



Загальна та неорганічна хімія-1. Загальна хімія

Розділ 3. *Теорія* *КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК.*

Лекція: Комплексні сполуки

Дуже великий надзвичайно важливий клас
серед неорганічних сполук (особливо в хімії
d-елементів) становлять **комплексні** або
координаційні сполуки

атоми
молекули
іони

структурні складові
будь-яких речовин

Комплекси – речовини вищого порядку,
складаються з декількох молекул складних
речовин, число зв'язків перевищує значення
валентності:



-

Отримання комплексних сполук



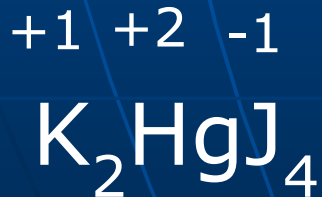
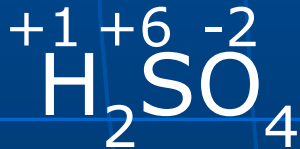
Отримання комплексних сполук



Точного визначення, що таке комплексна сполука не існує:

Термін комплекс – означає центральний атом або іон, оточений набором лігандів.

Ліганд – це іон або молекула, які можуть існувати незалежно від комплексу.



Комплексні сполуки – це сполуки які
виникають внаслідок насичення
валентних можливостей атомів, або іонів



Теорія комплексоутворення

В 1893р. – швейцарський вчений
Альфред Вернер (1866-1919)
запропонував основні принципи будови
комплексів - координаційну теорію
(теорію утворення комплексних сполук)

1913р. – Нобелівська премія.
1930-1950 рр. – доповнена теорією
хімічного зв'язку в комплексах.

Будова комплексних сполук:

Комплексоутворювач – центральний атом або іон (катион), до якого приєднуються ліганди (нейтральні молекули або аніони).

Комплексоутворювачі повинні відігравати роль акцепторів електронів і мати вільні атомні орбіталі, для утворення донорно-акцепторного (або координаційного) зв'язку.

Комплексоутворювачами можуть бути атоми металів (Co, Fe, Ni), іони металів (Cu^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+}), частіше – d-металів, рідше – іони неметалів (бору, силіцію).

Ліганди (приєднані) – це молекули або іони, які координуються навколо комплексоутворювача.

Ліганди повинні мати НЕП, тобто бути донорами електронів, при утворенні координаційного зв'язку.

Лігандами можуть бути нейтральні молекули (H_2O , NH_3 , аміни, спирти, $\text{R} - \text{NH}_2$, $\text{R} - \text{OH}$, кислоти, ефіри і т. ін.), або аніони (F^- , Cl^- , CNS^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, тощо)

Комплексоутворювач разом з лігандами утворює *внутрішню координаційну сферу (або комплексний іон)*.

Умовно заключають у [...]*

Заряд внутрішньої сфери =
заряд комплексоутворювача + сума зарядів
усіх лігандів.

Заряд В.С. компенсують протилежні за знаком іони зовнішньої сфери (зовнішньосферні іони).

Ліганди приєднуються до
комплексоутворювача у відповідності до
його координаційного числа.

Координаційне число – число зв'язків
комплексоутворювача з лігандами, або
кількість координаційних місць у просторі
(орбіталей), які надає
комплексоутворювач для приєднання
лігандів.

Координаційне число визначається факторами:

- Розмір центрального атома або іону;
- Просторова взаємодія між лігандами (стеричний фактор);
- Електронні взаємодії.



95% комплексних сполук мають координаційне число 4 або 6

У переважній більшості випадків

к. ч. = валентність комплексоутворювача * 2

	Валентність	Координаційне число
$K[CuCl_2]$	I	2
$[Ag(NH_3)_2]Cl$	I	2
$K_2[HgI_4]$	II	4
$[Cu(NH_3)_4]SO_4$	II	4
$K_3[CoF_6]$	III	6
$K_3[Fe(CN)_6]$	III	6
$[Cr(NH_3)_6]Cl_3$	III	6

	Валентність	к. ч.
$K_4[Fe(CN)_6]$	II	6
$[Co(NH_3)_6]Cl_2$	II	6
$H_2[PtCl_6]$	IV	6

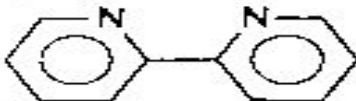
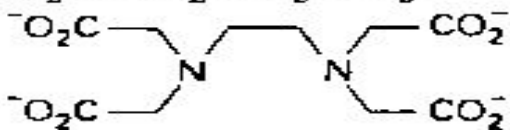
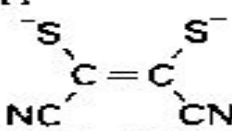
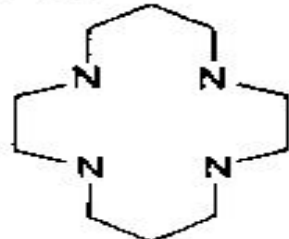
А також к.ч.=5,7,8,12 тощо

Координаційне число

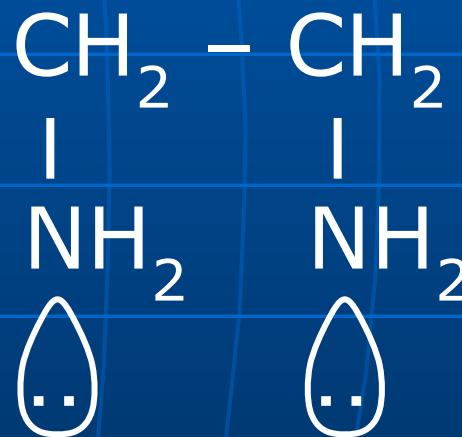
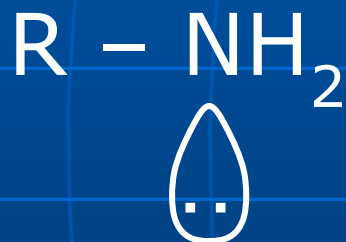
Моно-	1	Гепта-	7
Ди-, бис-	2	Окта-	8
Три-, трис-	3	Нона-	9
Тетра-, тетракис-	4	Дека-	10
Пента-	5	Ундека-	11
Гекса-	6	Додека-	12

Дентатність лігандів

- визначається кількістю координаційних місць, які може займати ліганд біля комплексоутворювача (кількість “зубів”), або число зв’язків, яке утворює (один) ліганд з комплексоутворювачем.

Ацетилацетонато	$(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)^-$	acac	2(O)
Аммин	NH_3		1(N)
Аква	OH_2		1(O)
2,2-Бипиридин		bipy	2(N)
Бром	Br^-		1(Br)
Карбонато	CO_3^{2-}		1(O) или 2
Карбонил	CO		1(C)
Хлор	Cl^-		1(Cl)
Циано	CN^-		1(C)
Диэтилен triамин	$\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_2$	dien	3(N)
Этилендиамин	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	en	2(N)
Этилендиаминтетраацетато		edta	6(N,O)
Глицинато	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2^-$	gly	2(N,O)
Гидридо	H^-		1
Гидроксо	OH^-		1(O)
Малеонитрилдитиолато		mnt	2(S)
Нитрилотриацетато	$\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2^-)_3$	nta	4(N,O)
Оксо	O^{2-}		1
Оксалато	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	ox	2(O)
Нитрито	NO_2^-		1(O)
Тетраазациклотетрадекан		cyclam	4(N)
Тиоцианато	SCN^-		1(S)
Изотиоцианато	SCN^-		1(N)
2, 2', 2''-Триаминотриэтиламин	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3$	tren	4(N)

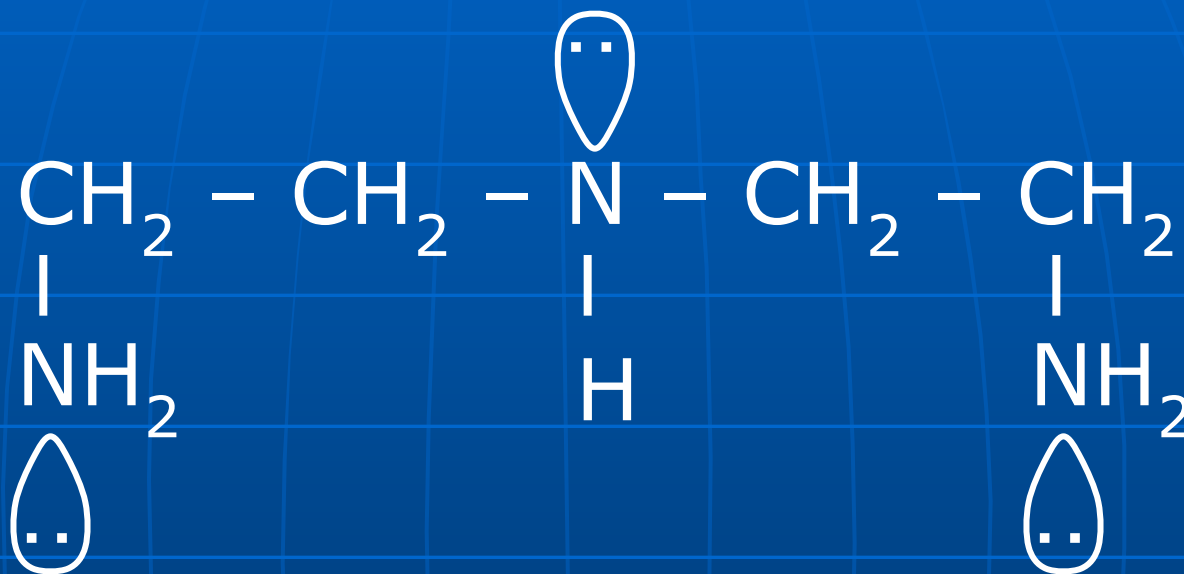
Дентатність = 1
(моно-)



етилендіамін

Дентатність = 2
(бі-)

Дентатність = 3

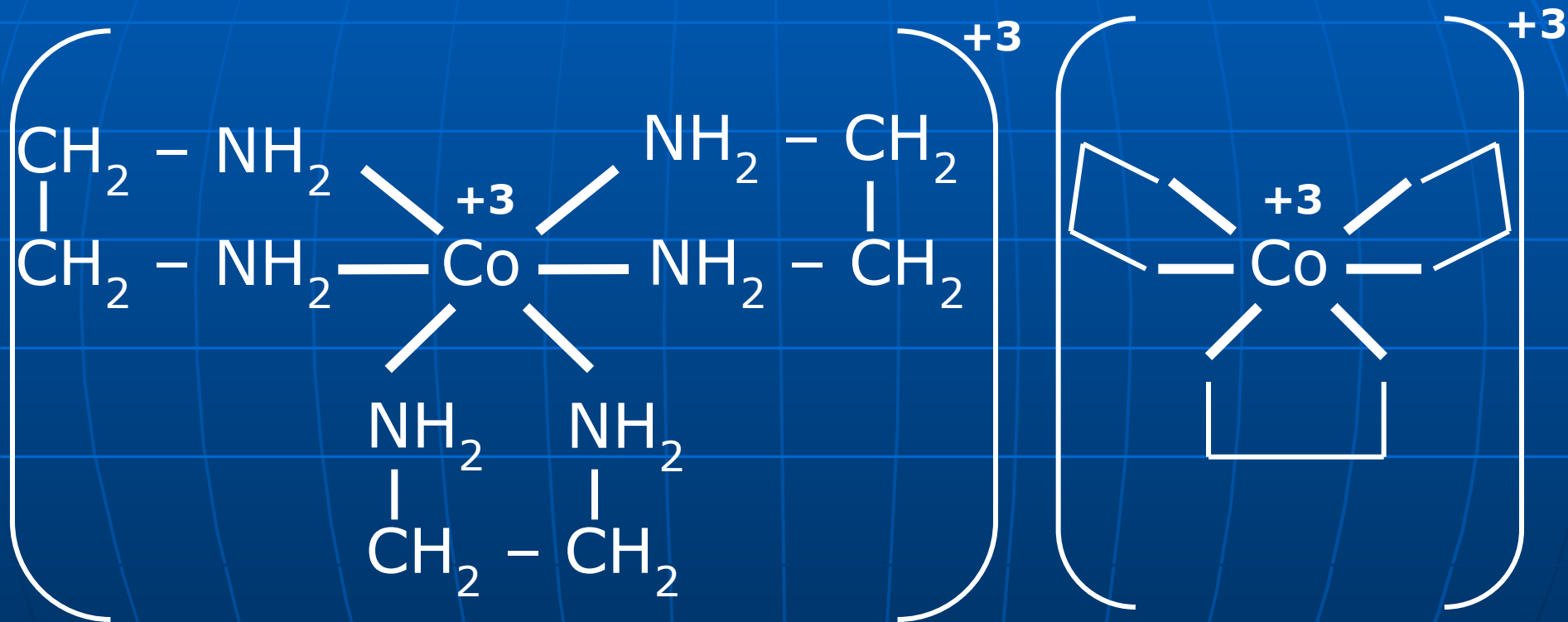


диетилентриамін



Кількість лігандів співпадає з координаційним
числом тільки для випадків монодентатних
лігандів

