

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Определения

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

Понятие о КС

Сложные вещества, содержащие **центральный атом**, связанный с несколькими молекулами или ионами, способными к самостоятельному существованию

Комплексы - самый многочисленный класс неорганических соединений

Важные замечания:

- ☐ Исчерпывающего определения комплекса дать нельзя.
- ☐ Чаще всего в роли комплексообразователя выступает электроположительная частица (**электрофил**), способная связывать донорные молекулы или ионы.
- ☐ Наиболее типичные комплексообразователи - ионы *d*-металлов.
- ☐ Координационное число центрального атома не связано со степенью окисления элемента.
- ☐ Реакция образования комплекса должна быть такой, чтобы иметь возможность **фактически** протекать в обычных химических условиях.

Не стоит рассматривать как комплексы: CH_4 , PF_5 , ClO_4^-

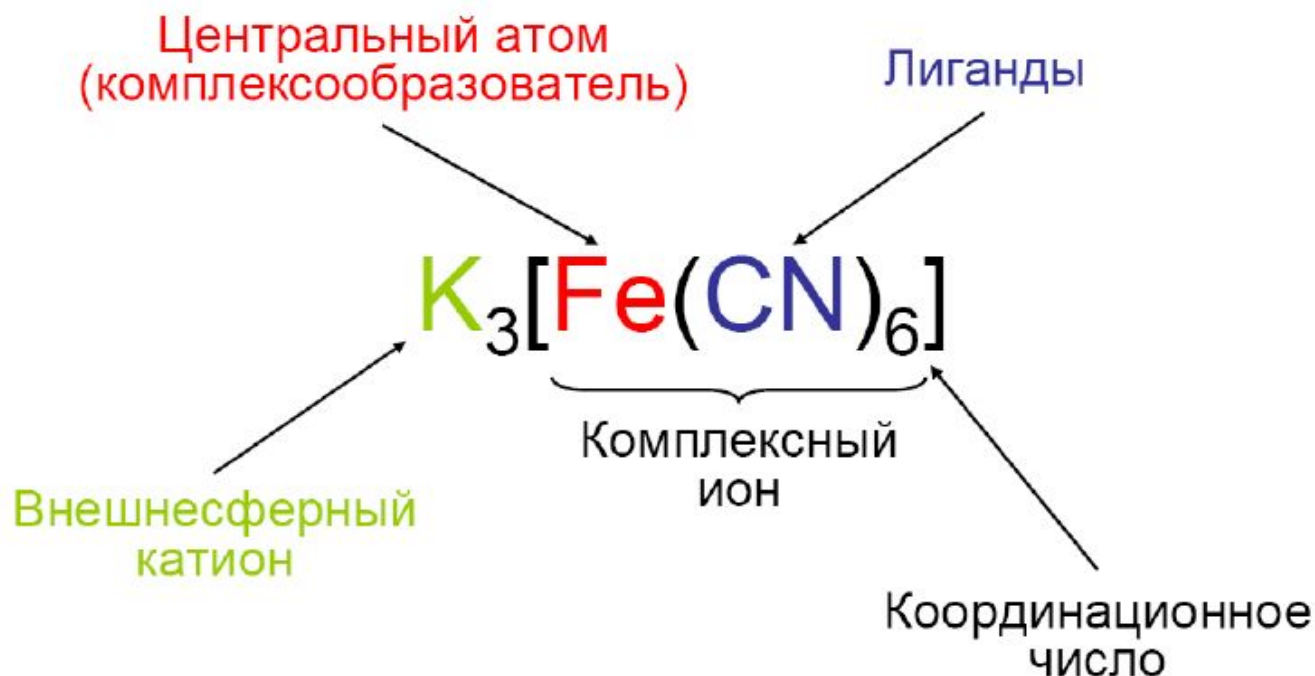
Можно рассматривать как комплексы: AlF_6^{3-} , CoCl_4^{2-} , $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, BF_4^-

Формулы

Устройство комплексов

Гексацианоферрат (III) калия
(красная кровяная соль)

Катионный	Нейтральный	Анионный
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$



Комплекс – атом или ион *d*-металла, соединенный с лигандами.

Лиганд – отрицательный ион или молекула-донор электронов.

Связь между лигандами и центральным атомом – **донорно-акцепторная**



Альфред Вернер
(Alfred Werner)
(1866-1919) —
швейцарский
химик, лауреат
Нобелевской
премии по
(неорганической)
химии (1913)

А.Вернер

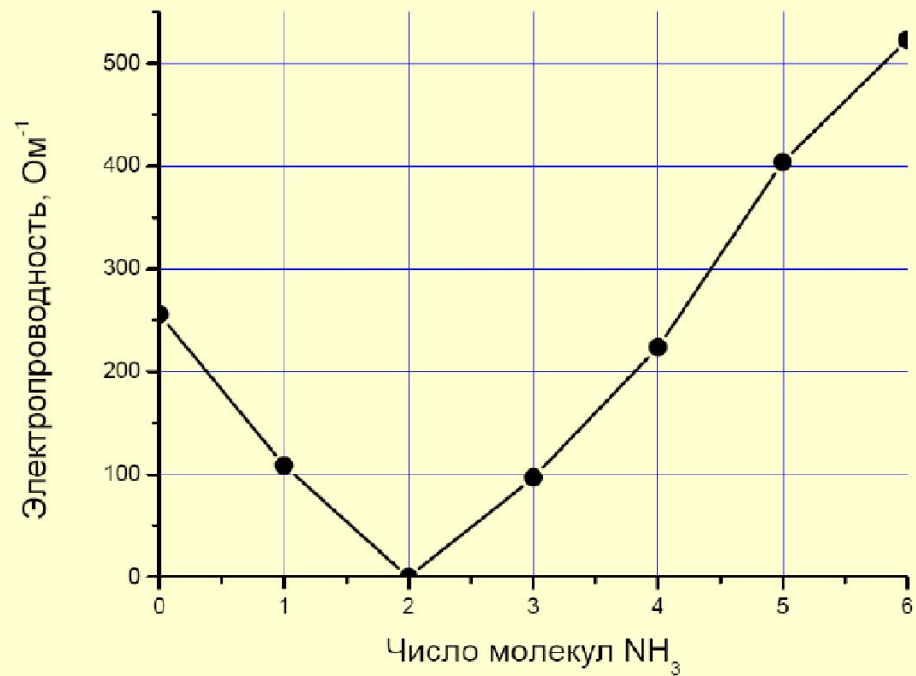
1893 г., координационная теория:

1. Атомы могут проявлять главную и побочную валентности
2. В КС имеется центральный атом, вокруг которого располагаются координированные им ионы и молекулы
3. Комплекс характеризуется координационным числом (числом атомов или молекул вокруг ц.а.), 2-12.
4. Координированные атомы на внутренней сфере КС – адденды (лиганды).
5. Центральный атом и внутренняя сфера – ядро комплекса (в «[]»)
6. Если ядро КС заряжено, то во внешней сферы – противоионы.

Теория Вернера

Загадка

Формула	Число ионов	Число ионов Cl^-
$\text{PtCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$	5	4
$\text{PtCl}_4 \cdot 5\text{NH}_3$	4	3
$\text{PtCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$	3	2
$\text{PtCl}_4 \cdot 3\text{NH}_3$	2	1
$\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$	0	0
$\text{KCl} \cdot \text{PtCl}_4 \cdot \text{NH}_3$	2	0
$2\text{KCl} \cdot \text{PtCl}_4$	3	0



- **Донорно-акцепторный механизм:** лиганд предоставляет электронную пару (основание Льюиса), а центральный атом вакантную орбиталь (кислота Льюиса).
- **Координационные (комплексные) соединения характерны** прежде всего для d-элементов (а также f-элементов) – есть вакантные орбитали металла, и они способны принимать электронную пару от лиганда

Центральные атомы:

- ☐ Электронная конфигурация
- ☐ Размер
- ☐ Степень окисления
- ☐ Ионный потенциал (отношение заряда к радиусу, Z/r)

Лиганды:

- ☐ Размер
- ☐ Заряд или дипольный момент
- ☐ Число и природа донорных атомов
- ☐ Основность

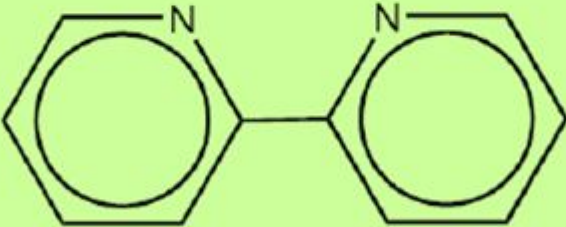
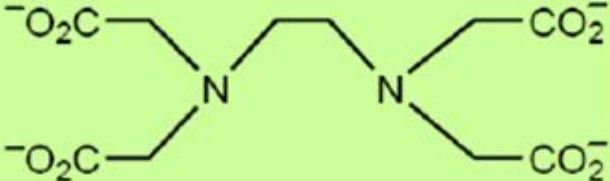
Комплексообразователи - металлы:

Электронная конфигурация	Примеры	Характерные лиганды
ns^2np^6	Be^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Ti^{4+} , V^{5+} , Mo^{6+}	О- и F-содержащие
$(n-1)d^{10}$ ($n=4,5,6$)	Ag^+ , Cu^+ , Au^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+}	N-содержащие
$(n-1)d^{1-9}$	Переходные металлы с другими степенями окисления	Самая большая группа: O, N, S, P и др.

Комплексообразователи - неметаллы:

n^+	$\text{H}_2[\text{SiF}_6]$, $\text{K}[\text{BF}_4]$, $\text{Cs}[\text{ClF}_4]$, $\text{H}[\text{BF}_4]$
0	$[\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]$, $[\text{Kr}(\text{C}_3\text{H}_7\text{OH})_6]$
n^-	$\text{K}[\text{I}(\text{I}_2)_3]$, $[\text{NH}_4]^+$

Названия типичных лигандов

Лиганд	Название	Лиганд	Название
H_2O	Аква	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	Этилендиамин (en)
NH_3	Аммин	$\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3^-$	Ацетилацетонато (acac)
CO	Карбонил	$\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_2$	Диэтилентриамин (dien)
Cl^-	Хлоро	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2^-$	Глицинато (gly)
CN^-	Циано		2,2-Бипиридин (bipy)
OH^-	Гидроксо		
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	Оксалато (ox)		
O^{2-}	Оксо		Этилендиаминтетра-ацетато (edta)
H^-	Гидридо		

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

Номенклатура

Приставка,
указывающая
число
лигандов

+

Название(я)
лиганда(ов)

+

Название
металла
(степень
окисления)

+

Суффикс *-ат*
(если комплекс
- анион)

Порядок перечисления лигандов:

анионы

нейтральные молекулы

катионы



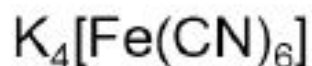
гексамминкобальт(III)



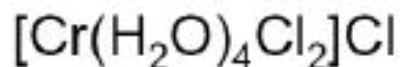
хлорид гексамминкобальта(III)



гексацианоферрат(II)



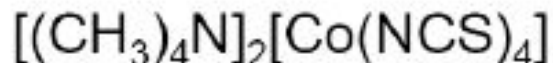
гексацианоферрат(II) калия



хлорид дихлоротетрааквахрома(III)



трихлороамминплатинат(II) калия

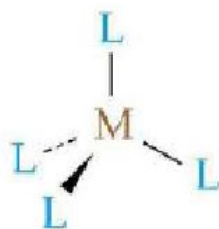
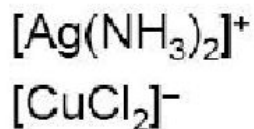


тетратиоцианато-N-кобальтат(II)
тетраметиламмония

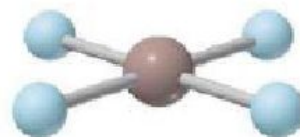
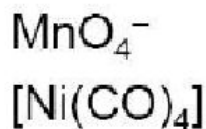
Простейшая геометрия



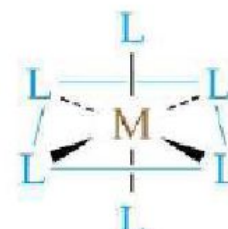
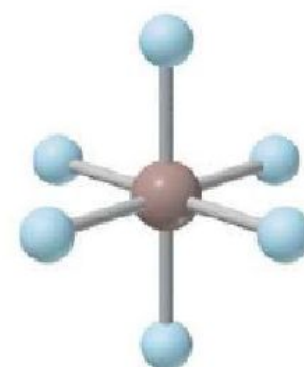
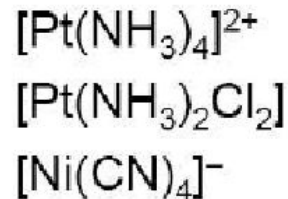
Линейный



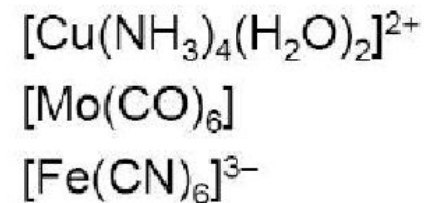
Тетраэдрический



Квадратный



Октаэдрический



Дентатность

Dentate (англ.) - зубчатый

По числу атомов, выступающих в данный момент в качестве донорных:

Монодентатные: занимают одно координационное место у катиона
Полидентатные: занимают два и более мест у одного и того же координационного центра

Наиболее распространенные монодентатные лиганды:

Донорный атом	Примеры
O	H_2O , OH^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , RCOO^- , ONO^- , ROH , RCHO
S	R_2S , SCN^- , S^{2-}
N	NH_3 , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, NO_2^- , RNH_2 , N_2H_4 , N_3^- , NCS^- , RCN
P	R_3P , PX_3 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$)
C	CO , CN^- , RCN
Hal, H	F^- , Cl^- , Br^- , I^- , H^-

Амбидентатные лиганды

- Содержат несколько различных донорных атомов.
- Могут присоединяться к центральному атому двумя или более способами.

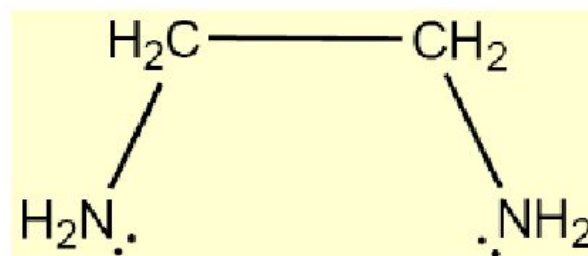
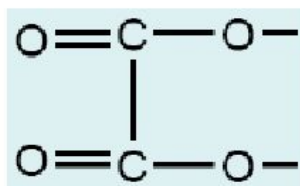
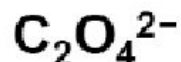
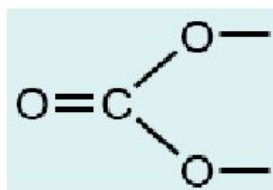
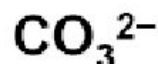
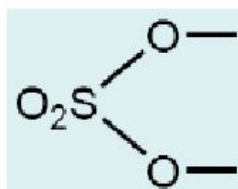
SCN^- тиоцианато-комплексы	Hg—SCN
NCS^- ИЗО тиоцианато-комплексы	Zn—NCS
NO_2^- нитро-комплексы	Co—NO_2
ONO^- нитрито-комплексы	Co—ONO

Существование амбидентатных лигандов создает
возможность **ИЗОМЕРИИ СВЯЗИ**

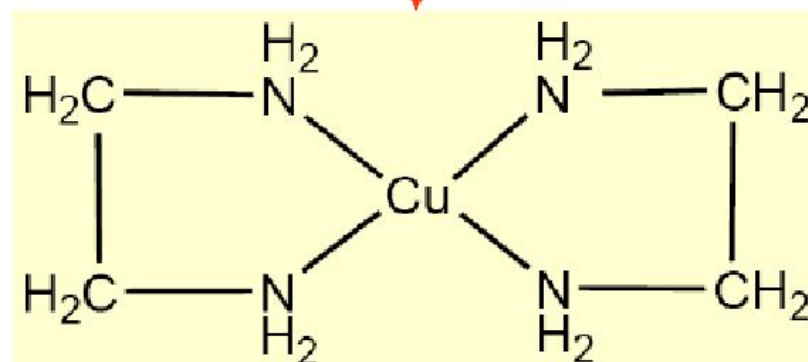
Хелатные лиганды

Chelate (греч.) - клешня

Разновидность **полидентатных** лигандов, строение которых позволяет осуществить одновременно **несколько связей** с одним и тем же центральным атомом с образованием одного или нескольких **колец**.



Этилендиамин



Примеры лигандов

Анионы бескислородных кислот: F^- , Cl^- , Br^- , I^-

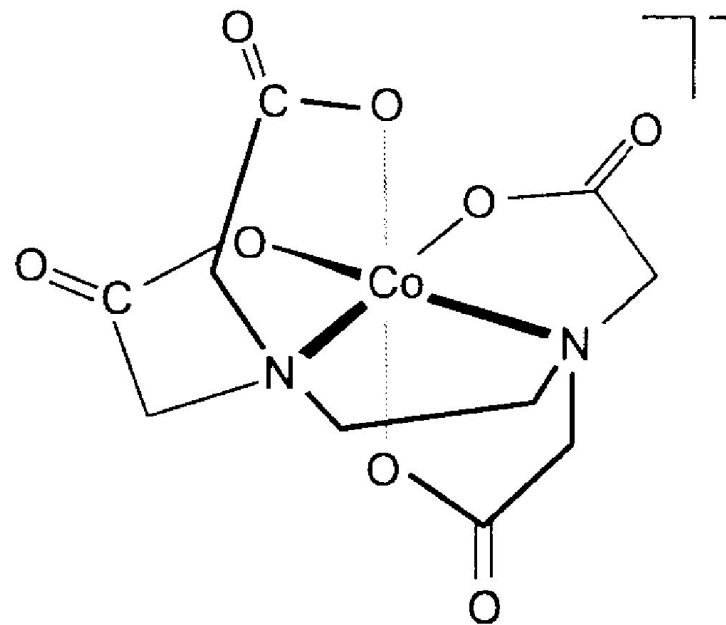
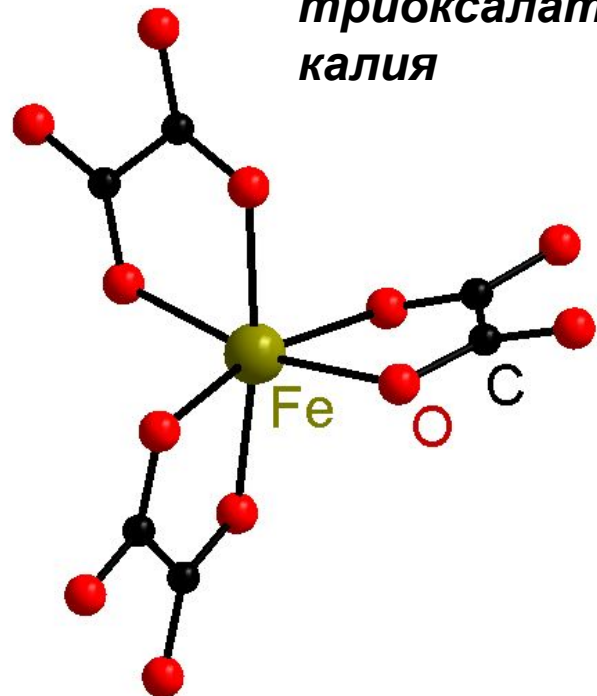
Пример: $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ – *тетраиодомеркурат(II) калия*.

Донорный атом O . Остатки кислородсодержащих кислот:

CH_3COO^- – ацетато-лиганд; CO_3^{2-} – карбонато-лиганд;

$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ – оксалато-лиганд.

Пример: $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ –
триоксалатоферрат(III)
калия



этилендиаминтетраацетат (edta) – лиганд

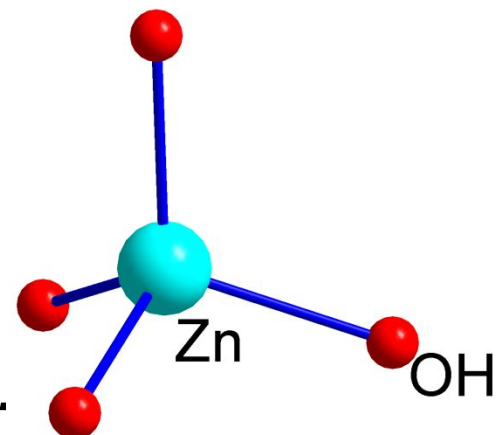
Донорный атом **O**:

OH^- – гидроксо-лиганд;

O^{2-} – оксо-лиганд;

O_2^{2-} – пероксо-лиганд;

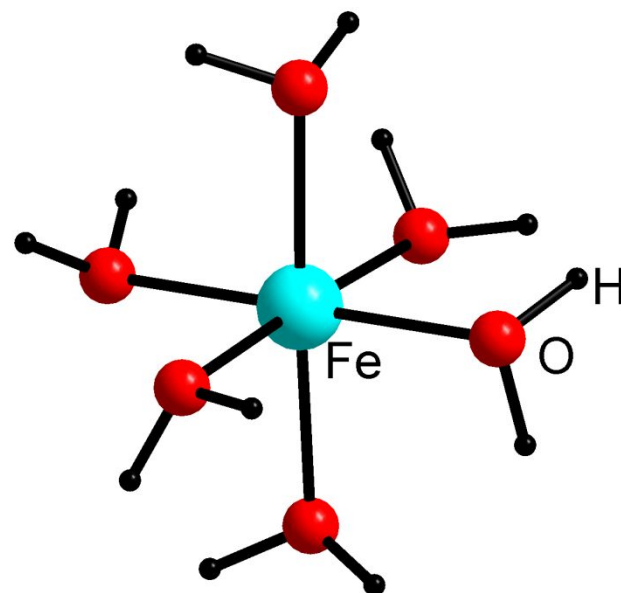
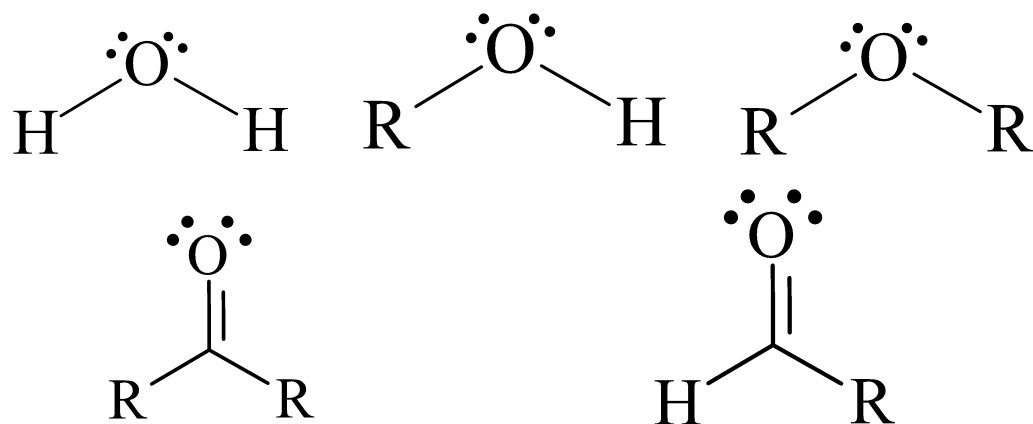
$\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ – *тетрагидроксицинкат(II) калия*.



Электронейтральные молекулы с донорными атомами **O**:

H_2O – аква-лиганд;

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_3$ – *гексаакважелезо(III) перхлорат*



Электронеутральные молекулы с донорными атомами

N

NH_3 – аммин (лиганд)

Пиридин (Py)

Этилендиамин (en)

$[\text{Pt}(\text{en})_2]\text{Cl}_2$ – **бис**(этилендиамин)платина(II) хлорид

Электронеутральные молекулы с донорными атомами

S

H_2S – слабый лиганд; тиоэфиры, тиоспирты,
тиомочевина (Thio)

Электронеутральные молекулы с донорными атомами

P

Ph_3P – трифенилфосфин

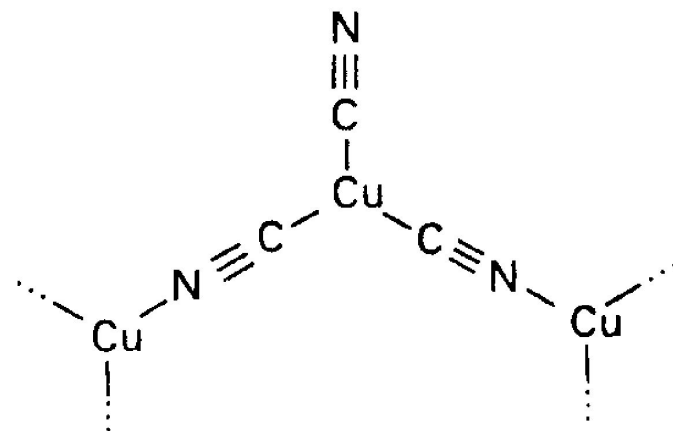
$[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$ – тетраakis(трифенилфосфин)платина

КООРДИНАЦИОННЫЕ ЧИСЛА И КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИЭДРЫ

Низкие КЧ = 2, 3 встречаются редко

КЧ = 2 характерно для Cu(I), Ag(I), Au(I) и Hg(II),
линейные комплексы (угол 180°)

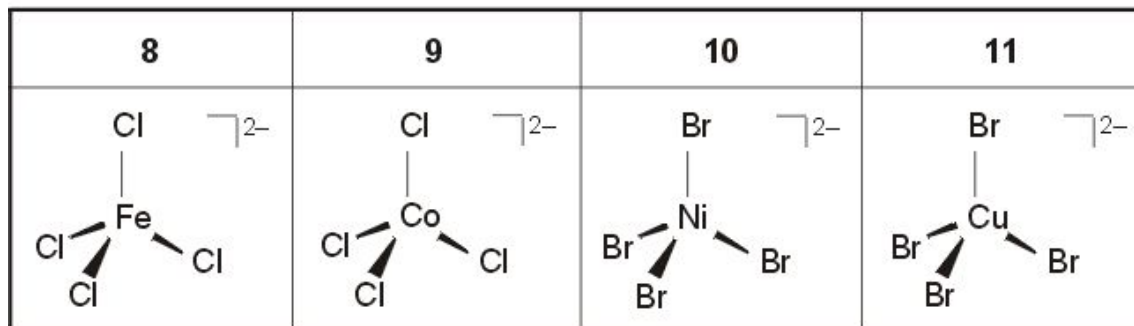
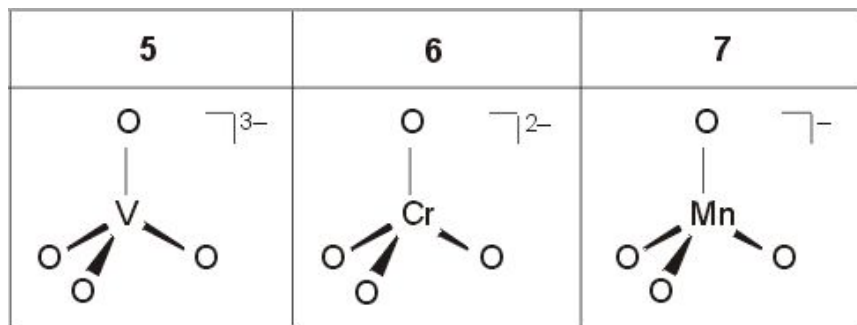
11	12
Cu(I) $X - Cu - X$ $\leftarrow^-$ $X = Cl, Br$ Ag(I) $H_3N - Ag - NH_3$ $\leftarrow^+$ Au(I) $R_3P - Au - PR_3$ $\leftarrow^+$	$H_3C - Hg - CH_3$



КЧ = 3 встречается очень редко, $K[Cu(CN)_2]$

КЧ = 4 – огромное число соединений (тетраэдр или квадрат)

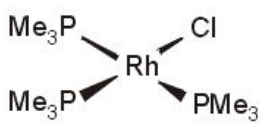
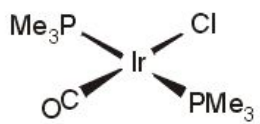
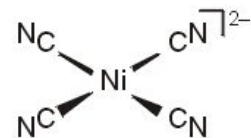
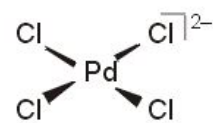
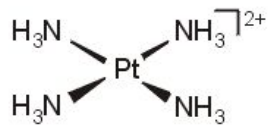
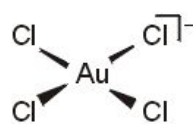
Тетраэдрическое окружение характерно для оксоанионов металлов 5, 6 и 7 групп в высших степенях окисления и для галогенидных комплексов M(II) элементов 8 – 12 групп

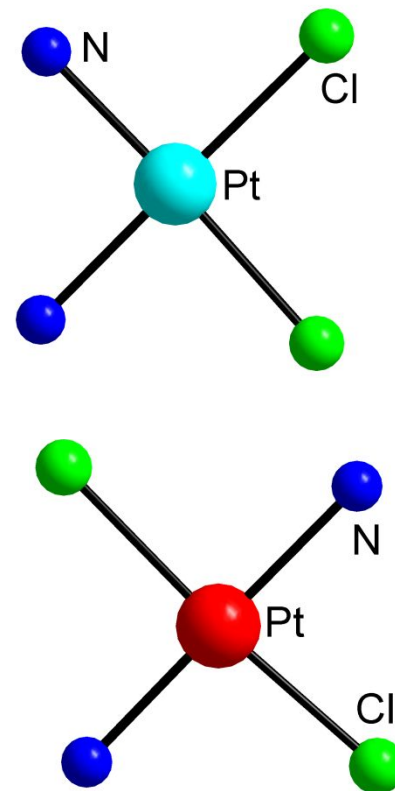


Квадрат характерен для металлов с электронной конфигурацией d^8

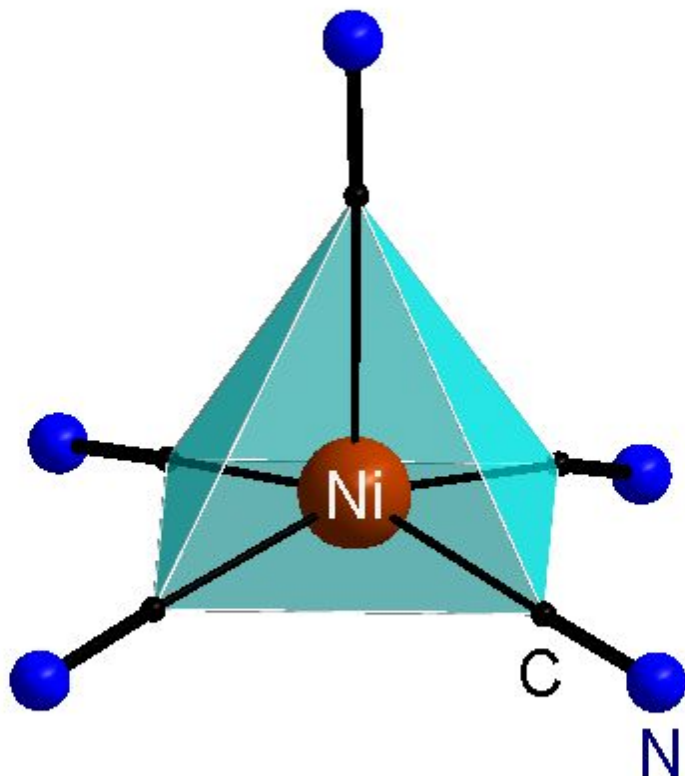
Очень характерен для **Pt(II)** и **Pd(II)**; часто образуют **Ni(II)**, **Rh(I)**, **Ir(I)**, **Au(III)**.

