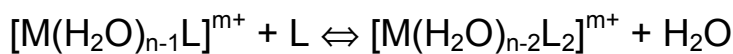


## 2Л6. Комплексные соединения.

Константы устойчивости.



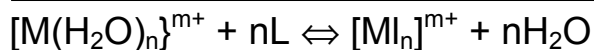
$$K_1 = [M(H_2O)_{n-1}L]^{m+} / [M(H_2O)_n][L];$$



$$K_2 = [M(H_2O)_{n-2}L_2]^{m+} / [M(H_2O)_{n-1}L]^{m+}[L];$$

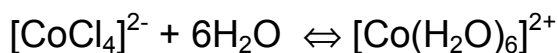
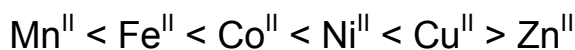


$$K_n = [ML_n]^{m+} / [M(H_2O)L_{n-1}]^{m+}[L].$$



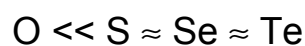
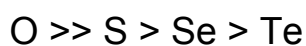
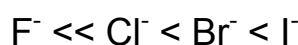
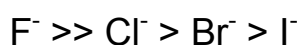
$$\beta_n = [ML_n]^{m+} / [M(H_2O)_n]^{m+}[L]^n$$

Ряд Ирвинга-Вильямса:

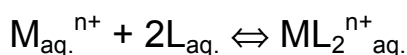


Для элементов класса "а":

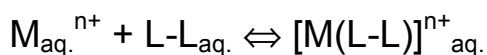
класса "в":



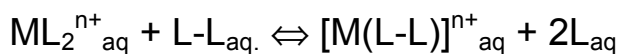
Хелатный эффект (дентатность лиганда).



$$\beta_L = [ML_2^{n+}] / [M^{n+}][L]^2$$



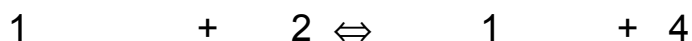
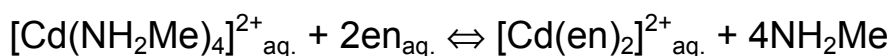
$$\beta_{L-L} = [M(L-L)]^{n+} / [M^{n+}][L-L]$$



$$K = \beta_{L-L} / \beta_L$$

$$\beta_{L-L} > \beta_L \quad K > 1$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \beta = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$



	$\lg \beta$	$\Delta H_m^\circ$ , кДж/моль	$\Delta G_m^\circ$ , кДж/моль	$T\Delta S^\circ$ , кДж/моль
$[\text{Cd}(\text{NH}_2\text{Me})_4]^{2+}$	6,55	-57,32	-37,41	-19,91
	13,53		-72,20	+19,98
$[\text{Cd}(\text{en})_2]^{2+}$	10,62	-56,48	-60,67	4,19
	14,11		-80,51	24,04
$\Delta_i$	4,07	+0,84	-23,6	+24,1
	0,58		-3,34	+4,08

### 1893 г А.Вернер (1912 г Н.Р.)

координационная сфера, координационное число (к.ч.).

к.ч. = 2  $\text{Cu}^I, \text{Ag}^I, \text{Au}^I, \text{Hg}^{II}$ .

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  - линейный

к.ч. = 3  $\text{Hg}^{II} [\text{HgI}_3]^-; \text{Cu}^I [\text{Cu}(\text{tur})_3]\text{Cl}$

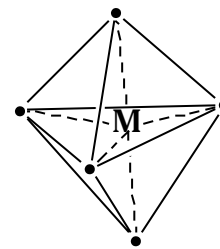
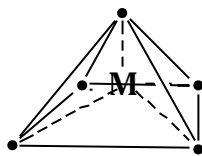
плоский треугольник  $[\text{Cu}(\text{SPPH}_3)_3]\text{ClO}_4$

к.ч. = 4 тетраэдр, плоский квадрат

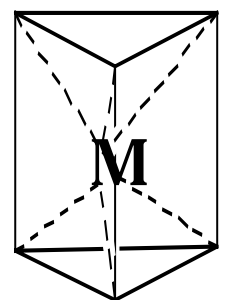
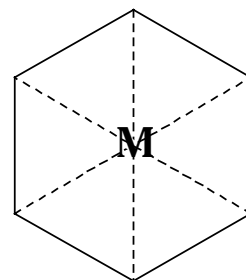
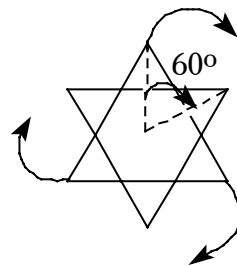
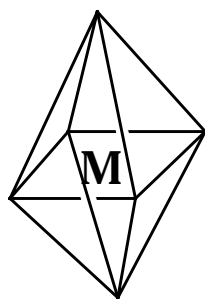
$[\text{CoCl}_4]^{2-}$   $[\text{PtCl}_4]^{2-}$