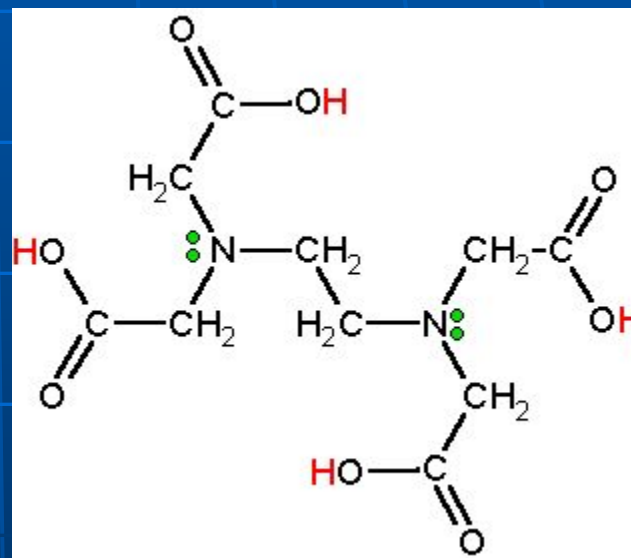
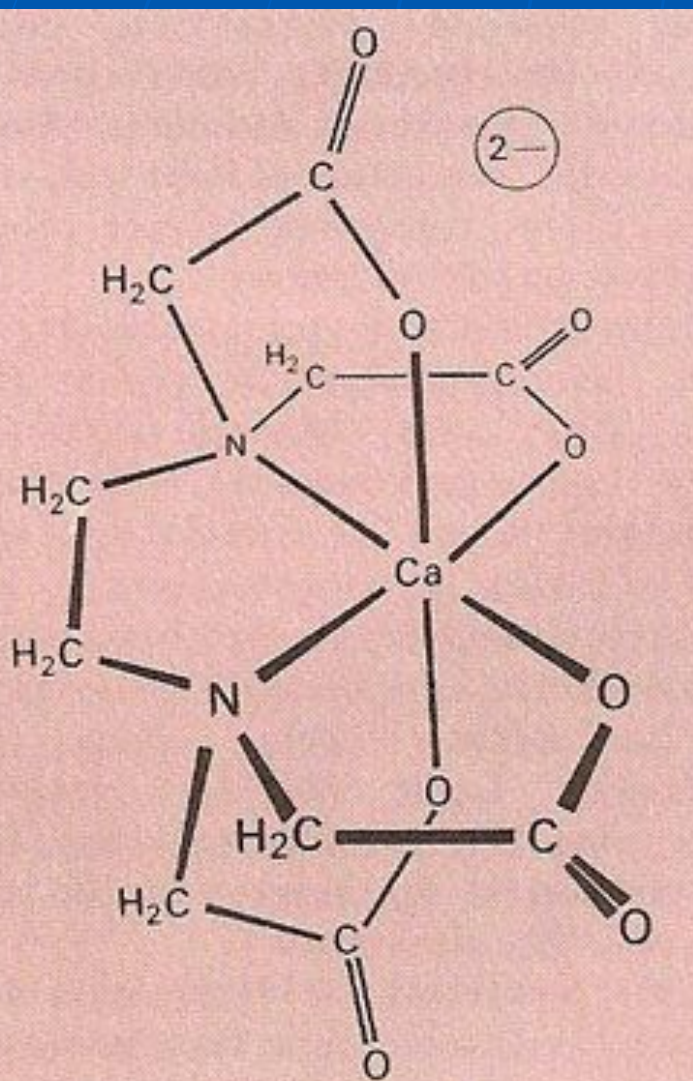
Полідентатні ліганди можуть утворювати хелатні або клешнеподібні комплекси:



к.ч. $\neq$ числу приєднаних лігандів

$\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ – дінатрієва сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти

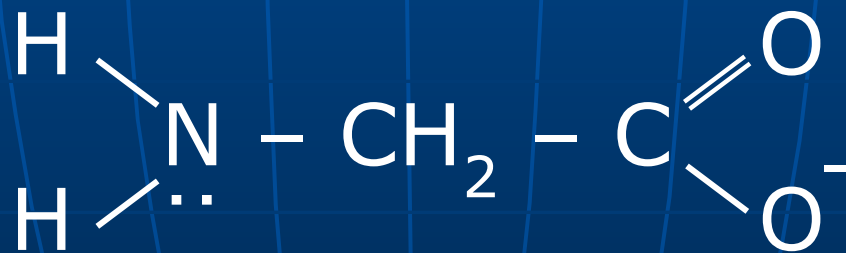
Дентатність EDTA = 6

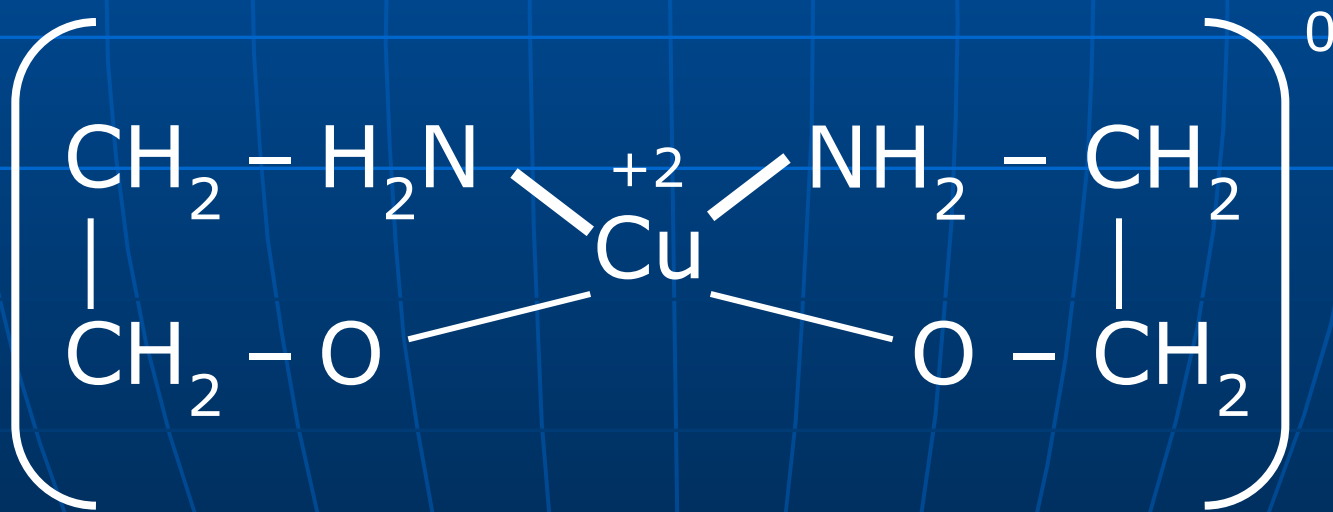
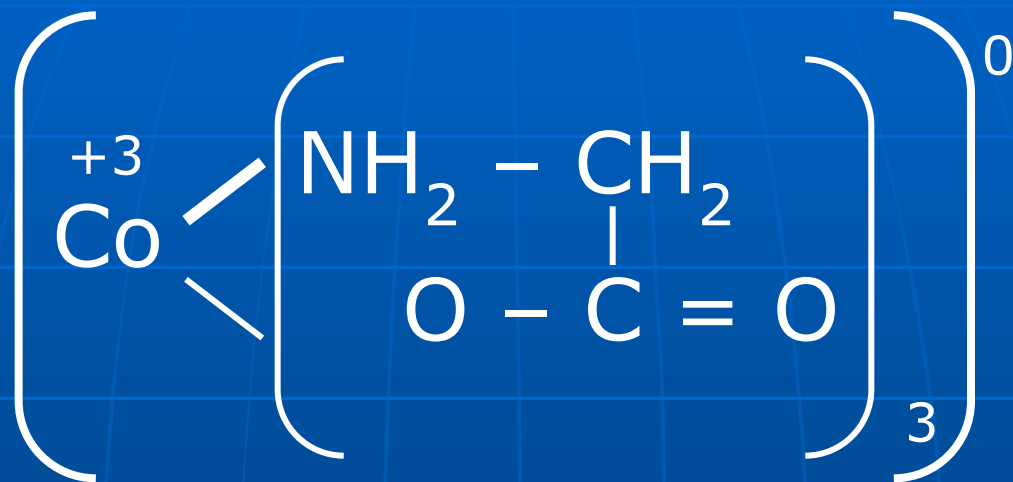


Хелатний комплекс $[\text{CaY}]^{2-}$

Деякі ліганди можуть координуватися різними способами і називаються *амбідентатними*, наприклад NCS^-

У багатодентатних лігандів водночас можуть бути пов'язаними з комплексоутворювачем і нейтральні і аніонні координаційні групи





Класифікація комплексних сполук

1) за типом лігандів:

$[\text{AlF}_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ - ацидокомплекси

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

$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ - гідроксокомплекси

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ - амінокомплекси

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ - різнолігандні комплекси

2) за типом комплексоутворювача

Комплексні сполуки $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{I})$, $\text{Fe}(+2)$, $\text{Fe}(+3)$

3) за зарядом внутрішньої сфери

-Внутрішня сфера катіон $[...]^{X+}$ ____

катіонні комплекси:



-Внутрішня сфера аніон ____ $[...]^{Y-}$

аніонні комплекси:



-Внутрішня сфера немає заряду $[...]^0$

нейтральні комплекси:



(або внутрішньокомплексні сполуки).

Номенклатура комплексних сполук

(солеподібні сполуки)

Аніон називають у називному відмінку, катіон - у родовому відмінку

$K[CuCl_2]$ – дихлорокупрат(I) калію

$K_2[HgI_4]$ - тетрайодомеркурат(II) калію

$K_3[Fe(CN)_6]$ – гексаціаноферрат(III) калію

$[Ag(NH_3)_2]Cl$ – хлорид діаміносрібла (I)

$[Cu(NH_3)_4]SO_4$ – сульфат тетраамінокупруму(II)

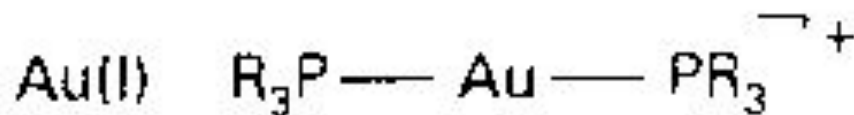
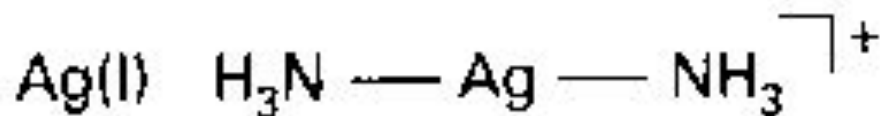
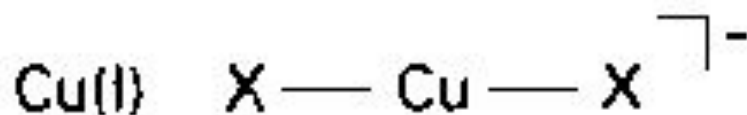
$[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ - хлорид гексааквахрому(III)

$K_3[Cr(OH)_6]$ - гексагідроксохромат(III) калію

$[Co(NH_3)_4(H_2O)Cl]Cl_2$ – хлорид хлороакватетраамінокобальту(III)

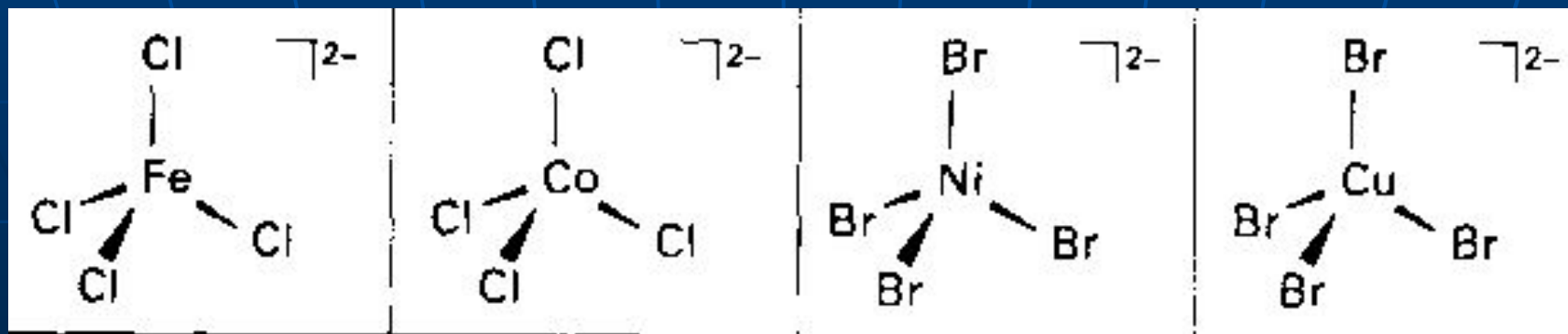
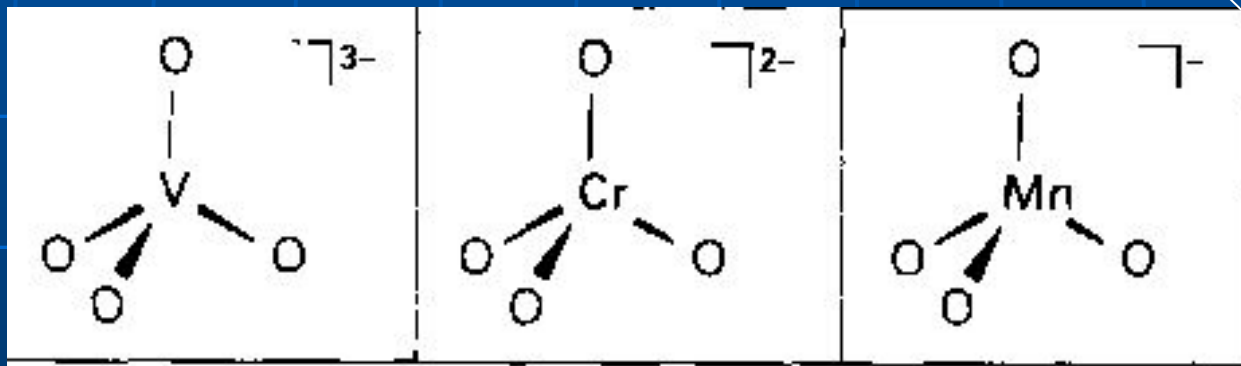
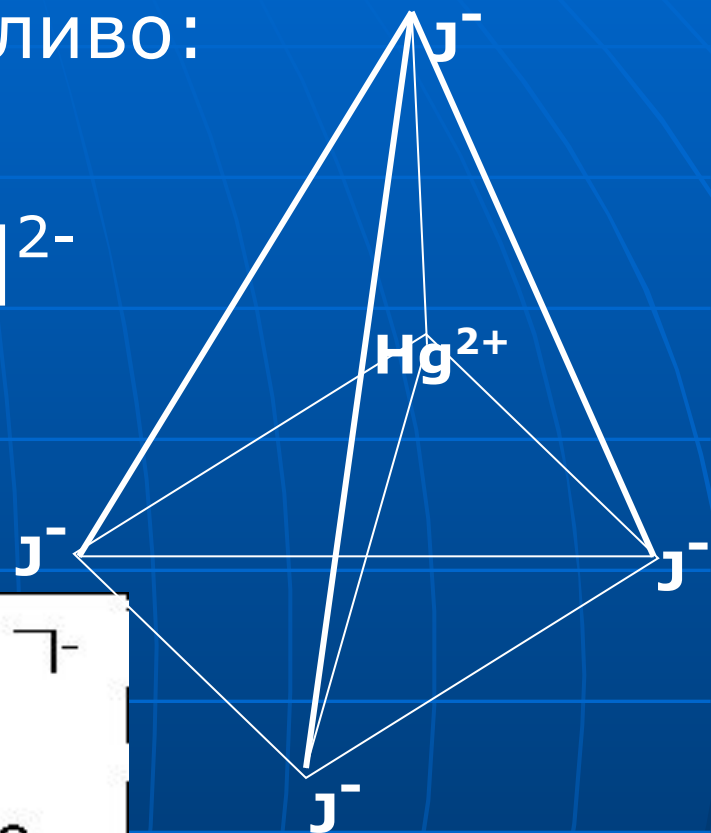
Просторова будова комплексних сполук

