



Комплексные соединения



УМК «ХИМИЯ»

Тема лекции: **Комплексные соединения**

Лектор – Иванов М.Г.





СОДЕРЖАНИЕ

Основные понятия

Классификация

Номенклатура

Изомерия

Геометрическая

Оптическая

Связевые изомеры

Гидратные и ионизационные изомеры

Конформационные изомеры

Лиганды

Хелатные комплексы

Макроциклические

Сэндвичевые комплексы

Многоядерные комплексы

Строение комплексов

Метод ВС

Теория кристаллического поля

Расщепление

Расщепление d

Расщепление d-орбиталей

Сильное и слабое поле

Устойчивость комплексов

Литература



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. Дентатность
5. Координационная сфера, координационное число
6. Классификация комплексов



А. Вернер (1866-1919)

Согласно теории Вернера – Миолати существует три типа классических комплексов:

- ❑ Координационные ацидосоединения, во внутренней сфере которых содержатся только кислотные остатки;
- ❑ Молекулярные координационные соединения, во внутренней сфере которых содержатся только лиганды в молекулярной форме;
- ❑ Смешанные ацидо-молекулярные координационные соединения.



Номенклатура

1. Использование традиционных названий:

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ – зеленая соль Магнуса

$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – желтая кровяная соль

$\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]$ – соль Рейнеке

2. Формула по ЮПАК:

квадратные скобки – центральный атом – анионные лиганды

по алфавиту – катионные и нейтральные лиганды по алфавиту

– мостиковые лиганды в порядке увеличения емкости

3. Название по ЮПАК:

координационная сфера – центральный атом – мостиковые

лиганды – анионные лиганды по алфавиту – нейтральные

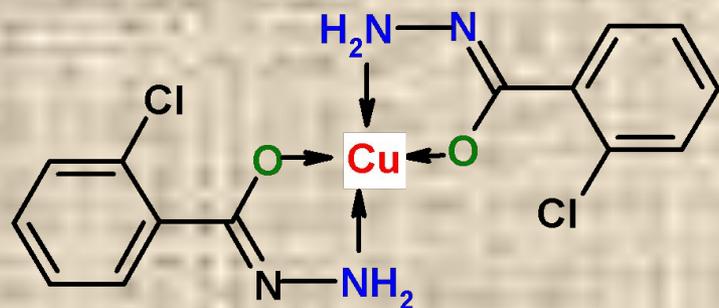
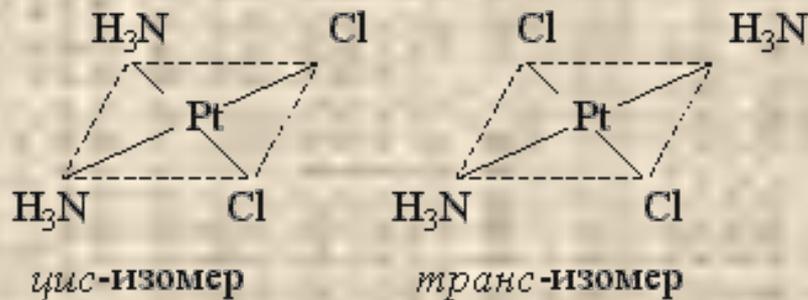
лиганды по алфавиту – суффикс для анионного комплекса –

степень окисления центрального атома

Изомерия

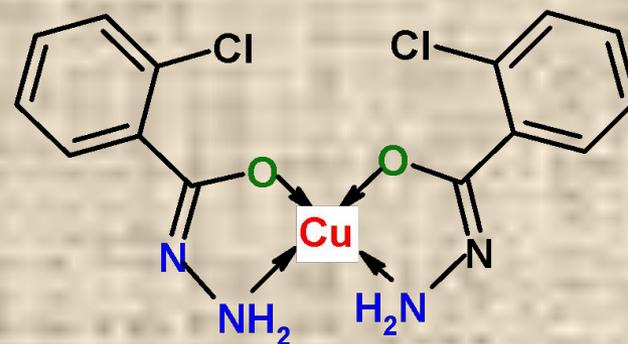
1. Пространственная: геометрическая и оптическая
2. Ионизационная и гидратная
3. Координационная и полимеризационная
4. Изомерия связи
5. Конформационная
6. Структурная

Геометрические изомеры



Транс-изомер

↔



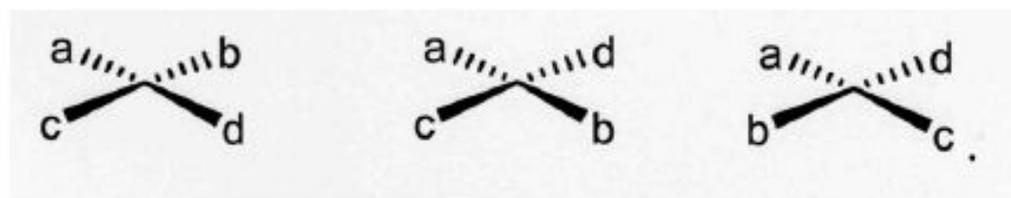
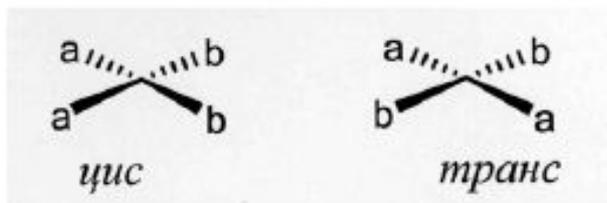
Цис-изомер

Изомеры-1

Геометрические изомеры

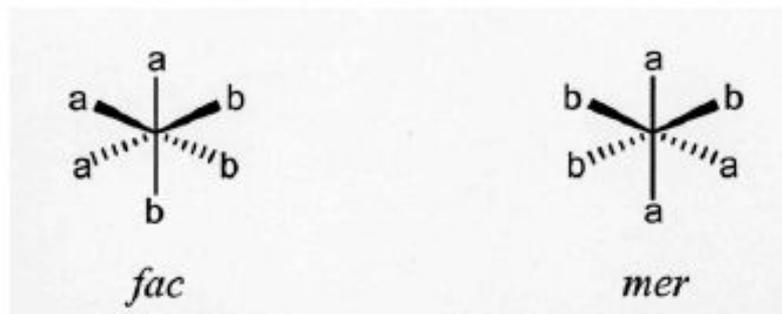
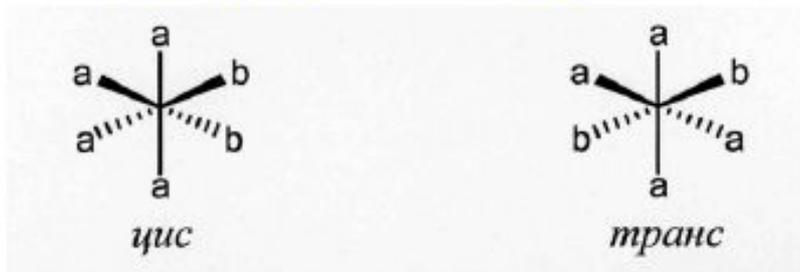
$[Ma_2b_2]$ – квадрат

