



COMPLEX COMPOUNDS

Историческая справка :

Создание теории
комплексных
соединений –
швейцарский
учёный

А. Вернер
(1866 - 1919)

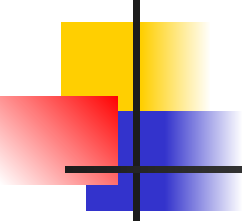


Историческая справка :



Изучение
свойств
комплексных
соединений –
русский химик

Л. А. Чугаев
(1873 - 1922)

- 
-
- *compounds, which include complex ions, existing in the crystal, and in solution, called the complex or coordination compounds*



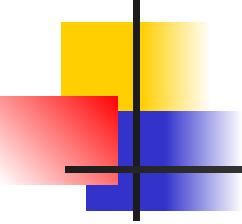
Structure of complex compounds

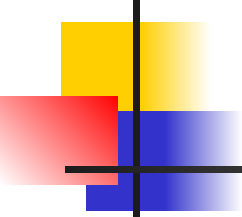
- In a molecule of a complex compound, one of the atoms, generally positively charged, occupies the central site (*central ion* or *complexing agent*).



- 
-
- Oppositely charged ions or neutral molecules called *ligands* are coordinated around the central ion.



- 
-
- The complexing agent and ligands form inner sphere of a complex compound. It is characterized by coordinate bonds which are formed while overlapping of empty p- and d-orbitals of a central ion and orbitals containing lone electron pairs of ligands. The ions in the outer sphere are mainly bonded to the complex ions by forces of electrostatic interaction (ionic bonds).

- 
-
- The total number of coordinate bonds formed by the complexing agent is known as ***coordination number*** of the central ion. It mainly depends upon the charge of the complexing agent (for monocharged ions it usually equals 1, for discharged ions – 4 or 6, for tricharged – 6 and above), and the size of an ion (the larger the central ion, the greater its coordination number is, for lanthanides and actinides it can reach to 12).

Строение комплексного соединения

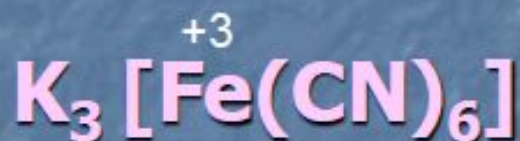




Nomenclature of complex compounds

- Names of complex compounds are similar to the names of simple salts. The order of naming particles in a complex ion is the following: anionic ligands – neutral ligands – central ion. Number of ligands is designated with the help of greek numerals

Номенклатура комплексных соединений



- Гексацианоферрат(III) калия



- Хлорид тетраамминмеди(II)

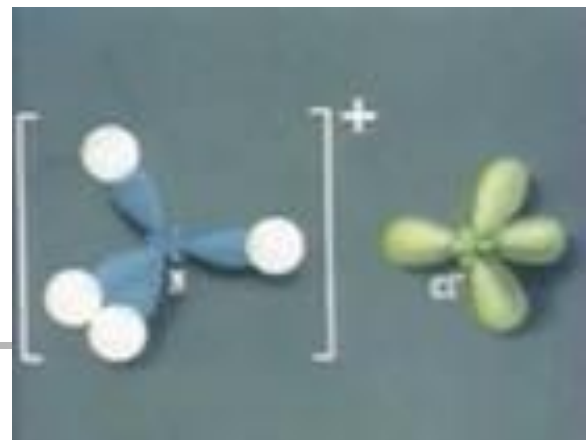
1 – моно
2 – ди
3 – три
4 – тетра
5 – пента
6 – гекса

H_2O – аква
 NH_3 – аммин
 Cl^- – хлоро-
 NO_2^- – нитро-
 CN^- – циано-
 SCN^- – родано-

Порядок перечисления лиганд:

1. Анионные: H^- , O^{2-} , OH^- , простые анионы, многоатомные анионы, органические в алфавитном порядке
1. Нейтральные: NH_3 , H_2O и т.д.
2. Катионные: N_2H_5^+ и т.д.

- -о
+ -иум



- $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ – tetraammine copper(II) chloride;
 - $\text{K}_2 [\text{Cu}(\text{OH})_4]$ – potassium tetrahydroxocupprate(II);
- $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ – trichloro triammine chromium(III).

- 
- Гексанитрокобальтат(III) натрия



- Гидроксид диамминсеребра(I)



- Тетраиодомеркурат(II) калия



- Тетрароданомеркурат(II) аммония





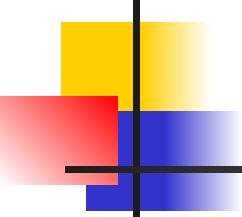
Classification of complex compounds

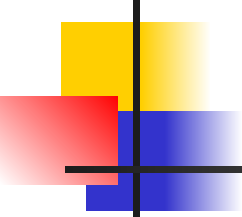
- There are several types of classification of complex compounds.



Classification of complex compounds

- 1. Depending upon a charge of the inner sphere:
 - (i) Cationic complexes (the inner sphere is positively charged – complex cations). Examples: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$.
 - (ii) Anionic complexes (the inner sphere is negatively charged – complex anions). Examples: $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$, $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$.
 - (iii) Neutral complexes (the inner sphere is not charged). Examples: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$.