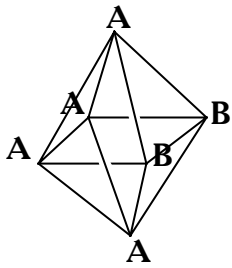
цис-, транс-изомерия ( $\text{MA}_2\text{B}_2$ )

к.ч. = 5  $[\text{GaCl}_5]^{2-}$

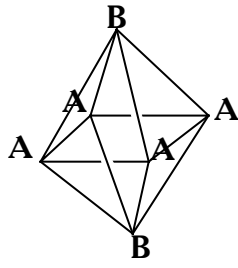


к.ч. = 6

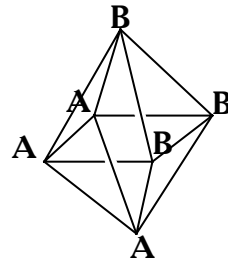




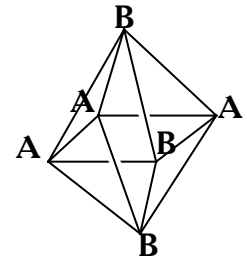
цис- $MA_4B_2$



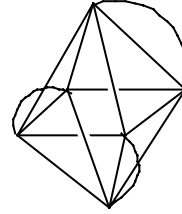
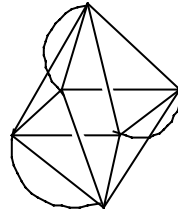
транс-  $MA_4B_2$



fac-  $MA_3B_3$

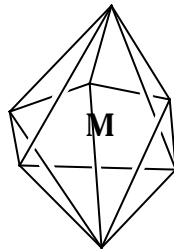
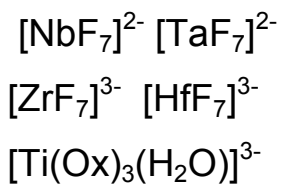


мер-  $MA_3B_3$

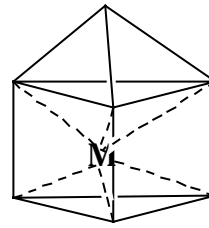


D, L -  $M(L - L)_3$  (зеркальная  
изомерия)

к.ч. =7

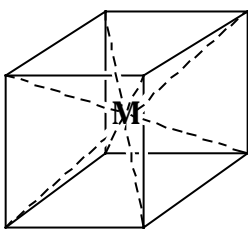


пентагональная  
бипирамида

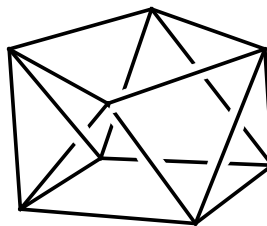


одношапочная  
треугольная  
призма

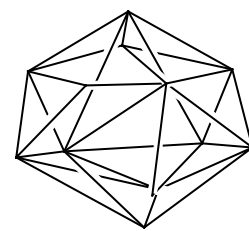
к.ч. =8



куб  $[IF_8]^-$

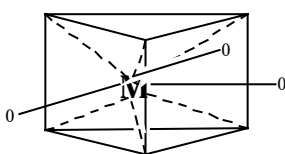


Архимедова антипризма:  $\rho [Mo(CN)_8]^{4-}$   
 $[ZrF_8]^{4-}$ ;  $U(CH_3COO)_4$



додекаэд

к.ч. = 9



$[M(H_2O)_9]^{3+}$  M=PЗЭ  
 $ReH_9$

к.ч. > 9 (10,12) 4f, 5f-элементы:  $[Th(C_2O_4)_4(H_2O)_2]^{4-}$

Изомерия.

Конформационная:  $[\text{NiCl}_2(\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Ph})_2]$

квадрат  $\leftrightarrow$  тетраэдр (при нагревании раствора).

Геометрическая:

цис-, транс-  $\text{MA}_2\text{B}_2$  (квадрат);

$\text{MA}_2\text{B}_4$  (октаэдр);

мер-, фас-  $\text{MA}_3\text{B}_3$ .

Оптическая  $\text{M}(\text{L} - \text{L})_3$  октаэдр. (  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  ;  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  ).