$[Mabcd]$ – квадрат



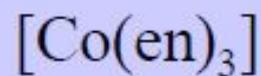
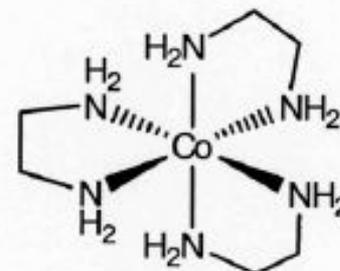
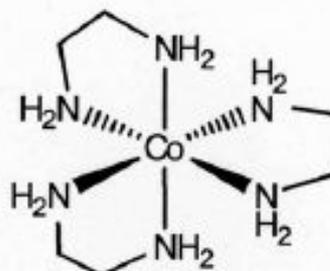
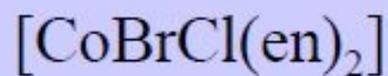
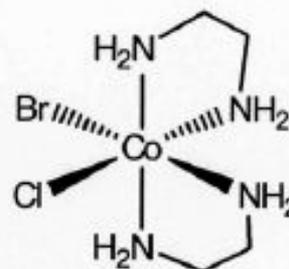
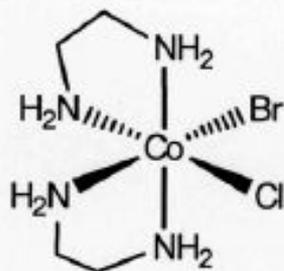
$[Ma_4b_2]$ – октаэдр

$[Ma_3b_3]$ – октаэдр



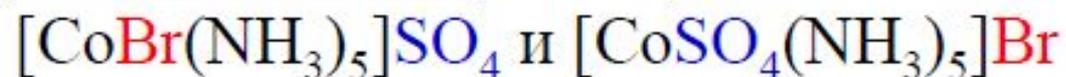
Изомеры-2

Оптические изомеры

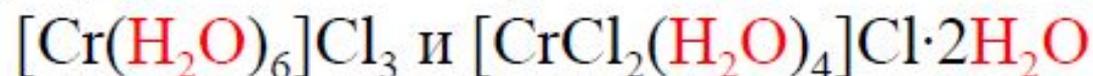


Изомеры-3

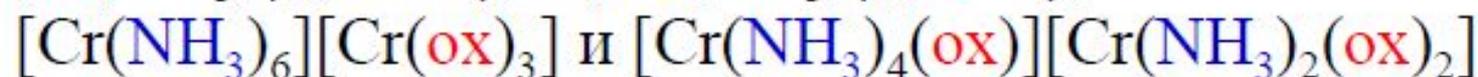
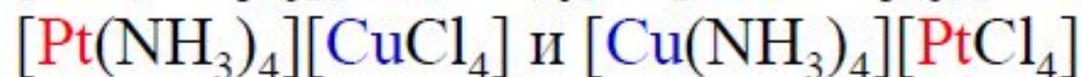
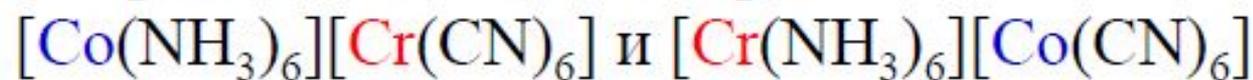
Ионизационные изомеры:



Гидратные изомеры:



Координационные изомеры:

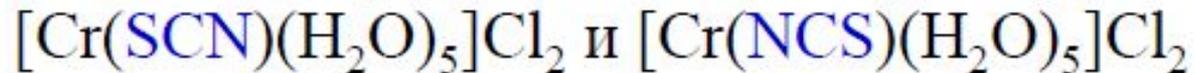
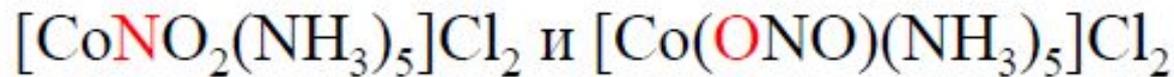


Полимеризационные изомеры:

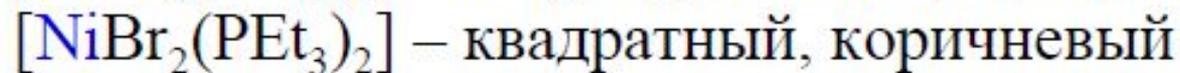
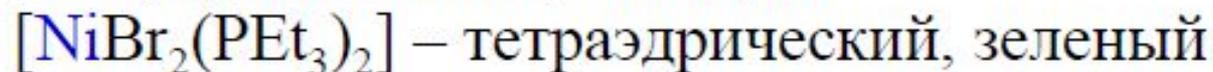


Изомеры-4

Связевые изомеры:



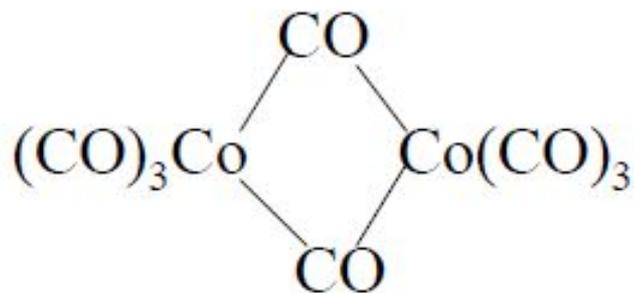
Конформационные изомеры:



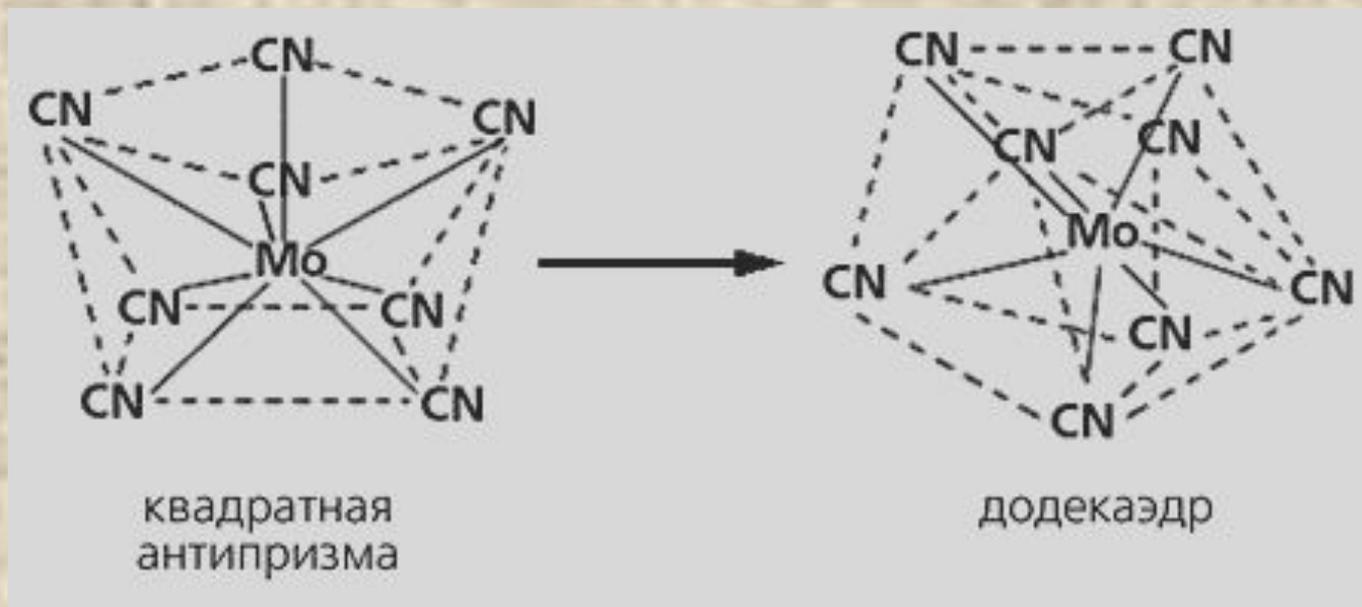
Структурные изомеры:



и



Конформационные изомеры





Типы:

нейтральные: H_2O , NH_3 , CO , $\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$

анионы: Cl^- , OH^- , CN^- , F^- , оксалат-ион- $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

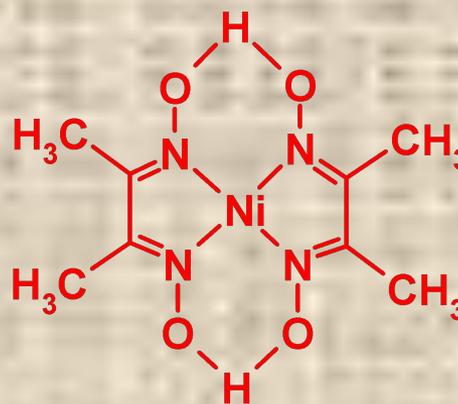
Дентатность:

Монодентатные: H_2O , NH_3 , CO , Cl^- , OH^- , CN^- , F^-

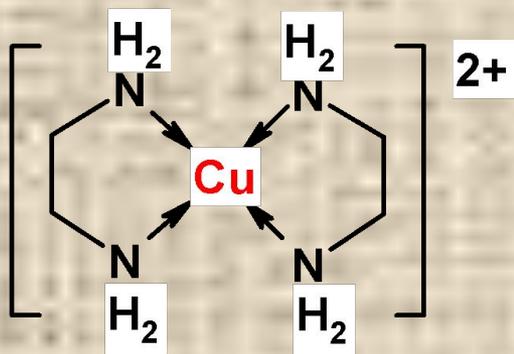
Полидентатные: $\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$



Хелатные комплексы:

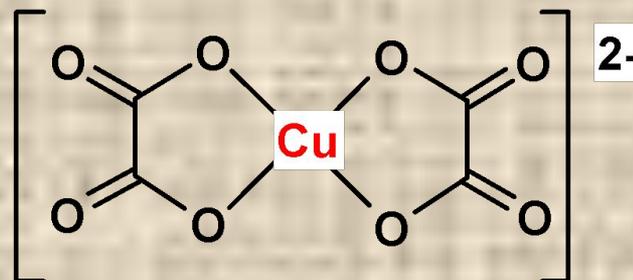


бис(диметилглиоксимато)никель(II)