Якщо координаційне число = 2, то частинки внутрішньої координаційної сфери розміщені лінійно

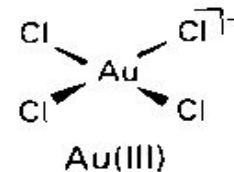
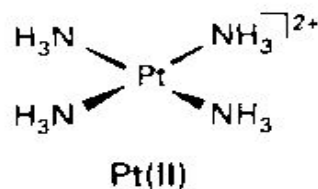
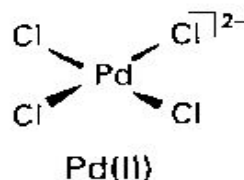
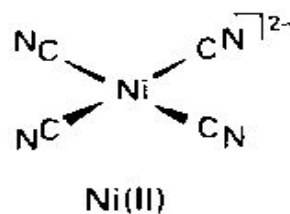
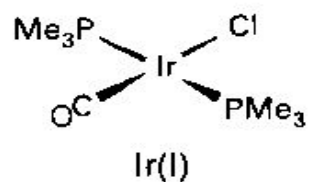
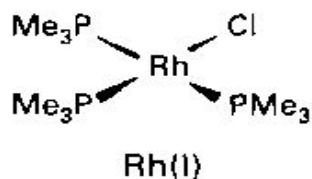
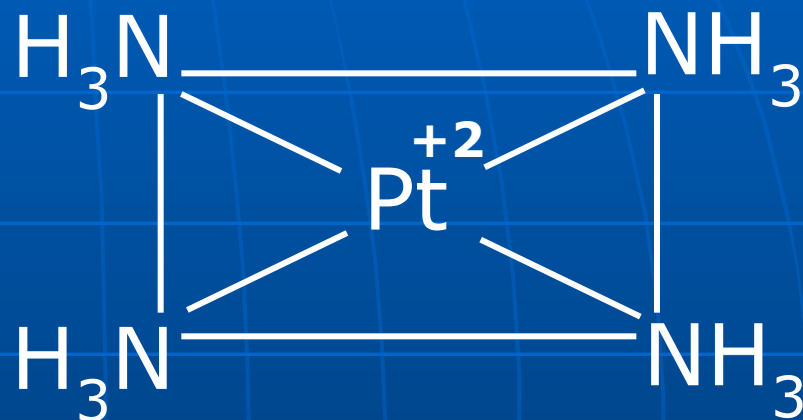


Якщо к. ч. = 4 можливо:

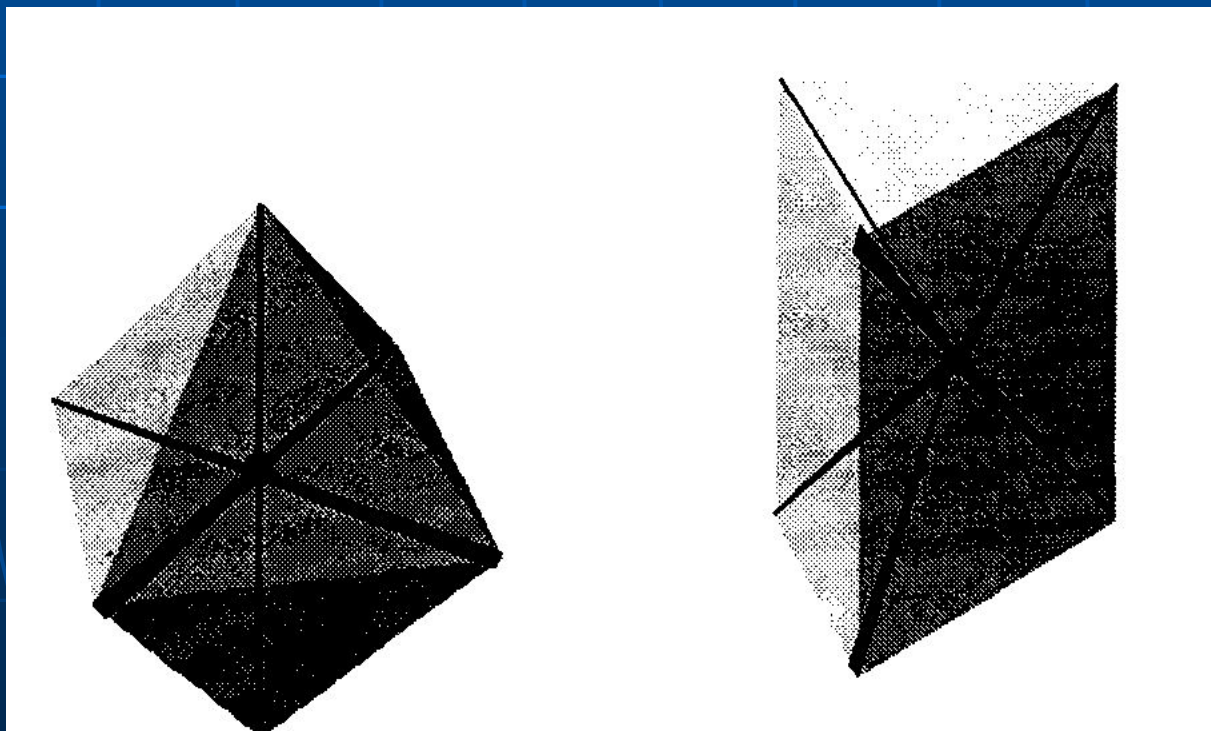
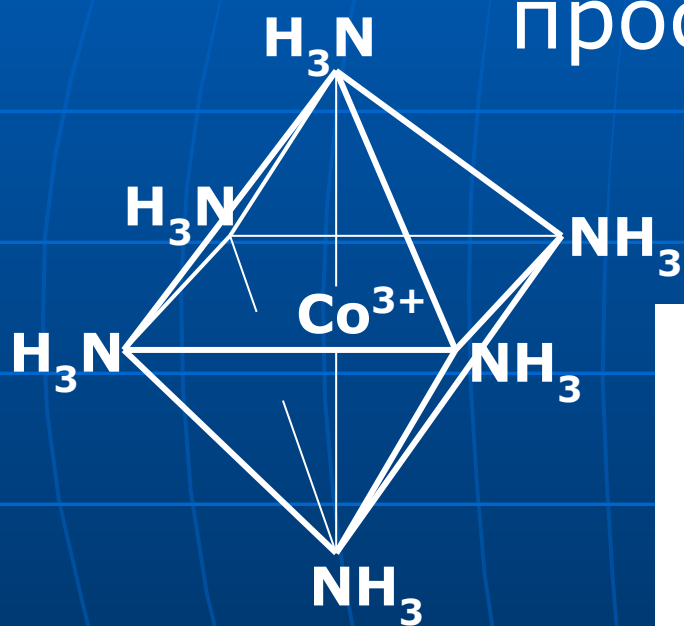
А) тетраедрична
геометрія



Б) квадратно-площинна геометрія



Якщо к. ч. = 6, то комплекси мають:
а) октаедричну (біпірамідальну) або
б) тригонально-призматичну
просторову будову



Ізомерія комплексних сполук

- Гідратна ізомерія



- Іонізаційна ізомерія



- Координаційна ізомерія



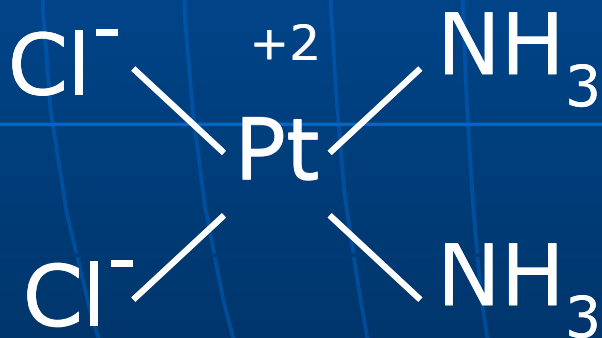
Стереοізомерія (просторова ізомерія)

Стереοізомерія – вид ізомерії
сполук, які відрізняються між
собою лише просторовим
розташуванням атомів

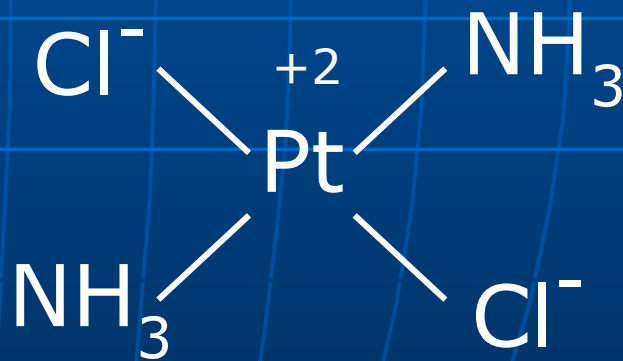


Геометрична ізомерія

Плаский чотирикутний комплекс з к.ч. 4



цис-

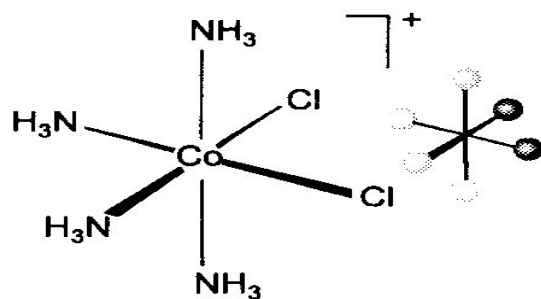


транс-

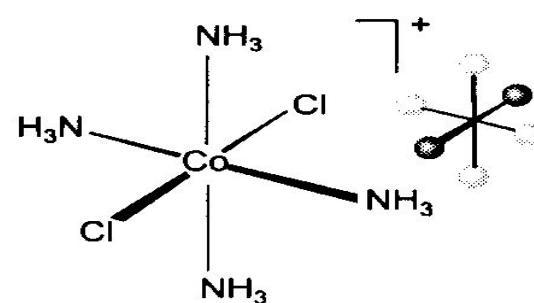
Геометрична ізомерія

Октаедричні комплекси складу $[\text{MeA}_4\text{B}_2]$ існують у вигляді геометричних цис- та транс- ізомерів;

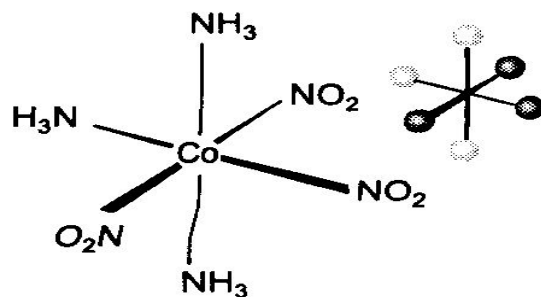
Октаедричні комплекси складу $[\text{MeA}_3\text{B}_3]$ існують у вигляді геометричних мер- та фас- ізомерів;



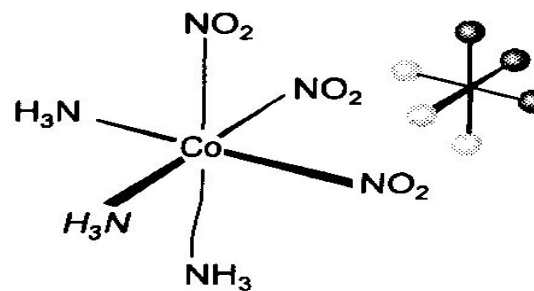
цис- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$



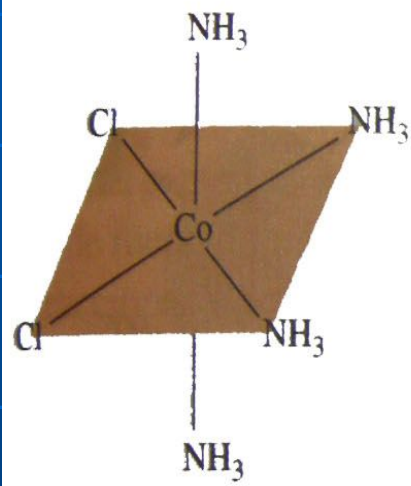
транс- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$