- 
-
- 22) Depending upon the type of the ligand:
 - (i) Aqua-complexes (ligands are water molecules – $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{SO}_4$).
 - (ii) Ammino-complexes (ligands are molecules of ammonia or organic amines – $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$).
 - (iii) Hydroxy-complexes (ligands are OH^- anions – $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4]$).
 - (iv) Carbonyl-complexes (ligands are molecules of carbon monoxide – $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$).
 - (v) Acido-complexes (ligands are anions of inorganic acids). Examples: chlorocomplexes $\text{K}_2[\text{HgCl}_4]$, fluorocomplexes $\text{K}_3[\text{FeF}_6]$, cyanocomplexes $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, thiocyanocomplexes $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{SCN})_6]$, sulphitocomplexes $\text{K}[\text{Ag}(\text{SO}_3)]$, etc.

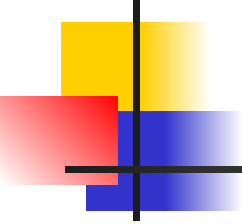


б) *Гидроксокомплексы* – это комплексные анионы, в которых лигандами являются гидроксид-ионы OH^- . Комплексообразователями являются металлы, склонные к проявлению амфотерных свойств – Be , Zn , Al , Cr .

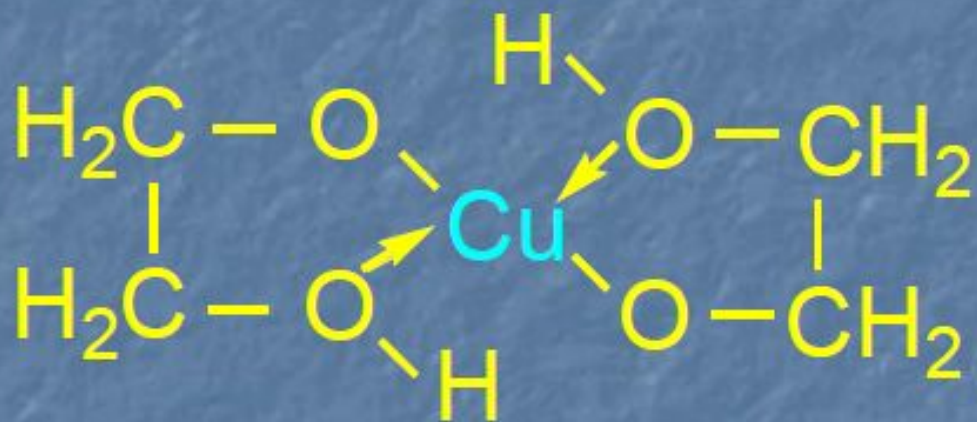
Например: $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$, $\text{Ba}[\text{Zn}(\text{OH})_4]$.

в) *Аммиакаты* – это комплексные катионы, в которых лигандами являются молекулы NH_3 . Комплексообразователями являются d -элементы.

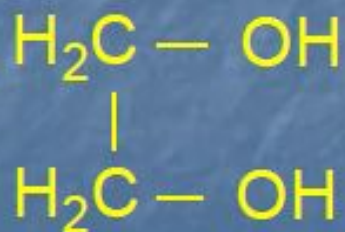
Например: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$.

- 
-
- **Depending upon the nature of a central ion:** complexes of copper, silver, iron, chrome etc.

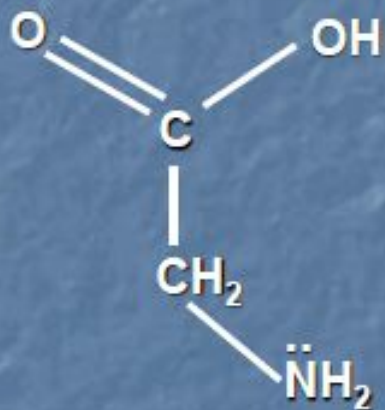
Хелатные комплексные соединения



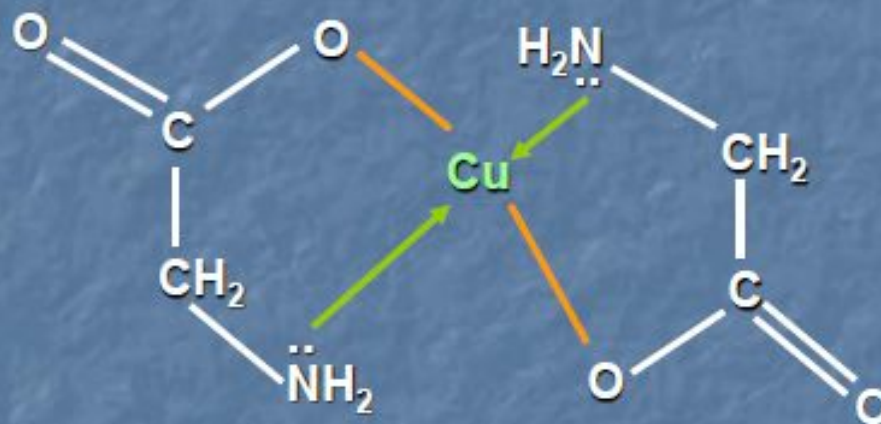
Термин «хелат»
1920 г. Морган и Дрю



Внутрикомплексные соединения (ВКС)



