

2Л8. Комплексные соединения (ММО).

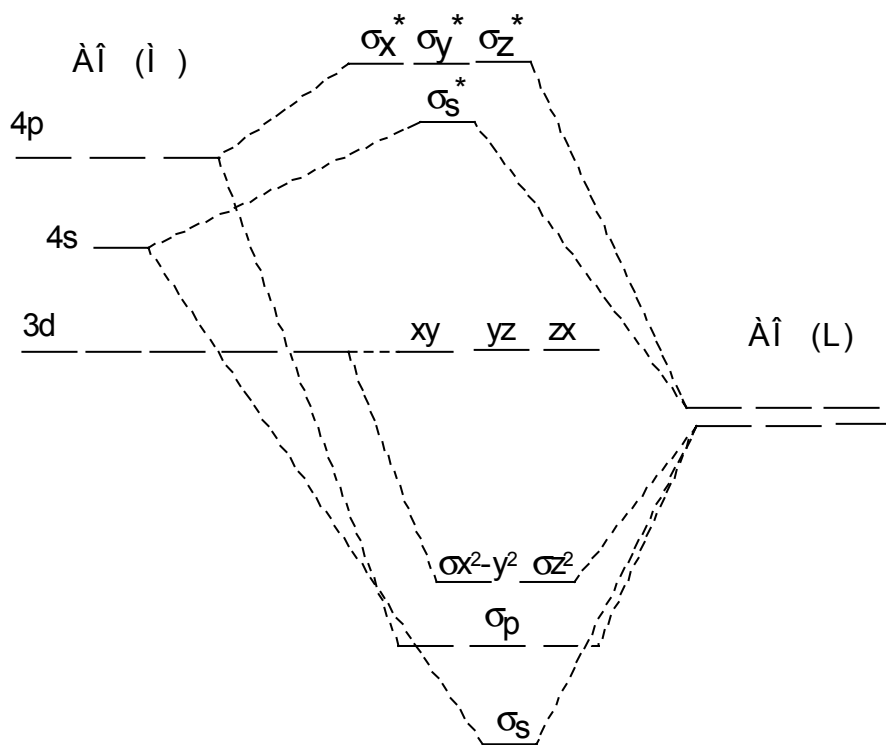


Рис.1. Схема молекулярных (граничных) орбиталей для октаэдрических комплексов (без π -связывания).

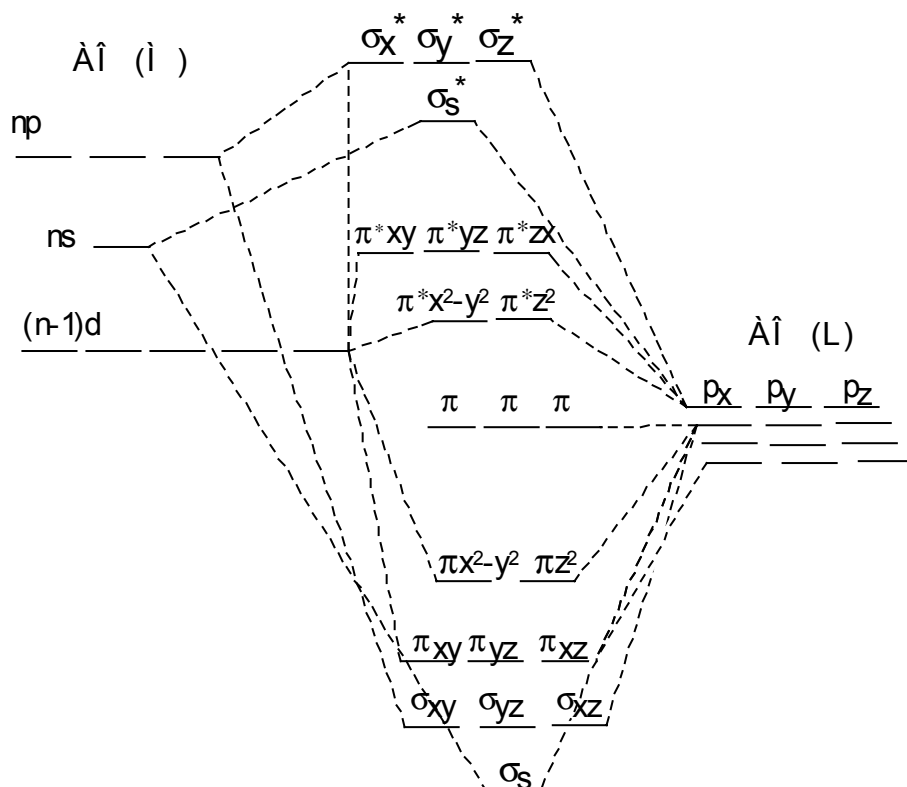


Рис.2. Схема молекулярных (граничных) орбиталей для тетраэдрических комплексов ML_4 (с π -связыванием).