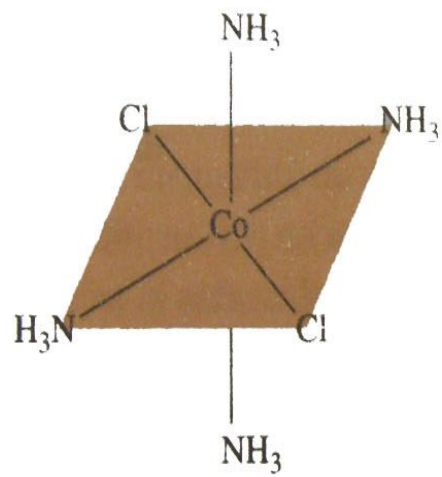
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$



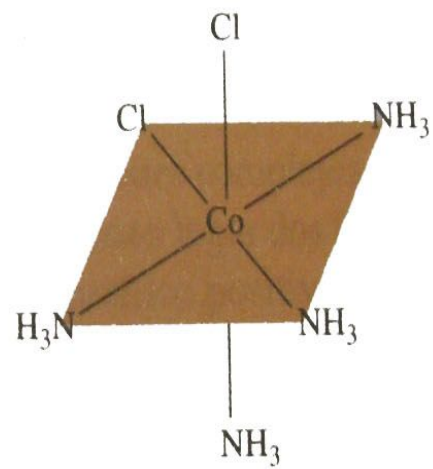
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$



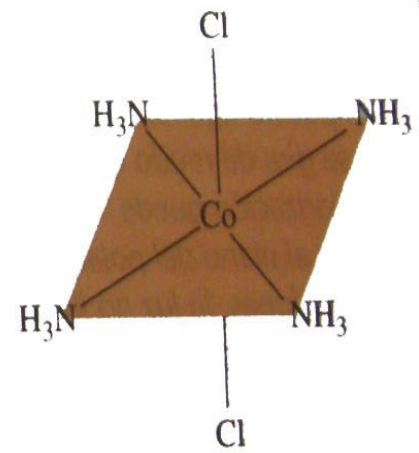
a)



b)



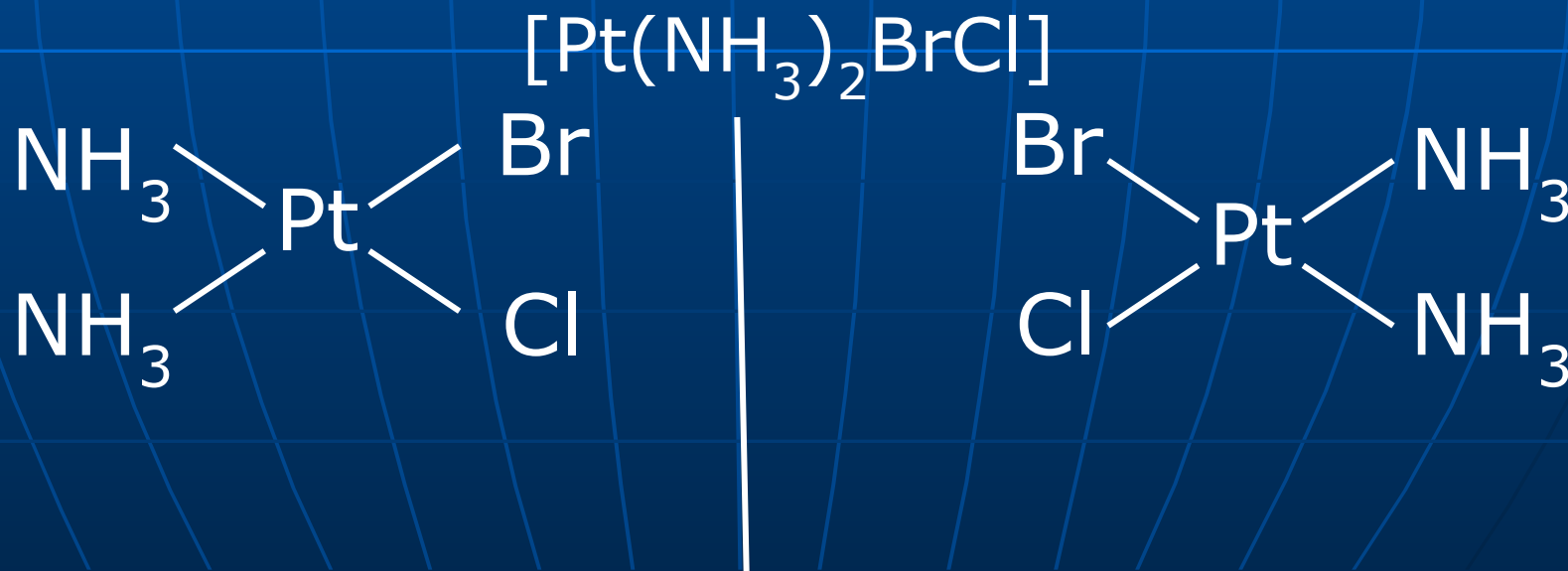
c)

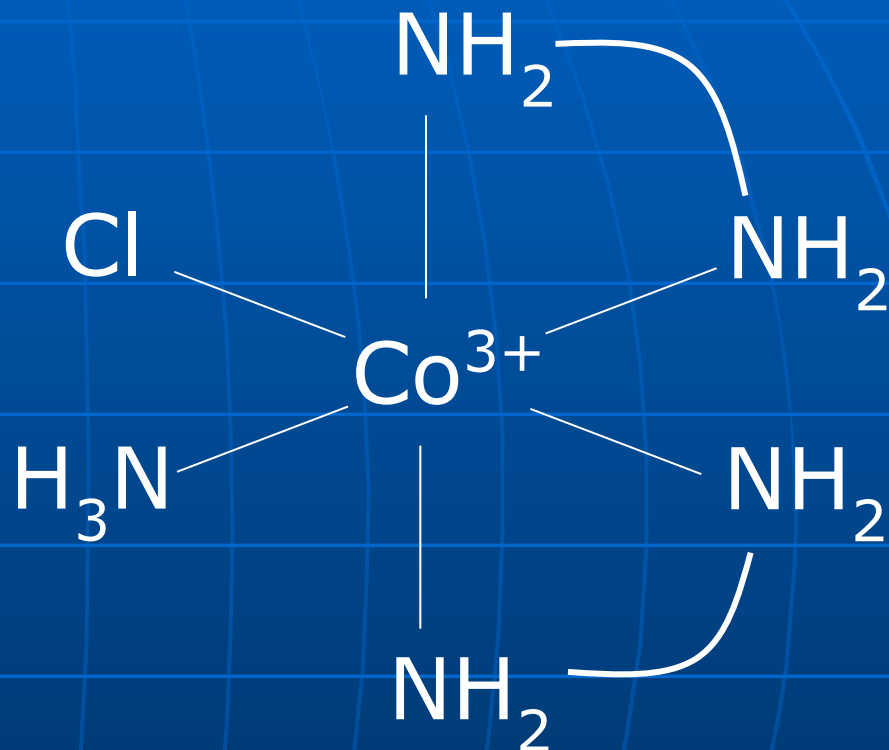
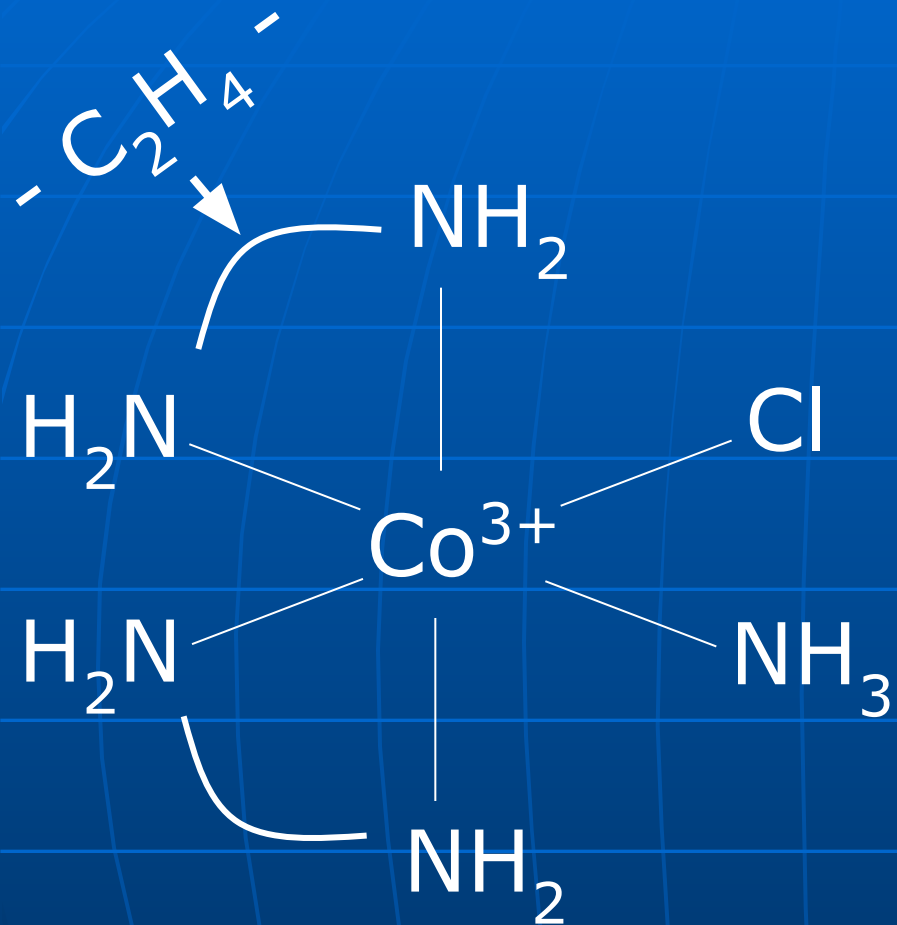


d)

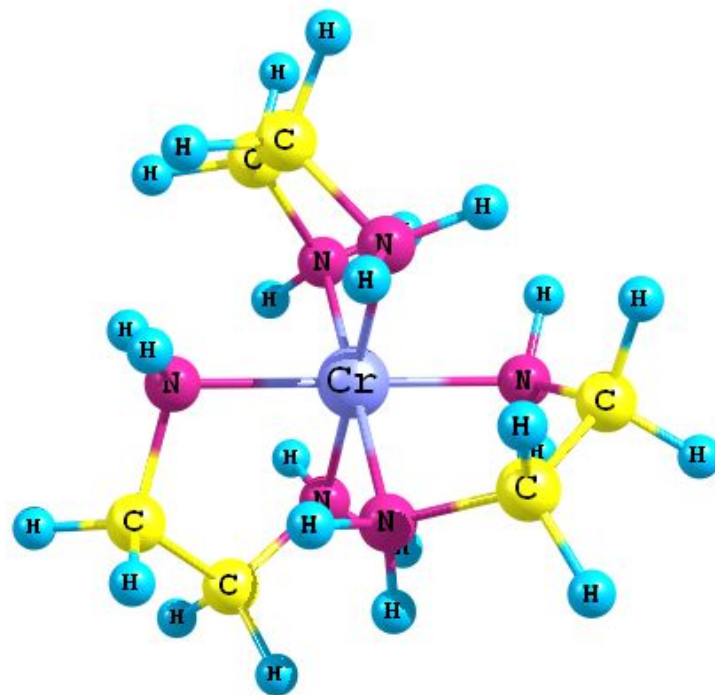
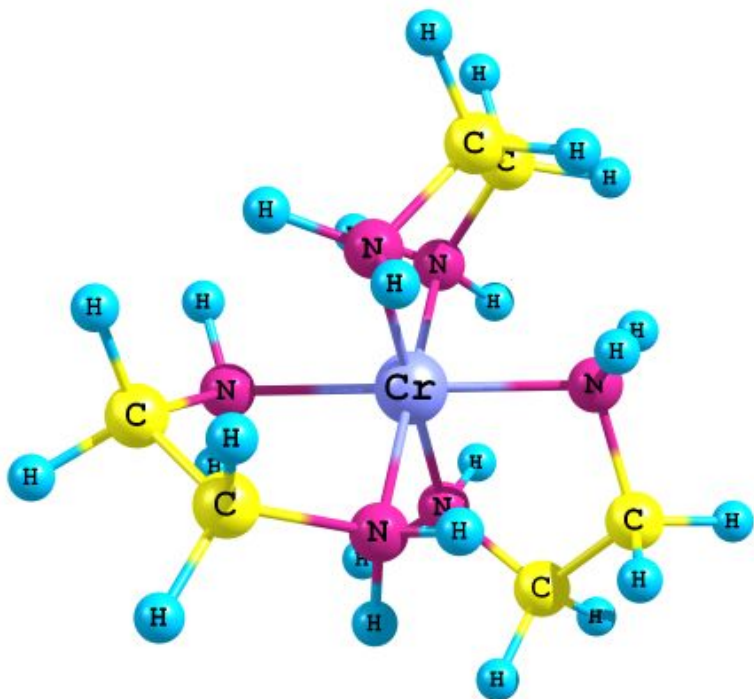
Хіральність. Дзеркальна (оптична) ізомерія

Хіральний комплекс – це комплекс, який несумісний з своїм зеркальним відображенням. Існування пари хіральних комплексів, які представляють дзеркальні відображення один одного (як права та ліва рука) називають оптичною ізомерією. Разом два дзеркальні ізомери утворюють пару енантіомерів.