[Pt(NH₃)₂Cl₂] – два геометрических изомера – цис- и транс-.
Свойства отличаются очень сильно: цис-изомер является лучшим препаратом для химиотерапии рака, транс-изомер ядовит и не обладает противораковыми свойствами

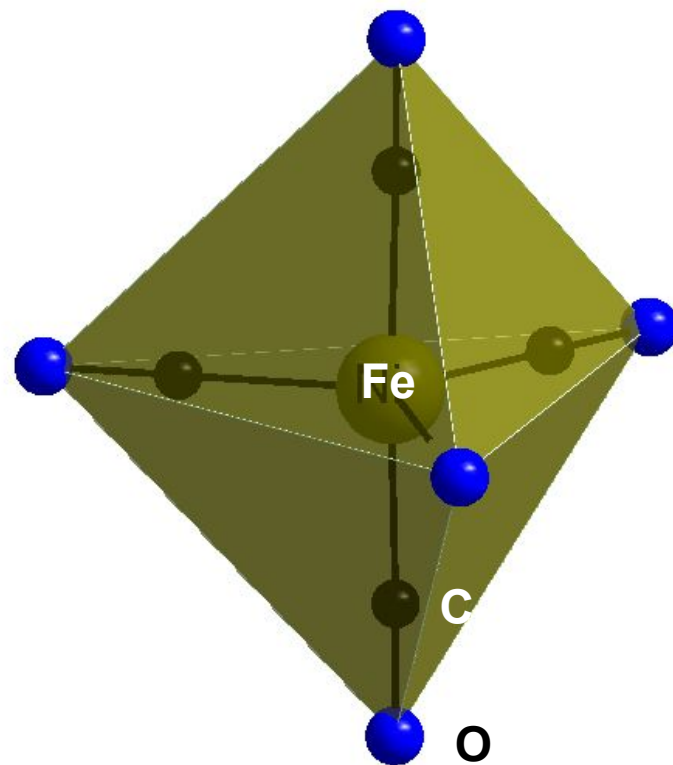
9	10	11
 Rh(I)  Ir(I)	 Ni(II)*  Pd(II)  Pt(II)	 Au(III)



**КЧ = 5 менее распространено
(квадратная пирамида и тригональная
бипирамида)**

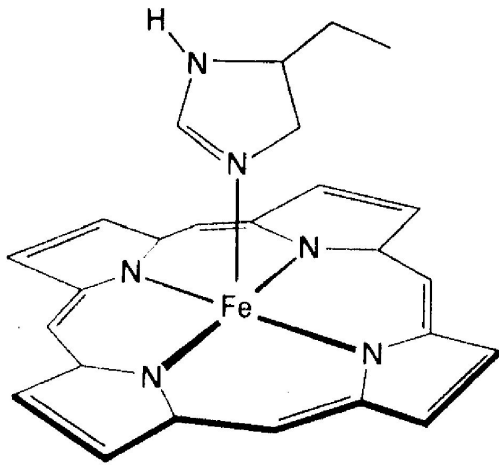


пентамианоникелат(II),
 $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$

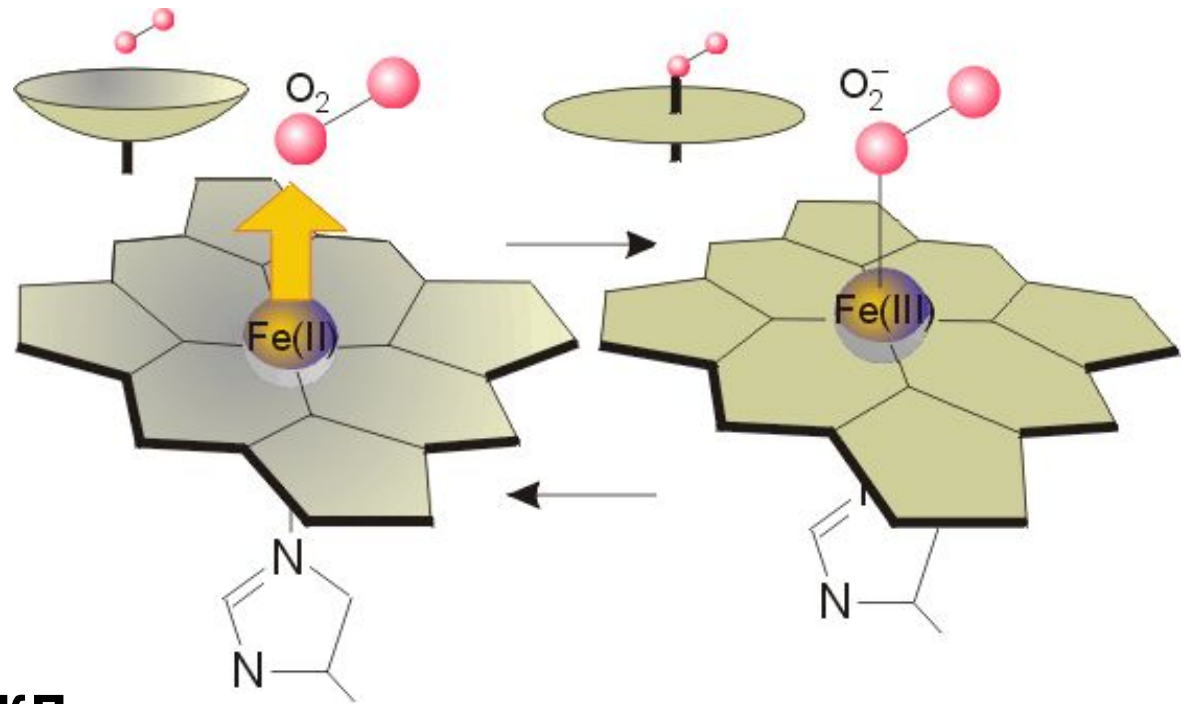


Пентакарбонил железа,
 $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$

Гемоглобин

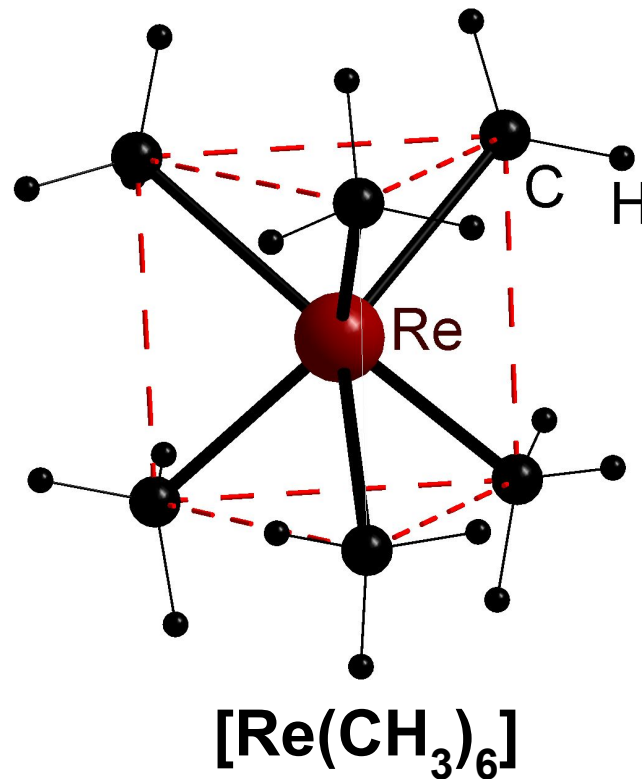
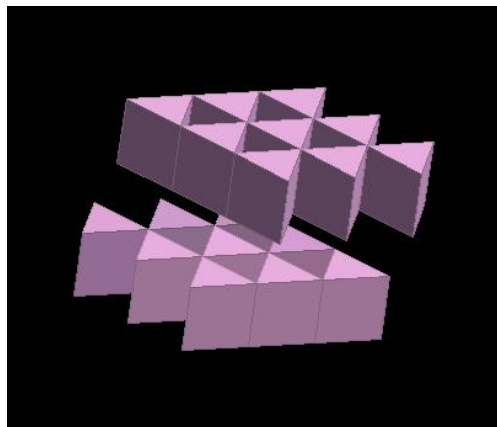
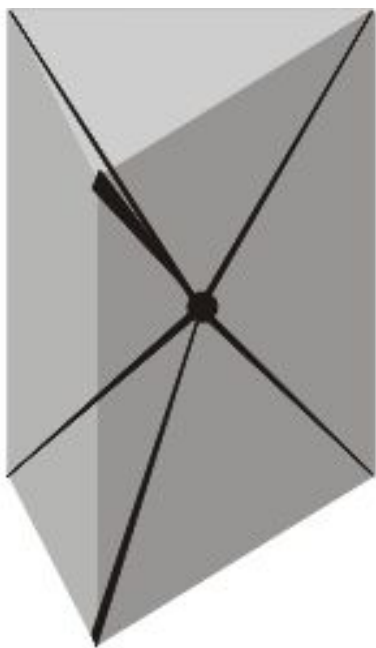


порфириновый цикл



КЧ = 6 наиболее распространено

Координационные полиэдры для почти всех комплексов с КЧ = 6 являются октаэдрами, редко тригональной призмой:

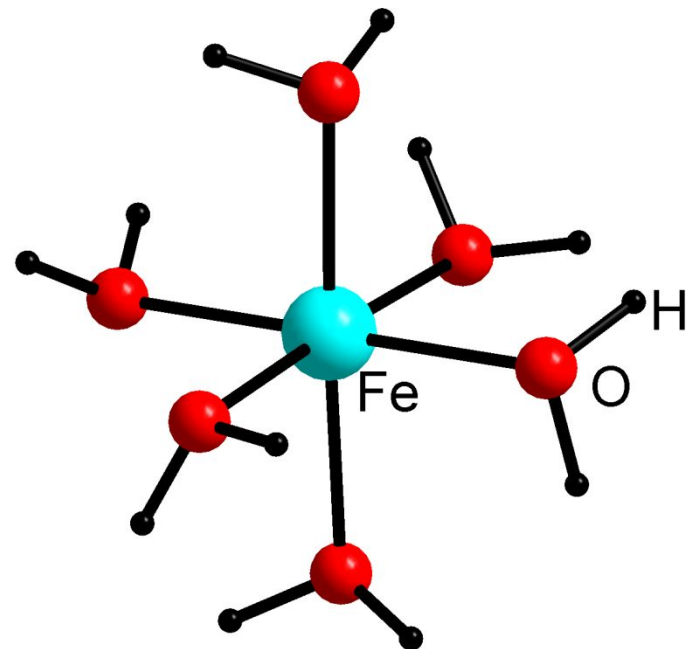
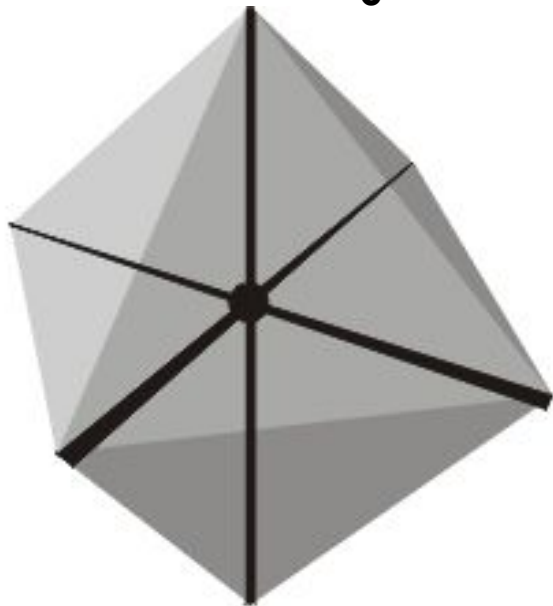


молибденит MoS_2

$$КЧ = 6$$

Наиболее характерно
для металлов с электронной
конфигурацией от d^0 до d^9

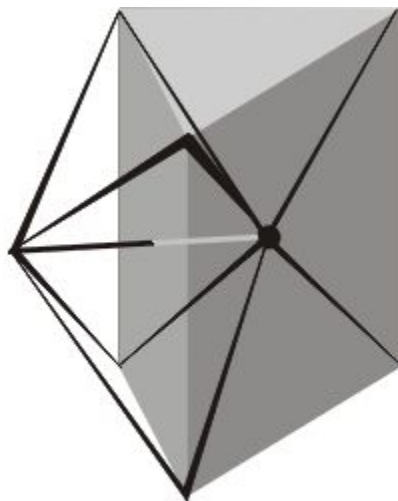
Примеры: d^0 – $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$; d^3 – $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$;
 d^5 – $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$; d^6 – $[\text{RhCl}_6]^{3-}$



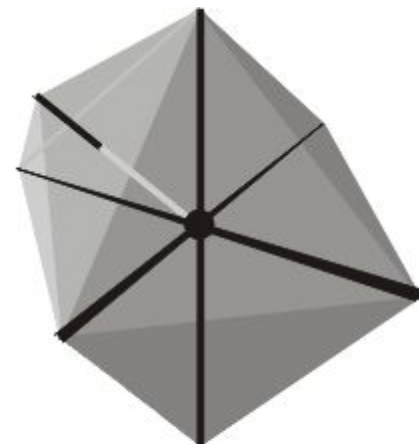
$$KЧ = 7$$



пентагональная
бипирамида
 $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$

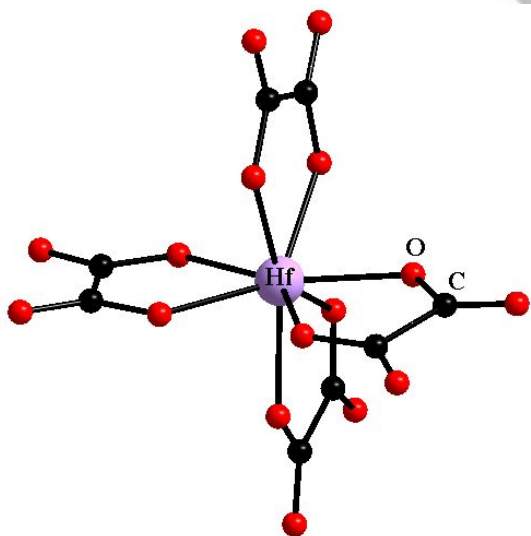
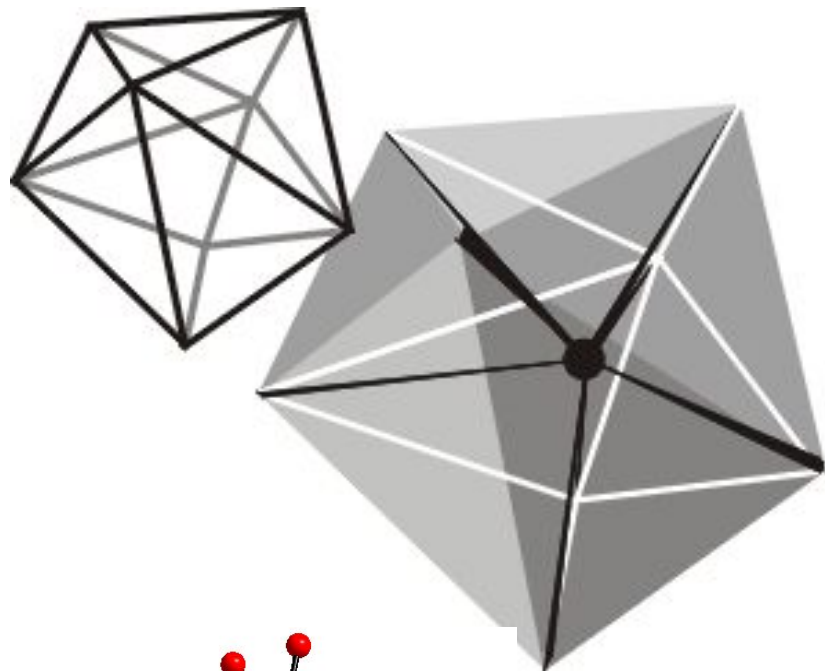


тригональная
призма с одной
шапкой $[\text{NbF}_7]^{2-}$



октаэдр с одной
шапкой
 $[\text{TaCl}_4(\text{PMe}_3)_3]$

$$KЧ = 8$$



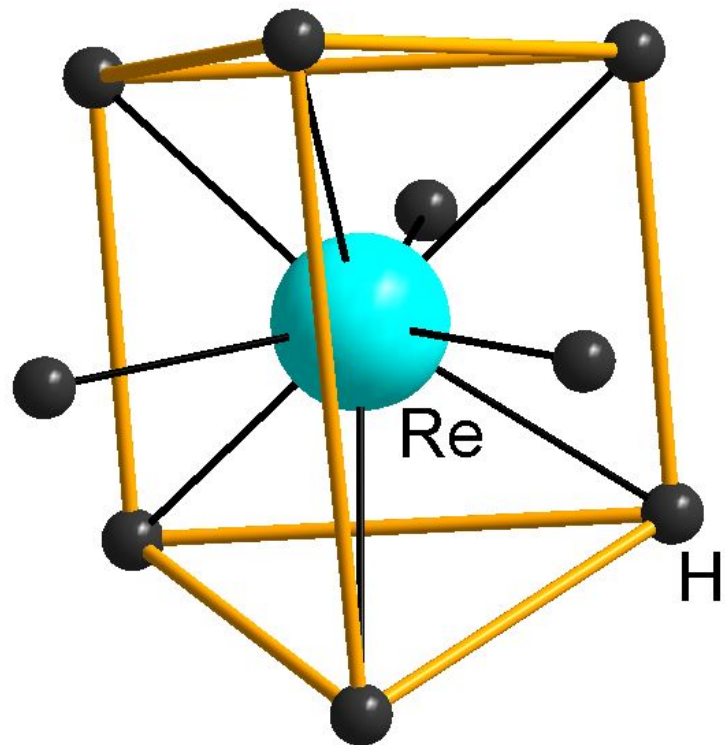
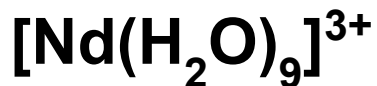
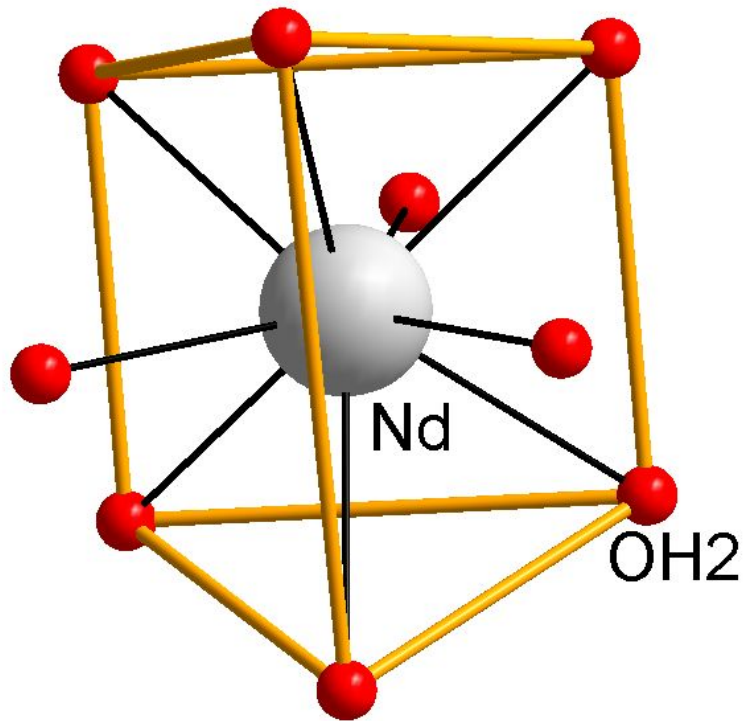
додекаэдр
 $[\text{Hf}(\text{ox})_4]^{4-}$



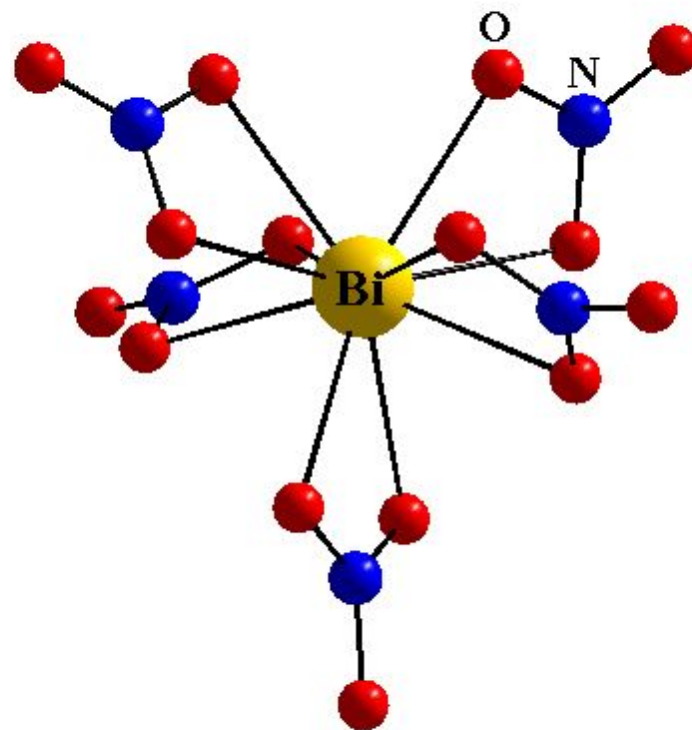
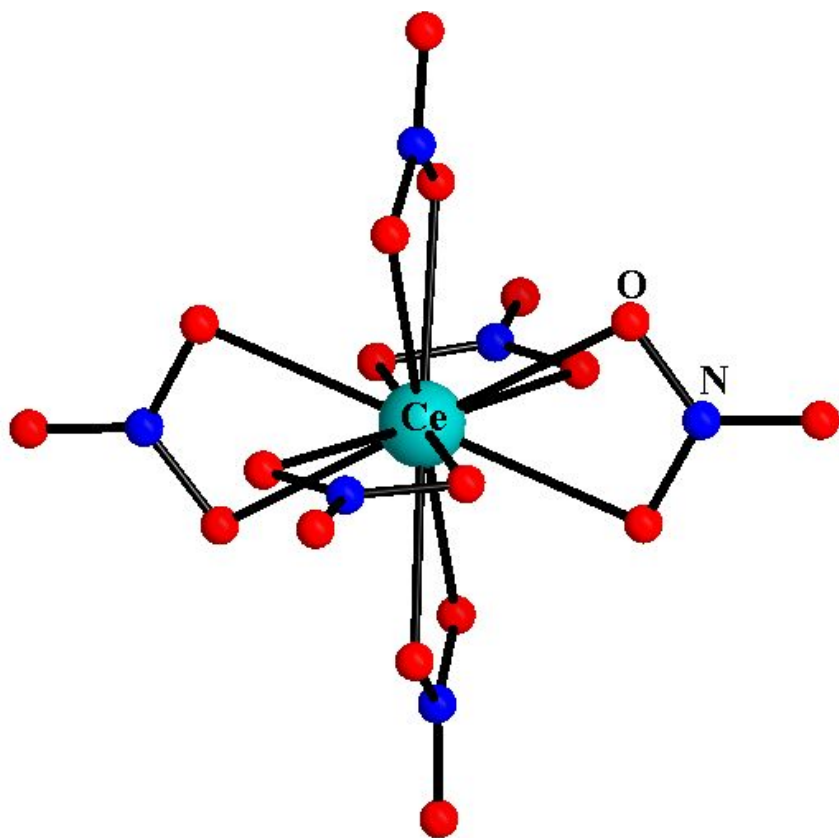
квадратная
 антипризма
 $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{3-}$

$$KЧ = 9$$

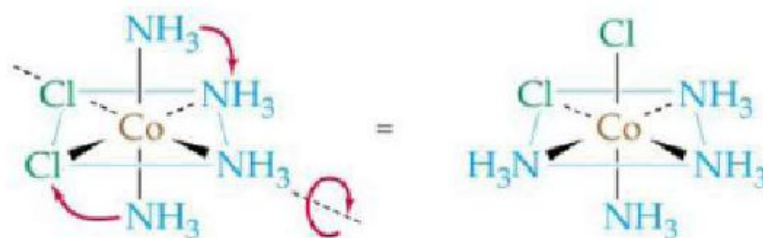
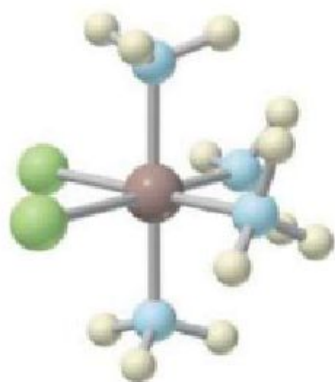
$KЧ = 9$ важно для лантаноидов, так как катионы Ln^{3+} имеют достаточно большие размеры: тригональная призма с тремя шапками:



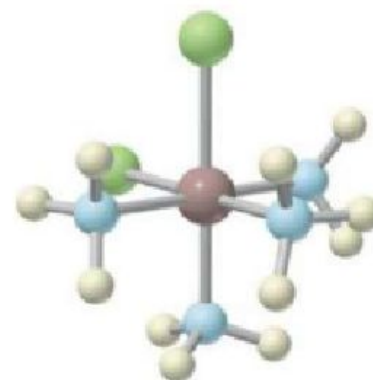
$$K\chi = 10, 12$$



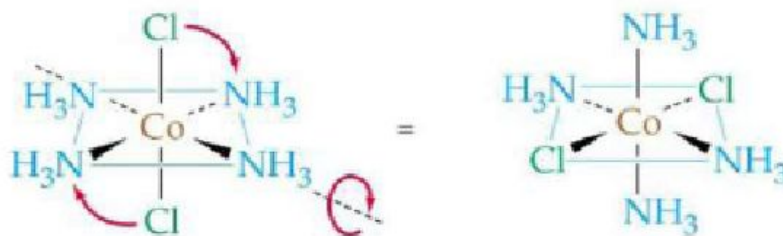
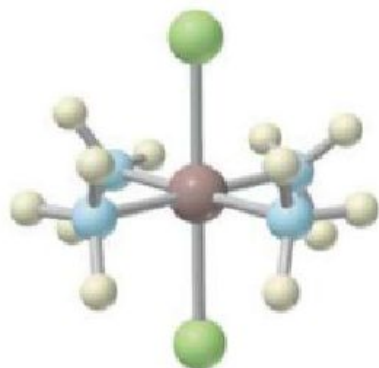
Геометрическая изомерия