Полосы переноса заряда в тетраэдрических оксоанионах.

	Соединение	ν поглощения, см^{-1}	окраска
d^0	VO_4^{3-}	36 900	бесцветный
d^0	CrO_4^{2-}	26 800	желтый
d^0	MnO_4^-	18 700	фиолетовый
d^1	MnO_4^{2-}	14 000	зеленый
d^0	MoO_4^{2-}	43 200	бесцветный
d^0	WO_4^{2-}	50 300	бесцветный
d^0	TcO_4^-	34 600	бесцветный
d^0	ReO_4^-	43 700	бесцветный

Окрашенные пероксосоединения O_2^{2-} (Ti(IV), V(V), Cr(VI)), сульфосоли, сульфиды - S^{2-} .

2Л9. Реакционная способность комплексных соединений.

Параметры реакции обмена воды в $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{n+}$.

	d^0	d^2	d^3	d^4	d^5	d^6	d^7	d^8	d^9	d^{10}
M	Sc^{3+}		V^{3+}	Cr^{2+}	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
$k, \text{сек}^{-1}$	$2 \cdot 10^7$		$1,2 \bullet$ 10^2	$8,3 \bullet$ 10^9	$3,1 \bullet$ 10^6	$3 \bullet 10^6$	$2,5 \bullet$ 10^6	$3,6 \bullet$ 10^4	$7,4 \bullet$ 10^9	$2 \bullet 10^7$
$\Delta H, \text{кД}$ ж/моль					8,1	8	11,5	12,3		
M		V^{3+}	Cr^{3+}		Fe^{3+}	Co^{3+}				Ga^{3+}
$k, \text{сек}^{-1}$		$3 \bullet 10^3$	$5 \bullet 10^{-7}$		$2,6 \bullet$ 10^3	$\sim 10^3$				$2 \bullet 10^3$
$\Delta H, \text{кД}$ ж/ моль			26,7							6,3
M						Rh^{3+}				In^{3+}
$k, \text{сек}^{-1}$						$4 \bullet 10^{-8}$				$2 \bullet 10^5$
$\Delta H, \text{кД}$ ж /моль						33				

Реакции сольволиза.

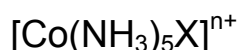


1. Влияние центрального атома:

M	$[M(NH_3)_5Cl]^{2+}$		цис- $[M(en)_2Cl_2]^+$		транс- $[M(en)_2Cl_2]^+$	
	$10^7k, c^{-1}$	$\Delta H, \text{ккал/моль}$	$10^7k, c^{-1}$	$\Delta H, \text{ккал/моль}$	$10^7k, c^{-1}$	$\Delta H, \text{ккал/моль}$
Co(III)	17	23	2500	22	320	27
Cr(III)	73	24	3300	21	220	23
Ru(III)	8,0	23	450	21	-	-
Rh(III)	0,6	24	10	-	0,9	25
Ir(III)	~0,001	-	-	-	0,005	29

Co(III) (d^6)~Cr(III) (d^3) > Ru(III) (d^5) > Rh(III) (d^6) >> Ir(III) (d^6)

2. Природа уходящей группы:



X: HCO_3^- ($1,6 \cdot 10^{-3}$) >> NO_3^- ($2,6 \cdot 10^{-5}$) > I^- ($8,3 \cdot 10^{-6}$) ~ H_2O ($6,6 \cdot 10^{-6}$) ~ Br^- ($6,3 \cdot 10^{-6}$) > SCN^- ($8 \cdot 10^{-7}$) > F^- ($8,6 \cdot 10^{-8}$) > CH_3COO^- ($1,6 \cdot 10^{-8}$) > NCS^- ($5 \cdot 10^{-10}$) > NO_2^- > NH_3 > OH^- > CN^- (k, c^{-1})

$[Co(CN)_5X]^{3-}$ $F^- >> Cl^- > Br^- > SCN^-$

3. Влияние других лигандов комплекса.

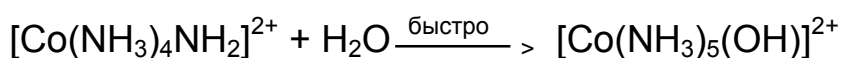
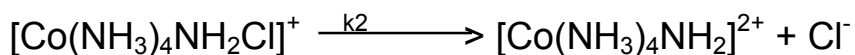
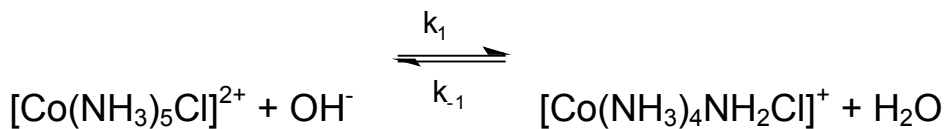
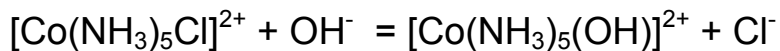
Константы скорости реакции аквафикации цис- и транс- $[Co(en)_2ACl]^{n+}$ ($10^5k, c^{-1}$ 25°).