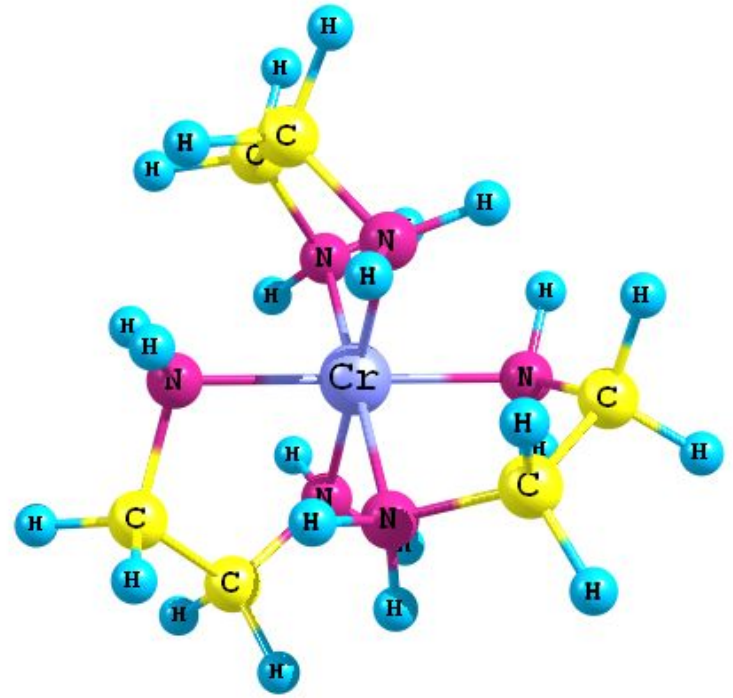
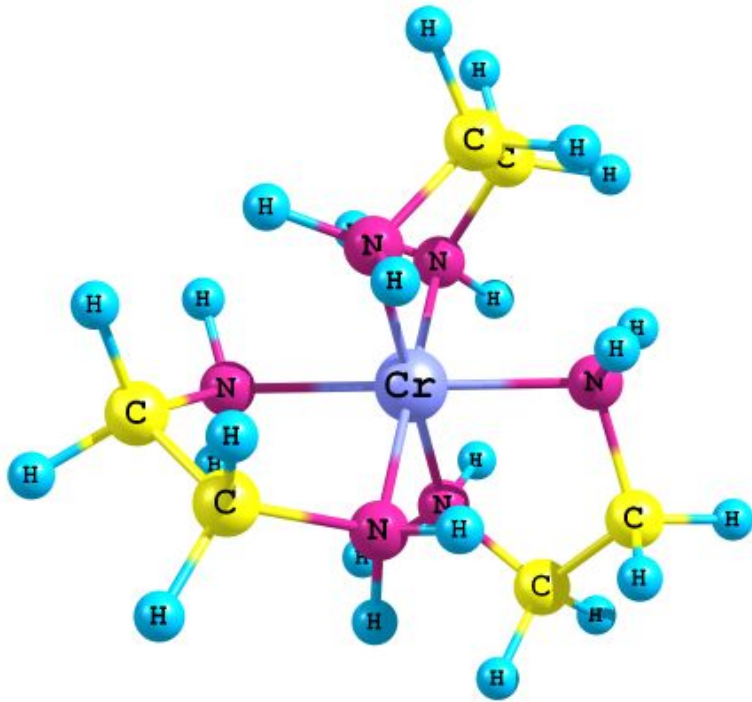


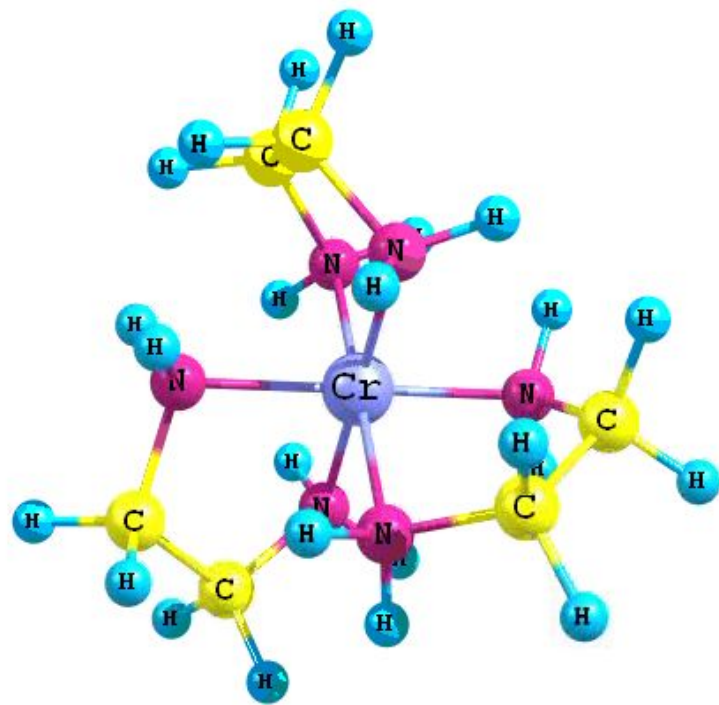
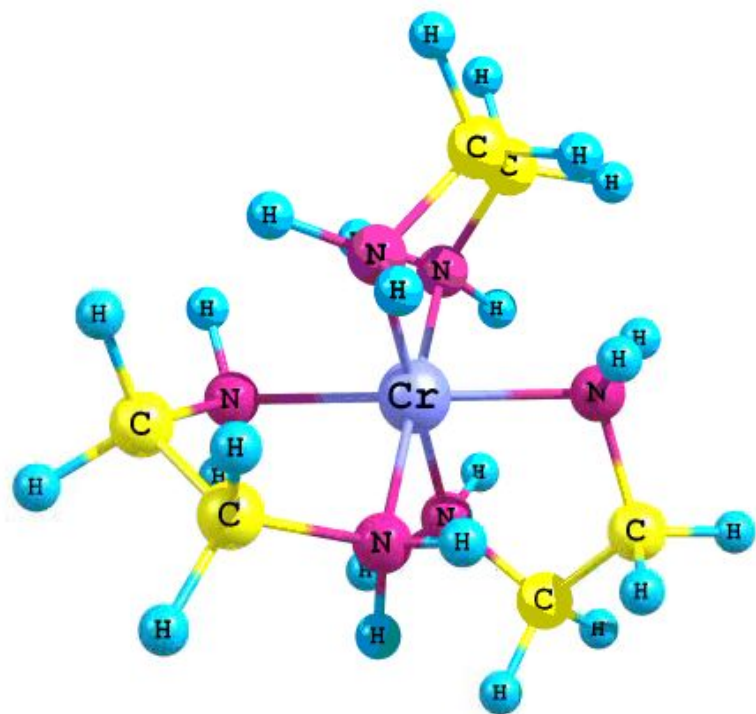


Дзеркальні ізомери комплексного катіону $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$



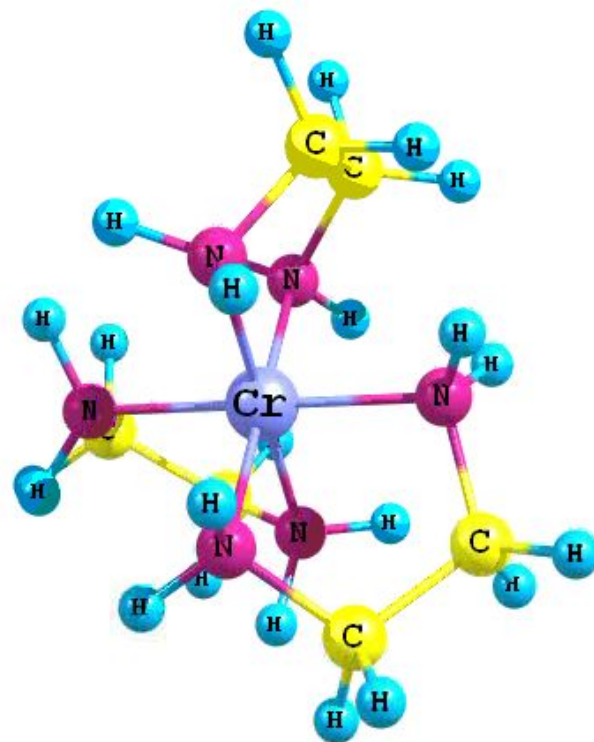
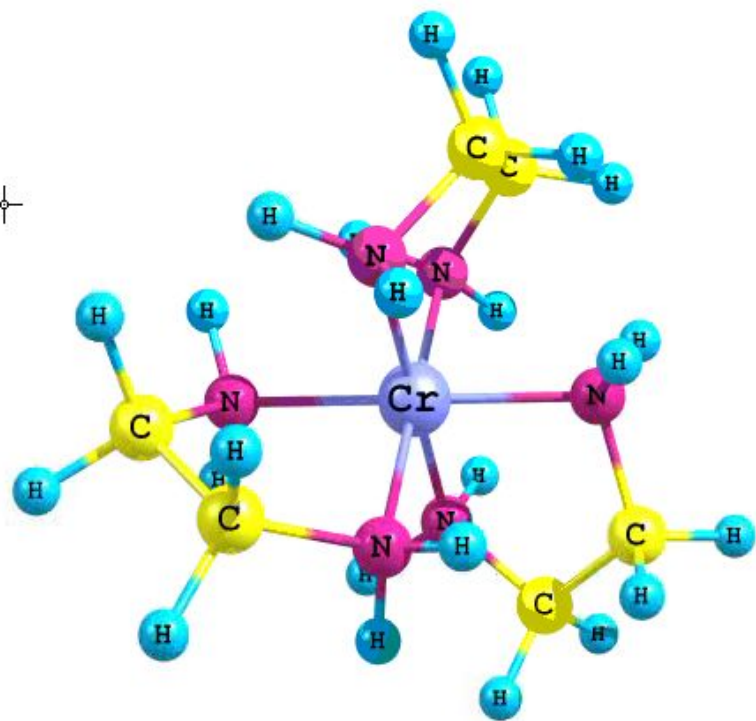
Перевіримо, чи ідентичні ці два комп-лекси,
для чого так повернемо молекулу, розташовану
праворуч, щоб її верхня частина зайняла таке
ж положення як і в молекулі, розташованій
ліворуч



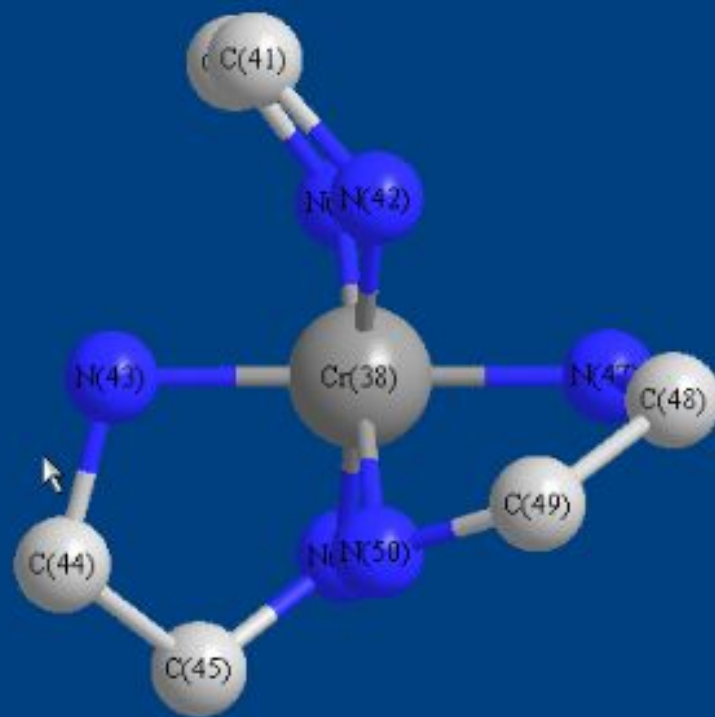
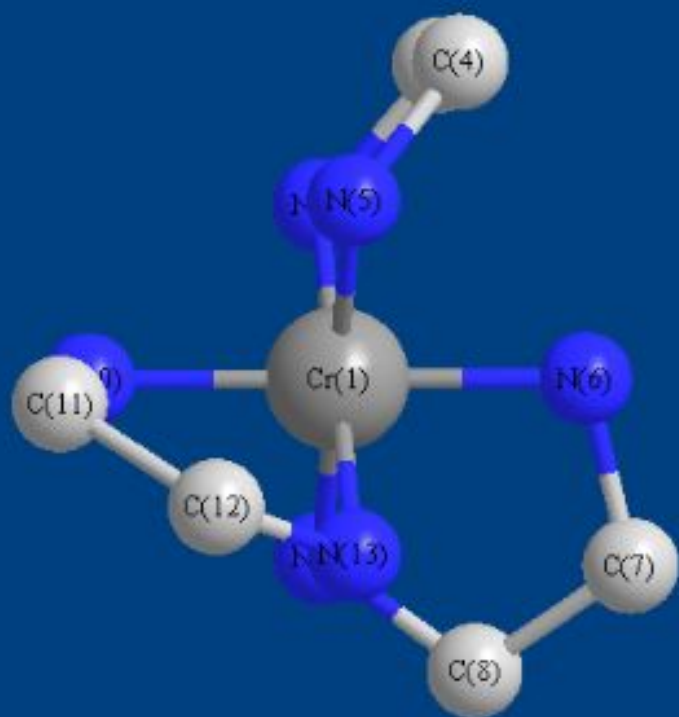