Цис-изомер



MX_4Y_2 – два изомера, MX_3Y_3 – два изомера

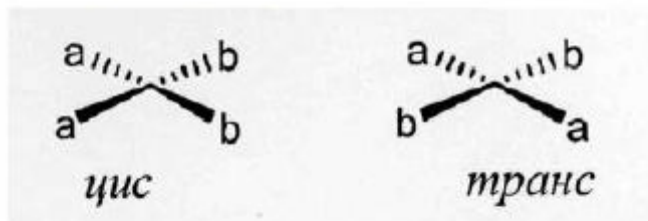


Транс-изомер

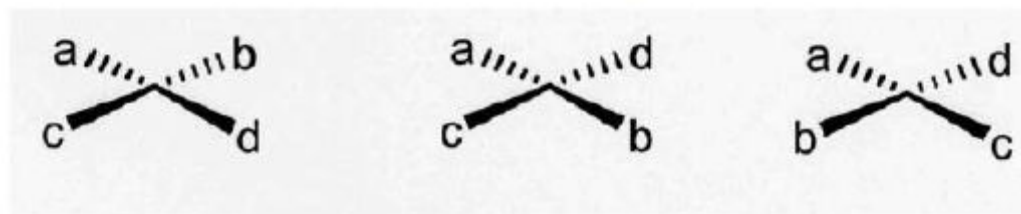


Геометрические изомеры

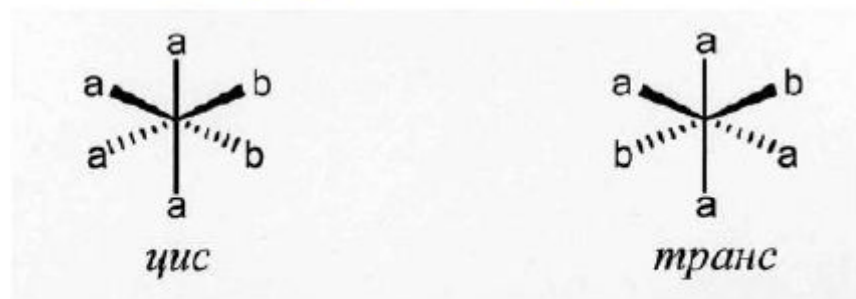
$[Ma_2b_2]$ – квадрат



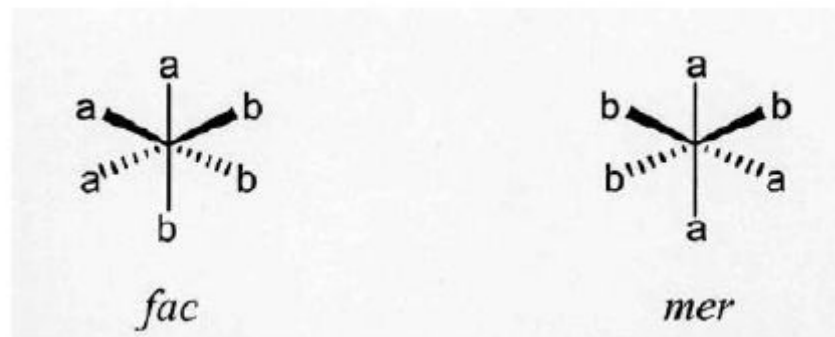
$[Mabcd]$ – квадрат



$[Ma_4b_2]$ – октаэдр

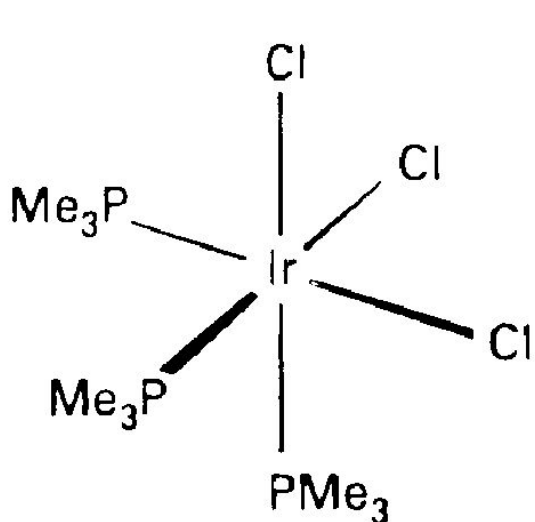


$[Ma_3b_3]$ – октаэдр

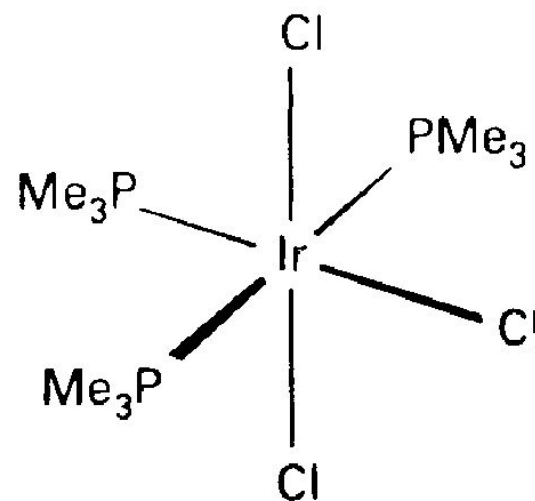
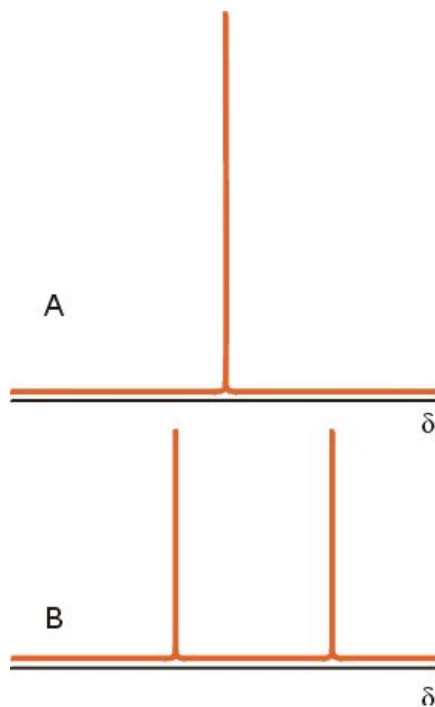


Определение строения изомеров

Рентгеноструктурный анализ,
ЯМР- спектроскопия и другие методы.



37 *гран*-[Ir(PMe₃)₃Cl₃]



38 *ос*-[Ir(PMe₃)₃Cl₃]

Ионизационная изомерия

Лиганды во внутренней и внешней координационной сфере меняются местами.

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{CN}$ – пентаамминхлорокобальт(II) цианид

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CN}]\text{Cl}$ – пентаамминцианокобальт(II) хлорид

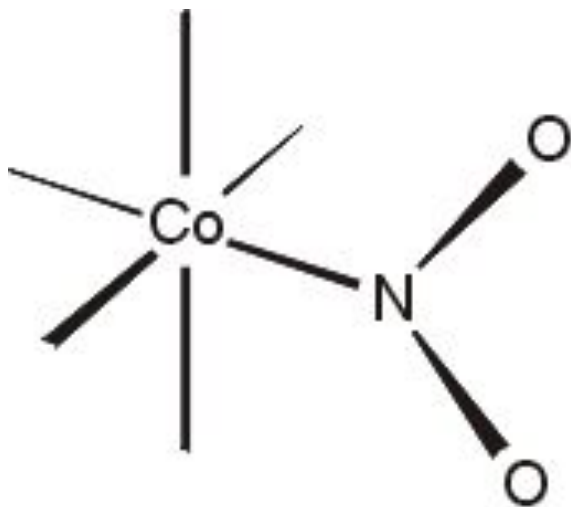
Частный случай ионизационной изомерии – гидратная изомерия:

$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – три изомера

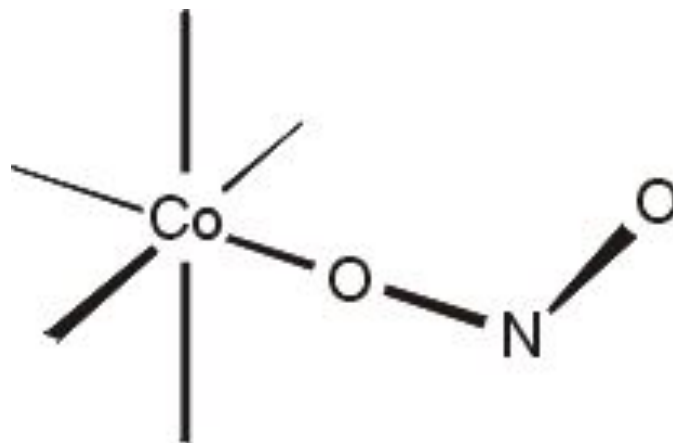
Соединение	Цвет
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$	фиолетовый
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	светло-зеленый
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	темно-зеленый

Связевая изомерия

характерна для комплексов с амбидентатными лигандами



нитро-



нитрито-

Координационная изомерия

для комплексных соединений, в которых
и катион, и анион являются комплексными:

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ – фиолетовый цвет;

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{CuCl}_4]$ – желто-коричневый цвет

Координационная полимерия

связана с изменением молекулярной массы
комплексного соединения

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ – *один* атом платины, оба изомера (цис- и транс-) желтого цвета;

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ – *два* атома платины, зеленая соль
Магнуса;

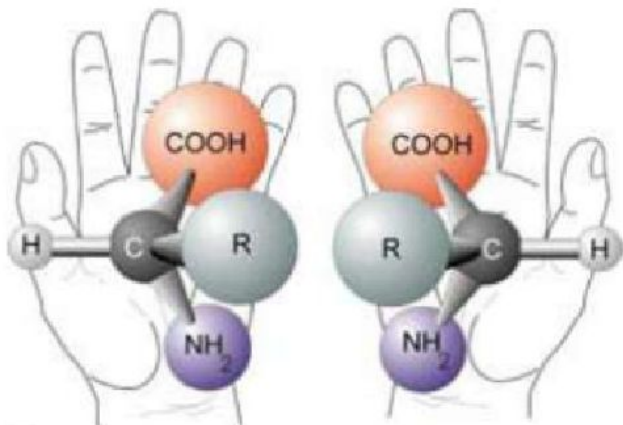
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]_2[\text{PtCl}_4]$ – *три* атома платины, золотистый
цвет

Хиральность и оптическая изомерия

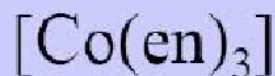
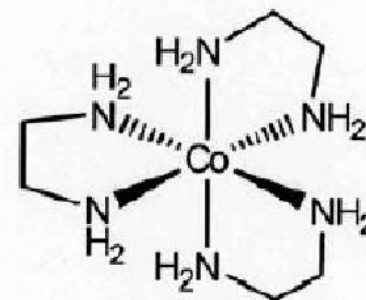
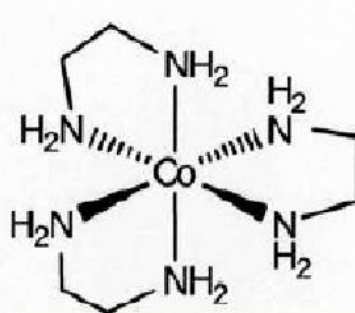
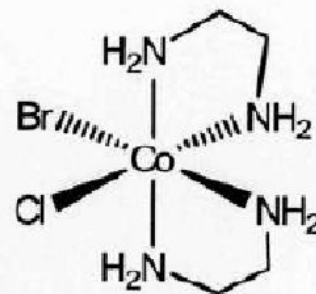
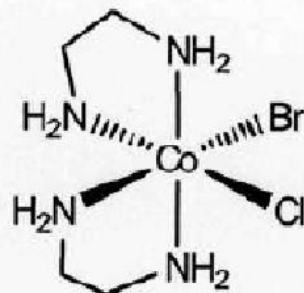
Хиральный комплекс – изображение в зеркале не совпадает с оригиналом (как правая и левая рука).

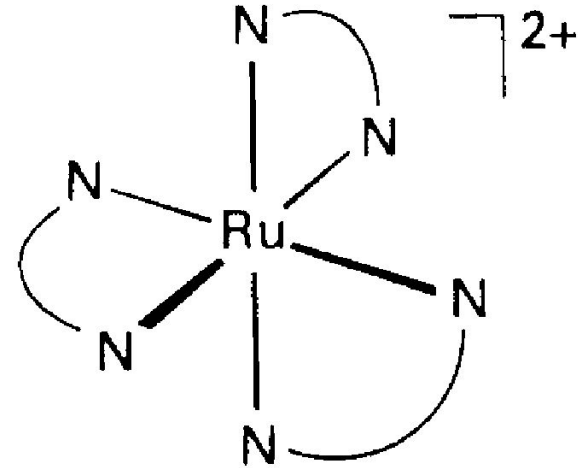
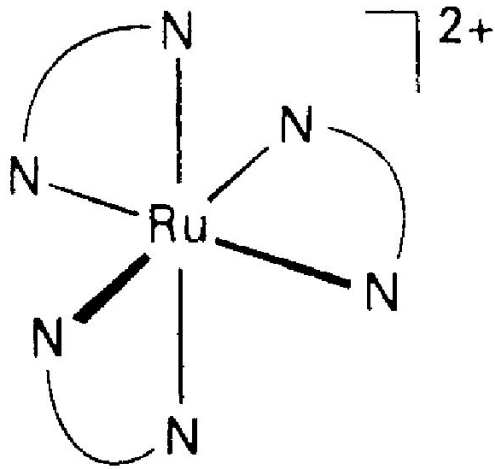
Два зеркальных изомера образуют пару энантиомеров.

Оптические изомеры



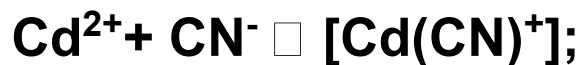
Оптические изомеры - хиральные, лево- и правовращающие молекулы, являющиеся зеркальным отражением друг друга.





Хиральные комплексы, если они стабильны и не переходят быстро друг в друга, являются оптически активными, вращают плоскость поляризации света в разных направлениях

Термодинамические свойства комплексов



$$K_1 = [\text{Cd}(\text{CN})^+]/[\text{Cd}^{2+}][\text{CN}^-];$$



$$K_2 = [\text{Cd}(\text{CN})_2]/[\text{Cd}(\text{CN})^+][\text{CN}^-];$$



$$K_3 = [\text{Cd}(\text{CN})_3^-]/[\text{Cd}(\text{CN})_2][\text{CN}^-];$$



$$K_4 = [\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}]/[\text{Cd}(\text{CN})_3^-][\text{CN}^-];$$

K_1 , K_2 и т. д. – константы ступенчатого комплексообразования.



$$\beta = [\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}]/[\text{Cd}^{2+}][\text{CN}^-]^4;$$

β – суммарная (полная) константа устойчивости: $\beta = K_1 K_2 K_3 K_4$
(константа нестойкости $K_{\text{нест}} = 1/\beta$)

$$\Delta G = -RT \ln K$$

$\Delta G < 0$ – условие протекания реакции как самопроизвольного процесса

Константа образования характеризует устойчивость комплексов (в водных растворах).

Константа образования характеризует прочность связывания лиганда с металлом по сравнению с прочностью связывания воды с металлом.

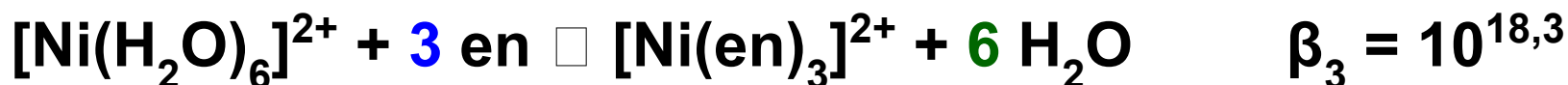
Обычно: $K_1 > K_2 > K_3$ и т. д.



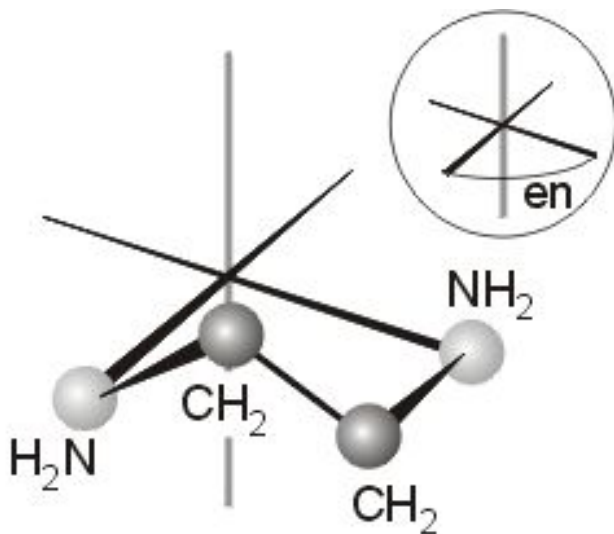
Статистический фактор!!!

Хелатный эффект

Большая устойчивость хелатных комплексов по сравнению с их нехелатными аналогами:

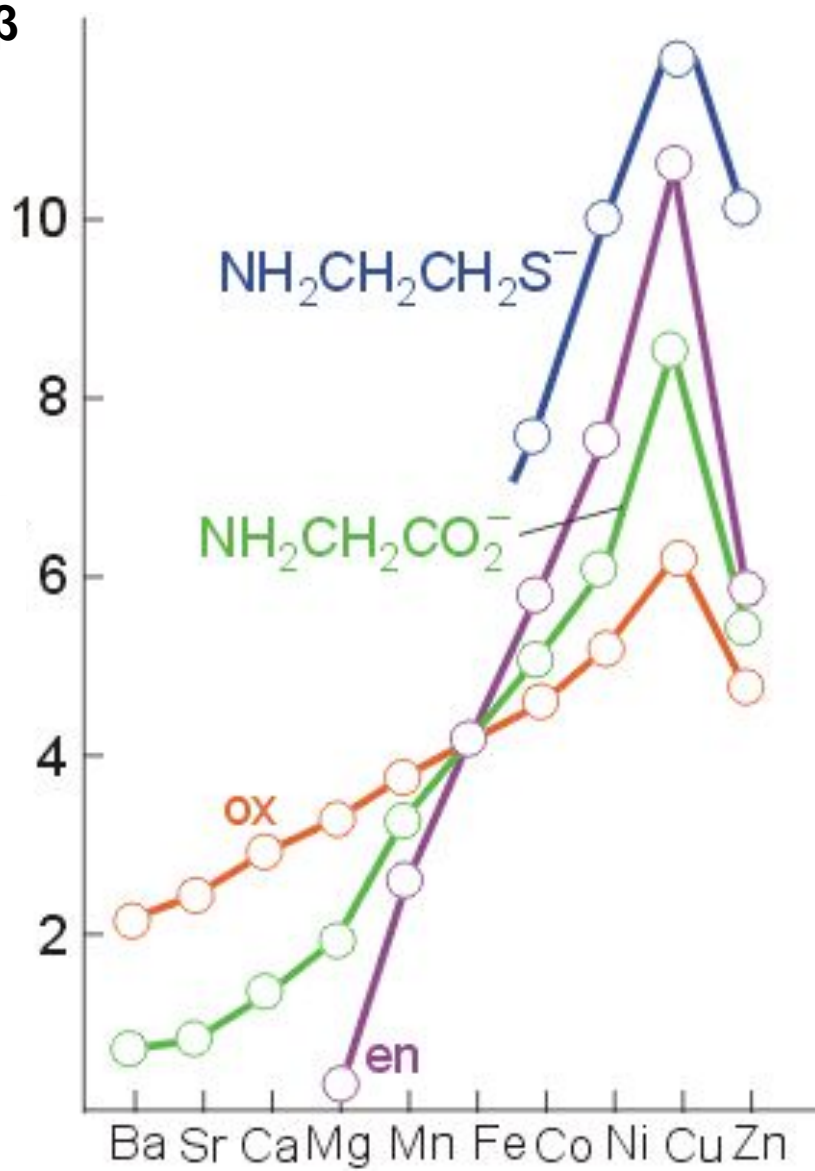


Энтропийный фактор: $\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S = -RT \ln K$



Ряд устойчивости Ирвинга-Вильямса

$\lg \beta$



Можно рассматривать с позиций теории ЖМКО

В ряду $\text{Ba}^{2+} - \text{Cu}^{2+}$ β растут ($r \downarrow$, и кислотность M^{2+} растет)

Zn^{2+} - более «мягкий» ион, и $\beta \downarrow$

Для ионов после Fe^{2+} (с **большим числом d-электронов**) β растут по ряду донорных атомов **O – N – S**

Более «жесткие» ионы ЩЗМ и начала переходного ряда (до Fe^{2+}) (с **малым числом d-электронов**) связывают лиганды в возрастающем порядке **S – N – O**

Кинетическая устойчивость комплексов

Термодинамика отражает только тот факт, что комплекс может получиться.

Кинетика показывает, быстро или медленно может получиться комплекс.

***Лабильные комплексы* подвергаются превращениям с большой скоростью.**

***Инертные комплексы* подвергаются превращениям с малой скоростью.**

Инертные и лабильные комплексы

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ и $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ имеют высокие значения константы образования и, значит, приблизительно одинаковую термодинамическую стабильность:



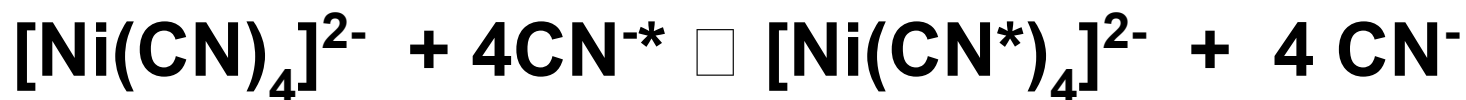
$t_{1/2}$ – время полуреакции;

для Fe^{3+} , $t_{1/2} = 1$ сек – лабильный комплекс;

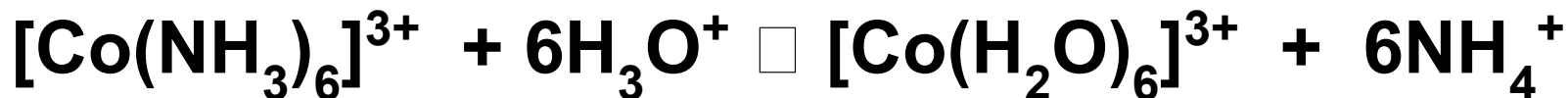
для Cr^{3+} , $t_{1/2} = 10000$ сек – инертный комплекс

Инертные и лабильные комплексы

$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ $\beta_4 = 10^{22}$, термодинамически очень стабилен.

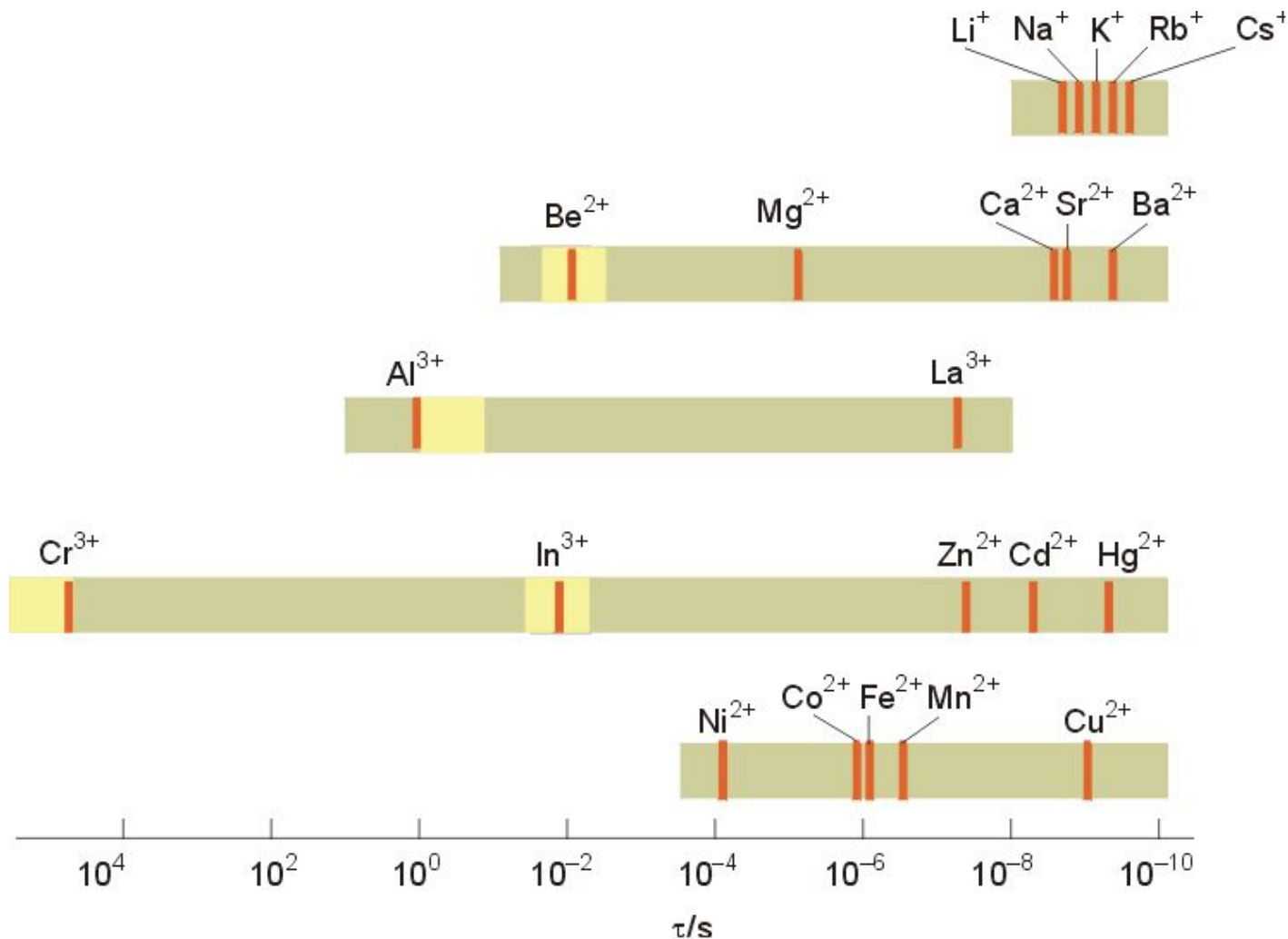


Очень быстрая реакция, кинетически лабильный комплекс.