A	цис-	транс-
OH	1200	160
Cl	24	3,5
Br	14	4,5
NCS	1,1	0,005
NH_3	0,05	0,005
H_2O	0,16	-
VN	-	8,2
N_3	20	22
NO_2	11	98

I тип. Скорость зависит от природы лиганда, но не чувствительна к по
 π-доноры ложению лиганда, относительно уходящей группы.

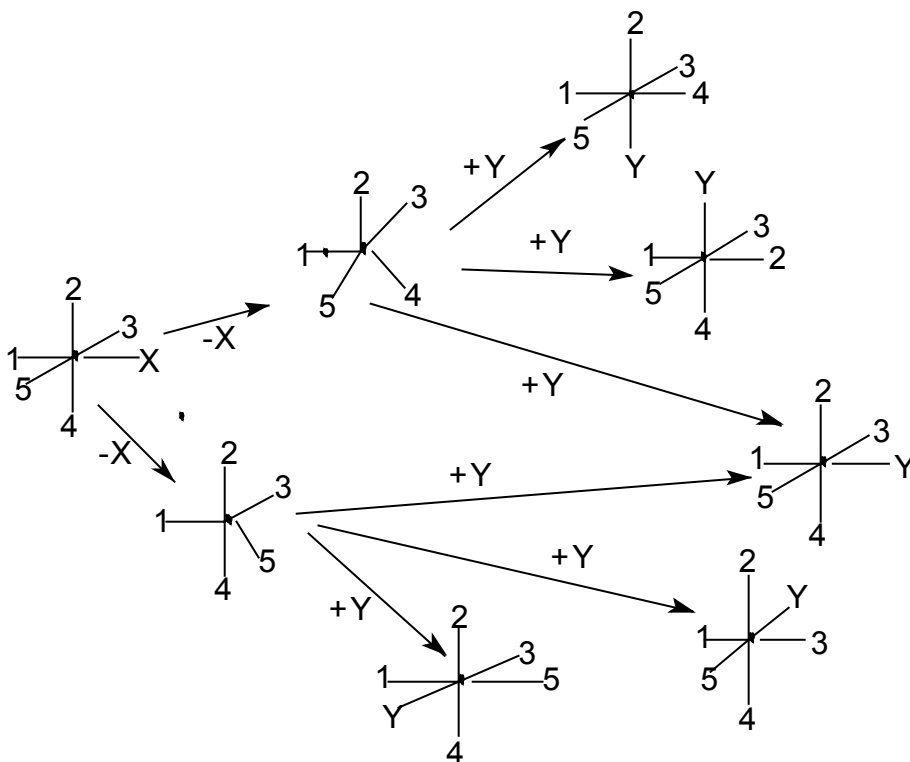
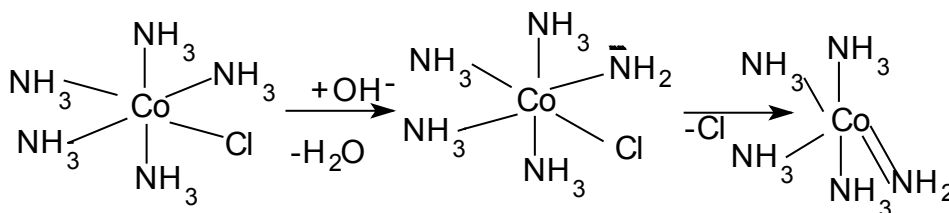
II тип. Скорость зависит от природы лиганда в транс-положении, но ма
 π-акцепторы ЛО ЗАВИСИТ ОТ ЦИС-ПОЛОЖЕНИЯ.

Основной гидролиз.