а

Нейтральный лиганд



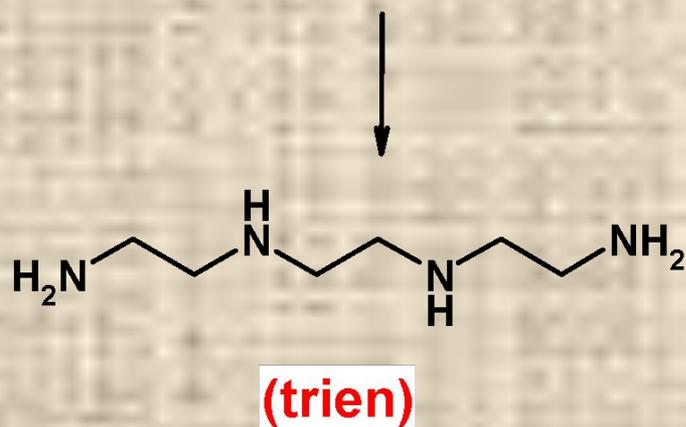
á

Анионный лиганд

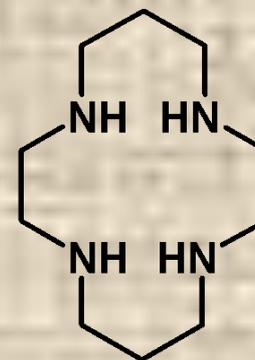




Макроциклический



2-3-2

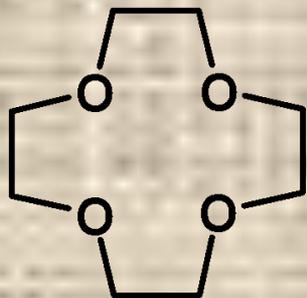


L=	NH_3	en	trien	2-3-2
n=	4	2	1	1
$\lg_{\beta n} =$	8,12	13,5	13,8	14,6

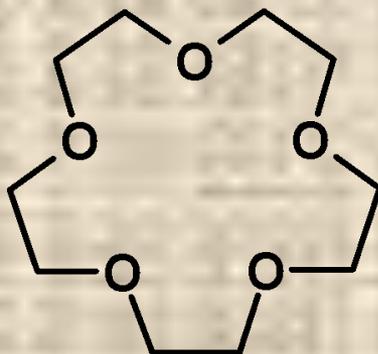




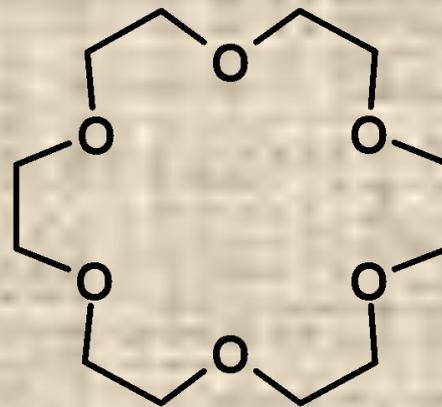
Макроциклические



12-краун-4



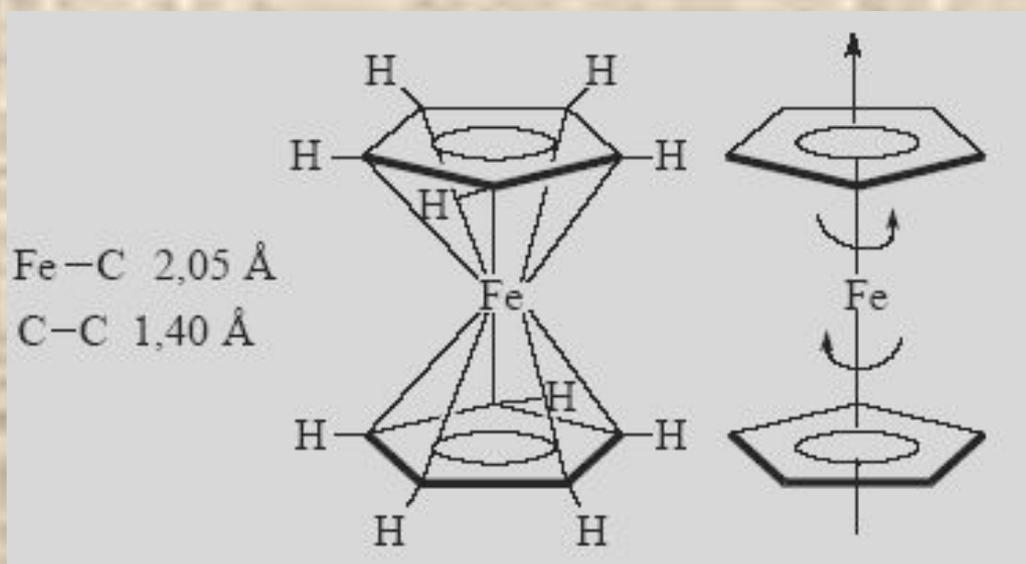
15-краун-5



18-краун-6

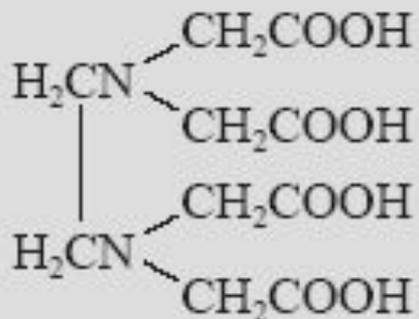


Сандвичевые соединения. Ферроцен.

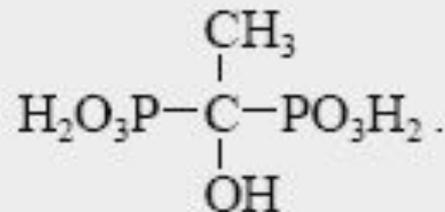




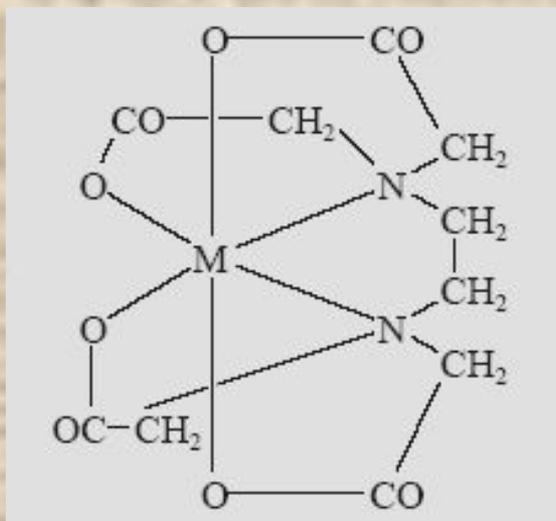
Комплексоны



Этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА) - H_4edta

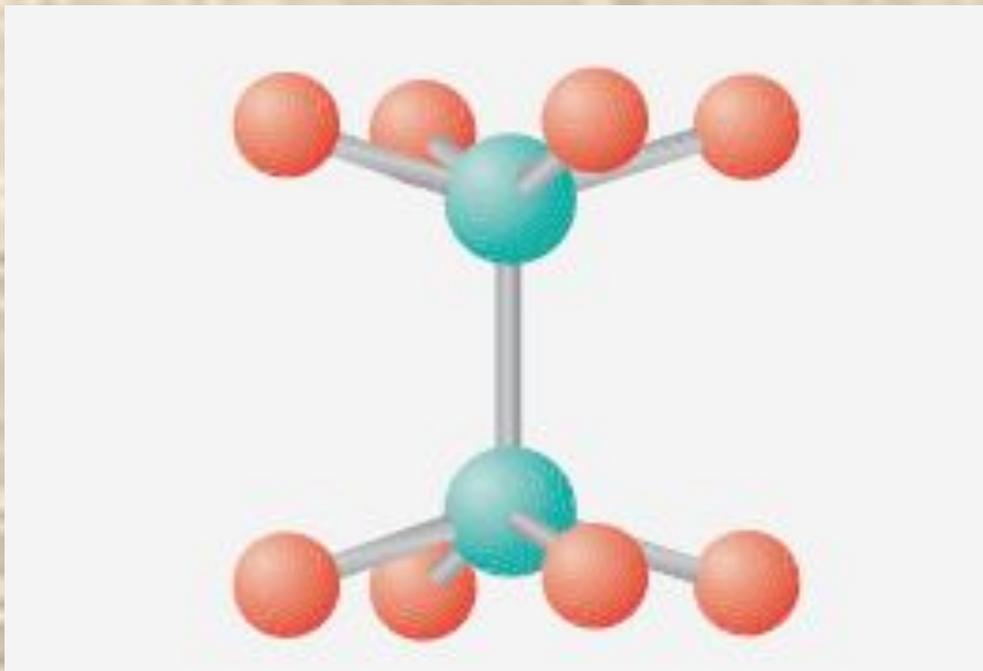


Оксиэтилендифосфоновая кислота (ОЭДФ)