Ионизационная:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_3)]\text{SO}_4$

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{NO}_3$

$[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Br}_2 \leftrightarrow [\text{PtBr}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$

Гидратная изомерия:

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3 \leftrightarrow [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

фиолетовый      зелено-голубой      темно-зеленый

Связевая изомерия:

$\text{CNS}^-$  ( $\text{SCN}^-$ );  $\text{NO}_2^-$  ( $\text{ONO}^-$ ).

Координационная изомерия:

$[\text{Cr}(\text{en})_3][\text{Co}(\text{CN})_6] \leftrightarrow [\text{Co}(\text{en})_3][\text{Cr}(\text{CN})_6]$

$[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4][\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6] \leftrightarrow [\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2][\text{PtCl}_4]$

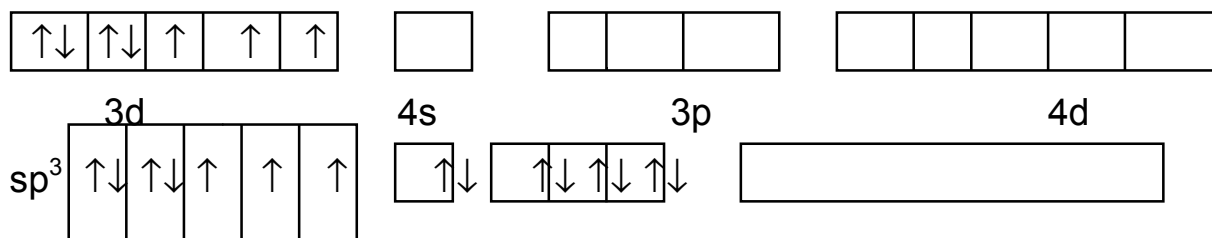
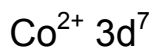
Полимеризационная изомерия:

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2][\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$

к.ч.	ат.орбитали	тип гибридизации	геометрия
2	s p <sub>x</sub>	sp	линейная
3	s p <sub>x</sub> p <sub>y</sub>	sp <sup>2</sup>	треугольник
4	s p <sub>x</sub> p <sub>y</sub> p <sub>z</sub>	sp <sup>3</sup>	тетраэдр
4	s p <sub>x</sub> p <sub>y</sub> dx <sup>2</sup> -y <sup>2</sup>	dsp <sup>2</sup> , sp <sup>2</sup> d	квадрат
5	s p <sub>x</sub> p <sub>y</sub> p <sub>z</sub> dz <sup>2</sup>	dsp <sup>3</sup> , sp <sup>3</sup> d	триг. бипирамида
5	s p <sub>x</sub> p <sub>y</sub> p <sub>z</sub> dx <sup>2</sup> -y <sup>2</sup>	dsp <sup>3</sup> , sp <sup>3</sup> d	квадр. пирамида
6	s p <sub>x</sub> p <sub>y</sub> p <sub>z</sub> dz <sup>2</sup> dx <sup>2</sup> -y <sup>2</sup>	d <sup>2</sup> sp <sup>3</sup> , sp <sup>3</sup> d <sup>2</sup>	октаэдр



Парамагнетизм.  $\mu = \sqrt{n(n+2)}$  (чисто спиновое значение 0).

$n = 0 \quad \mu = 0$

$n = 1 \quad \mu = \sqrt{3} \sim 1,8 \text{ м.Б. (магнетоны Бора)}$

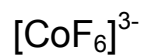
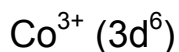
$n = 2 \quad \mu = \sqrt{8} \sim 2,8 \text{ м.Б.}$

$n = 3 \quad \mu = \sqrt{15} \sim 3,87 \text{ м.Б.}$

$n = 4 \quad \mu = \sqrt{24} \sim 5 \text{ м.Б.}$

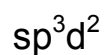
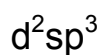
$n = 5 \quad \mu = \sqrt{35} \sim 5,9 \text{ м.Б.}$

Ni <sup>2+</sup>	тетраэдрические	квадратные	октаэдрические
	$\mu \sim 2,8 \text{ м.Б.}$	$\mu = 0$	$\mu \sim 2,8 \text{ м.Б.}$
	sp <sup>3</sup>	dsp <sup>2</sup>	sp <sup>3</sup> d <sup>2</sup>



$\mu = 0$

$\mu \sim 5 \text{ м.Б.}$



внутрисферный

внешнесферный

внутриорбитальный

внешнеорбитальный

низкоспиновый

высокоспиновый