Глицин



Внутрикомплексные соединения

с полидентатными лигандами получаются в тех случаях, когда ионы металла-комплексобразователя **замещают атомы водорода** функциональных групп органического соединения и, кроме того, взаимодействуют с какими-либо группами **за счет координационной связи**

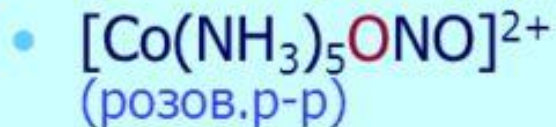
Не содержат внешнесферных ионов, комплексы - неэлектролиты



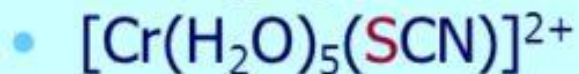
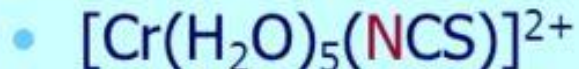
Isomerism

Изомерия лигандов

- **Связевая**



тиоцианато-N тиоцианато-S

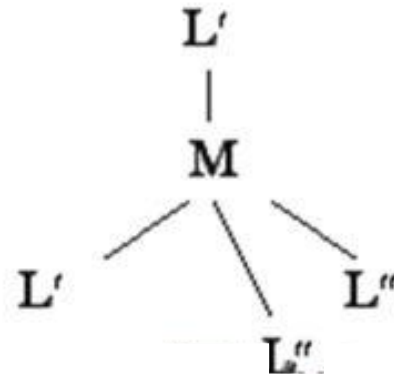
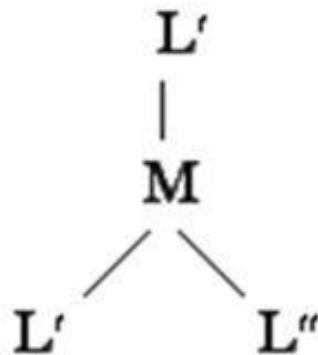


- **Изомерия лигандов**

Лиганды сложного строения (напр., аминокислоты) образуют **изомеры**, координация которых ведет к получению комплексов с разными свойствами.

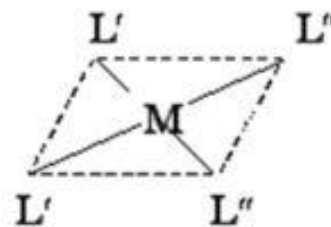
Изомерия внутренней сферы: геометрическая

- **Геометрическая изомерия** вызвана неодинаковым размещением лигандов во внутренней сфере.
- Необх. усл. геометрич. изомерии – наличие во внутр. сфере не менее двух различных лигандов.
- Компл. соед. с тетраэдрическим, треугольным и линейным строением геометрич. изомеров **НЕ** имеют.

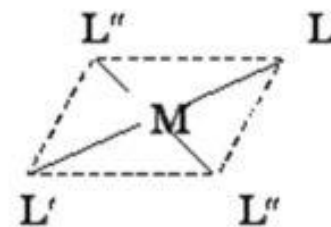


Геометрическая изомерия

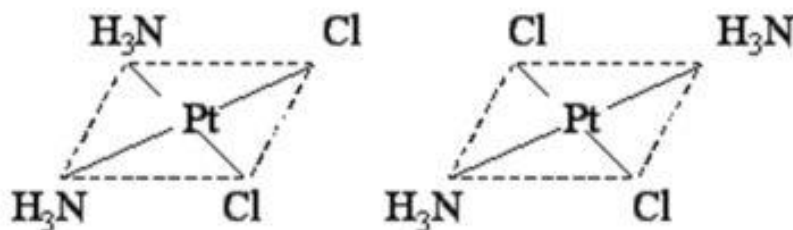
- Плоскоквадратные комплексы при наличии двух разных лигандов L' и L'' дают 2 изомера (*цис-* и *транс-*).