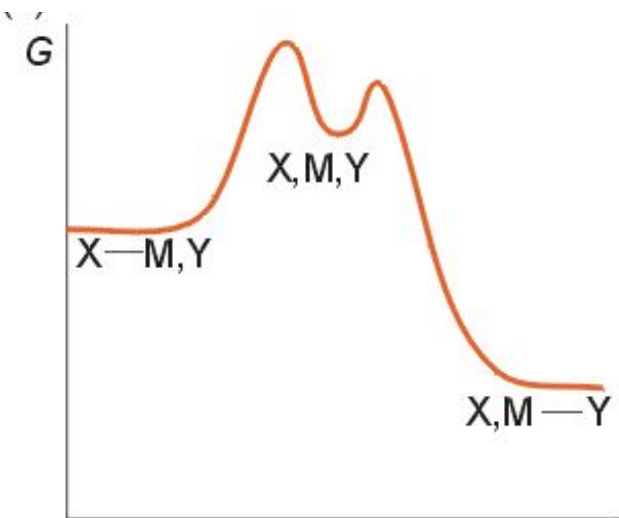


$K = 10^{25}$, но аммиачный комплекс кинетически инертен и может быть выделен из растворов в концентрированной HCl

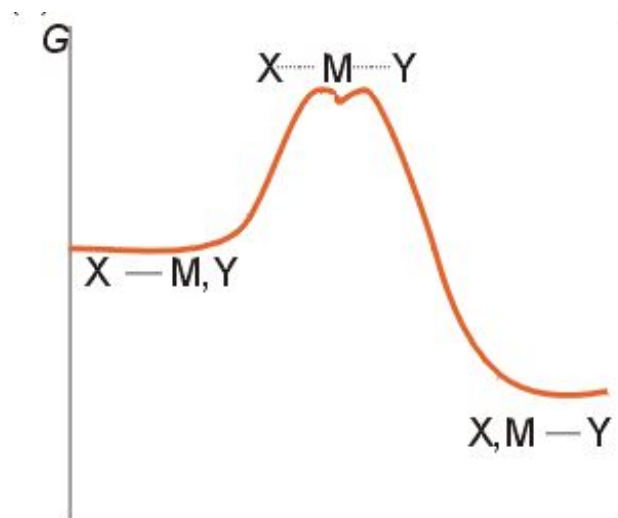
Инертные и лабильные комплексы



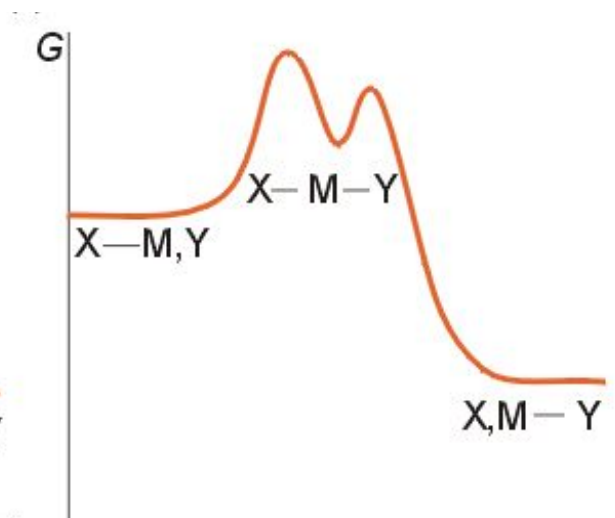
Механизмы реакций замещения лигандов



Reaction coordinate



Reaction coordinate



Reaction coordinate

диссоциативный

взаимного обмена

ассоциативный

Транс-влияние



**Н. С. Курнаков, Л. А. Чугаев,
И. И. Черняев**

В квадратных комплексах Pt(II)
некоторые лиганды облегчают
замещение других лигандов,
находящихся в транс-положении:



Химическую связь в комплексных соединениях описывают методами:

- Валентных связей
- Теории кристаллического поля
- Молекулярных орбиталей
(теория поля лигандов)

Метод валентных связей

Связь в комплексном соединении ковалентна и осуществляется по донорно-акцепторному механизму за счет перекрывания вакантных орбиталей ц.а. и заполненных орбиталей лиганда

Третьяков, с. 192

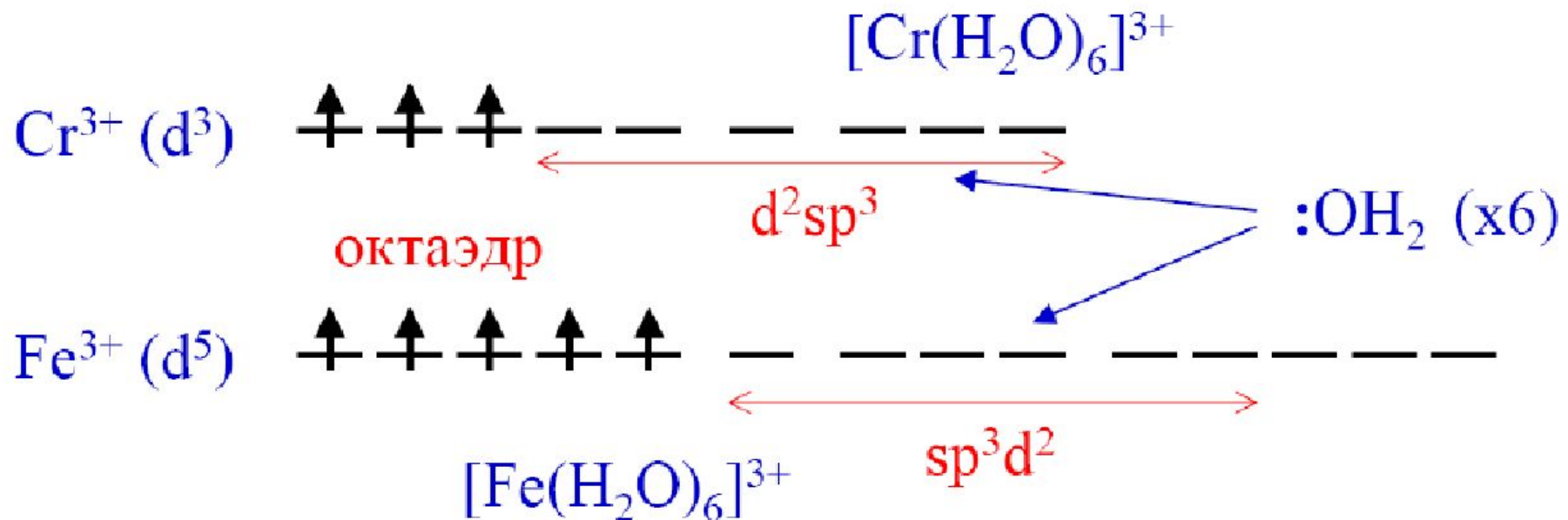
Геометрическое строение и тип гибридизации комплексных ионов

КЧ	Тип гибридизации	Пространственное строение	Пример
2	sp	Линейное	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
3	sp^2	Тригональное	$[\text{HgI}_3]^-$
4	sp^3	Тетраэдр	$[\text{FeBr}_4]^{2-}$
4	dsp^2	Квадрат	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$
5	dsp^3, d^3sp	Тригональная бипирамида	$[\text{CuCl}_5]^{3-}$
5	d^2sp^2, d^4s	Квадратная пирамида	$[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$
6	d^2sp^3	Октаэдр	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
7	d^3sp^3	Пентагональная бипирамида	$[\text{V}(\text{CN})_7]^{4-}$
8	d^4sp^3	Квадратная антипризма	$[\text{TaF}_8]^{3-}$

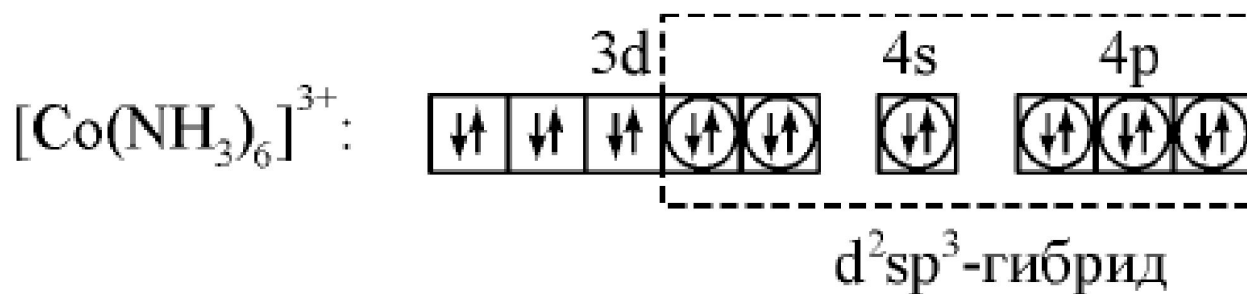
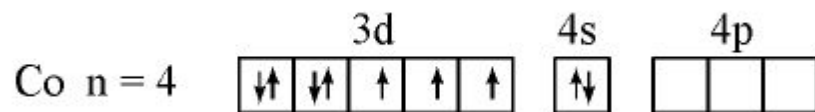
Основы МВС

Донорно-акцепторное взаимодействие между

- центральным атомом (акцептор)
- лигандами (доноры)

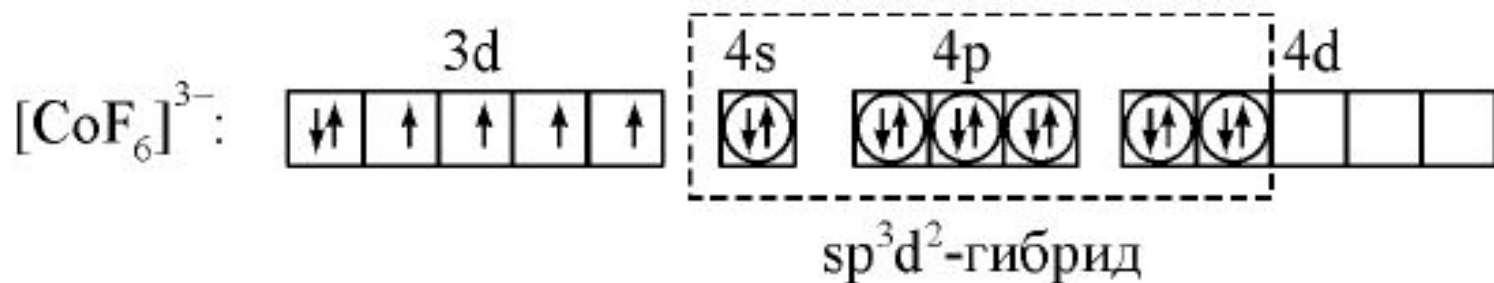


Строение ионов $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ и $[\text{CoF}_6]^{3-}$ по методу ВС



диамагнитный

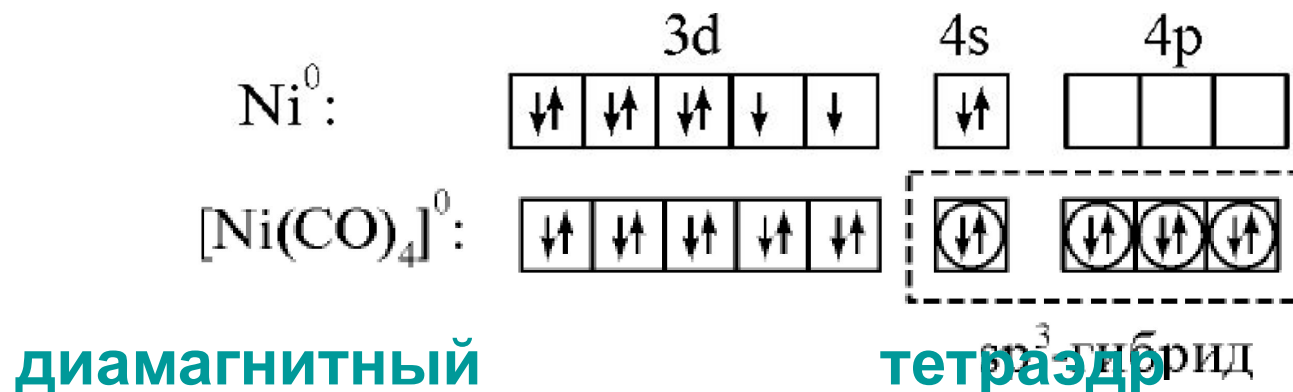
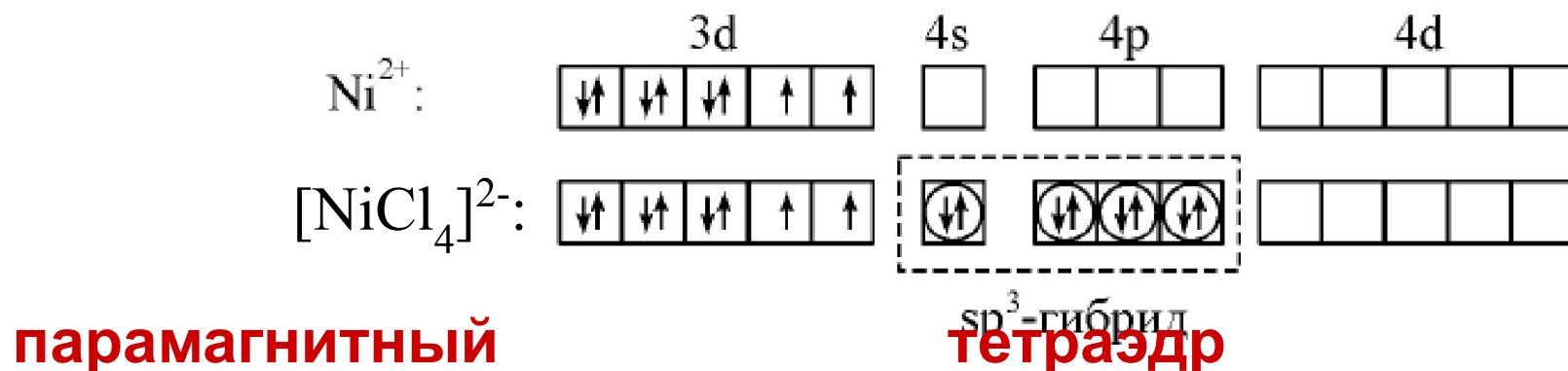
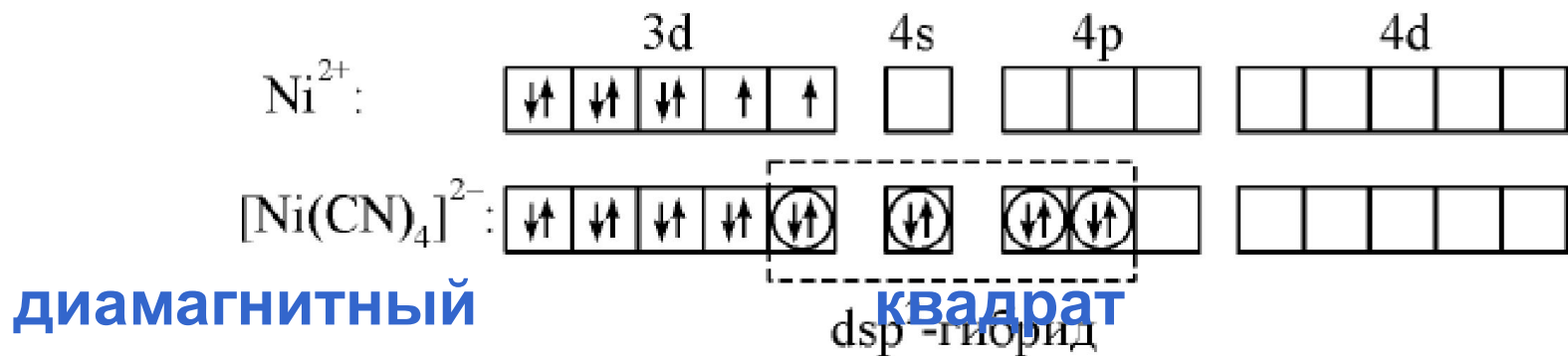
внутриорбитальный



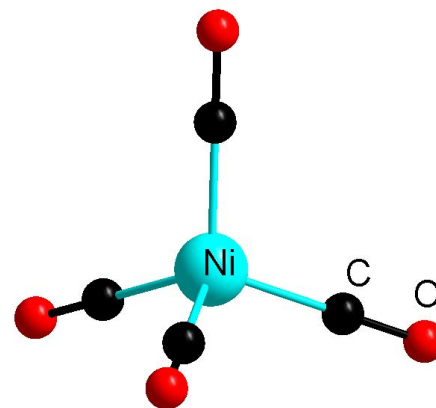
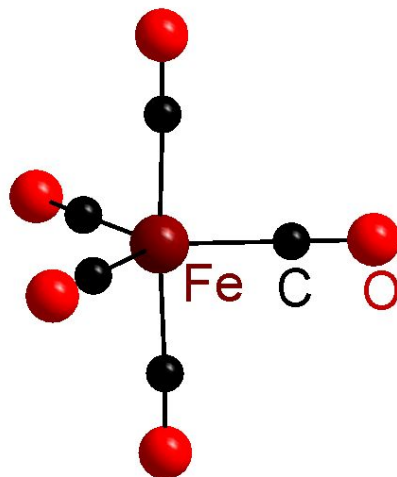
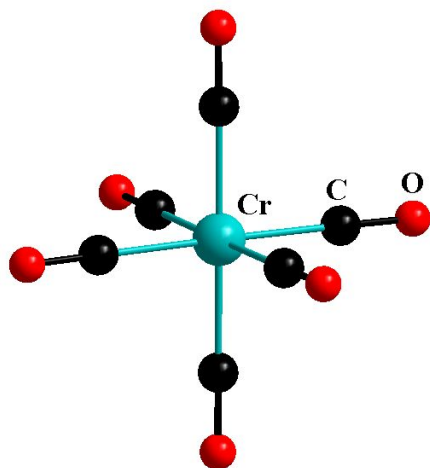
парамагнитный

внеорбитальный

Строение комплексов никеля(II) по методу ВС



Карбонилы металлов



Правило 18 электронов: $s^2p^6d^{10} \Rightarrow 2 + 6 + 10 = 18$

$[\text{Cr}(\text{CO})_6]: 6 + 2 \times 6 = 18;$

$[\text{Fe}(\text{CO})_5]: 8 + 2 \times 5 = 18;$

$[\text{Ni}(\text{CO})_4]: 10 + 2 \times 4 = 18$

Ограничения МВС

МВС:

- Описывает геометрическое строение известных комплексов.
- Описывает, как связана геометрия комплекса с его магнитными свойствами, но не объясняет, почему они такие.

Кроме того, МВС:

1. Не имеет предсказательной силы
2. Не дает оценки предпочтительности того или иного варианта заполнения электронных оболочек
3. Не объясняет различную окраску комплексных соединений
4. Не объясняет различия в устойчивости комплексов
5. Не учитывает π -связывания
6. Не имеет энергетических характеристик

Теория кристаллического поля

Общие положения ТКП

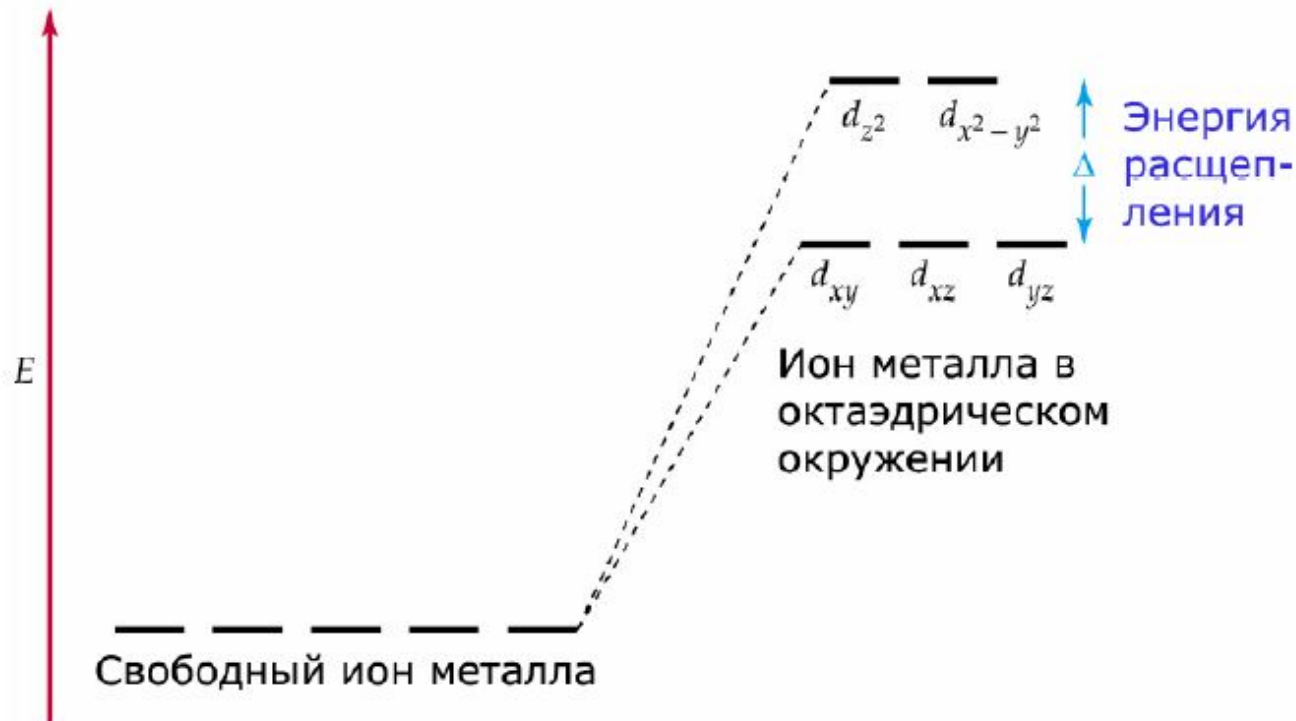
1. Рассматриваются соединения, состоящие из катиона переходного металла и лигандов, связанных электростатическим взаимодействием
2. Лиганды рассматриваются как точечные заряды, являющиеся источником электростатического поля
3. Взаимодействие центрального атома с лигандами рассматривается с учетом всех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

ТКП не рассматривает особенности строения лигандов

Г.Бетте, Ван Флек, 30-40 г.г. XX в.

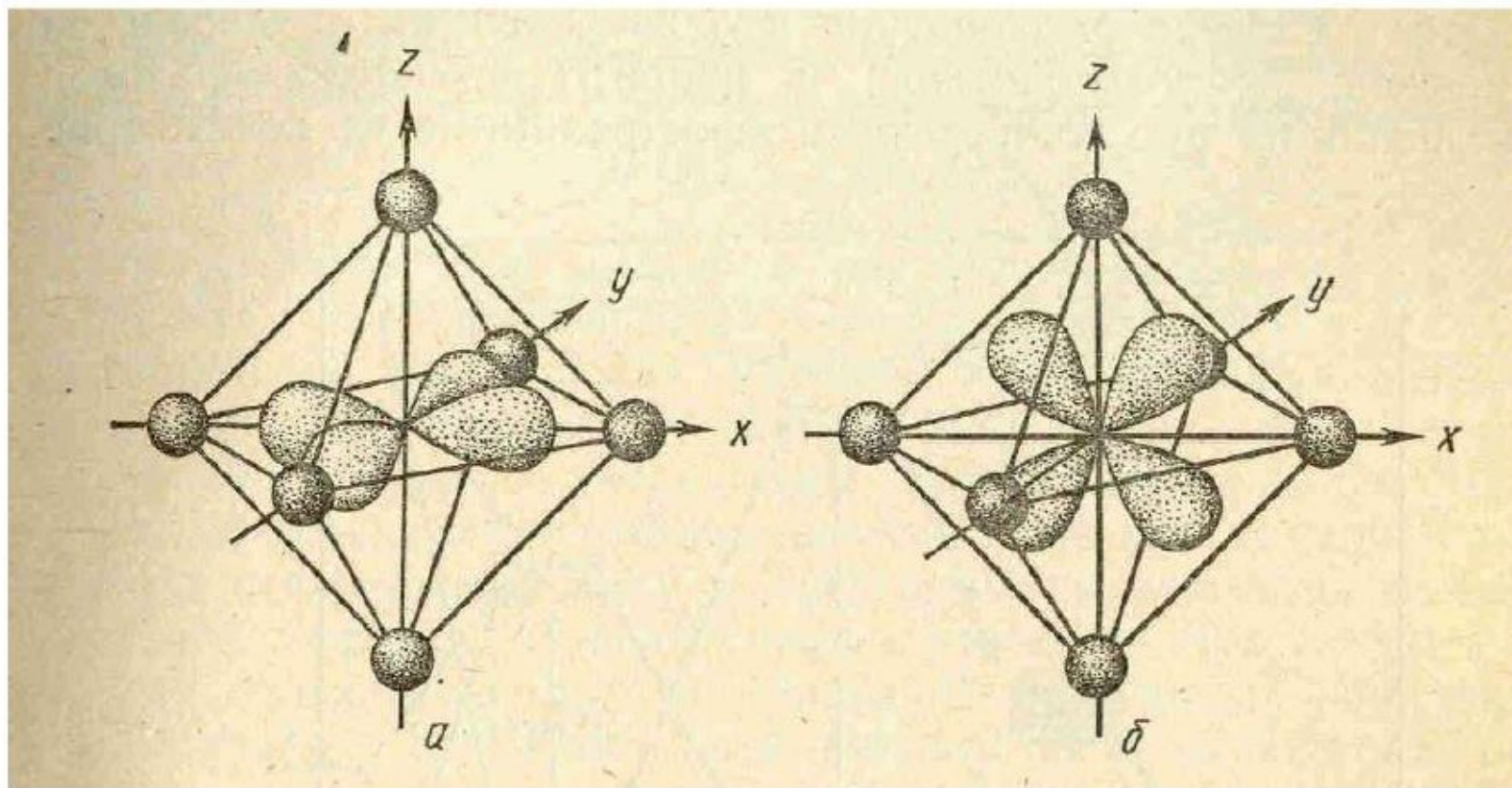
Теория кристаллического поля

- ❑ Лиганды – точечные заряды (кристаллическое поле).
- ❑ Связь между лигандами и центральным атомом – чисто ионная.
- ❑ Вырожденный уровень d -состояний под действием поля лигандов расщепляется в соответствии с симметрией окружения.