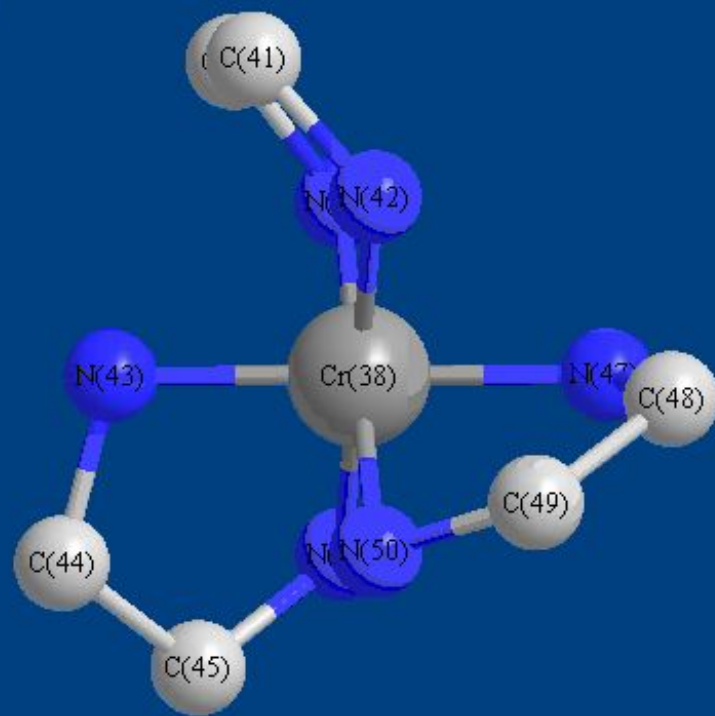
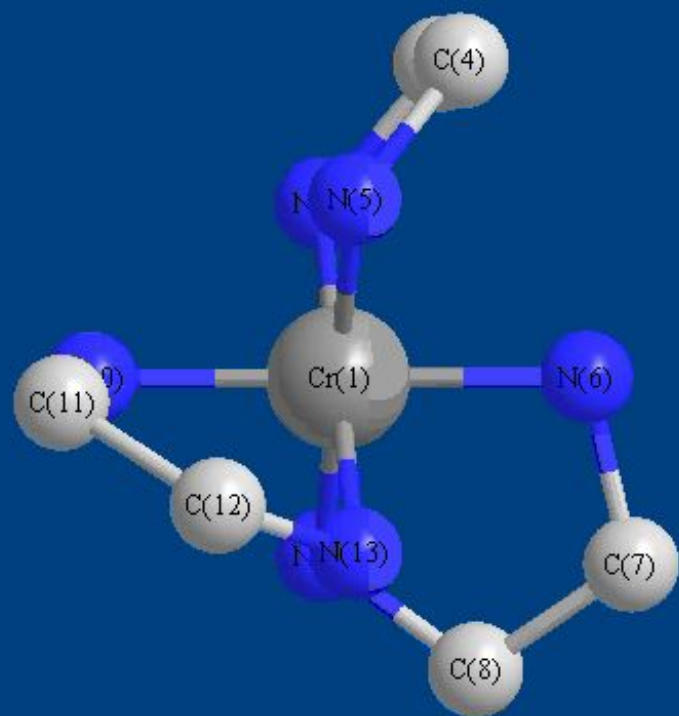
Виділені фрагменти не співпадають,
тобто

ці два комплекси неідентичні

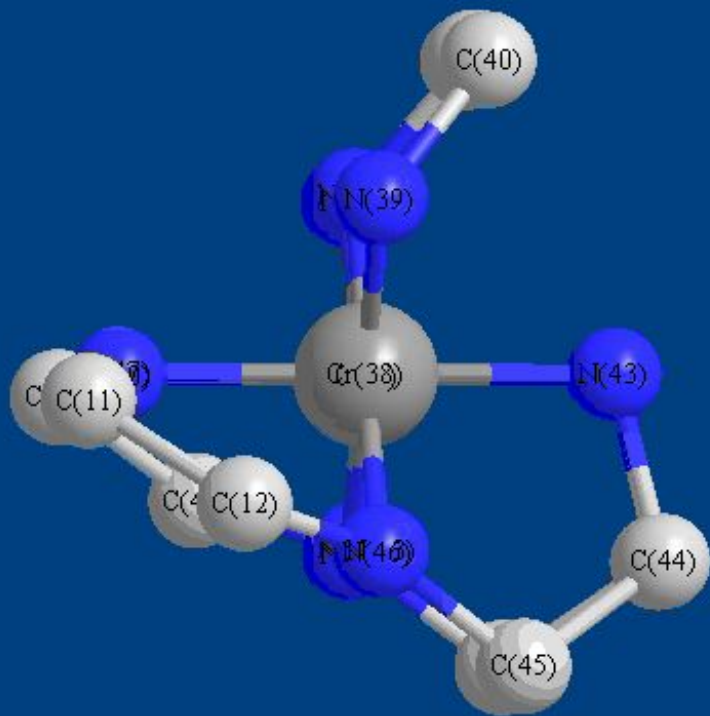


Спробуємо сумістити в просторі цих
же два комплекса (для спрощення
показано без атомів гідрогену)





ознакою дзеркальної ізомерії



$^{+3}$
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ – діамагнітний

$^{+3}$ $^{+3}$
 $\text{K}_3[\text{CoF}_6], [\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ – парамагнітні

$\text{K}_3[\text{Al}(\text{OH})_6], [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2, [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{J}$ –
безбарвні

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4, \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CNS})_6]$ - забарвлені

Властивості комплексних сполук можна
пояснити, вивчаючи хімічний зв'язок в
комплексних сполуках

Метод валентних зв'язків

За методом валентних зв'язків хімічний зв'язок в комплексних сполуках розглядається як такий, що утворюється за донорно-акцепторним механізмом.

Комплексоутворювач – акцептор електронів, вакантні орбіталі комплексоутворювача – гібридні:

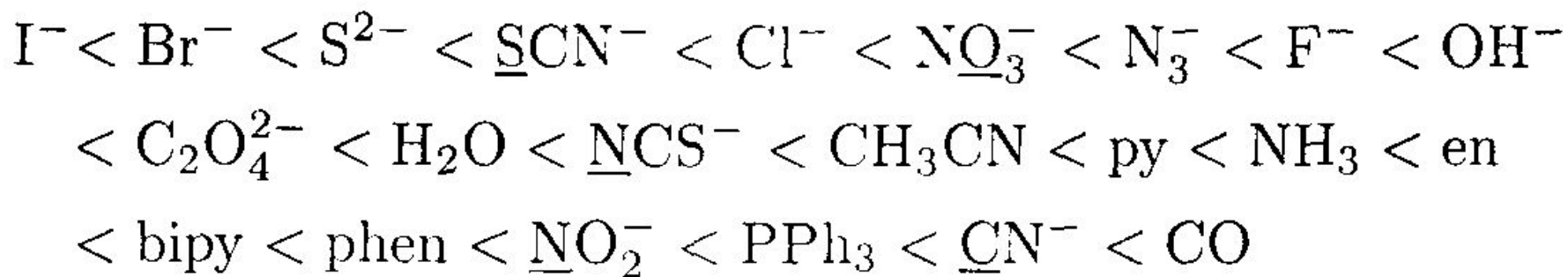
- к. ч. = 2 sp (лінійна структура)
- к. ч. = 4 sp^3 (тетраедрична),
 dsp^2 або sp^2d (квадратноплщинна)
- к. ч. = 6 sp^3d^2 або d^2sp^3 (октаедрична)

Теорія поля лігандів

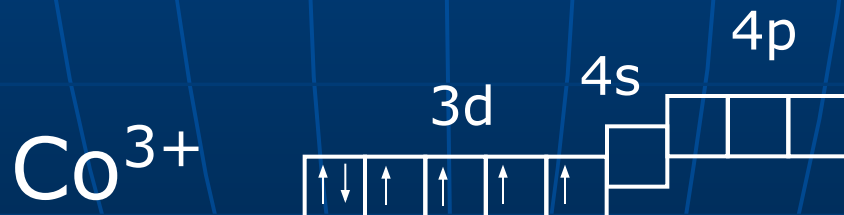
Здатність лігандів утворювати міцніший або слабший зв'язок залежить від сили поля лігандів, які виступають донорами електронної пари.

Найбільшу силу поля мають ліганди, у складі яких є невеликі за розмірами атоми з порівняно невеликою електронегативністю.

На основі спостережень *P. Цутіда* розташував ліганди в порядку зростання сили впливу поля:

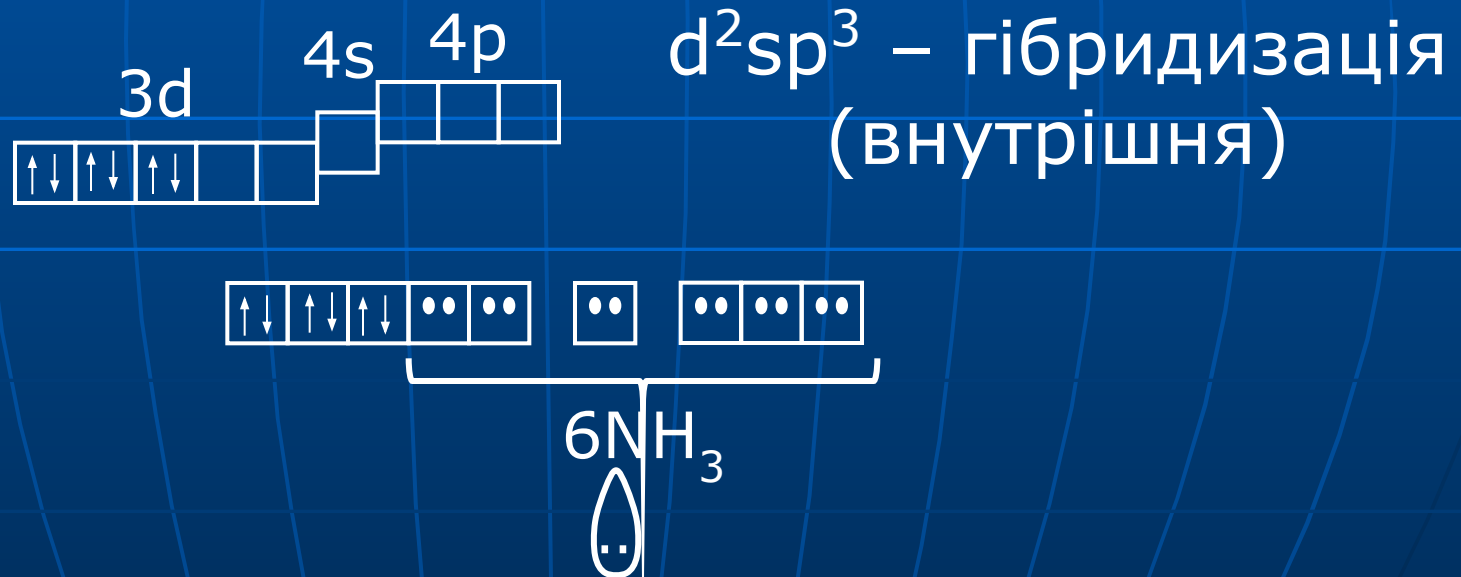


Розглянемо за МВЗ хімічний зв'язок в комплексах





Так як NH_3 є лігандом сильного поля, то під впливом сильного поля ліганду в комплексі відбувається спарювання електронів на d -підрівні комплексоутворювача



Комплекс $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ – діамагнітний



F^- - ліганд слабкого поля, тому електрони в комплексі на d -підрівні розміщуються так, як і в іоні Co^{3+}



6F^-

sp^3d^2 – гібридизація
(зовнішня)

$[\text{CoF}_6]^{3-}$ - парамагнітний, тому що є неспарені електрони

Магнітні вимірювання.

Експериментально *НИЗЬКО-* та *ВИСОКОСПІНОВІ* комплекси розрізняють за їх магнітними властивостями. Діамагнітні комплекси – виштовхуються з магнітного поля, парамагнітні – втягуються.

Ступінь парамагнетизма комплексів виражають величиною **магнітного дипольного моменту**: чим більше магнітний дипольний момент комплексу (присутність і число неспарених електронів), тим більший парамагнетизм зразку.

Таким чином магнітні вимірювання можна використовувати для визначення числа неспарених електронів в комплексі.