цис-изомер

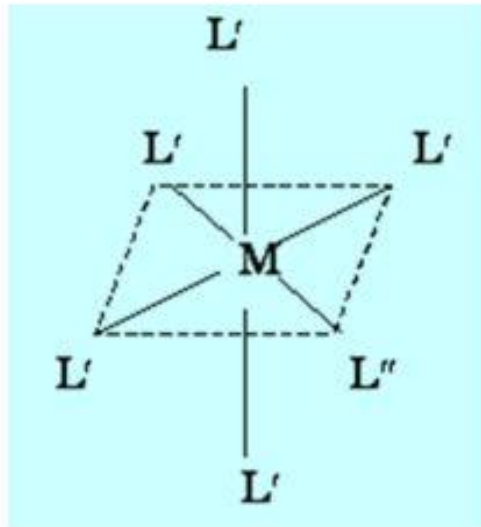


транс-изомер

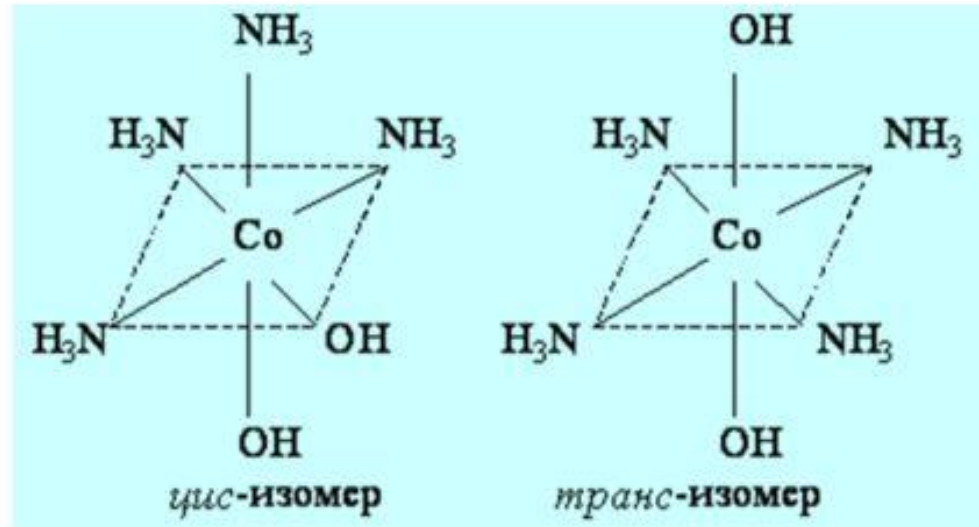


цис- и *транс-*изомеры
дихлородиаминоплатины(II)

Геометрическая изомерия



$[ML'_5L'']$:
изомеров нет



цис- и *транс*-изомеры
дигидроксотетраамминкобальта(II)

Междусферная изомерия:

1) сольватная (гидратная); 2) ионная изомерия

гидратная	<ul style="list-style-type: none">• $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$• $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{en})_2\text{Cl}]\text{Cl}_2$	<ul style="list-style-type: none">• 1 Cl^-; H_2O ($\text{AgCl}\downarrow$)• 2 Cl^- (2 $\text{AgCl}\downarrow$)
ионная	<ul style="list-style-type: none">• $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{I}]\text{SO}_4$• $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{I}$	<ul style="list-style-type: none">• SO_4^{2-} ($\text{BaSO}_4\downarrow$)• I^- ($\text{AgI}\downarrow$)

Комплексные соединения в растворах



Первичная диссоциация комплексных соединений



Вторичная диссоциация комплексов



$$K_{\text{H}} = \frac{[\text{Ag}^+] [\text{NH}_3]^2}{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]} = 9,3 \cdot 10^{-8}$$

Диссоциация комплексов (или реакции обмена лигандов на молекулы растворителя) количественно характеризуется **константами нестойкости комплексов K_{H}** .

Константы нестойкости некоторых комплексов

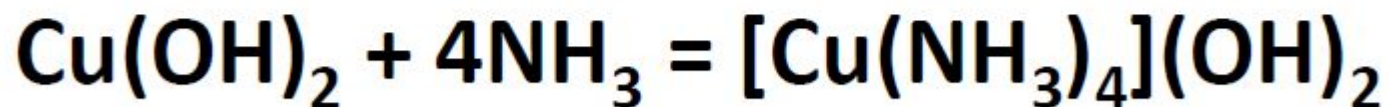
Комплексный ион	Константа нестойкости
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$1,0 \cdot 10^{-31}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$1,0 \cdot 10^{-36}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$7,75 \cdot 10^{-6}$
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$9,31 \cdot 10^{-8}$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$2,14 \cdot 10^{-13}$
$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	$3,6 \cdot 10^{-16}$

Electronic structure of complex ions

Interaction of lone electronic pairs of ligands with empty valence orbitals of the central ion of different types leads to their hybridization. For example, the electronic structure of a complex ion $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ can be reflected as following:

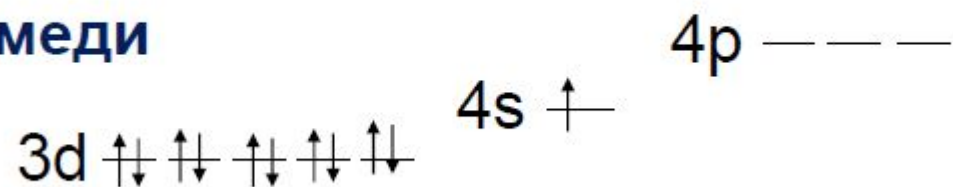


К осадку гидроксида меди(II)
прилить раствор аммиака

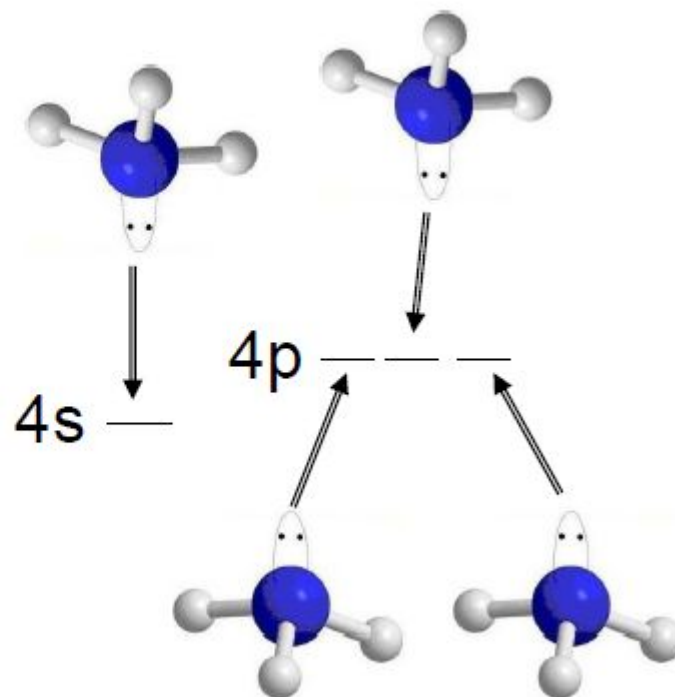
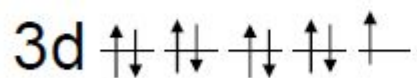