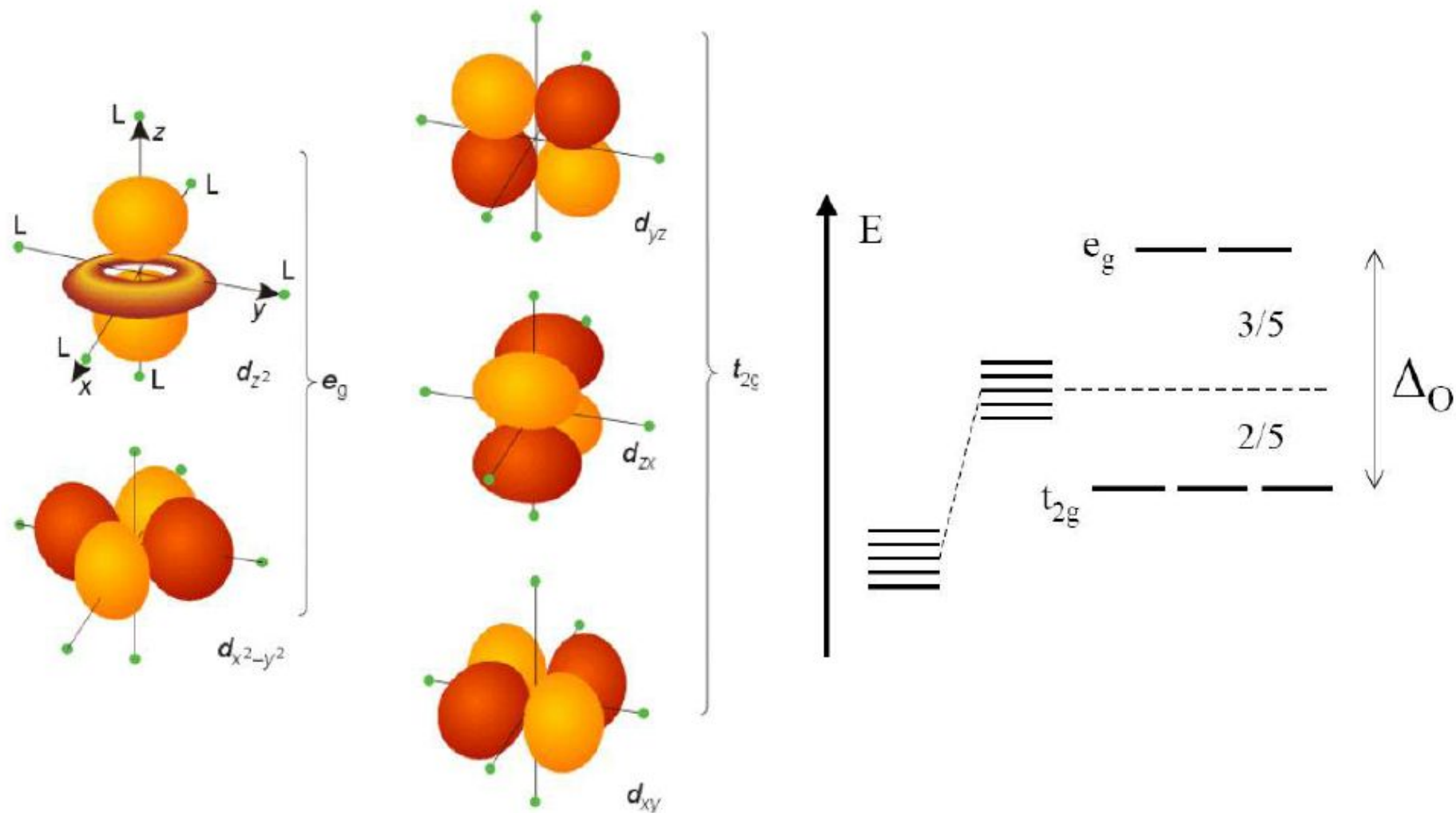


Возникновение различий

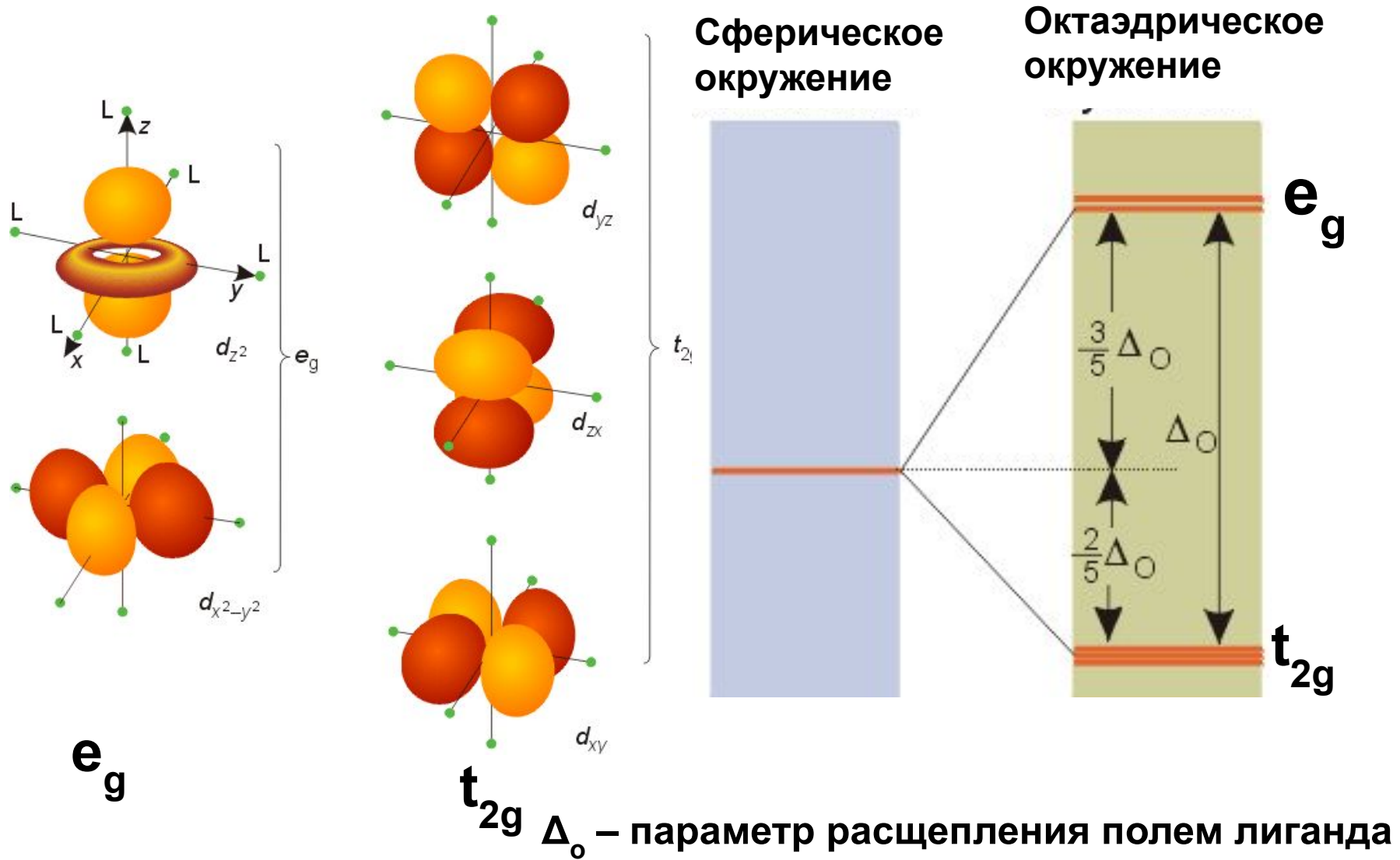
Различные d -орбитали по-разному взаимодействуют с точечными зарядами 1-ой координационной сферы



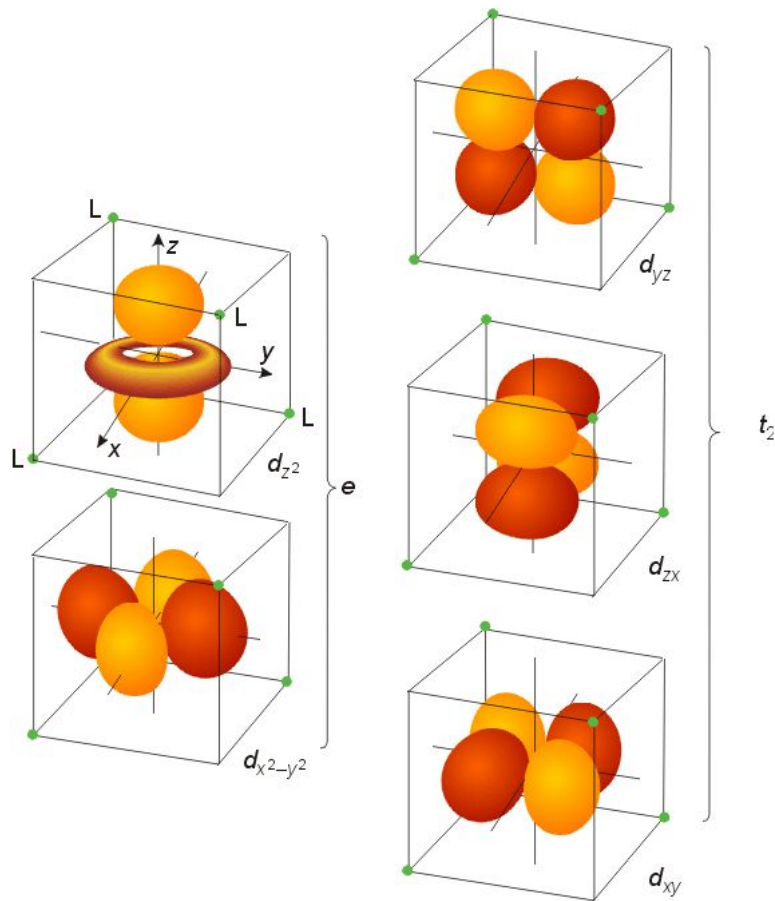
Октаэдр



Октаэдрические комплексы

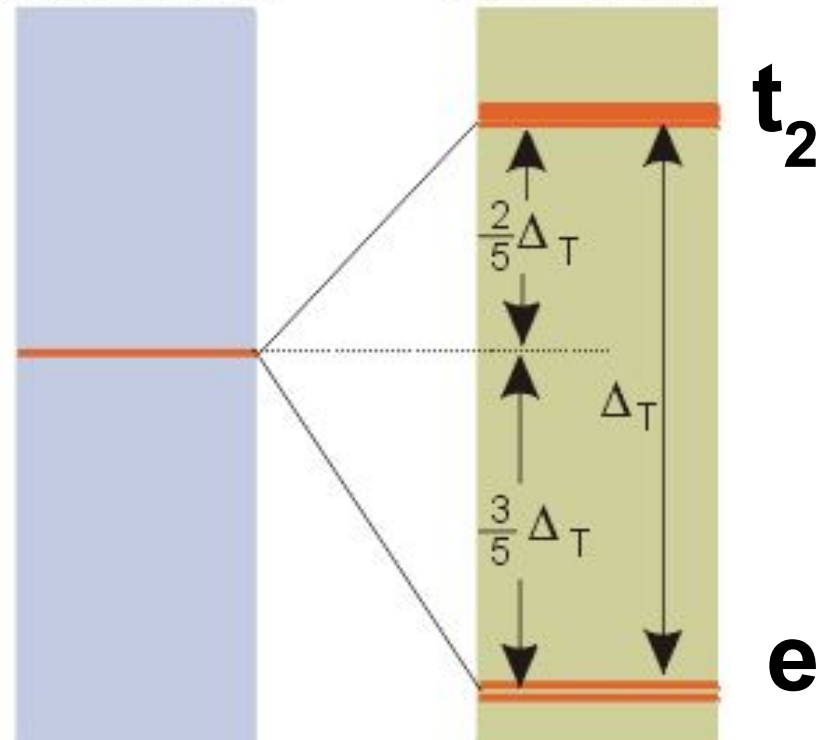


Тетраэдрические комплексы



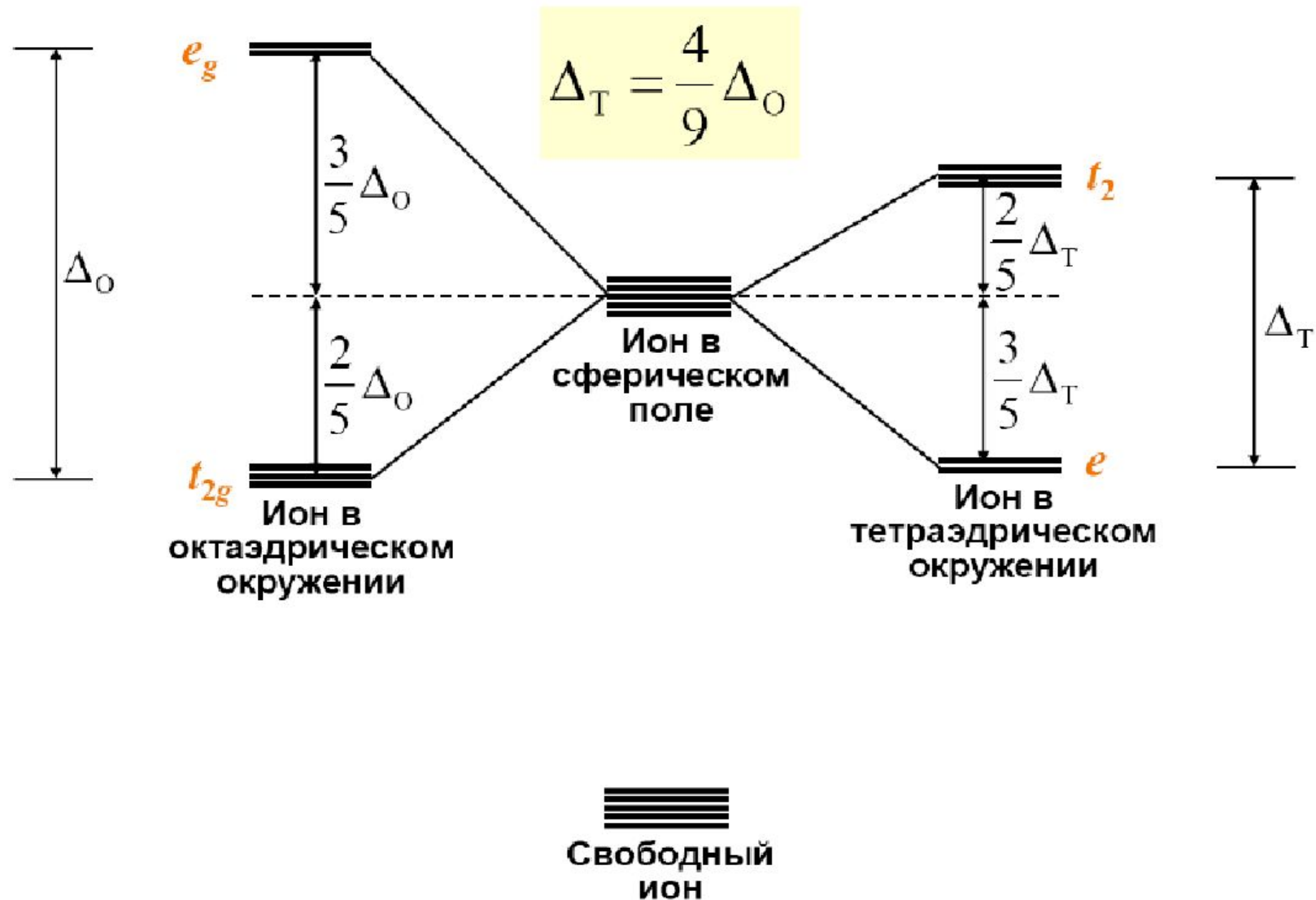
e

t_2

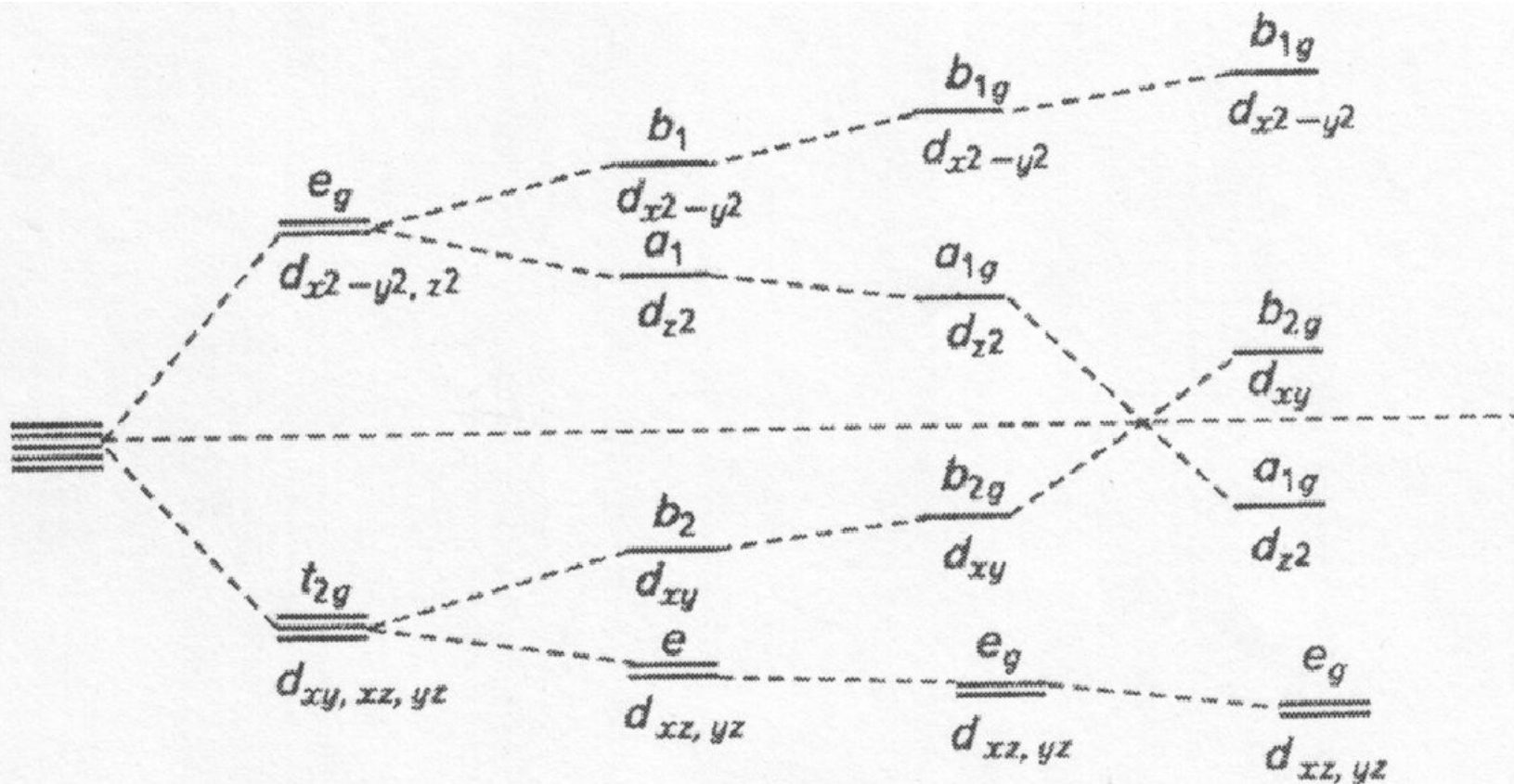


$$\Delta_T < \Delta_o$$

Различное расположение лигандов



Расщепление d-орбиталей-1



$[M^{n+}]$
сфера

O_h
 $[MX_6]$
октаэдр

C_{4v}
 $[MX_5Y]$

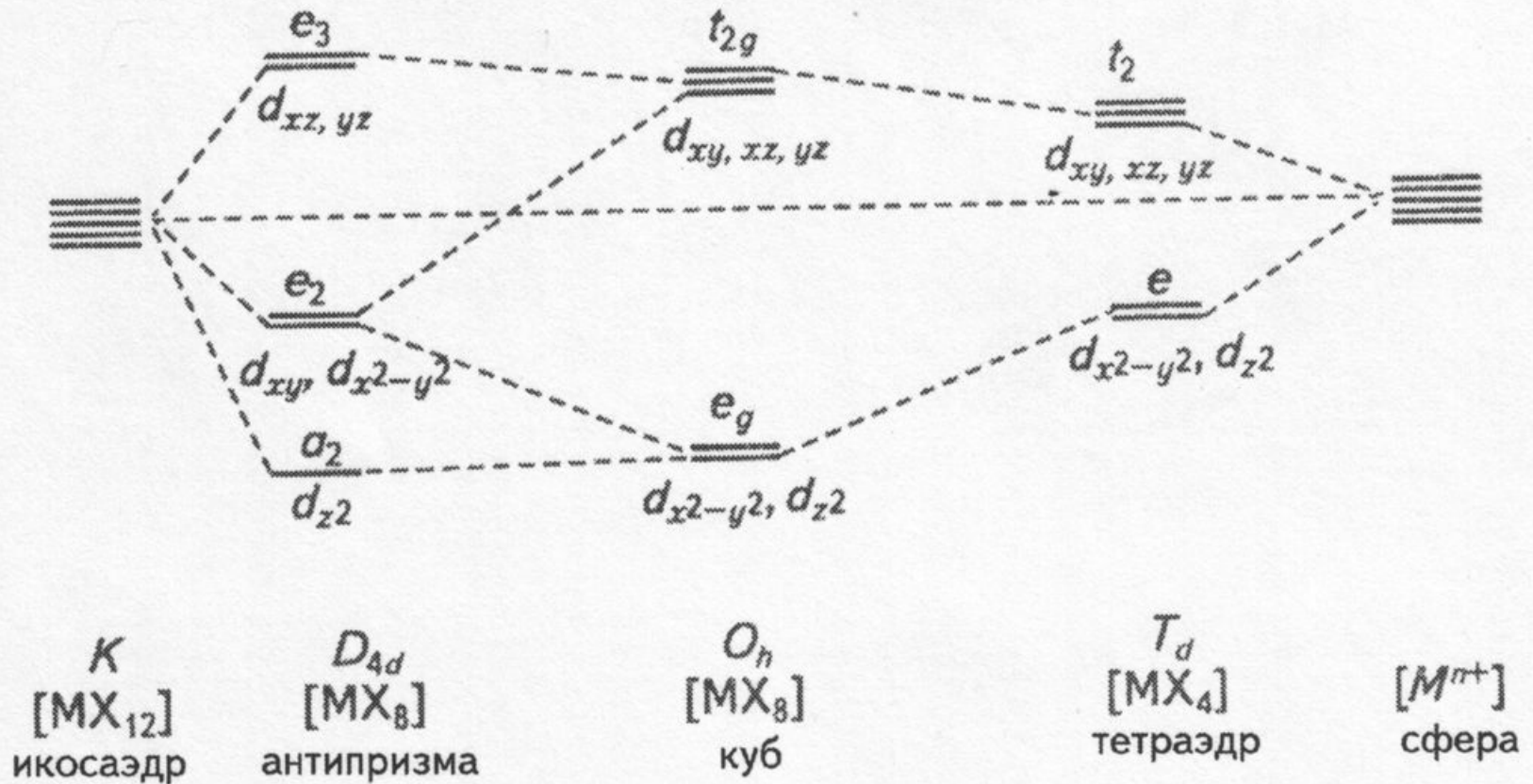
тетрагональная
бипирамида

D_{4h}
 $[MX_4Y_2]$

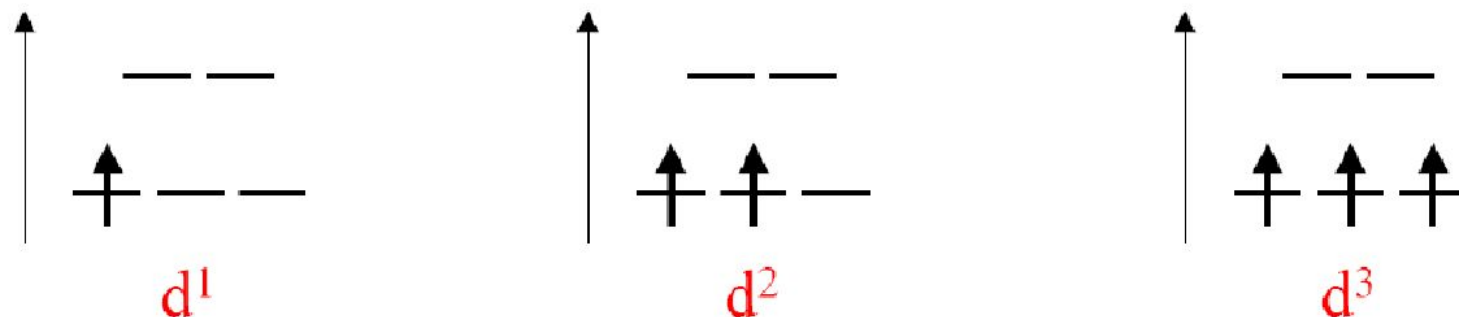
D_{4h}
 $[MX_4]$

плоский
квадрат

Расщепление d-орбиталей-2



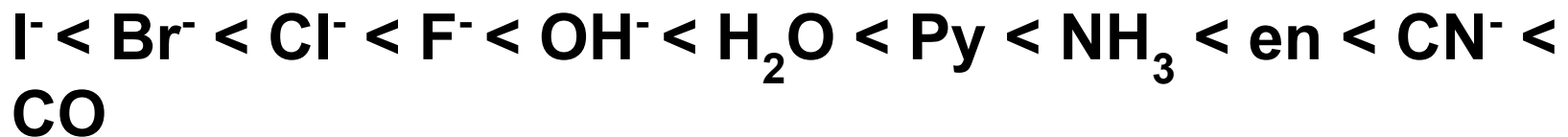
Сильное и слабое поле



1. Стремление к максимальному спину
2. Стремление к минимуму орбитальной энергии

Спектрохимический ряд лигандов (Р. Цусида)

Лиганды располагают в порядке возрастания энергии перехода в ЭСП комплексов:

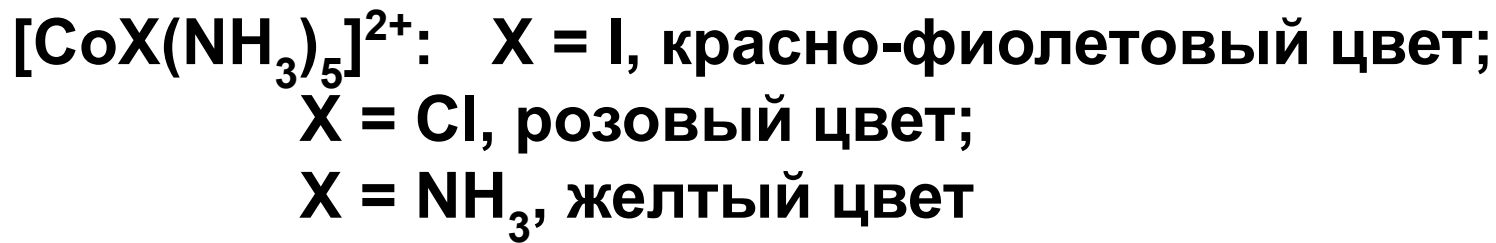


Лиганды слабого поля

Лиганды сильного поля

P – энергия спаривания

$$\Delta_o > P$$



Для $3d^4$, $3d^5$, $3d^6$, $3d^7$ существуют высокоспиновые и низкоспиновые комплексы.

Для $3d^1$, $3d^2$, $3d^3$, $3d^8$, $3d^9$, $3d^{10}$ нет выбора, все однозначно (термины высокоспиновый, низкоспиновый не применимы!).

4d- и 5d-комплексы, как правило, низкоспиновые.

Δ_o возрастает по группе при увеличении атомного номера (4d-, 5d-орбитали более диффузные, чем 3d-орбитали).

$3d^5$, $[\text{Fe}(\text{ox})_3]^{3-}$, $t_{2g}^3 e_g^2$ – высокоспиновый

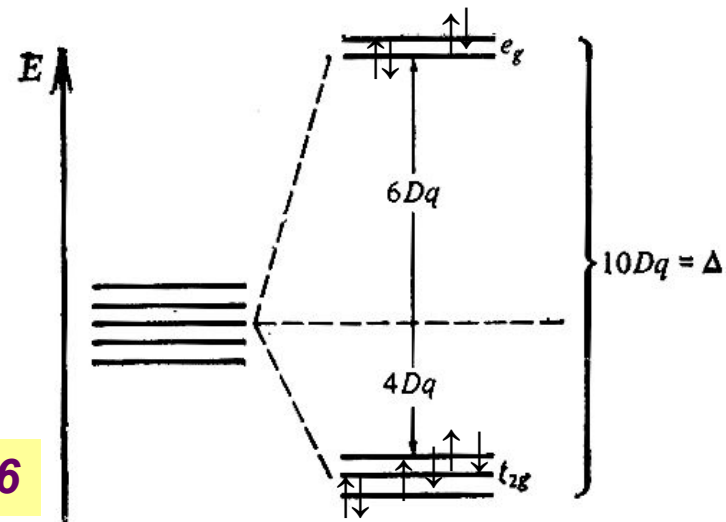
$4d^5$, $[\text{Ru}(\text{ox})_3]^{3-}$, t_{2g}^5 – низкоспиновый

$4d^4$, $[\text{RuCl}_6]^{2-}$, низкоспиновый, а лиганд слабого поля

Энергия стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП)

Конфигурация d -подуровня ц.а. и
ЭСКП в слабом октаэдрическом
поле

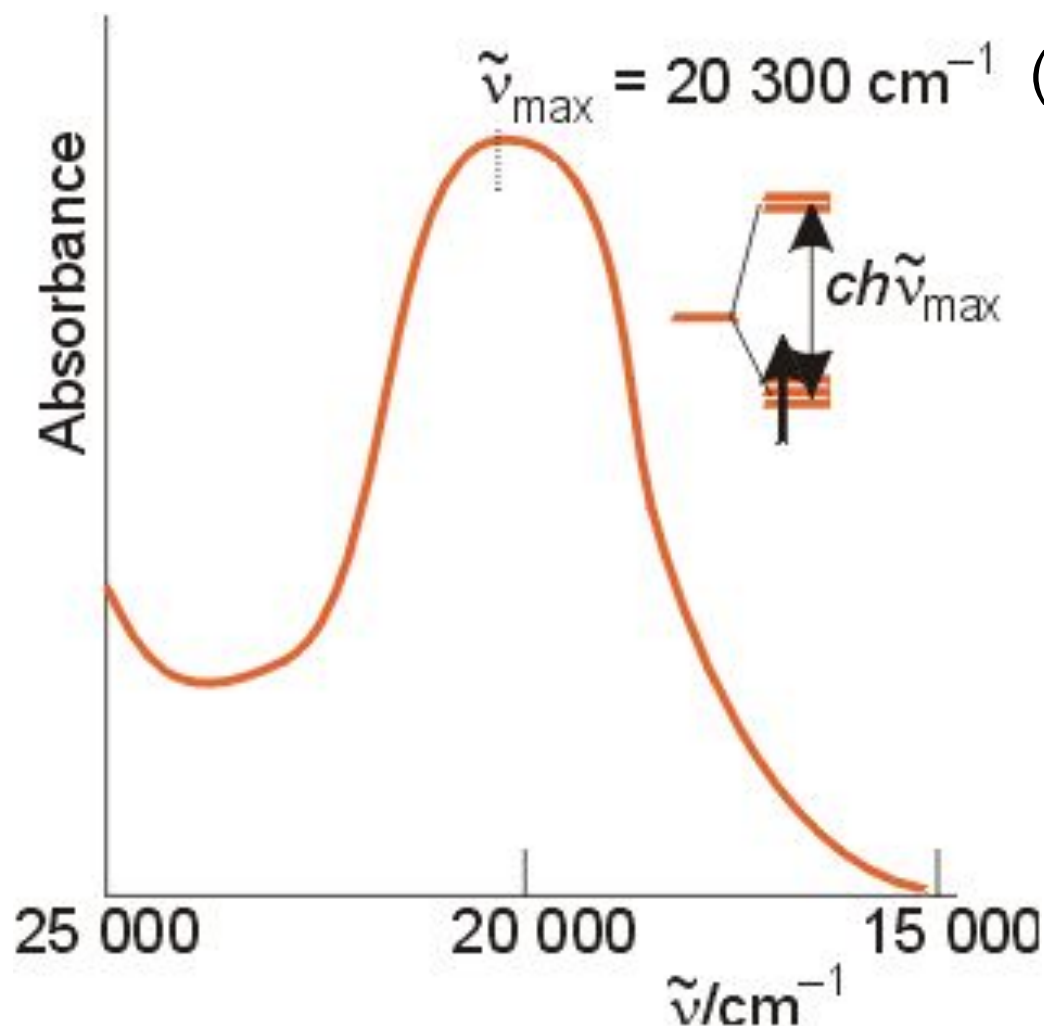
Хьюи, с. 256



d^n	Конфигурация	Число неспаренных электронов	Энергия СКП	d^n	Конфигурация	Число неспаренных электронов	Энергия СКП
d^1	t_{2g}^1	1	$-4Dq$	d^6	$t_{2g}^4 e_g^2$	4	$-4Dq$
d^2	t_{2g}^2	2	$-8Dq$	d^7	$t_{2g}^5 e_g^2$	3	$-8Dq$
d^3	t_{2g}^3	3	$-12Dq$	d^8	$t_{2g}^6 e_g^2$	2	$-12Dq$
d^4	$t_{2g}^3 e_g^1$	4	$-6Dq$	d^9	$t_{2g}^6 e_g^3$	1	$-6Dq$
d^5	$t_{2g}^3 e_g^2$	5	$0Dq$	d^{10}	$t_{2g}^6 e_g^4$	0	$0Dq$