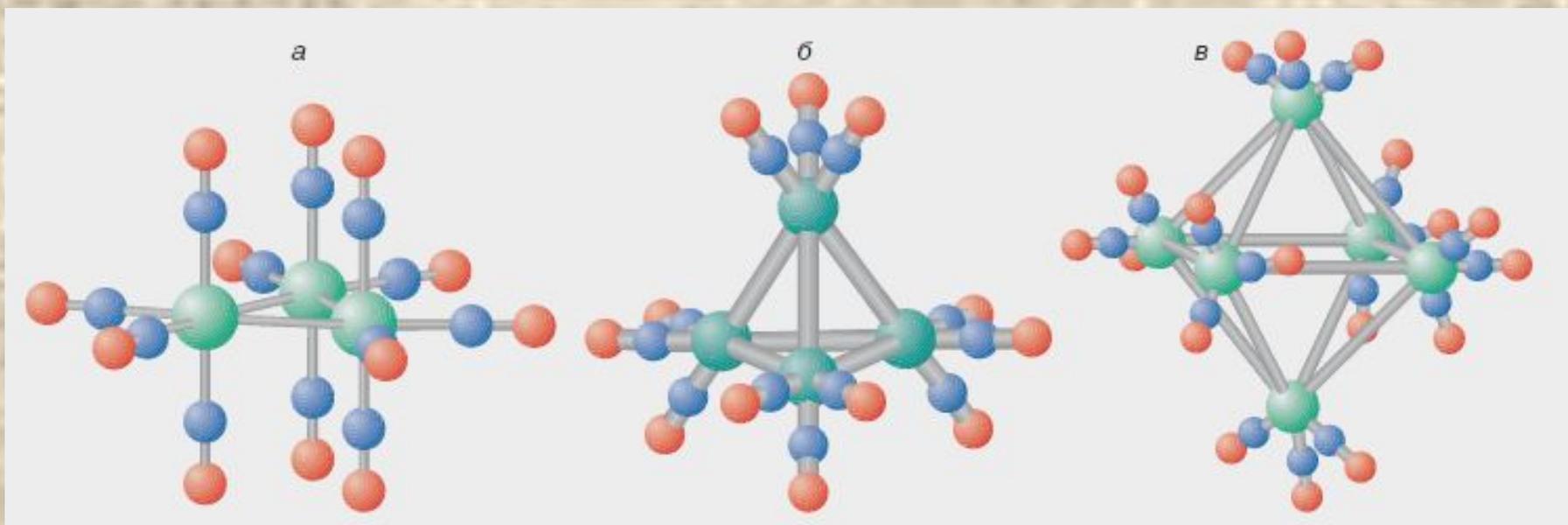


Многоядерный комплекс относят к кластерному типу, когда атомы комплексообразователя непосредственно связаны между собой: ион $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$

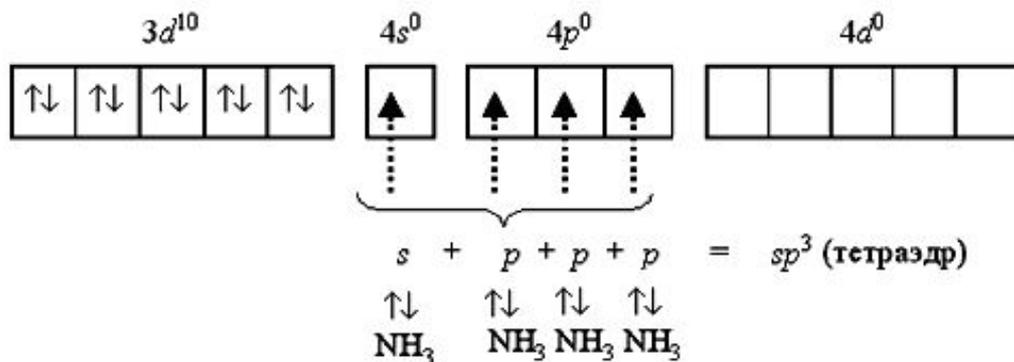


Карбонильные кластеры:

СО (окись углерода), имеет свободные π^* орбиты, является важнейшим из лигандов π – акцепторов.

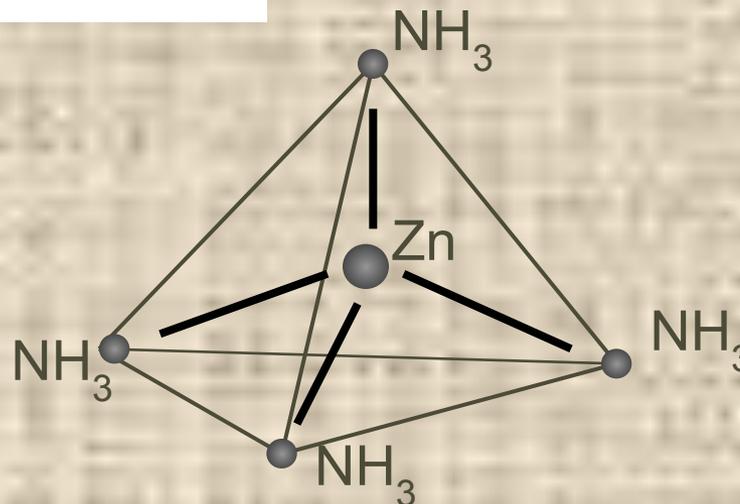


Метод ВС



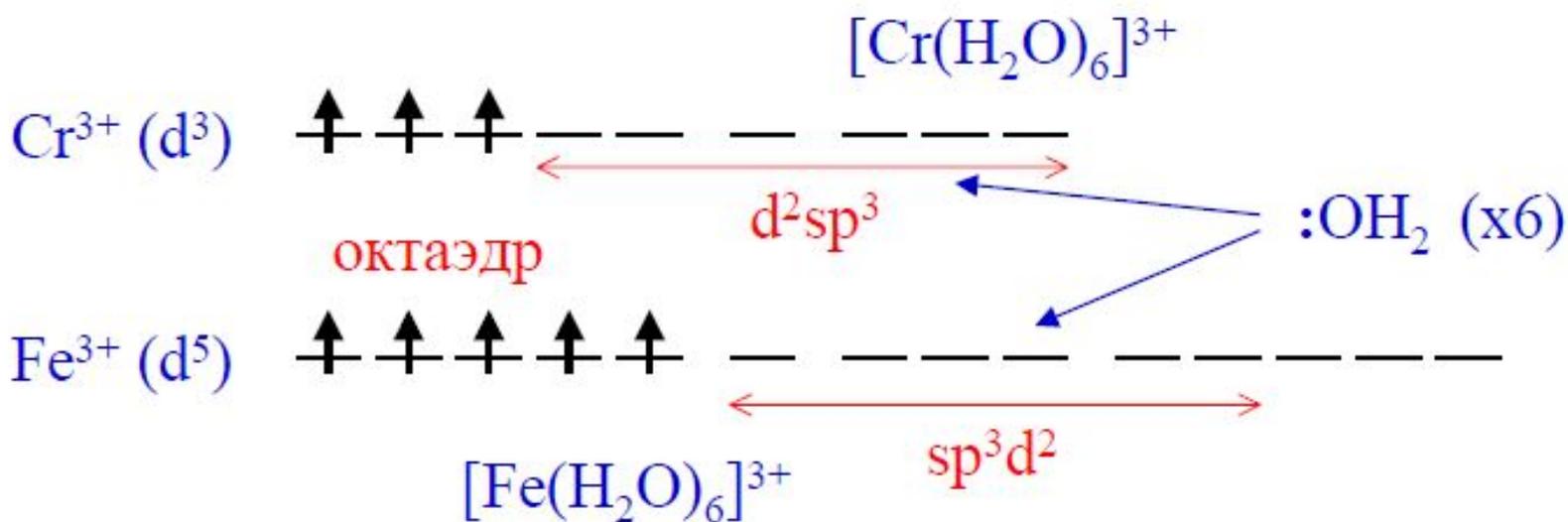
Донорно-акцепторное взаимодействие :
центральный атом-акцептор;
лиганд- донор

Геометрическая форма молекулы – тетраэдр



ОСНОВЫ МВС

- Донорно-акцепторное взаимодействие между
- центральным атомом (акцептор)
 - лигандами (доноры)



(не гибридизация!)