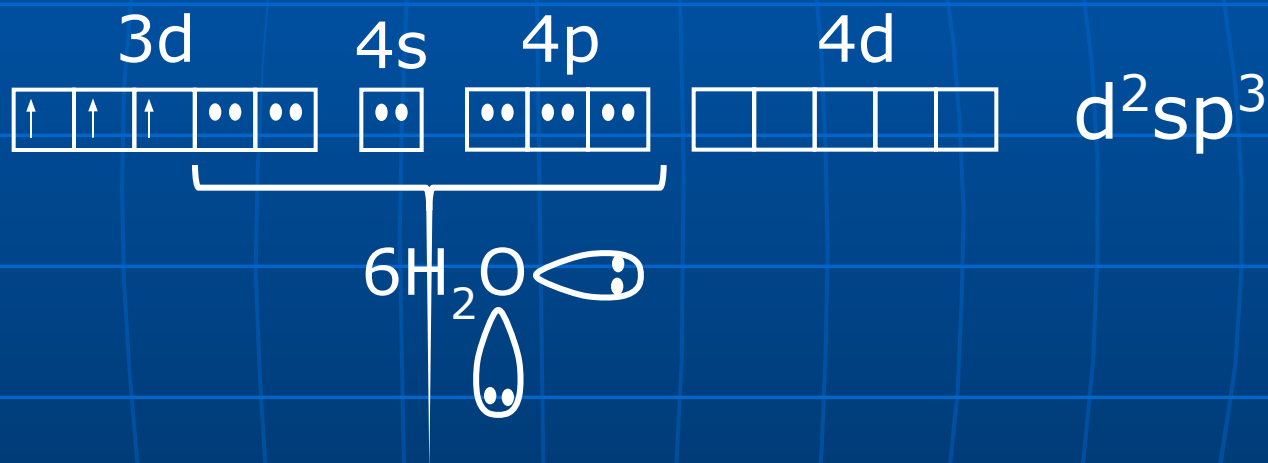
Кількісно магнітні властивості характеризують *магнітним моментом*

$$\mu = \sqrt{n(n+2)}$$

n – число неспарених електронів

$$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} \quad \mu = \sqrt{0(0+2)} = 0 \text{ м.Б.}$$

$$[\text{CoF}_6]^{3-} \quad \mu = \sqrt{4(4+2)} = \sqrt{24} = 4,9 \text{ м.Б.}$$



комплекс парамагнітний

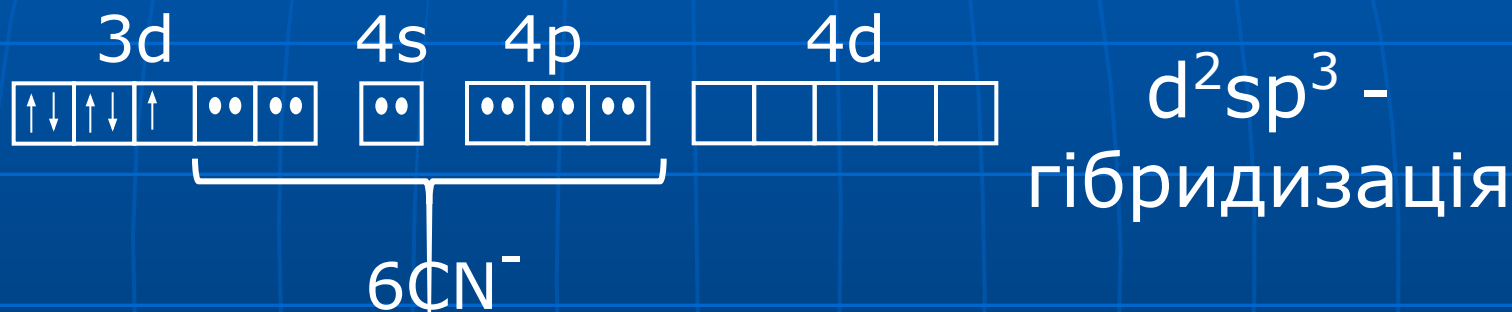
$$\mu = \sqrt{3(3+2)} = \sqrt{15} = 3,87 \text{ м.Б.}$$

У хрому(III) всі комплекси парамагнітні



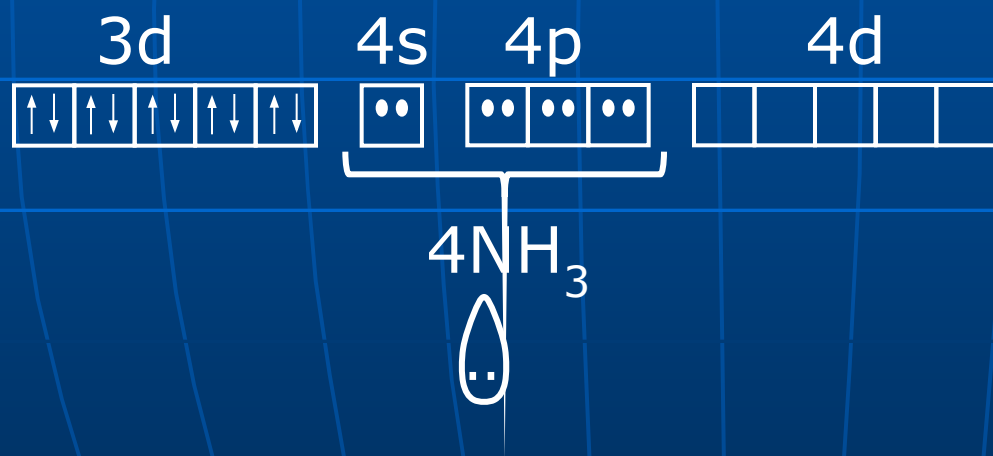
d^2sp^3 -
гібридизація

комплекс діамagnetний



комплекс парамагнітний

У Fe^{3+} незалежно від ліганду (сильного чи слабкого поля) комплекси завжди парамагнітні

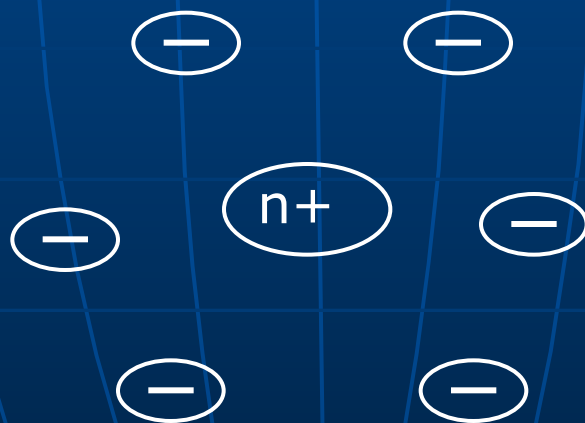


sp^3 -
гібридизація

комплекс діамagnetний

Теорія кристалічного поля

За теорією кристалічного поля (ТКП) внутрішня координаційна сфера комплексів розглядається як така, що складається з позитивно зарядженого іона-комплексоутворювача, що розміщується в центрі, і негативнозаряджених лігандів, які його оточують відповідно до к. ч. Це взаємне розміщення нагадує будову іонних кристалів.



ТКП ґрунтується на таких основних уявленнях:

- 1) Хімічний зв'язок між комплексоутворювачем і лігандами має електростатичний (іонний) характер.
- 2) ліганди розглядаються безструктурно, як носії певного негативного заряду; ліганди створюють навколо комплексоутворювача ефективне електричне (кристалічне) поле.

3) поле лігандів впливає на стан і поведінку **всіх** електронів на енергетичних рівнях комплексоутворювача, але **детально розглядають** стан і поведінку **найближчих** до лігандів **d-електронів**

В оточенні лігандів, під дією створюваного ними електричного поля, d-орбіталі комплексоутворювача стають нееквівалентними, відбувається розщеплення d-орбіталей.

d-орбіталі

d_{xy}

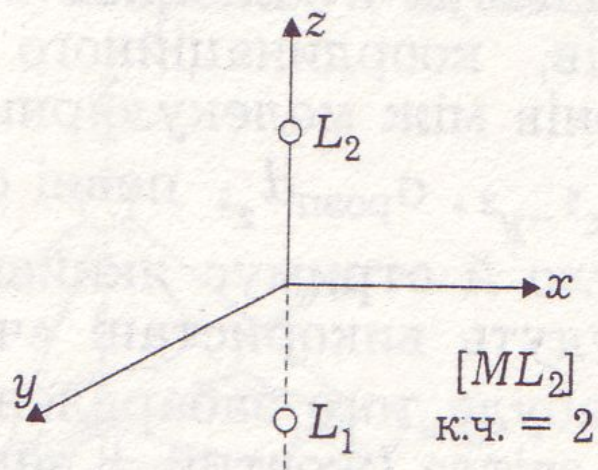
d_{yz}

d_{xz}

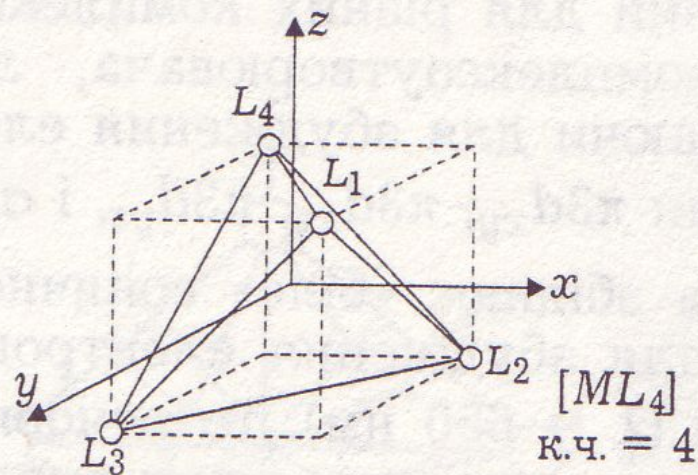
$d_{x^2 - y^2}$

d_{z^2}

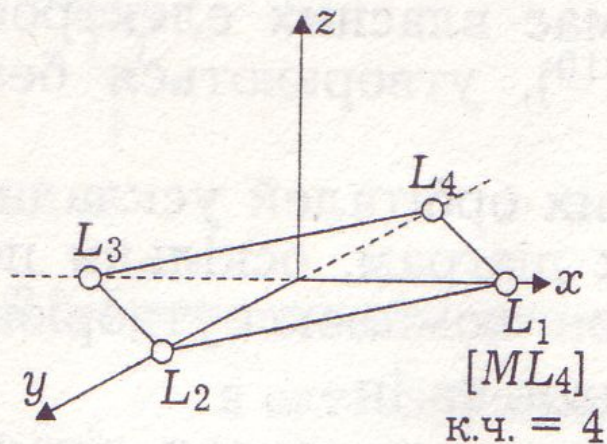
Ефективне кристалічне поле сильніше впливає на ті електрони іона-комплексоутворювача, які розміщені на d-орбіталях, просторово напрямлених у бік лігандів, або близьких до них.



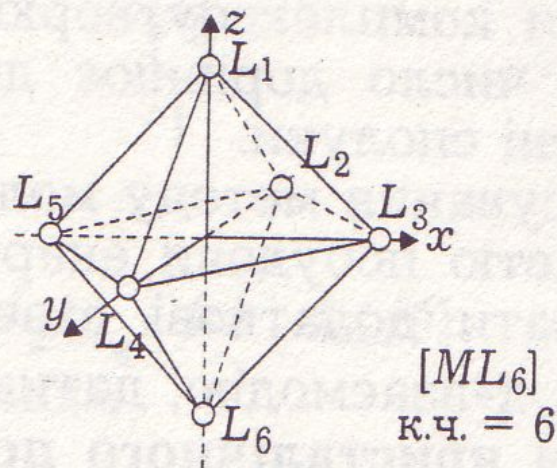
а



б



в



г

Розміщення лігандів у системі координат відносно атомних орбіталей іона-комплексотворювача в лінійних (а), тетраедричних (б), площинно-квадратних (в) та октаедричних (г) комплексних сполуках. Комплексотворювач розміщується на початку координат

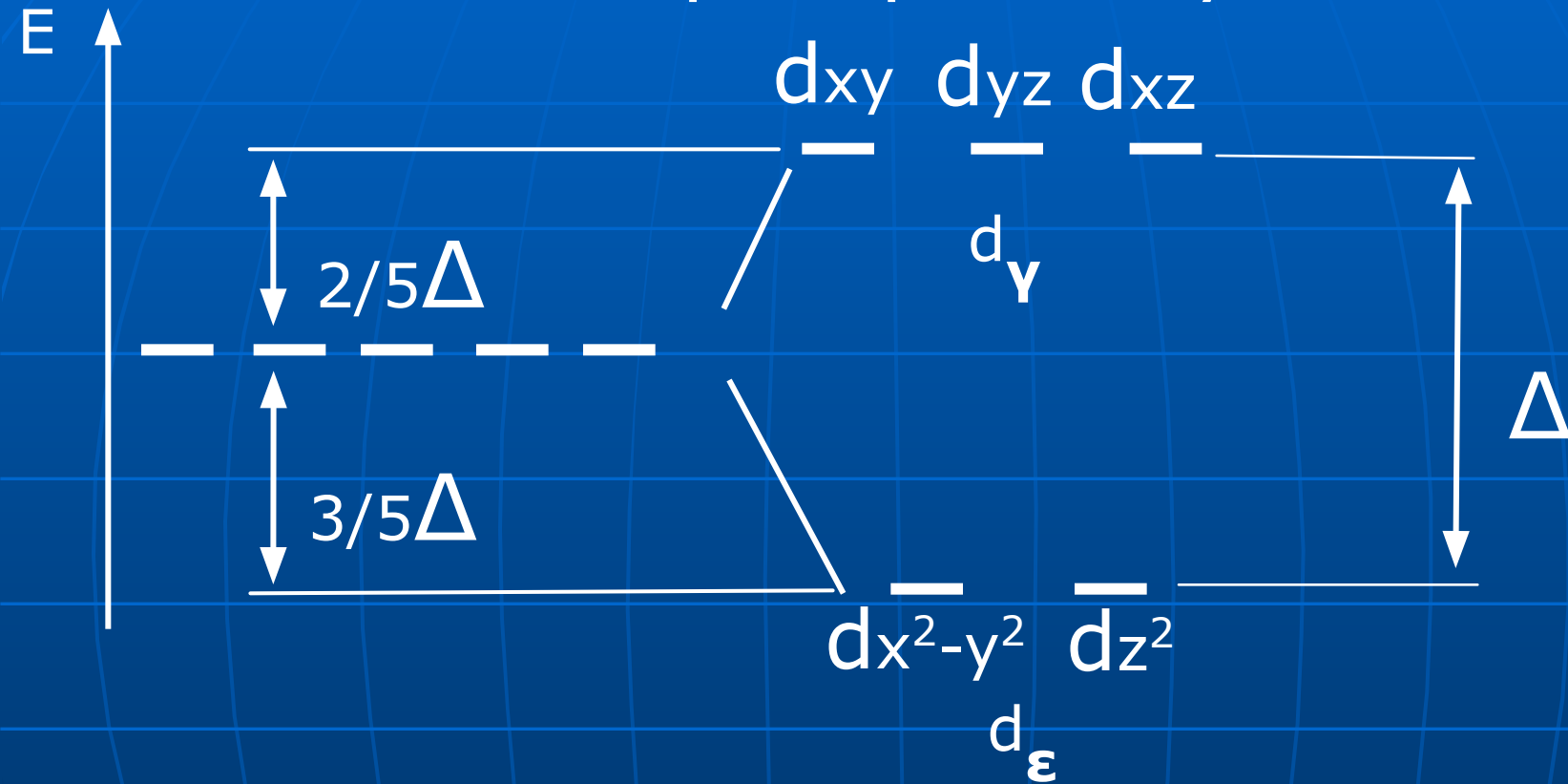
$$\text{к.ч.} = 2$$

Найбільше ліганди впливають на електрони,
що розташовані на
 d_{z^2} -орбіталі комплексоутворювача