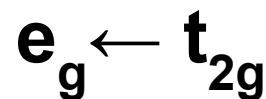
В сильном поле следует учитывать, что энергия спаривания $P > 10Dq$

Электронные спектры поглощения (окраска)



$$E = ch\tilde{\nu}_{\max} N_A = 243\text{ кДж/моль}$$

Поглощается
желто-зеленый
цвет



d^1 -комплекс
 $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ –
красно-
фиолетовый цвет

Электронные спектры поглощения (окраска)

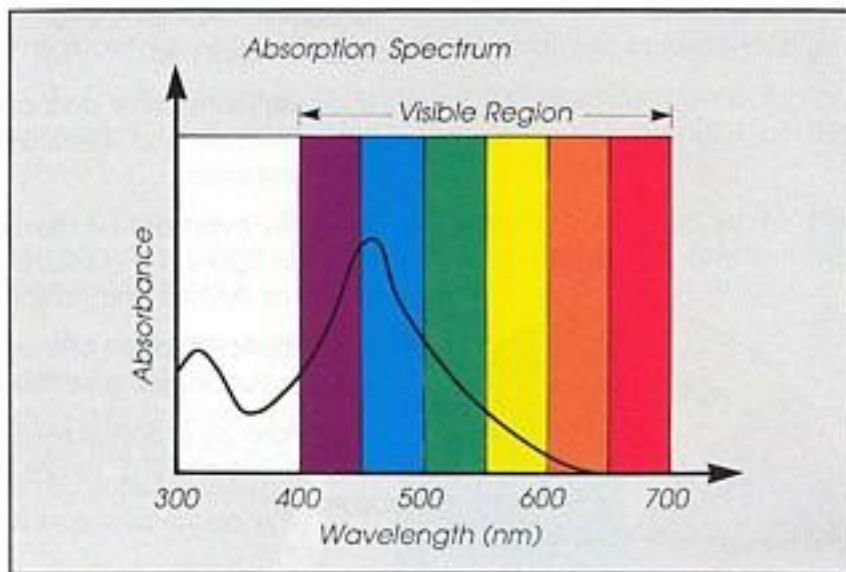


FIG 4

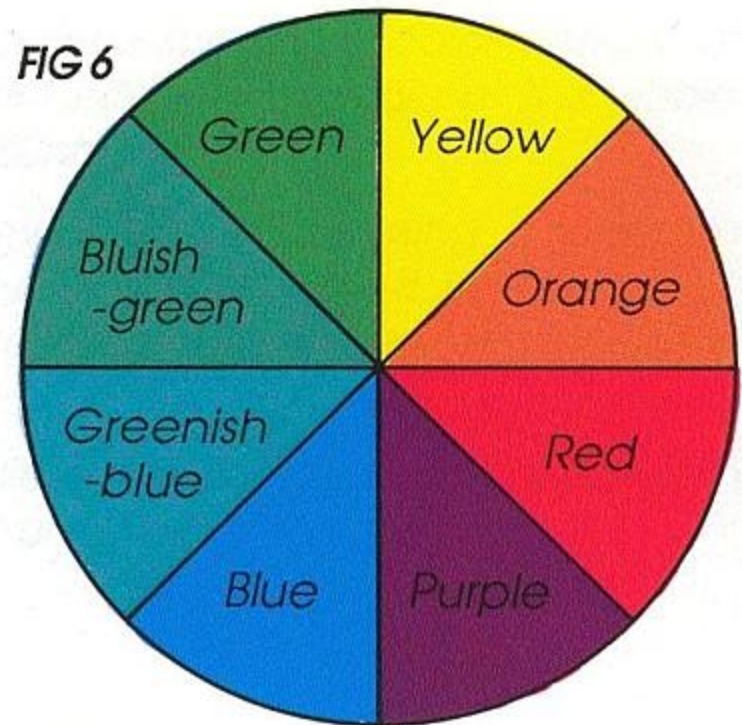
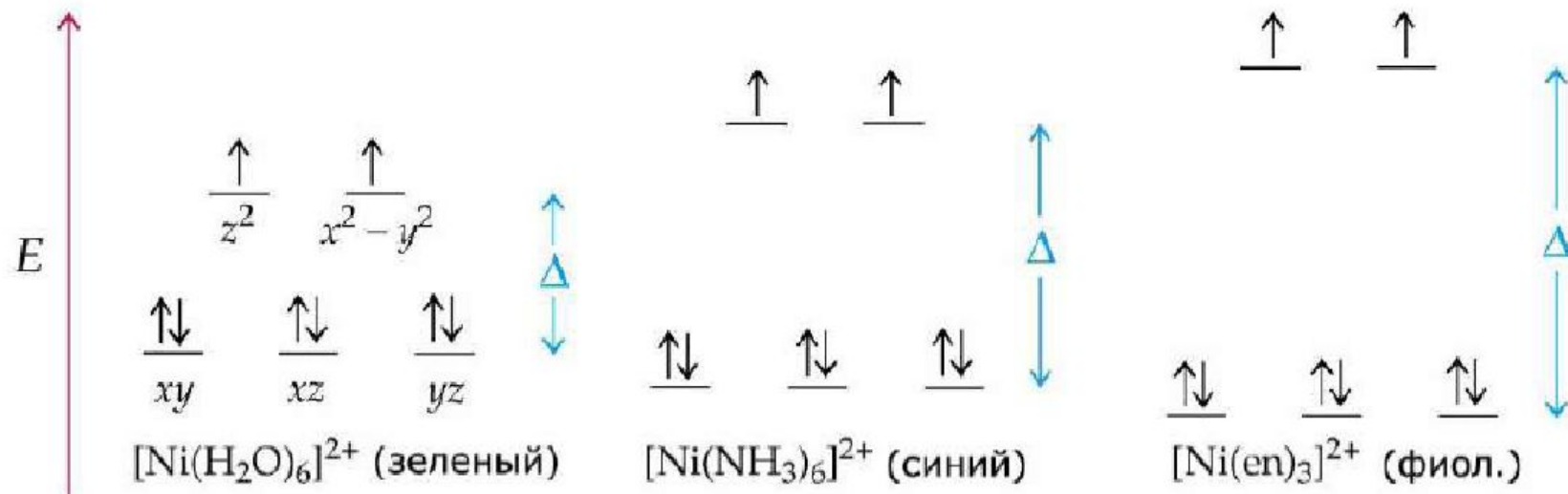


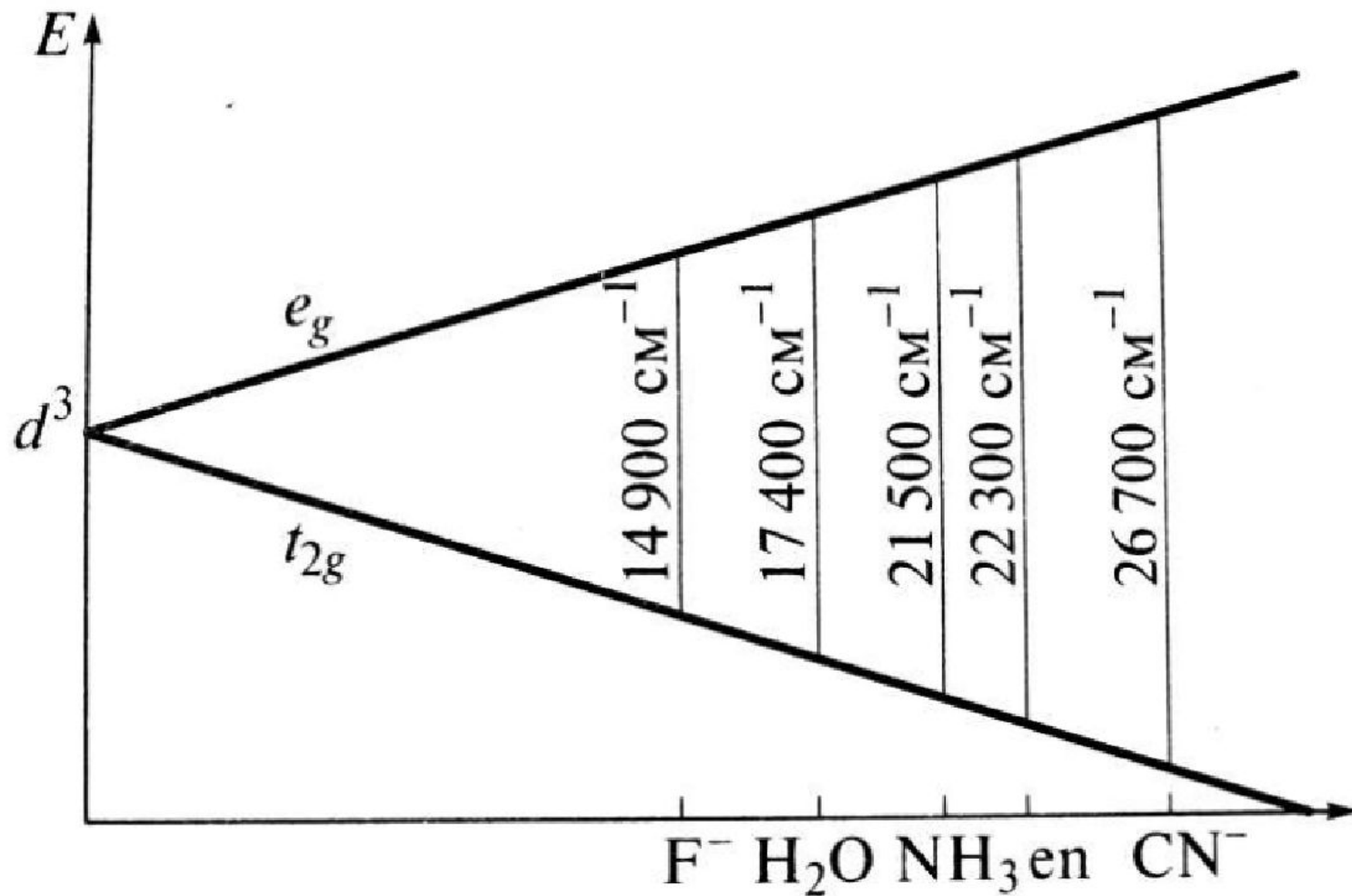
FIG 6



$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$



$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$

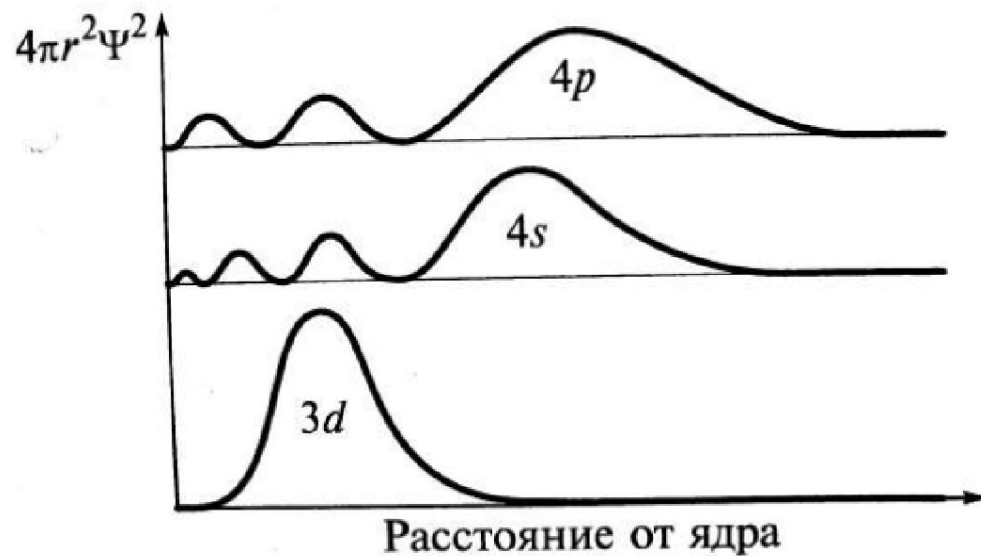


Сила лиганда

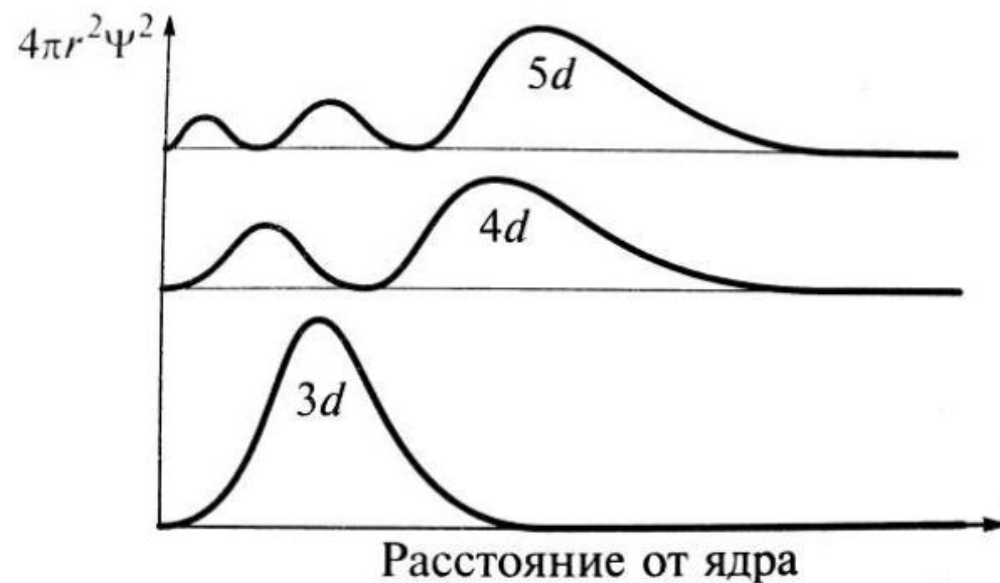
$$1 \text{ кДж/моль} = 83.593 \text{ см}^{-1}$$

Спектрохимический ряд металлов

- $\text{Mn}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Fe}^{2+} < \text{Fe}^{3+} < \text{Co}^{3+} < \text{Mn}^{4+} < \text{Rh}^{3+} < \text{Pd}^{4+} < \text{Pt}^{4+}$
- Δ_o возрастает при увеличении степени окисления металла (меньше размер катиона, короче длина связи M–L).
- Δ_o возрастает по группе при увеличении атомного номера (4d-, 5d-орбитали более диффузные, чем 3d-орбитали)

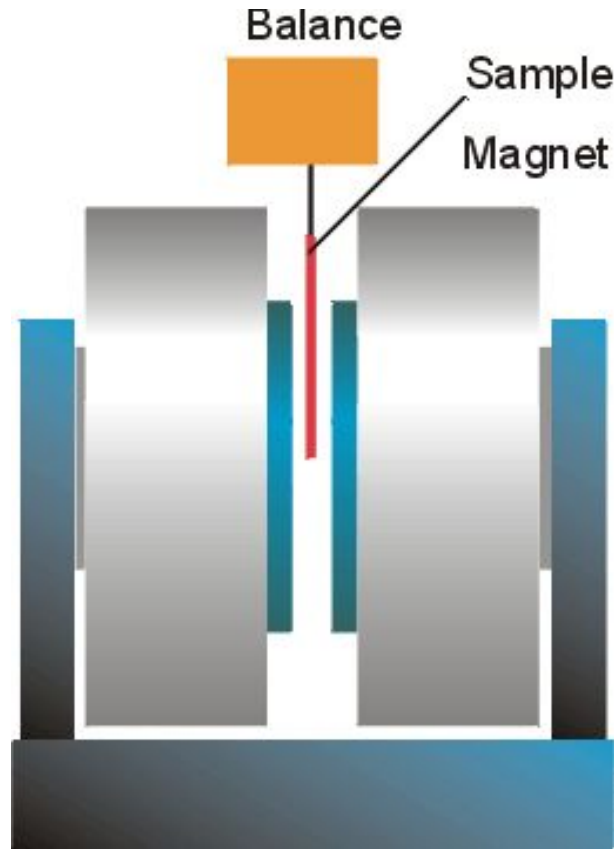


Локализация,
орбитали
простираются в
пространстве



Сильнее
взаимодействуют
с лигандами

Магнитные свойства комплексов



Диамагнитные вещества выталкиваются из магнитного поля.

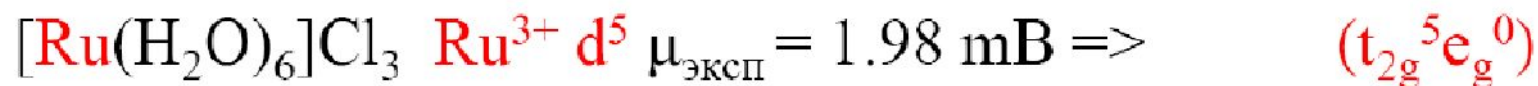
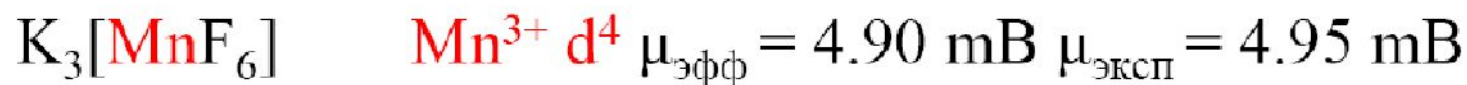
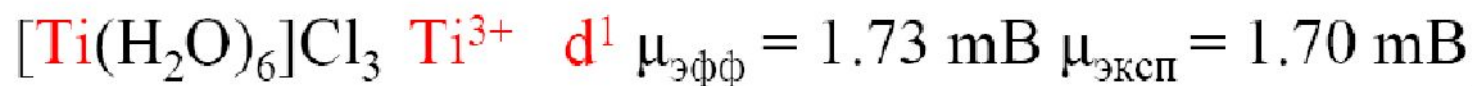
**Парамагнитные вещества втягиваются в магнитное поле
(можно определить число неспаренных электронов)**

Магнитные свойства

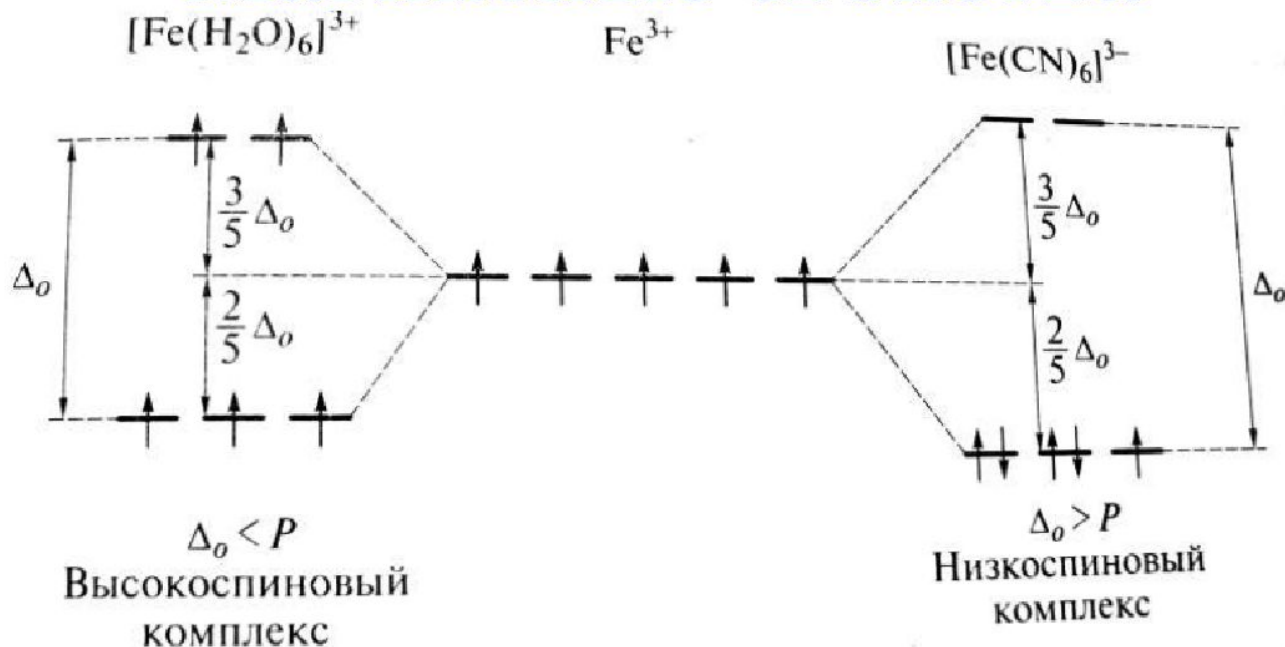
$$\mu_{\text{эфф}} = 2 [S(S+1)]^{1/2} = [n(n+2)]^{1/2} \quad (\text{магнетон Бора})$$

S – суммарный спин

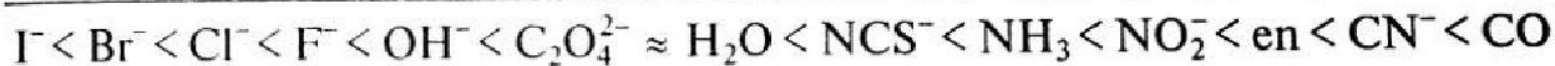
n – число неспаренных электронов



Магнитные свойства



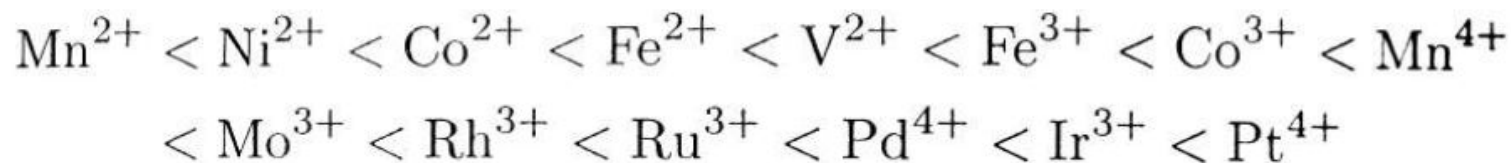
Δ возрастает →



Лиганды
слабого поля

Лиганды
среднего поля

Лиганды
сильного поля



Теория Кристаллического Поля (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

Основы ММО для комплексов

Ван Флек, 30-40 гг. XX в.

- Образование комплекса и снятие вырождения d-орбиталей происходит не только за счет электростатического взаимодействия, но и за счет перекрывания орбиталей ЦА и лигандов (ковалентного взаимодействия)
- Учитываются не только d-орбитали ЦА, но и s, p...
- Учитывается строение лигандов
- Взаимодействие двух АО (ЦА и лиганда) приводит к образованию 2 МО. Связывающая МО лежит ниже АО, разрыхляющая – выше. МО ЛКАО!
- Взаимодействуют только АО, одинаковые по симметрии. Если симметрия не совпадает – несвязывающие орбитали
- Соблюдается принцип Паули и правила Хунда

Модель	Учет эл. стр-ры ЦА	Учет заряда лигандов	Учет стр-ры лигандов	Учет не d-электронов	Предсказание симметрии	π - связи
МВС	+-	-	-	+	-	-+
ТКП	+	+	-	-	+	-
ТПЛ (ММО)	+	+	+	+	+	+-

ММО для комплексов

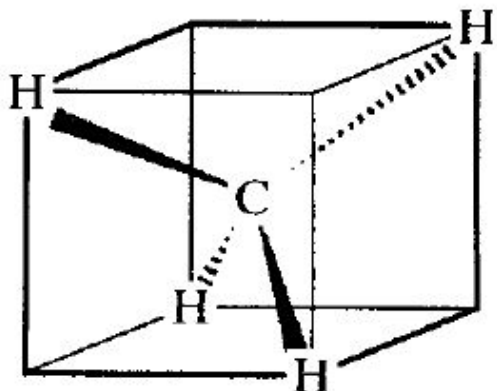
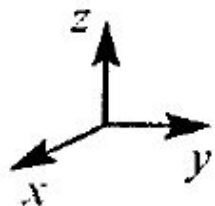
Метод МО:

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

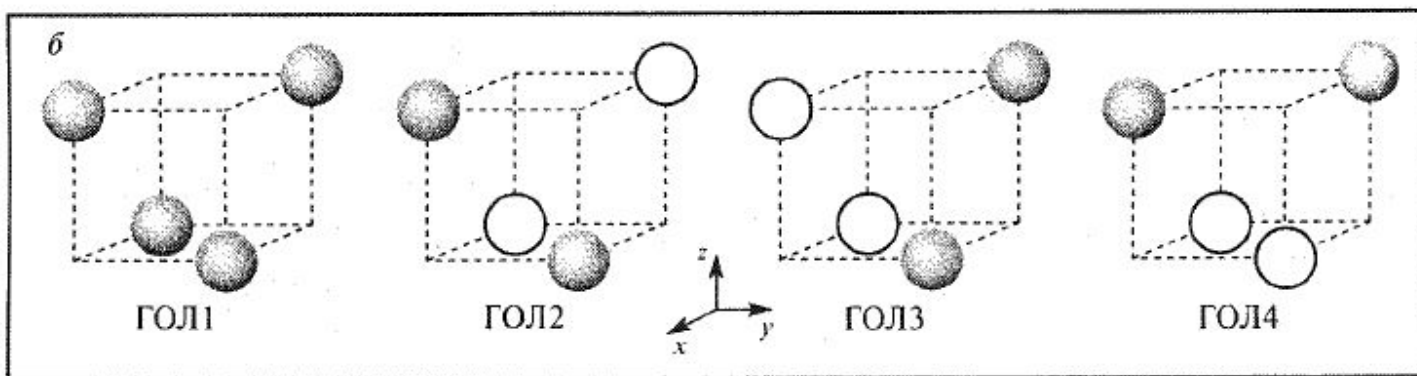
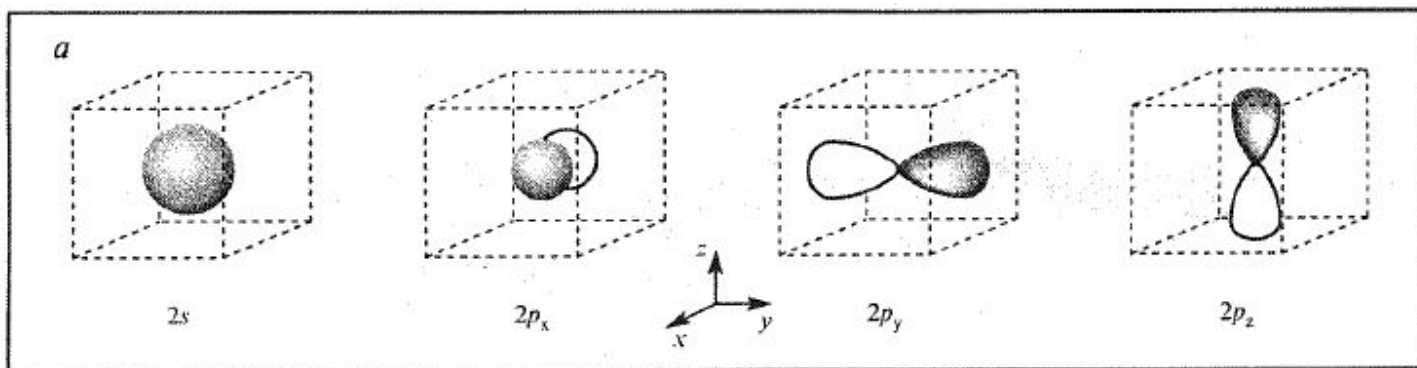
1-е приближение ММО для комплексов:

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

Молекулярные орбитали многоатомных молекул



Используется метод групповых орбиталей лигандов
- **взаимодействие ц.а. с АО остальных атомов**,
а не АО всех атомов друг с другом



Энергетические диаграммы МО гетероядерных многоатомных молекул



*соответствие
орбиталей по
симметрии:*

AO_C

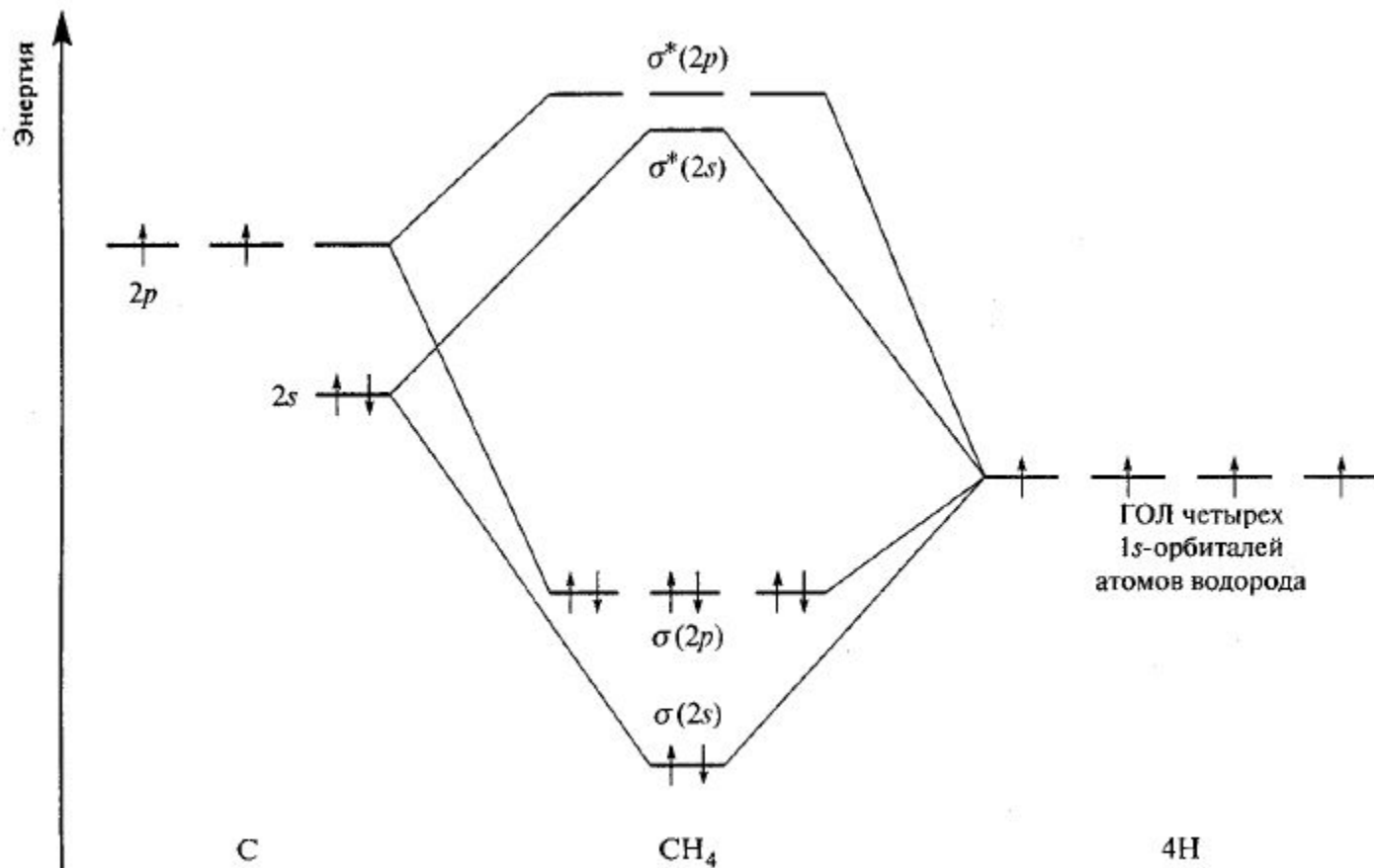
AO_H

$2s \longleftrightarrow \text{ГОЛ1}$

$2p_x \longleftrightarrow \text{ГОЛ2}$

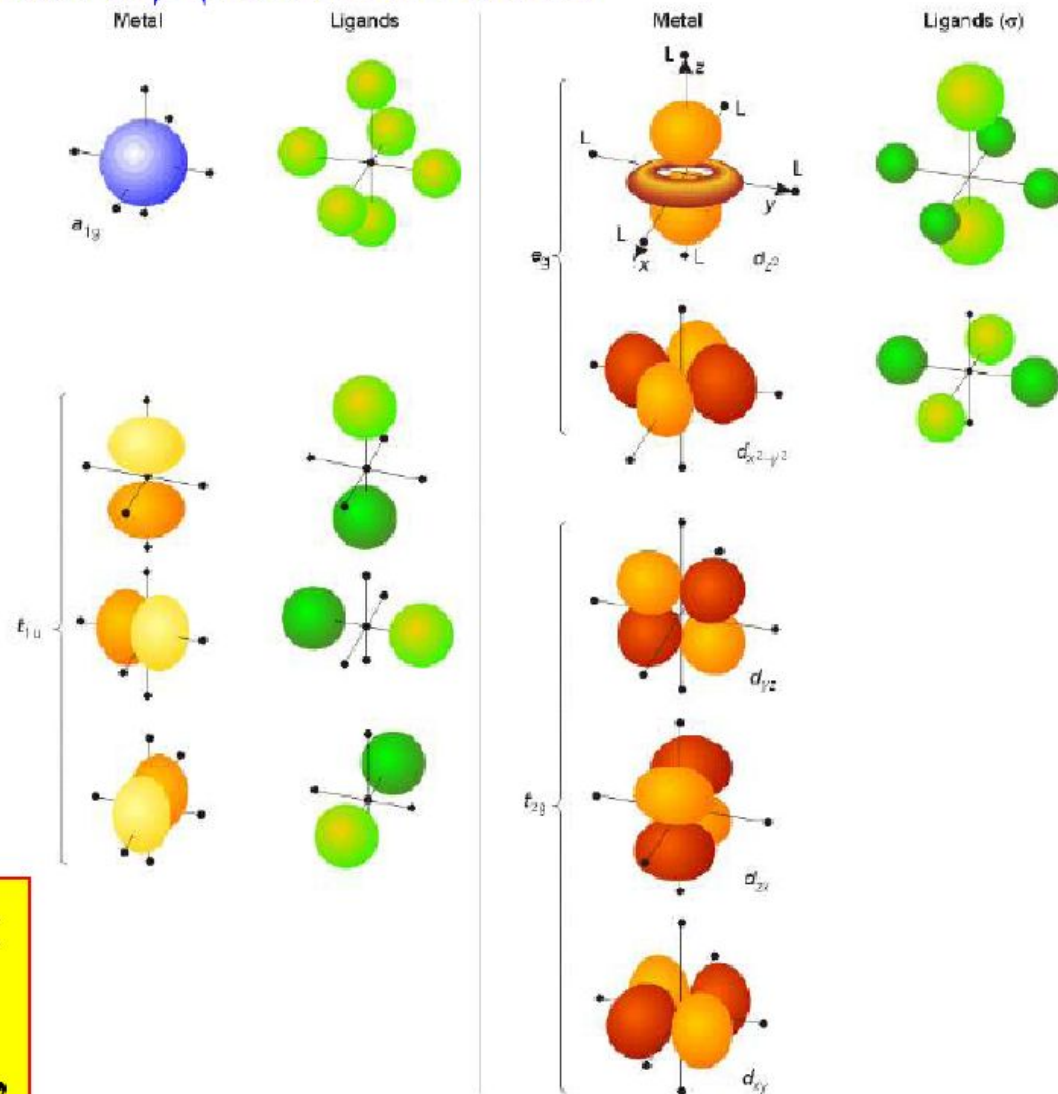
$2p_y \longleftrightarrow \text{ГОЛ3}$

$2p_z \longleftrightarrow \text{ГОЛ4}$



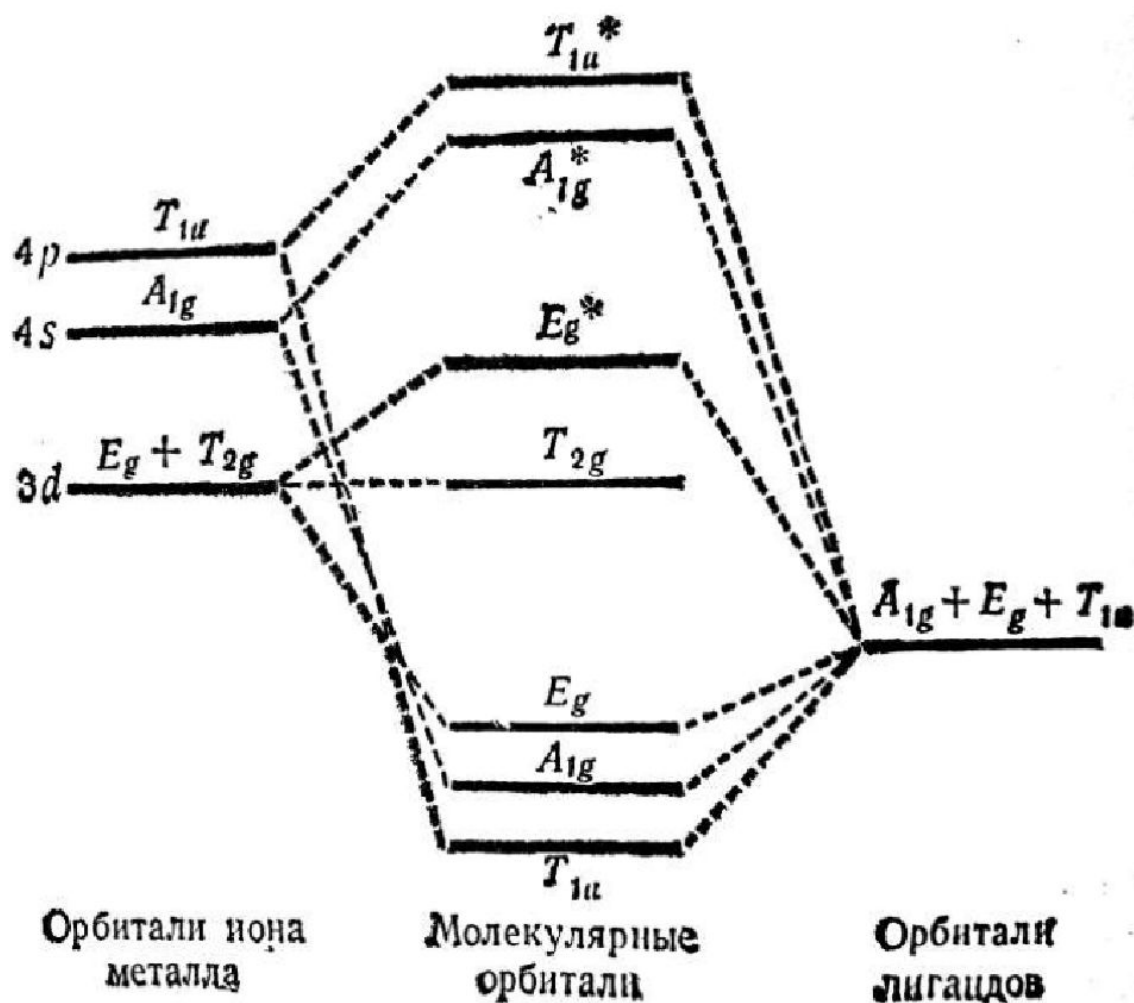
Взаимодействие

В октаэдрическом
комплексе с 6
одинаковыми лигандами

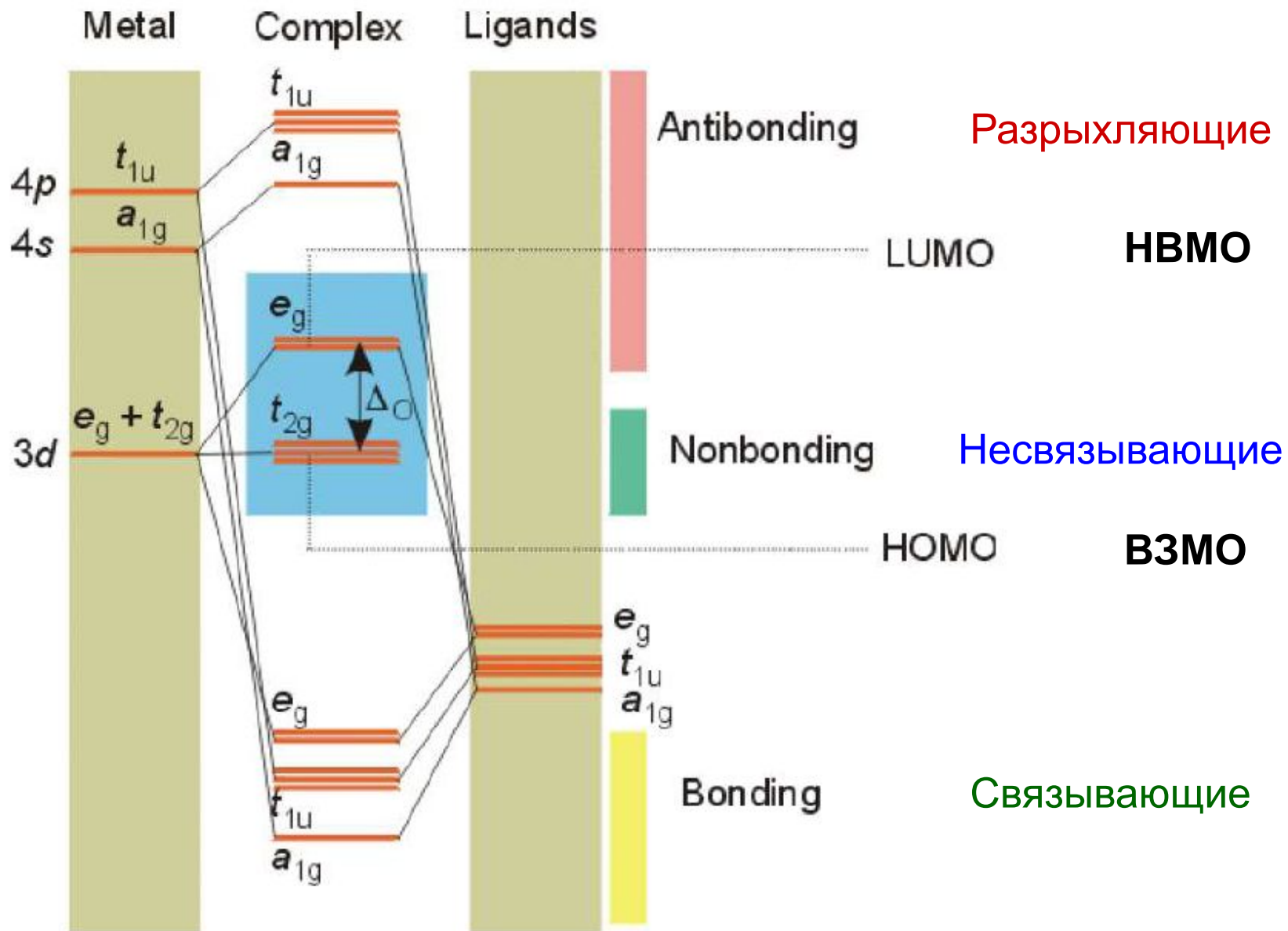


Группировка орбиталей
центрального атома и
лигандов по симметрии,
ТОЛЬКО σ -связи

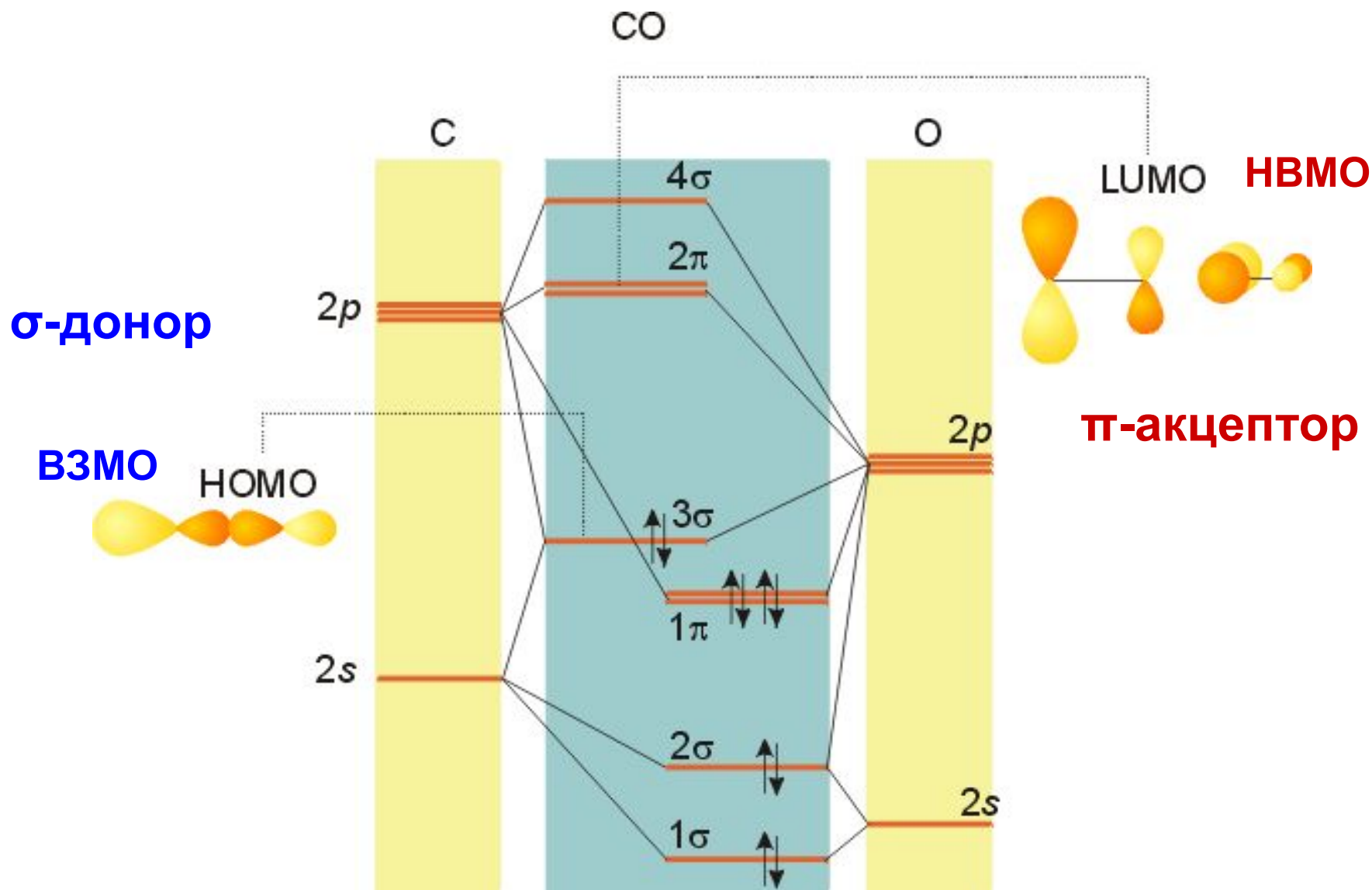
Упрощенная структура



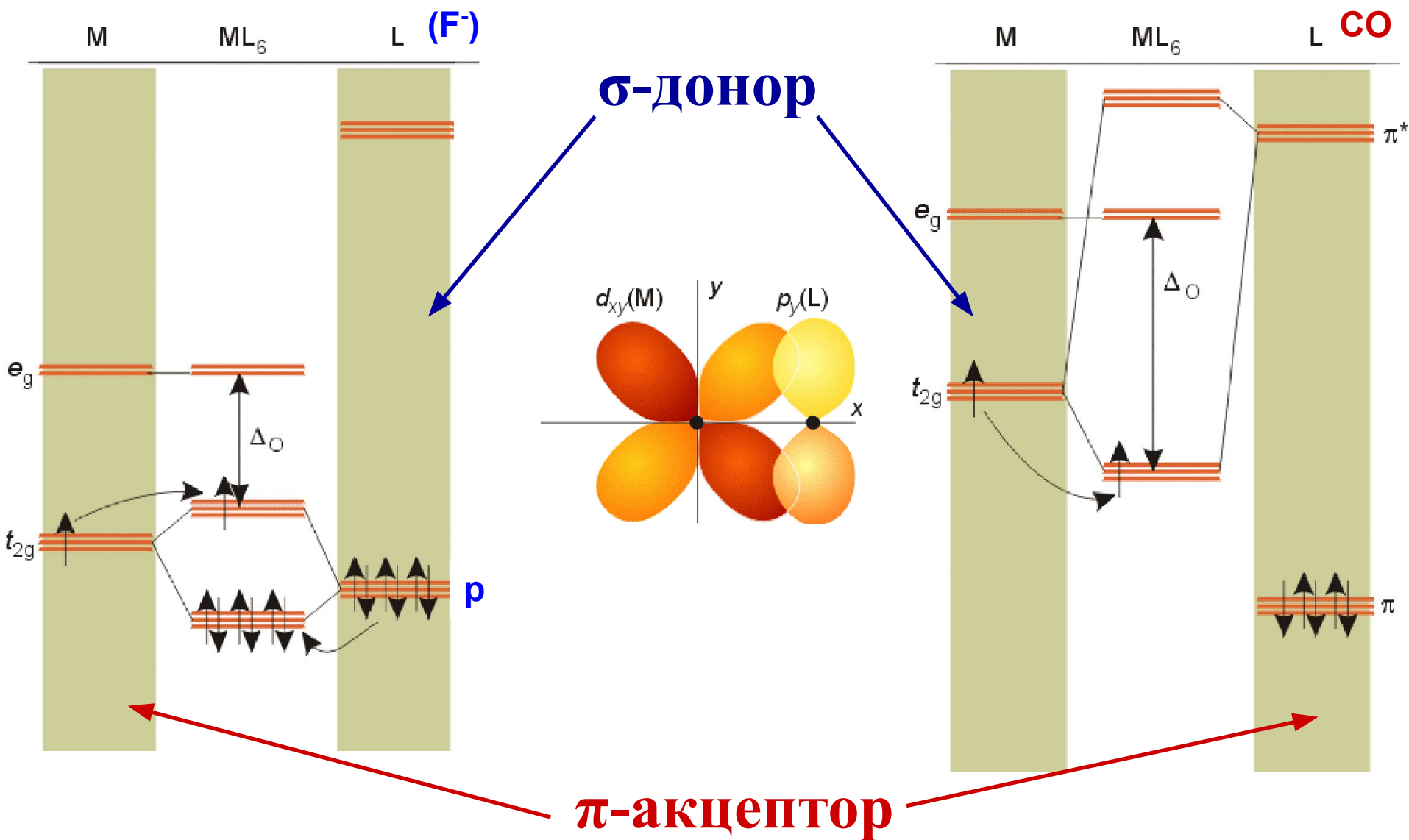
МО в октаэдре



Молекулярные орбитали CO



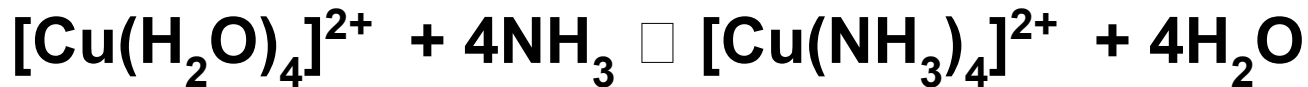
Влияние π -лигандов



Методы синтеза КС

- 1) реакции обмена в водных растворах;
- 2) реакции обмена в неводных растворах;
- 3) окислительно-восстановительные реакции в растворах.

Реакция CuSO_4 в воде с аммиаком:



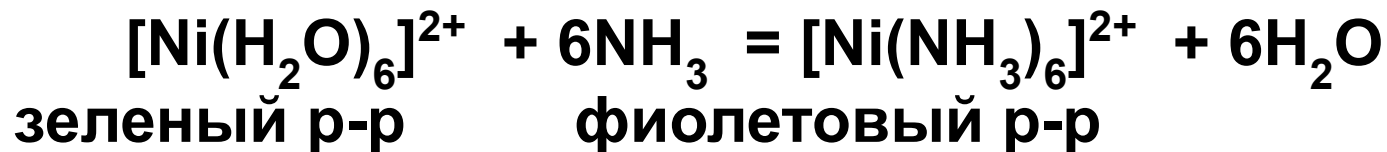
голубой р-р

темно-синий р-р

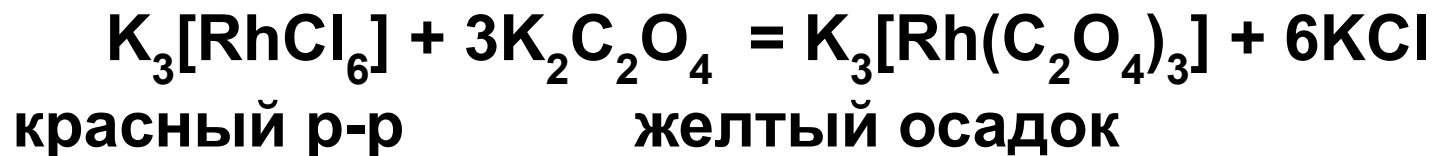
Добавление этанола приводит к осаждению кристаллов $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$

Примеры синтеза КС

Реакция NiCl_2 в воде с аммиаком:

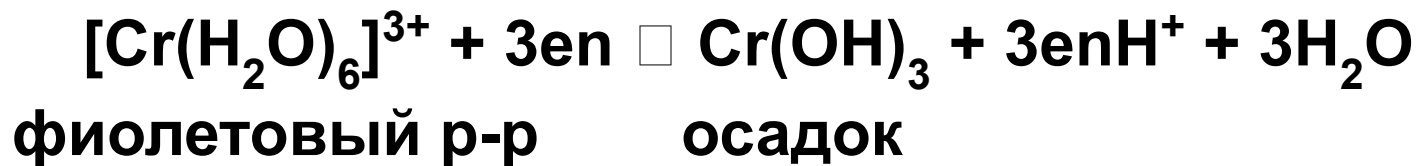


Высаливание: добавление NH_4Cl приводит к осаждению кристаллов $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$

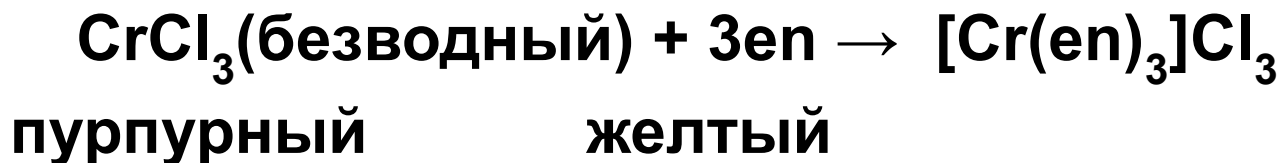


Кипячение в воде 2 часа приводит к образованию кристаллов $\text{K}_3[\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$

Реакции синтеза в неводных растворах



Реакция в воде приводит к гидролизу!

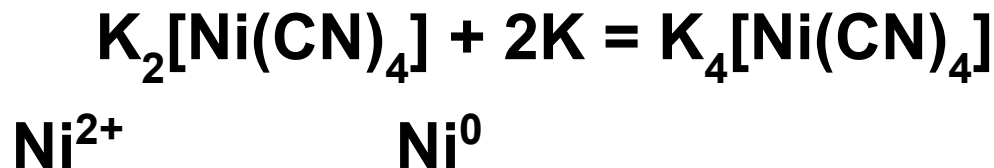


Реакция в диэтиловом эфире приводит к получению комплекса

Окислительно- восстановительные реакции в растворах

Комплексы Co^{3+} кинетически инертны, поэтому их часто получают окислением соответствующих комплексов Co^{2+} :

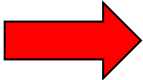
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + водный аммиак + кислород воздуха (или пероксид водорода) – получают $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$.