Ограничения МВС

МВС объясняет геометрическое строение известных комплексов

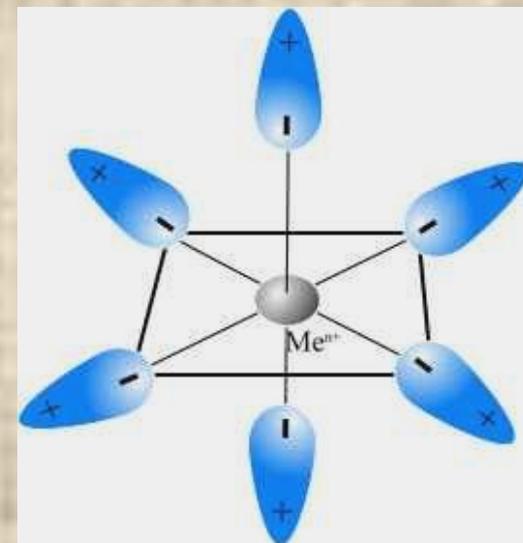
Но:

1. Не имеет предсказательной силы
2. Не описывает магнитные свойства комплексов
3. Не объясняет окраску комплексов
4. Не объясняет различную устойчивость комплексов
5. Не учитывает π -связывание
6. Не имеет энергетических характеристик



Теория кристаллического поля

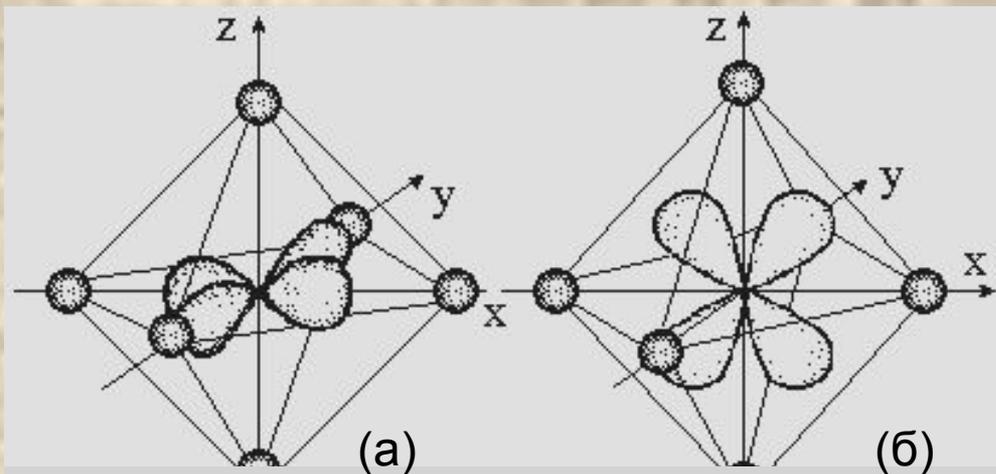
- ❑ Химическая связь комплексообразователь – лиганд считается электростатической
- ❑ Лиганды располагаются вокруг комплексообразователя в вершинах правильных многогранников (полиэдров) в виде точечных зарядов.
- ❑ Взаимодействие центрального атома с лигандами рассматривается с учетом всех особенностей d-орбиталей центрального атома и распределения электронов на них.



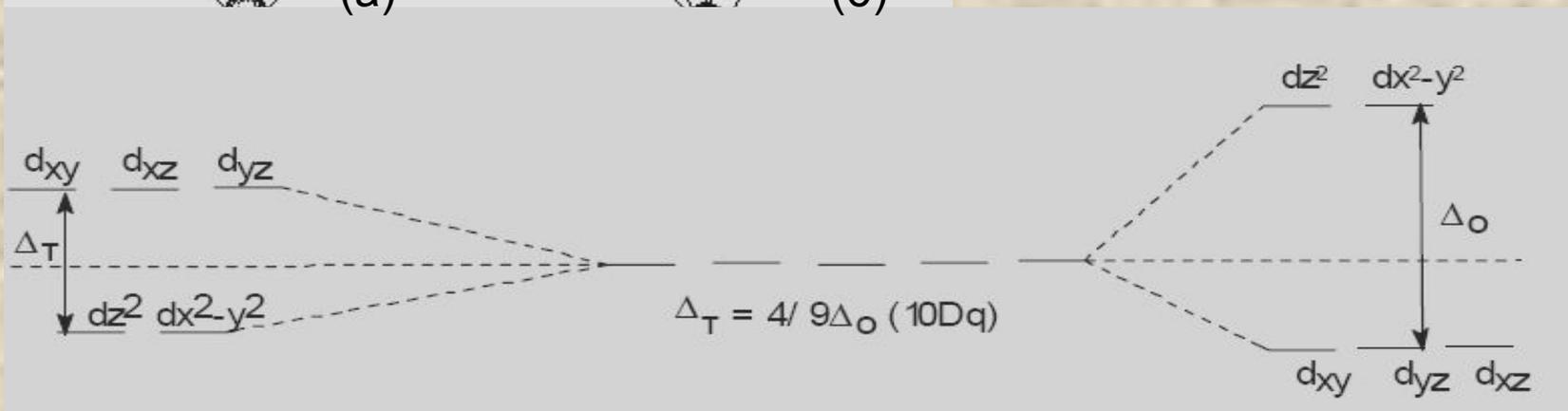
Общие положения ТКП

1. Рассматриваются соединения, состоящие из катиона переходного металла и лигандов, связанных электростатическим взаимодействием
2. Лиганды рассматриваются как точечные заряды, являющиеся источником электростатического поля
3. Взаимодействие центрального атома с лигандами рассматривается с учетом всех особенностей d-орбиталей центрального атома и распределения электронов на них