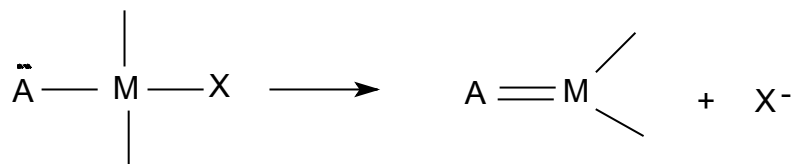


$$-d[\text{комп.}]/dt = k_2 K [\text{комп.}] [\text{OH}^-] / (1 + K [\text{OH}^-])$$

$$\text{при } K [\text{OH}^-] \ll 1 \quad -dc/dt = K' [\text{комп.}] [\text{OH}^-]$$



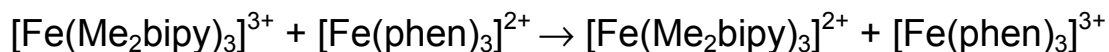
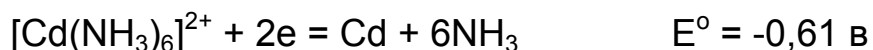
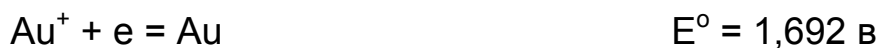
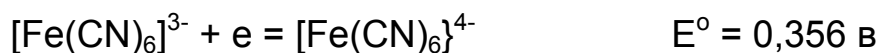
π-донор (A)



Изменение конфигурации катионов транс-[CoL₄AX]ⁿ⁺ в реакции аквазации.

			Продукт реакции, %	
L ₄	A	X	цис-	транс-
NH ₃	Cl	Cl	55	45
en	OH	Cl	75	25
en	Cl	Cl	35	65
en	Br	Br	30	70
en	NCS	Br	45	55
en	CH ₃ COO	Cl	75	25

Окислительно-восстановительные реакции.



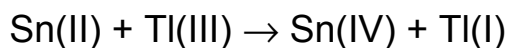
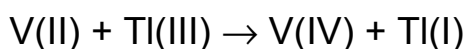
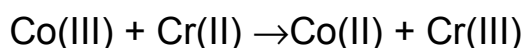
$$t = 25^{\circ}, k > 10^8 \text{ (моль/л)}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$$

	Реагенты	электронная конфигурация	$k_2, (\text{моль/л})^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
$\Delta G=0$	$[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+} + [\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$	$t_{2g}^6 + t_{2g}^5$	10^5
	$[\text{Os}(\text{bipy})_3]^{2+} + [\text{Os}(\text{bipy})_3]^{3+}$	$t_{2g}^6 + t_{2g}^5$	$5 \cdot 10^4$
	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$t_{2g}^6 + t_{2g}^5$	$7,4 \cdot 10^2$
	$[\text{IrCl}_6]^{3-} + [\text{IrCl}_6]^{2-}$	$t_{2g}^6 + t_{2g}^5$	10^3
	$[\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+} + [\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+}$	$t_{2g}^6 e_g + t_{2g}^5$	1,1
$\Delta G \neq 0$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + [\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$	$t_{2g}^6 + t_{2g}^5$	10^8
	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + [\text{IrCl}_6]^{2-}$	$t_{2g}^6 + t_{2g}^5$	$3,8 \cdot 10^5$
	$[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+} + [\text{RuCl}_6]^{3-}$	$t_{2g}^6 + t_{2g}^5$	$2,5 \cdot 10^9$

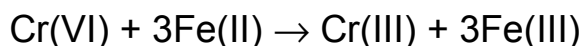
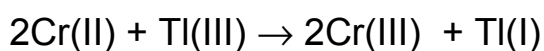
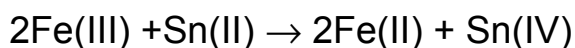
Мостиковая связь: $M^I - L - M^{II}$.

Комплиментарность реакций (red - ox).

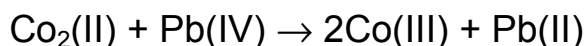
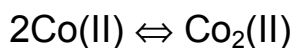
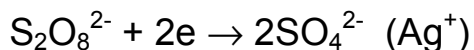
комплиментарные:



некомплиментарные :



Катализ некомплиментарных реакций.



Литература (2Л6-2Л9).

1. Н.С.Ахметов, "Общая и неорганическая химия", М., "Высшая школа", 1988, стр.482-498.
2. Ф.Коттон, Дж.Уилкинсон, "Современная неорганическая химия", М., "Мир", 1969, ч.3, стр.48-160.
3. Б.В.Некрасов, "Основы общей химии", М., "Химия", 1974, т.2, стр.414-462.
4. В.И.Спицын, Л.И.Мартыненко, "Неорганическая химия", М., МГУ, 1991, ч.1, стр.311-338, 1994, ч.2, стр.561-585.

Дополнительная литература.

1. И.Б.Берсукер, "Электронное строение и свойства координационных соединений", Л., "Химия", 1976.
2. Д.Киперт, "Неорганическая стереохимия", М., "Мир", 1985.
3. Э.Ливер, "Электронная спектроскопия неорганических соединений", М., "Мир", 1987.