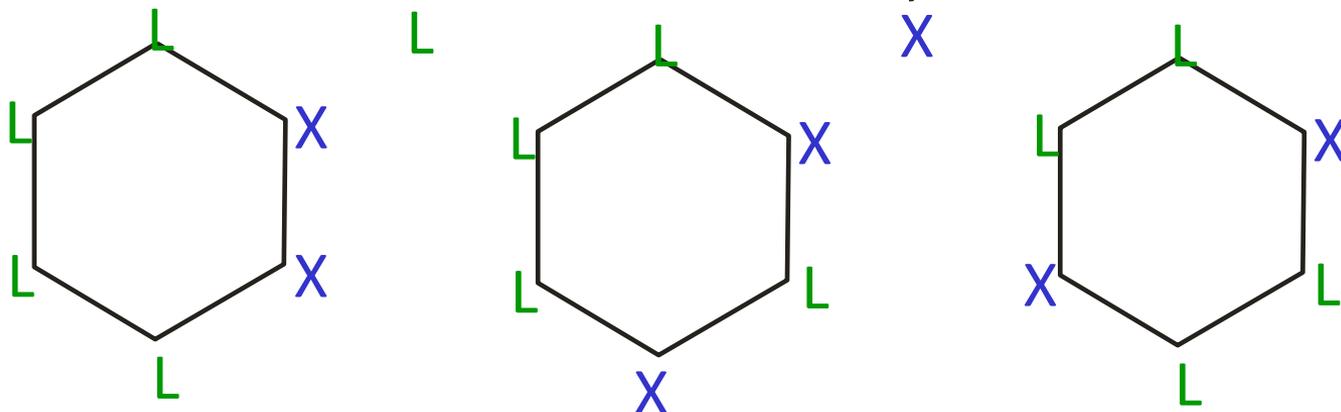
призма



октаэдр



гексагон



Альфред Вернер



Альфред Вернер
(1886-1919)

- Координационная теория строения комплексных соединений
- Систематика комплексных соединений
- Методика определения строения комплексных соединений по числу и типу изомеров

**Нобелевская премия по химии (1913)
«в знак признания его работ о природе связей атомов в молекулах»**