Расщепление d-орбиталей



Орбитали $d_{x^2-y^2}$ (а) и d_{xz} (б) в октаэдрическом поле лигандов



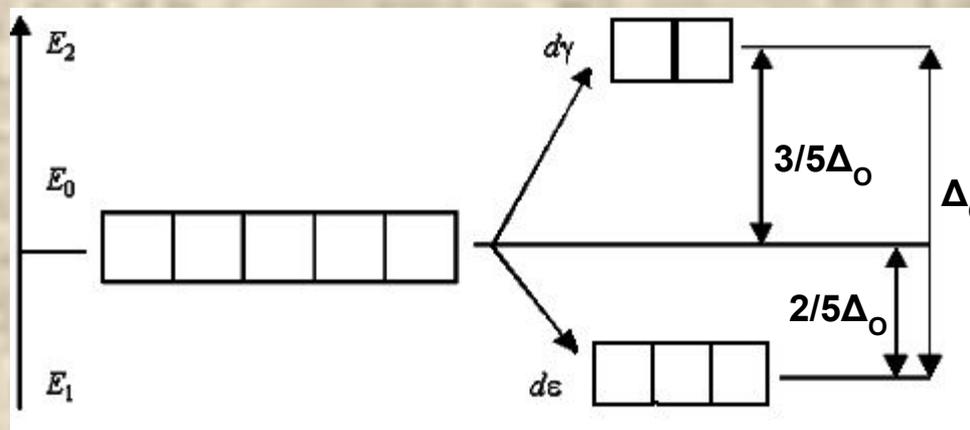
Тетраэдрическое поле

Сферическое поле

Октаэдрическое поле



Энергия расщепления октаэдрическим полем



Δ_o — энергия расщепления октаэдрическим полем

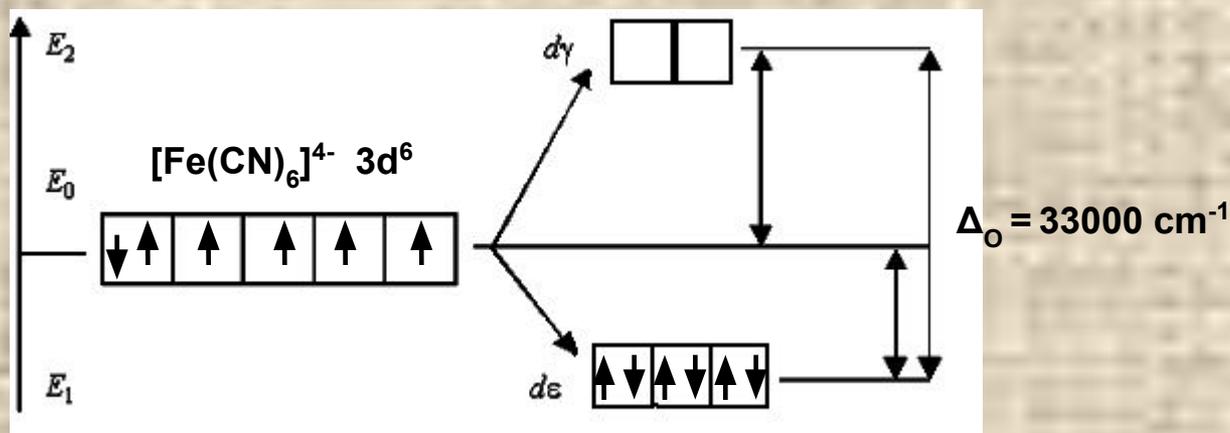


Значения величин расщепления кристаллическим полем (Δ_0) и энергии спаривания (P)

Эл.конфиг.	ион	лиганды	$P, \text{см}^{-1}$	$\Delta_0, \text{см}^{-1}$	СПИНОВ.СОСТ.
d^4	Cr^{2+}	6 H_2O	23 500	13 900	В.С.
	Mn^{3+}	6 H_2O	28 000	21 000	В.С.
d^5	Mn^{2+}	6 H_2O	25 500	7 800	В.С.
	Fe^{3+}	6 H_2O	30 000	13 700	В.С.
d^6	Fe^{2+}	6 H_2O	17 600	10 400	В.С.
		6 CN^-		33 000	Н.С.
	Co^{3+}	6 F^-	21 000	13 000	В.С.
		6 NH_3		23 000	Н.С.
d^7	Co^{2+}	6 H_2O	22 500	9 300	В.С.



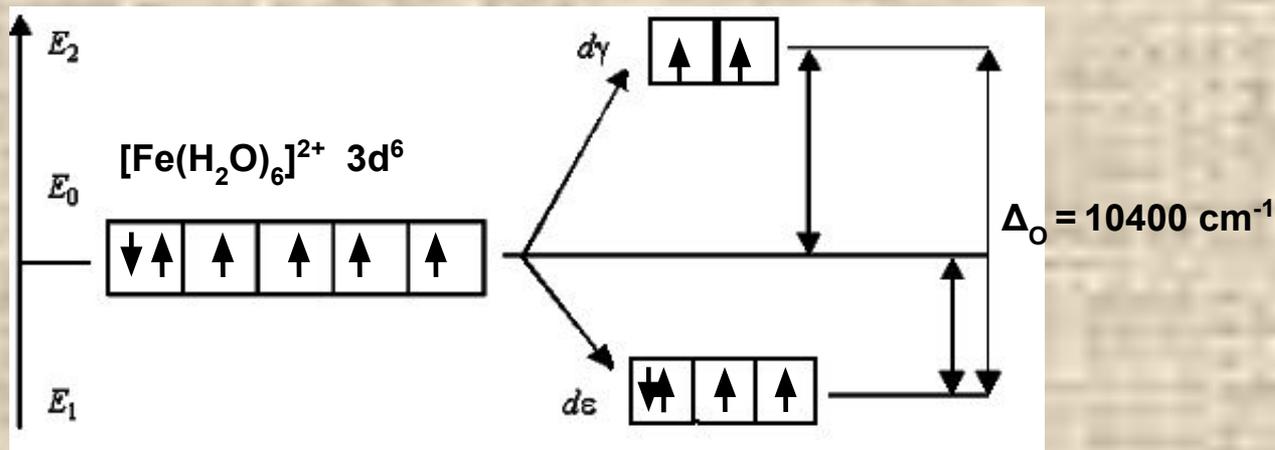
Сильное и слабое поле



$\Delta_o > P$ (энергии спаривания электронов) –
комплекс низкоспиновый (**сильное поле**)



Сильное и слабое поле



$\Delta_0 < P$ (энергии спаривания электронов) –
комплекс высокоспиновый (**слабое поле**)



Магнитные свойства

$$\mu_{\text{эфф}} = 2 [S(S+1)]^{1/2} = [n(n+2)]^{1/2} \quad (\text{магнетон Бора})$$

S – суммарный спин

n – число неспаренных электронов

$$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3 \quad \text{Ti}^{3+} \quad d^1 \quad \mu_{\text{эфф}} = 1.73 \text{ mB} \quad \mu_{\text{эксп}} = 1.70 \text{ mB}$$

$$\text{K}_3[\text{MnF}_6] \quad \text{Mn}^{3+} \quad d^4 \quad \mu_{\text{эфф}} = 4.90 \text{ mB} \quad \mu_{\text{эксп}} = 4.95 \text{ mB}$$

$$[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3 \quad \text{Ru}^{3+} \quad d^5 \quad \mu_{\text{эксп}} = 1.98 \text{ mB} \Rightarrow S = 1/2 (t_{2g}^5 e_g^0)$$