ярко-синий раствор

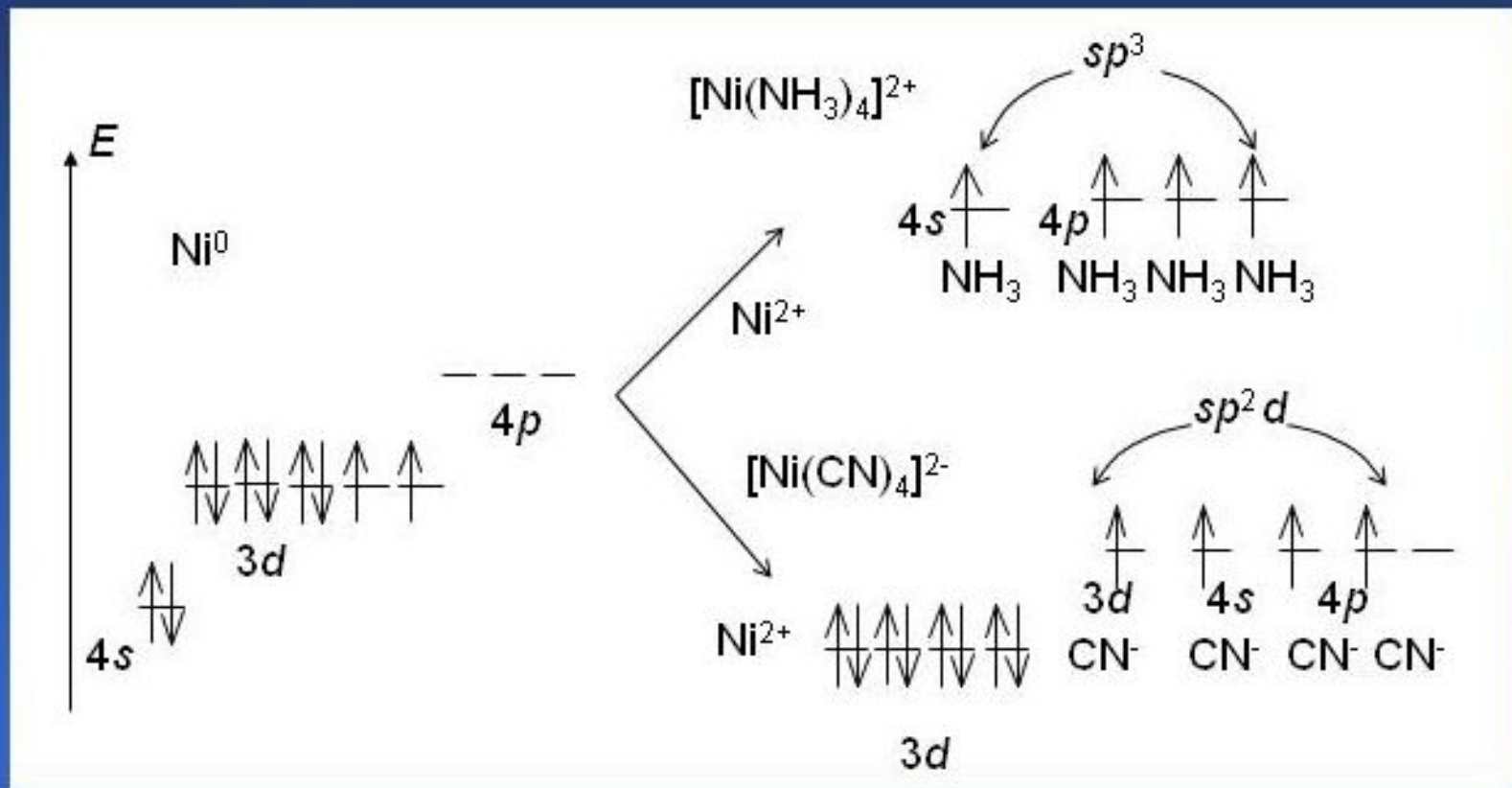
Атом меди



Ион Cu^{2+}

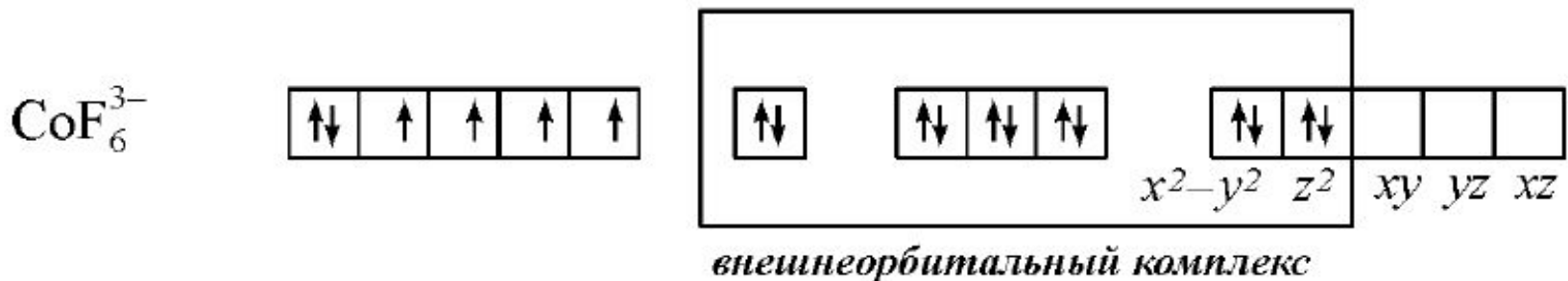
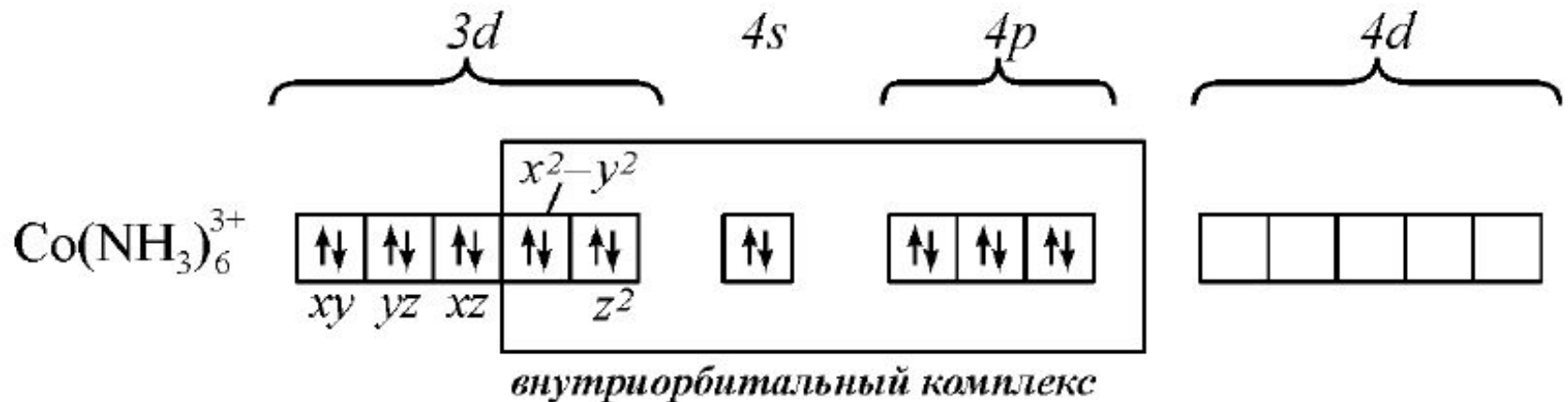


Гибридизация атомных орбиталей при образовании пара- и диамагнитных комплексных ионов Ni^{2+}

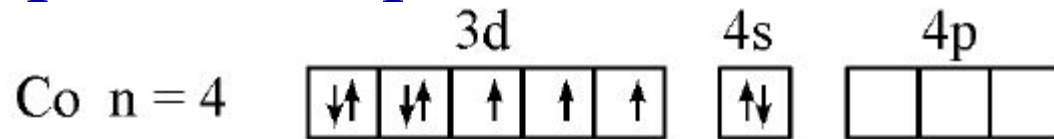


Возможны **октаэдрические** комплексы:

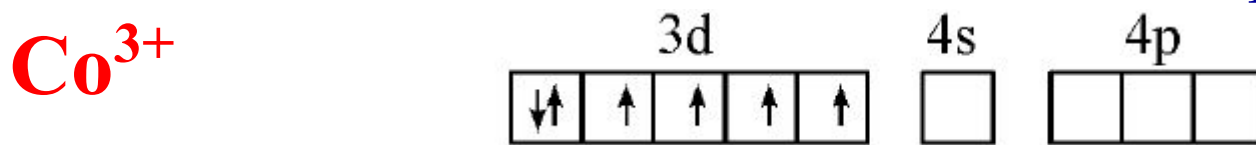
- внутриорбитальные (d^2sp^3);
- внешнеорбитальные (sp^3d^2);



Электронное строение атома кобальта:



При образовании иона Co^{3+} освобождается 4s-орбиталь, а на 3d-орбитали остается 6 валентных электронов:



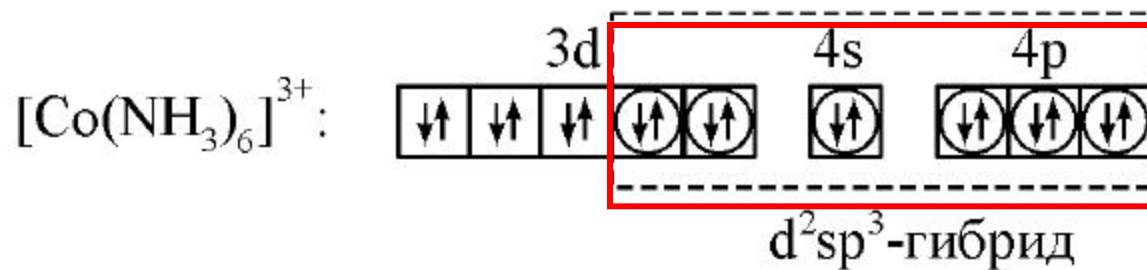
Лиганды – 6 молекул NH_3 предоставляют на связь с комплексообразователем 6 неподеленных электронных пар (НЭП).

Entering of lone electronic pairs of ligands into valence orbitals of the central ion leads to their interaction with the electrons of $3d$ -orbitals. This interaction is defined by degree of penetration of electrons of ligands on empty orbitals of metallic cations. In connection of force of interaction, ligands may be arranged in a ***spectrochemical series*** and are divided into ***ligands of weak and strong field***:

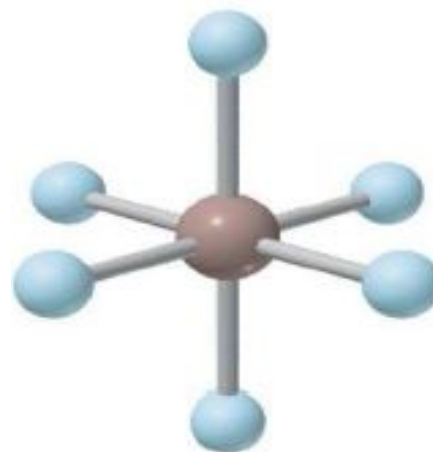


Ligands of a strong field

Ligands of a weak field

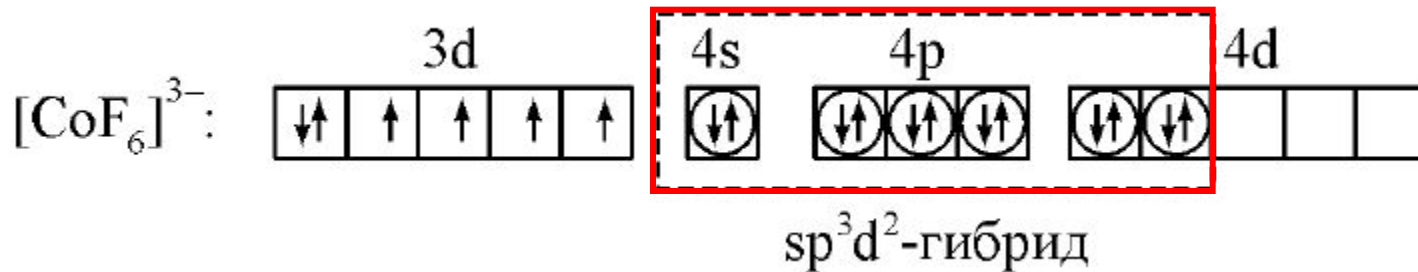


Все валентные электроны спарены.
 Комплекс $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ - диамагнитный, что согласуется с экспериментом.



2. Если лиганды недостаточно активны и спаривания электронов на внутренних d-орбиталях не происходит, то в гибридизации участвуют внешние d-орбитали (sp^3d^2):

F^- - создает слабое поле

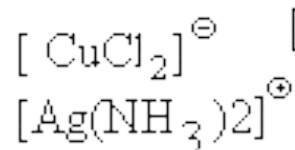


Четыре электрона иона кобальта неспарены, комплекс - **парамагнитен**.