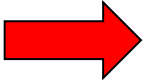
Реакцию восстановления проводят в жидком аммиаке

Влияние **комплексобразования** на протекание **окислительно-восстановительных** реакций

Комплексобразование практически ВСЕГДА (!)

 приводит к **УМЕНЬШЕНИЮ** электродного потенциала по сравнению с соответствующей **Red-Ox** системой без него.

Это связано с тем, что **комплекс образуется** либо только **на основе окисленной** формы, либо, в случае образования комплекса обеими формами, комплекс на базе **окисленной** формы более **устойчив**.

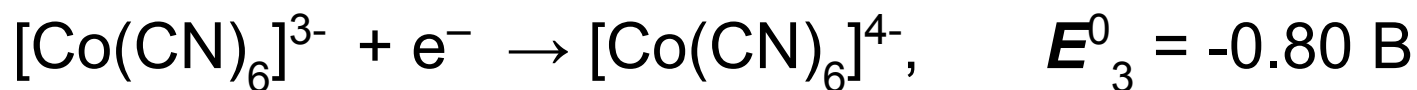
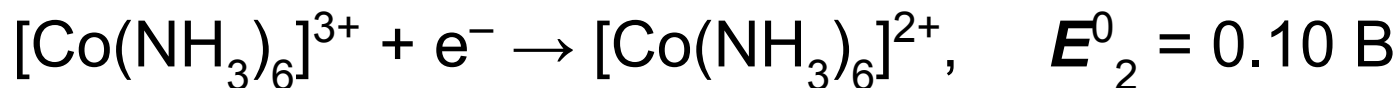
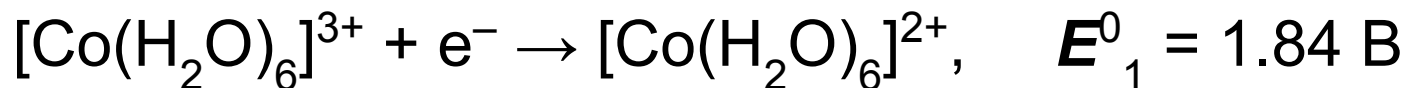
 В результате наблюдается **уменьшение** активности и концентрации **окисленной формы** по сравнению с восстановленной формой и **электродный потенциал системы снижается** по сравнению с системой без комплексобразования.

Примеры

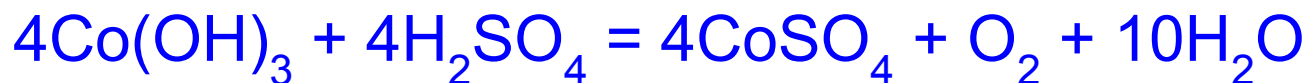
влияния комплексообразования на электродный потенциал электрохимических систем

Системы без образования комплексов		Системы с образованием комплексов		
Уравнение электродного процесса	$E^0, \text{В}$	Уравнение электродного процесса	$pK_{\text{уст.}}$	$E^0, \text{В}$
$\text{Hg}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Hg}^0$	0.85	$[\text{HgCl}_4]^{2-} + 2e^- \rightarrow \text{Hg}^0 + 4\text{Cl}^-$	15	0.48
		$[\text{HgBr}_4]^{2-} + 2e^- \rightarrow \text{Hg}^0 + 4\text{Br}^-$	21	0.21
		$[\text{HgI}_4]^{2-} + 2e^- \rightarrow \text{Hg}^0 + 4\text{I}^-$	30	-0.04
		$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-} + 2e^- \rightarrow \text{Hg}^0 + 4\text{CN}^-$	39	-0.37
$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	0.77	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + e^- \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	44 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 37 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	0.36

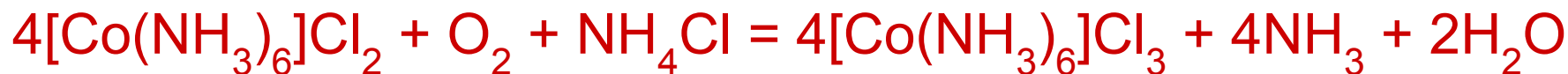
Связь стабильности комплекса в ОВР и его константы устойчивости



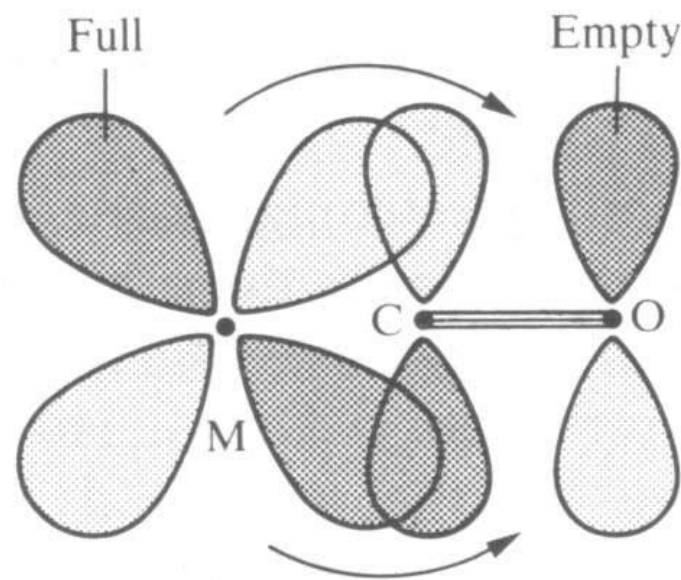
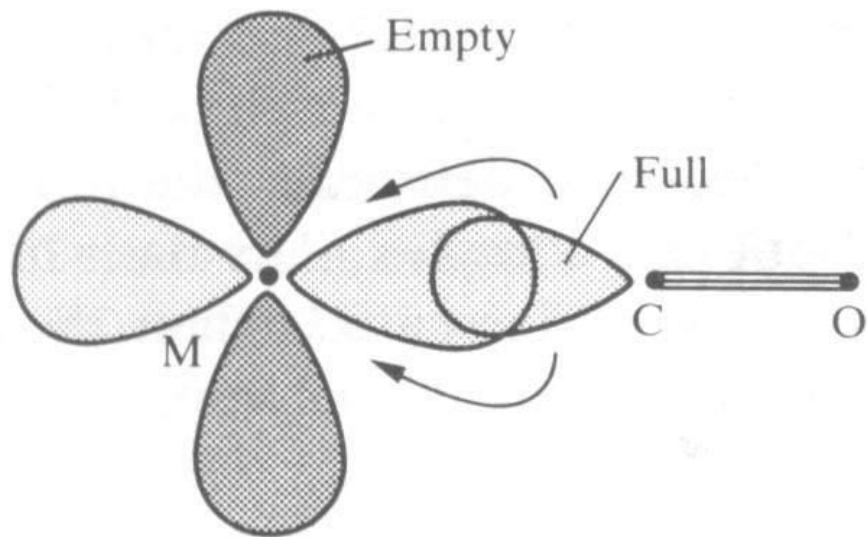
Ион $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ неустойчив в воде и окисляет ее с выделением O_2
($E^0_{\text{O}_2+4\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}} = 1.23 \text{ В}$):



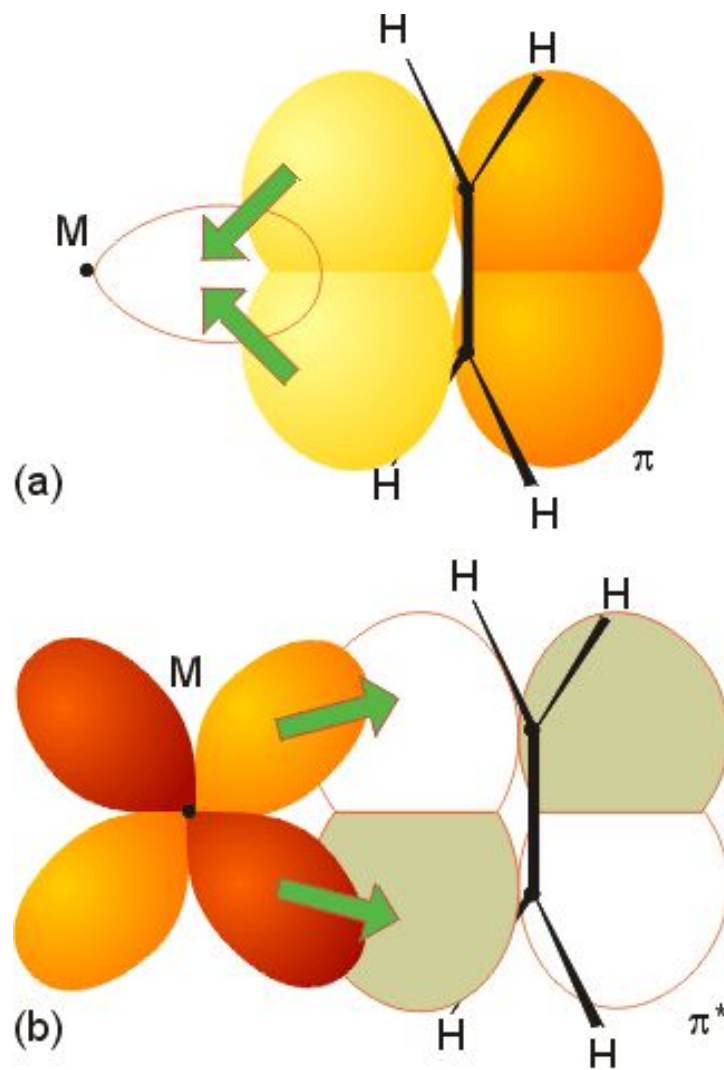
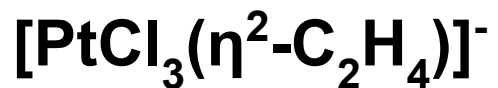
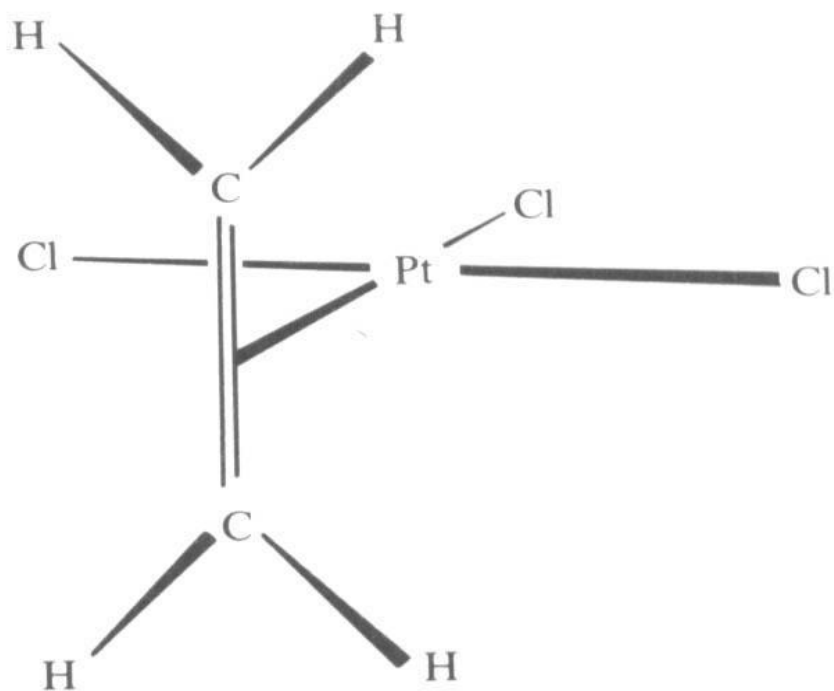
Комплексы $\text{Co}(\text{II})$, наоборот, сами легко окисляются O_2 воздуха до соединений $\text{Co}(\text{III})$:



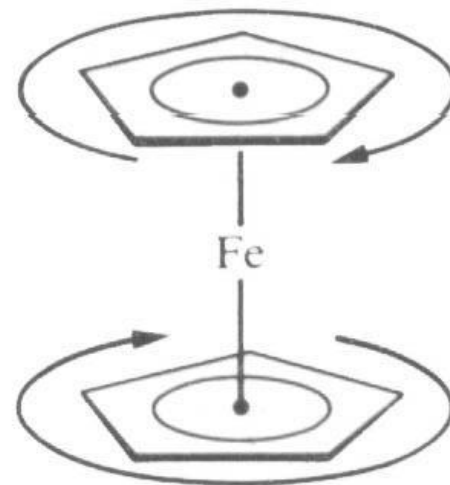
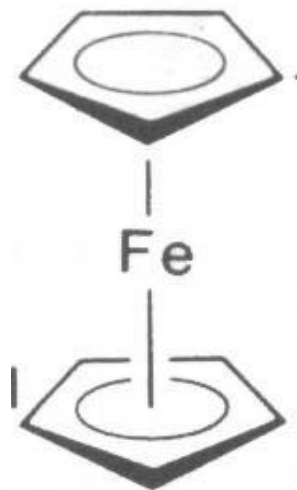
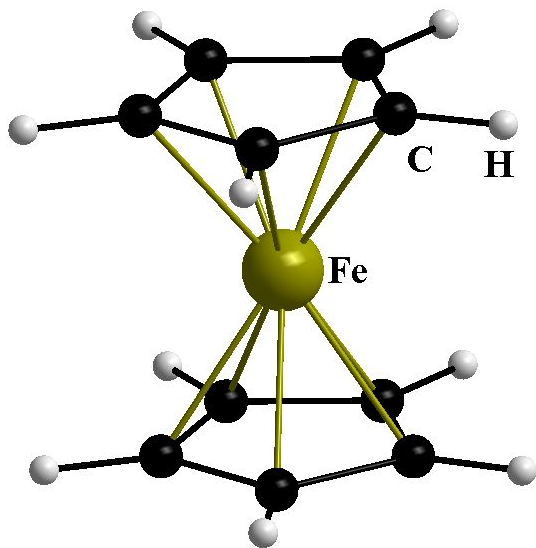
Электронное строение карбониллов металлов



Олефиновые комплексы

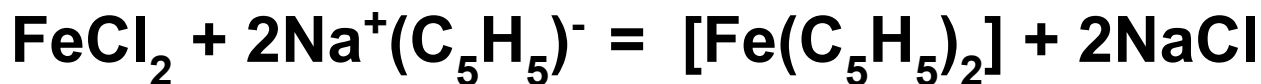
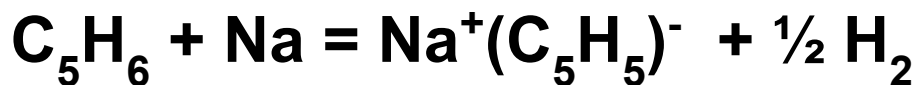


Металлоцены



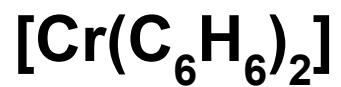
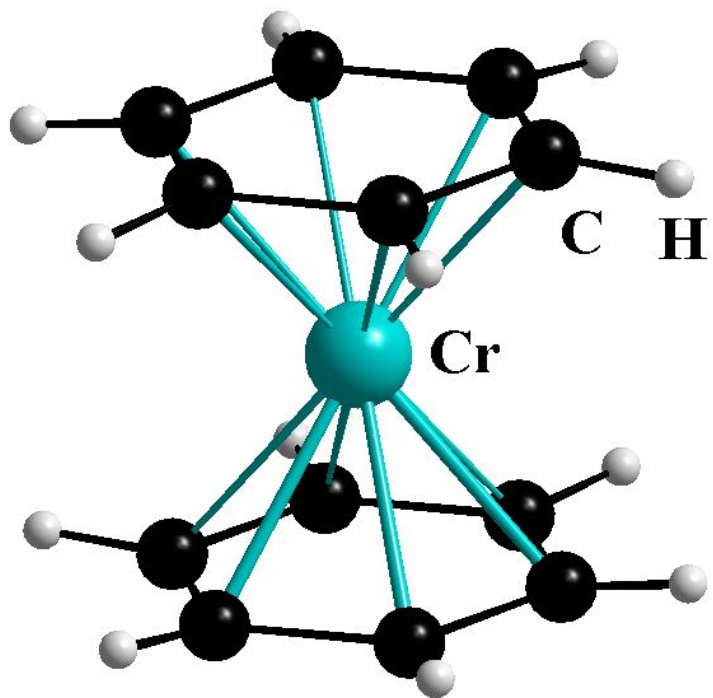
$[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ – ферроцен
(сэндвич)

Получение ферроцена:

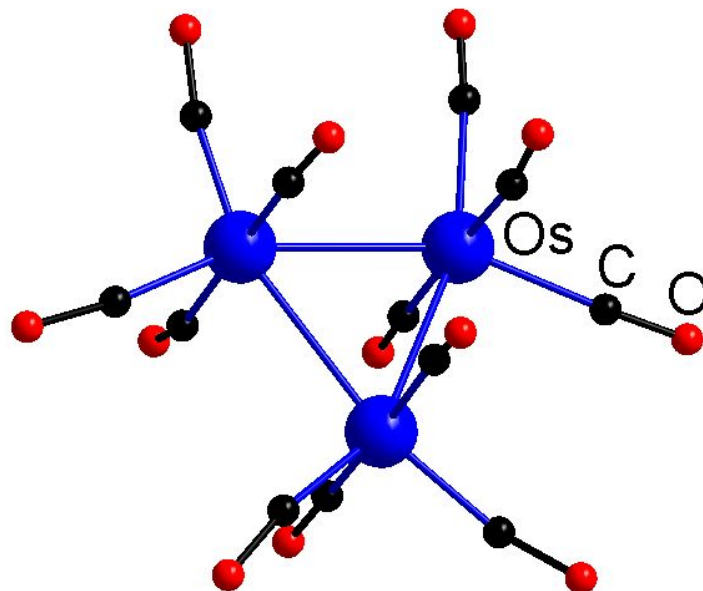
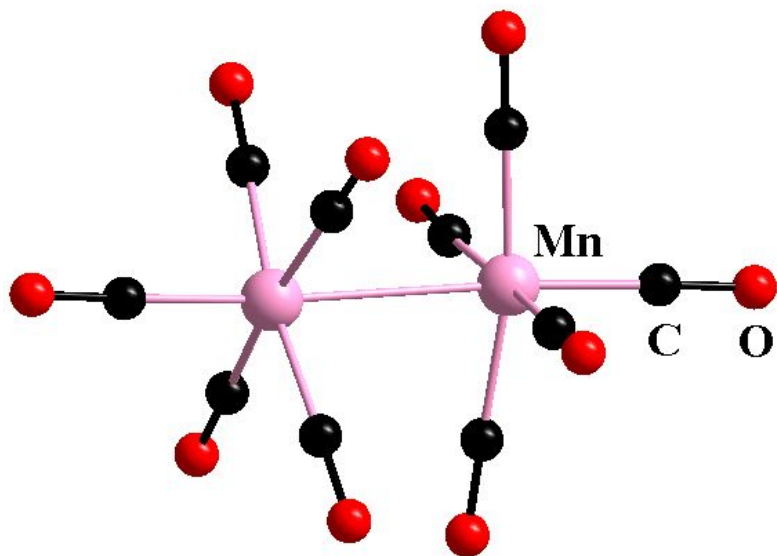


Растворители: эфир, тетрагидрофуран; инертная атмосфера

Ареновые комплексы



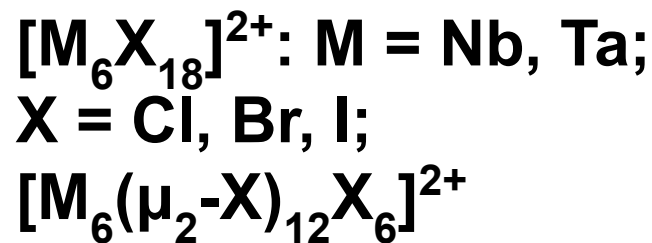
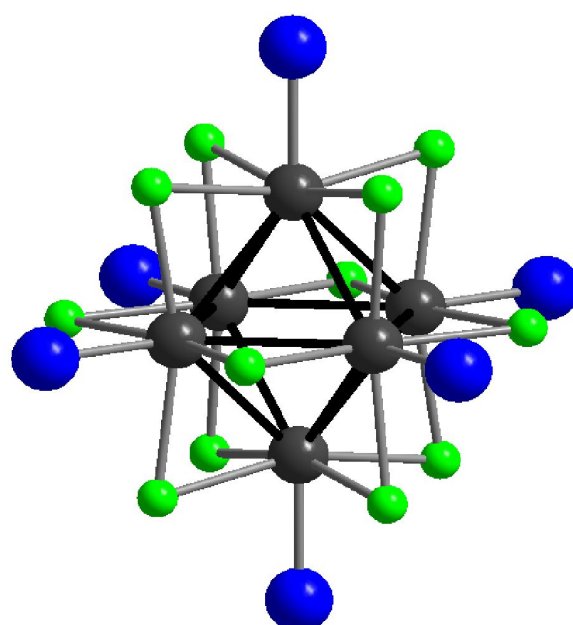
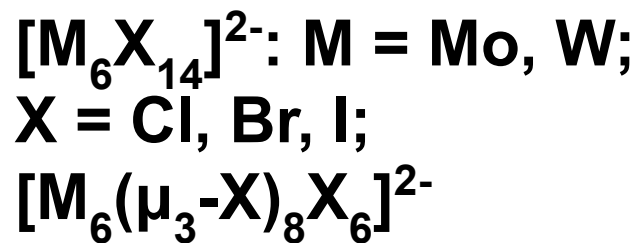
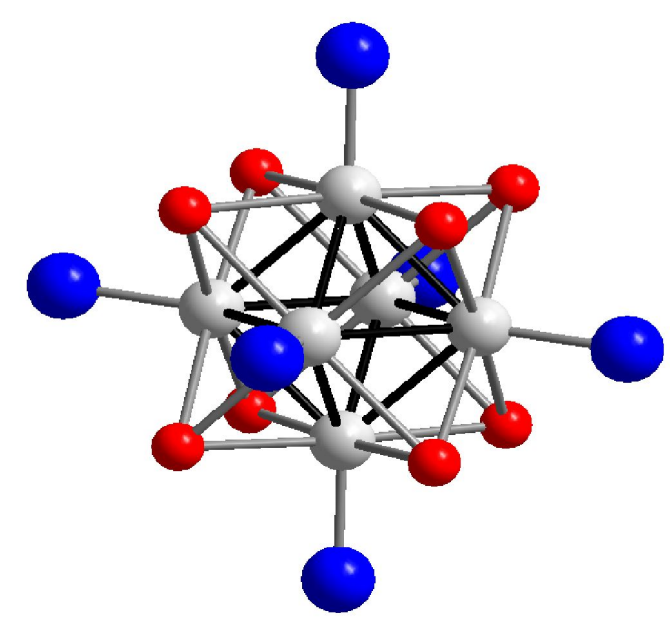
Полиядерные и кластерные комплексы



$$[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]: 7 \times 2 + 2 \times 10 + 1 \times 2(\text{Mn}-\text{Mn}) = 36; 36/2 = 18$$

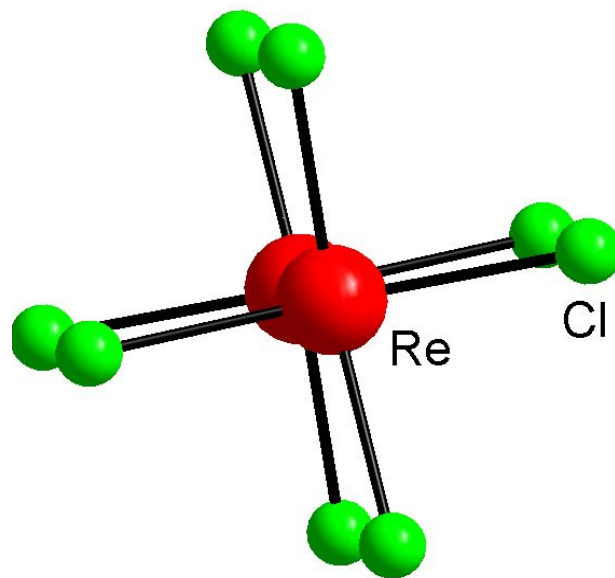
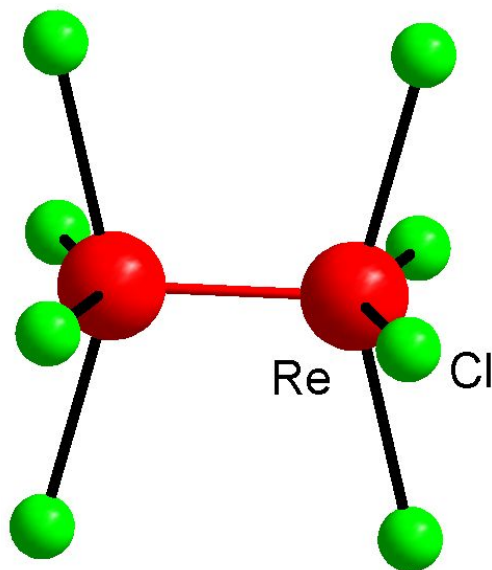
$$[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]: 8 \times 3 + 2 \times 12 + 3 \times 2(\text{Os}-\text{Os}) = 54; 54/3 = 18$$

Примеры кластерных комплексов



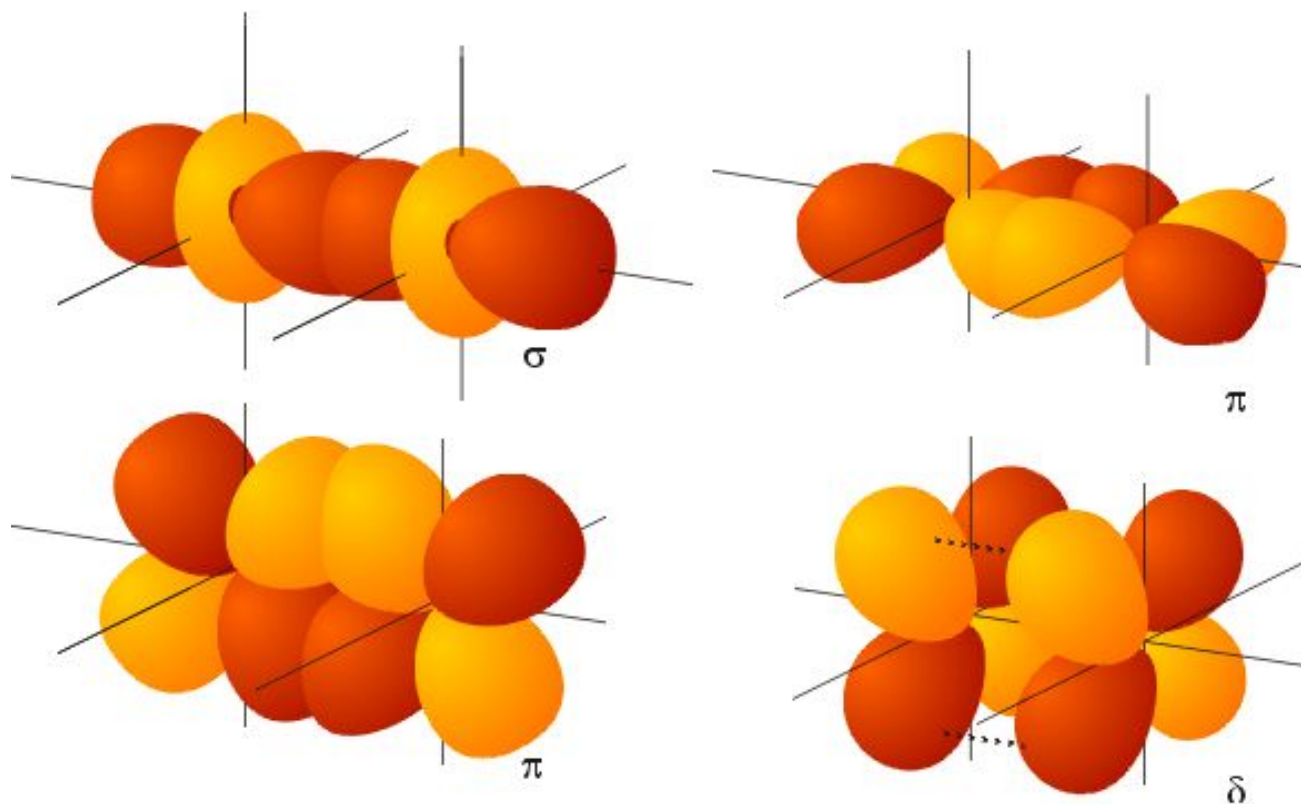
Кратные связи М-М

Восстановление солей Re(VII) $[\text{ReO}_4]^-$ приводит к получению комплекса Re(III) – $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$:



$$d(\text{Re}-\text{Re}) = 2,24 \text{ \AA}$$

Кратные связи М–М



Кратность связи М–М = 4: $1\sigma + 2\pi + 1\delta$