Особенности ТКП

Метод ТКП прост и объясняет и предсказывает:

- 1) Геометрическое и электронное строение комплексов
- 2) Магнитные свойства комплексов
- 3) Окраску комплексов
- 4) Т\Д устойчивость комплексов

Не объясняет и не предсказывает:

- 1) Положение металлов и лигандов в спектрохимических рядах
- 2) Образование кратных связей М-М и М-L

ТКП не рассматривает особенности строения лигандов

ММО для комплексов

Метод МО:

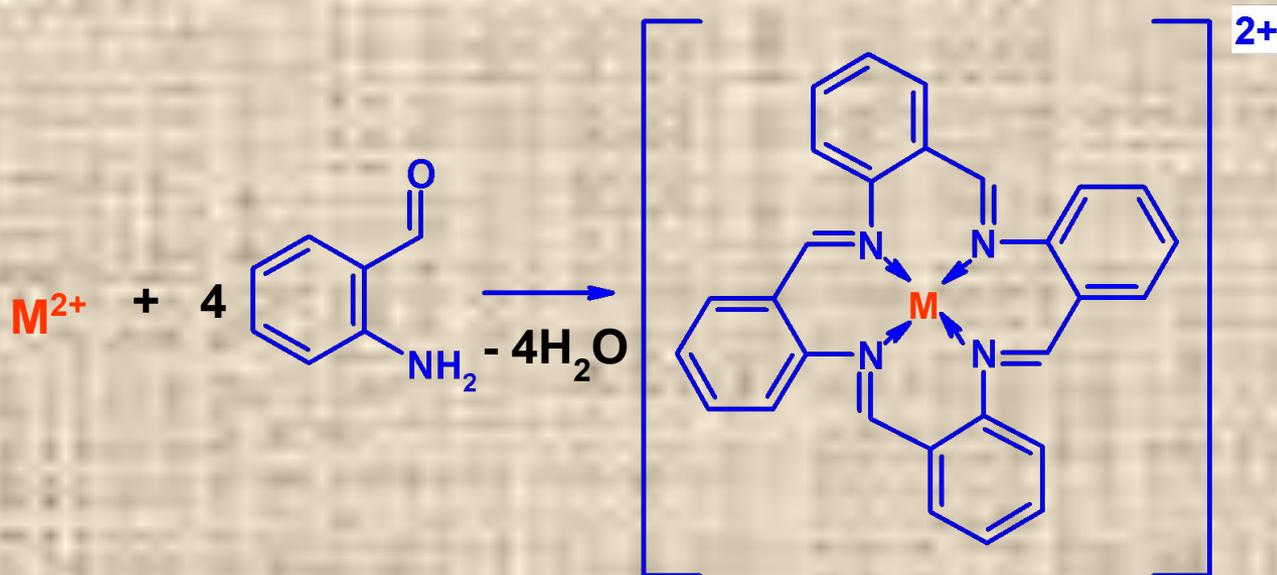
- 1) Универсален (описывает все свойства комплексов)
- 2) Сложен (требует знание квантовой механики и теории групп)
- 3) Учитывает ковалентное взаимодействие

1-е приближение ММО для комплексов:

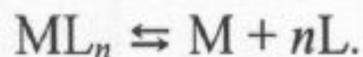
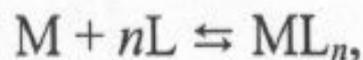
- 1) Принимается во внимание только σ -связь М-L
- 2) Все связи считаются 2с-2е
- 3) Учитываются только валентные орбитали

Комплексообразование в растворах

Темплатный синтез



Устойчивость комплексов



$$\beta_n = \frac{a_{ML_n}}{a_M a_L^n},$$



$$K_1 = \frac{a_{ML}}{a_M a_L}; \quad K_2 = \frac{a_{ML_2}}{a_{ML} a_L}; \quad \dots \quad K_n = \frac{a_{ML_n}}{a_{ML_{n-1}} a_L}$$

$$\beta_n = K_1 K_2 \dots K_n$$



$$K_{уст} = \frac{[M(L)_m]^{n+}}{[M^{n+}] [L]^m}$$

$$K_{неуст} = \frac{1}{K_{уст}}$$





$$K_1 = \frac{[ML]^{n+}}{[M^{n+}][L]}$$

$$\beta = K_1 K_2 \dots K_m$$

$$K_2 = \frac{[ML_2]^{n+}}{[ML]^{n+}[L]}$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln(\beta)$$





$$\beta [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = 2 \cdot 10^{-13}$$

$$\text{ПР}_{\text{CuS}} = 6 \cdot 10^{-36}$$

При добавлении S^{2-}



$$\beta [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = 2 \cdot 10^{-13}$$

$$\beta [\text{NH}_4]^+ = 6 \cdot 10^{-10}$$

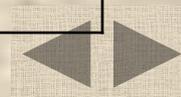
При избытке H^+





Константы нестойкости некоторых комплексов

Комплексный ион	$K_{\text{нест}}$	Комплексный ион	$K_{\text{нест}}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$7,75 \cdot 10^{-6}$	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	$3,6 \cdot 10^{-16}$
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$1,07 \cdot 10^{-7}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$1,0 \cdot 10^{-31}$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$2,14 \cdot 10^{-13}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$1,0 \cdot 10^{-36}$



Лабильность и инертность

Лабильность и инертность – параметры кинетической стабильности

Если время жизни комплекса в 0.1 М растворе больше 1 с, то он инертный, если меньше 1 с, то он лабильный

1. Комплексы с электронами на разрыхляющих орбиталях лабильны
2. Среди октаэдрических комплексов 3d металлов инертны только t_{2g}^6 и t_{2g}^3 комплексы
3. Комплексы 4d и 5d металлов, не имеющие электронов на разрыхляющих орбиталях инертны
4. Чем меньше ЭСКП, тем меньше время жизни лабильных комплексов



Выводы и заключения

Химия комплексных соединений важнейшей является частью неорганической химии.

Знание о природе взаимодействия атомов металла и лигандов в комплексе, позволяет представить механизм образования, строение и реакционную способность комплексных соединений.



- Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. М.: Высшая школа, 1985.
- Гринберг А.А. Введение в химию комплексных соединений. М.; Л.: Химия, 1966.
- Вернер А. Новые воззрения в области неорганической химии. Л.: ОНТИ, 1936.
- Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. М.: Мир, 1969.
- Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. М.: Химия, 1988.
- О.В. Михайлов. Многоликая изомерия координационных соединений // Природа, 2002, №5.
- О.В. Михайлов. Что такое темплатный синтез// Соросовский образовательный журнал, 1999, № 10.