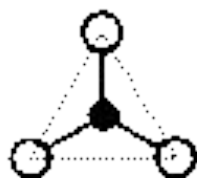
КЧ = 2



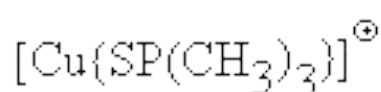
Гантель



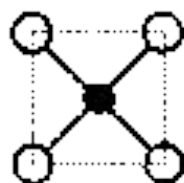
КЧ = 3



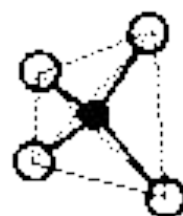
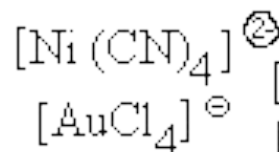
Треугольник



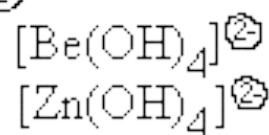
КЧ = 4



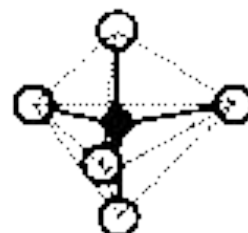
Квадрат



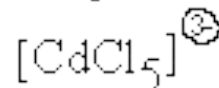
Тетраэдр



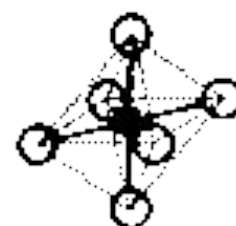
КЧ = 5



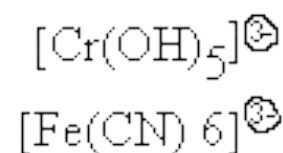
Тригональная
бипирамида



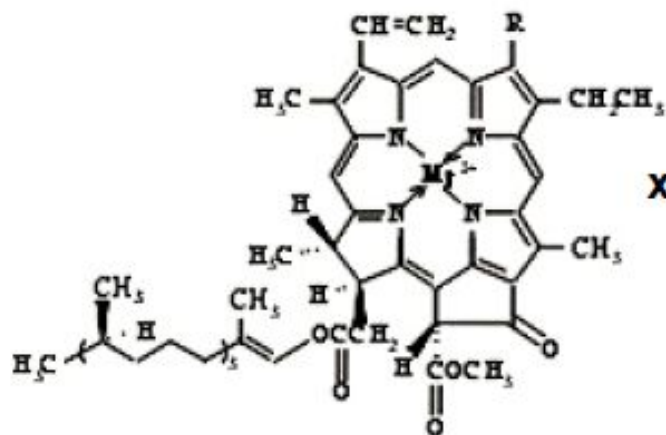
КЧ = 6



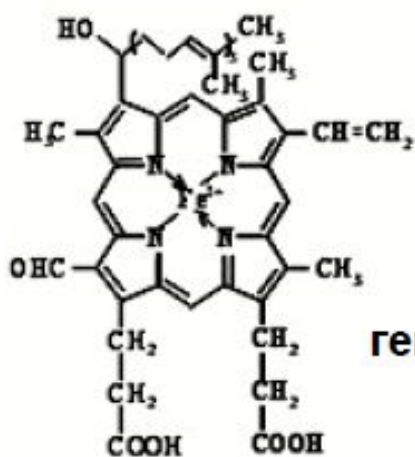
Октаэдр



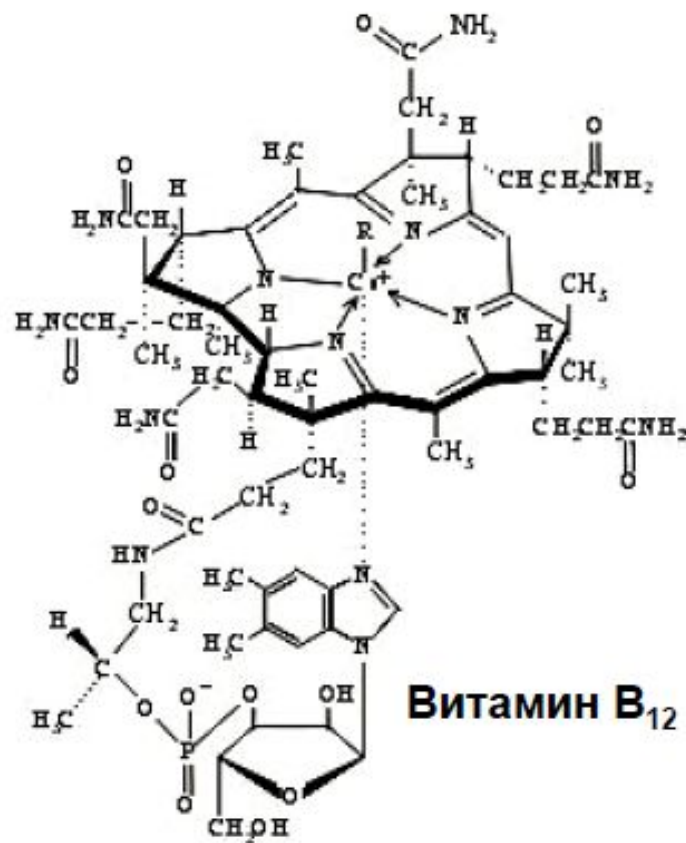
Комплексы в природе



хлорофилл



гемоглобин



Витамин В₁₂