к.ч. = 4 (квадратне оточення)
ліганди впливають на електрони, що
розташовані на
 $d_{x^2-y^2}$ -орбіталі

к.ч. = 4 (тетраедр)
Найбільше ліганди впливають на електрони,
що розташовані на d_{xy} d_{yz} d_{xz}
-орбіталях комплексоутворювача

В тетраедричному полі



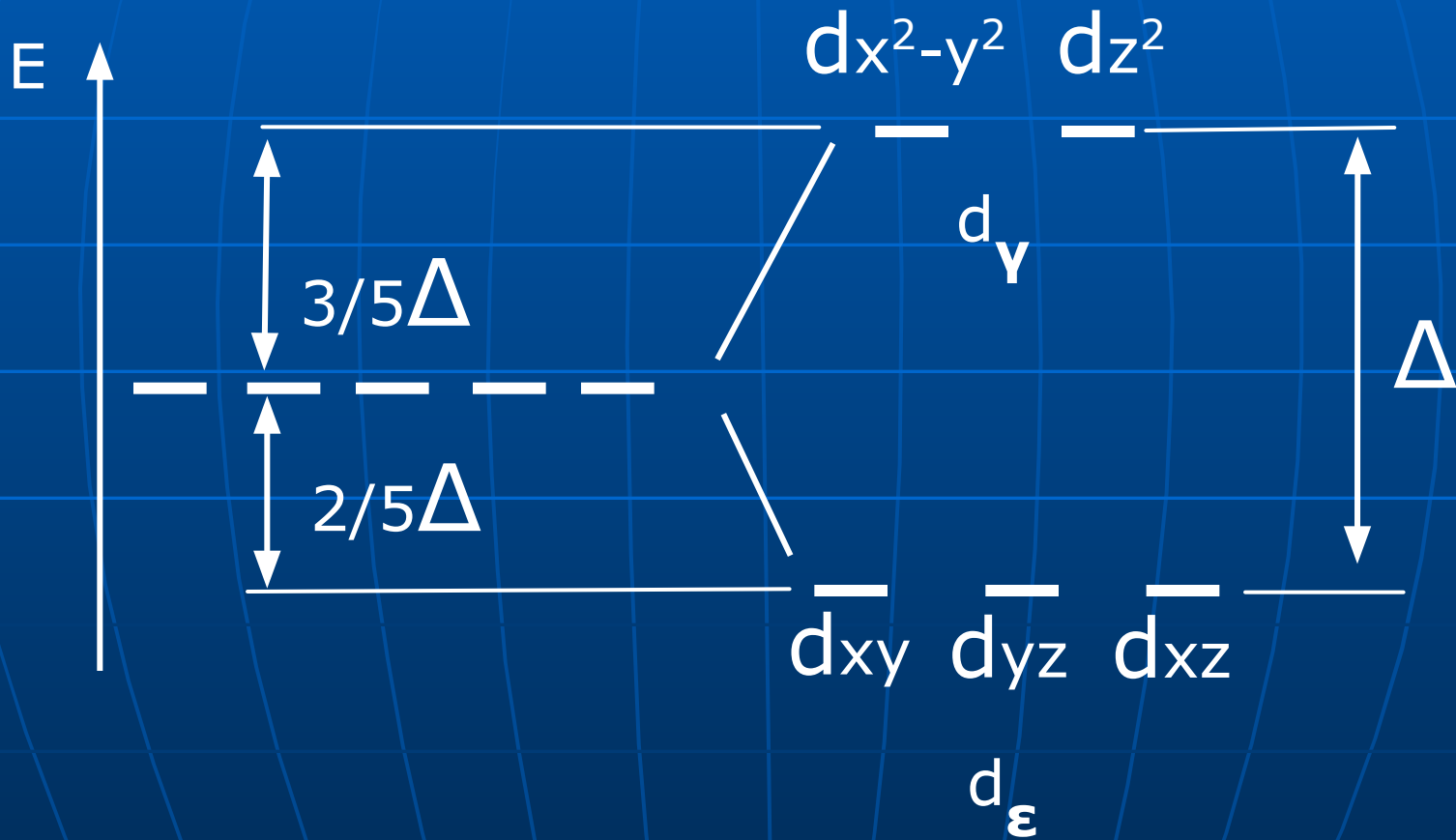
Різниця між енергіями d_ϵ - і d_γ -орбіталей вимірюється в кДж/моль та називається енергія розщеплення або параметр розщеплення (Δ)

Використання ТКП для октаедричного комплексу

В присутності октаедричного кристалічного поля відбувається розщеплення d-орбіталей (вплив зазнають $d_{x^2-y^2}$ та d_{z^2}) на групи більш низьких за енергією тричі вироджених d_{ϵ} - (або t_{2g}) і більш високих за енергією двічі вироджених d_{γ} - (або e_g) орбіталей.

Орбіталі відрізняються між собою за енергією на величину Δ .

В октаедричному полі



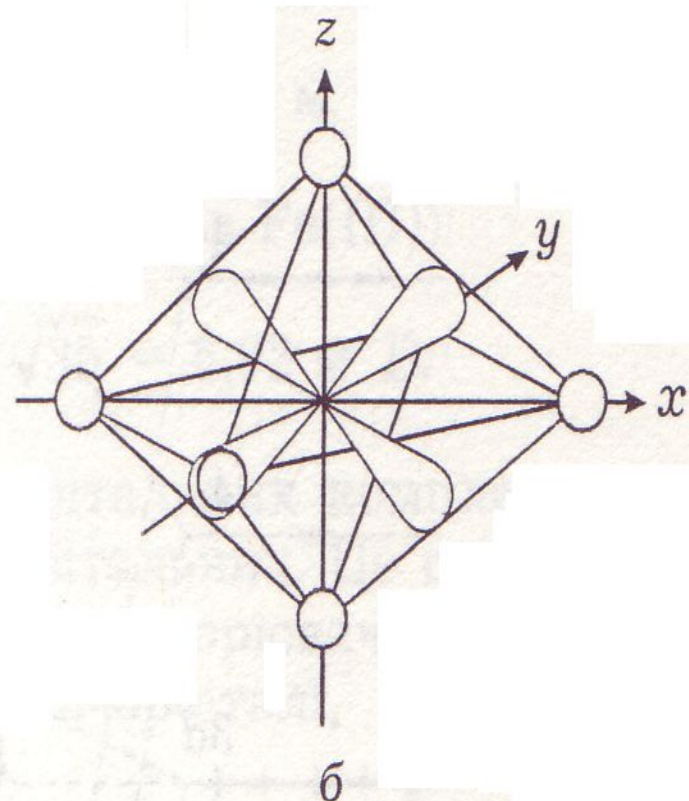
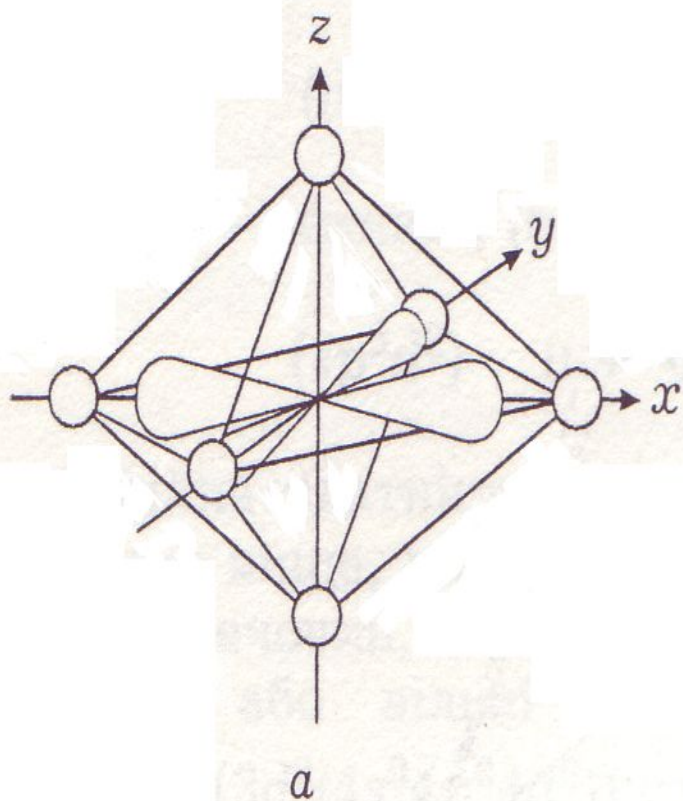
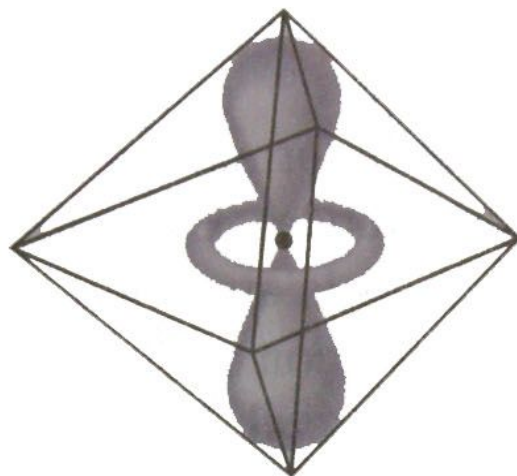
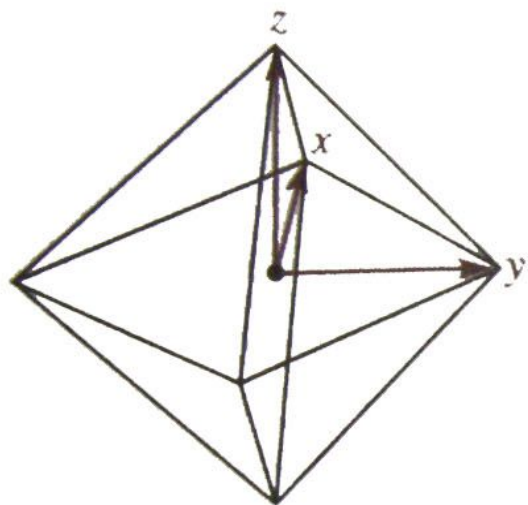
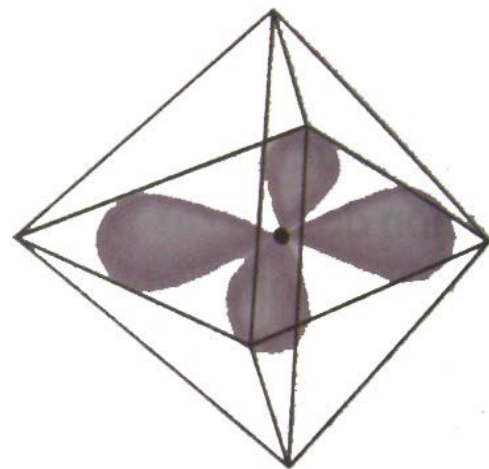


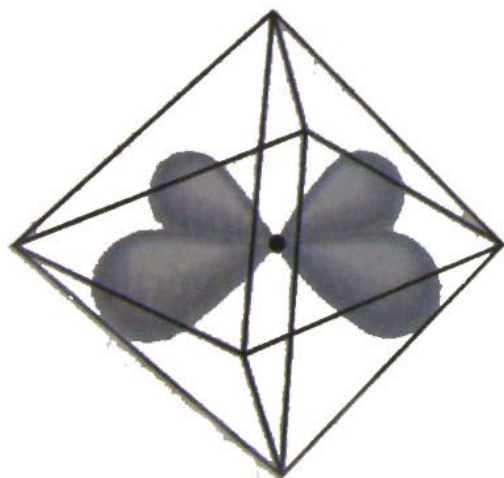
Схема розміщення орбіталей $d_{x^2-y^2}$ (а) і d_{xz} (б)
в октаедричному полі лігандів



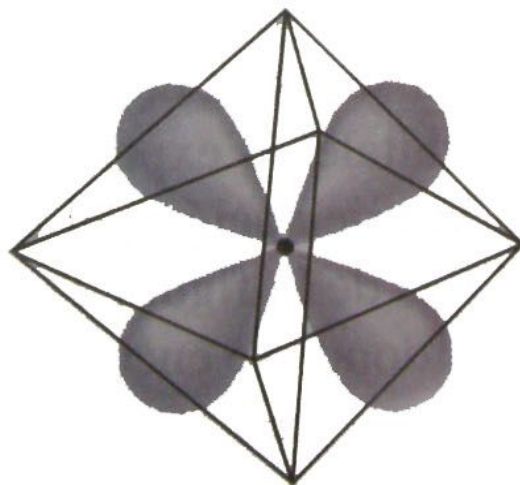
d_{z^2}



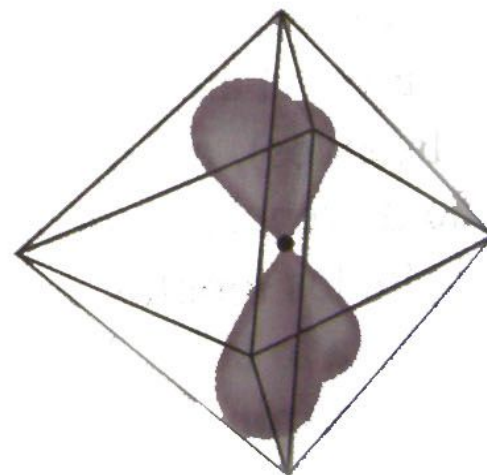
$d_{x^2-y^2}$



d_{xy}



d_{yz}



d

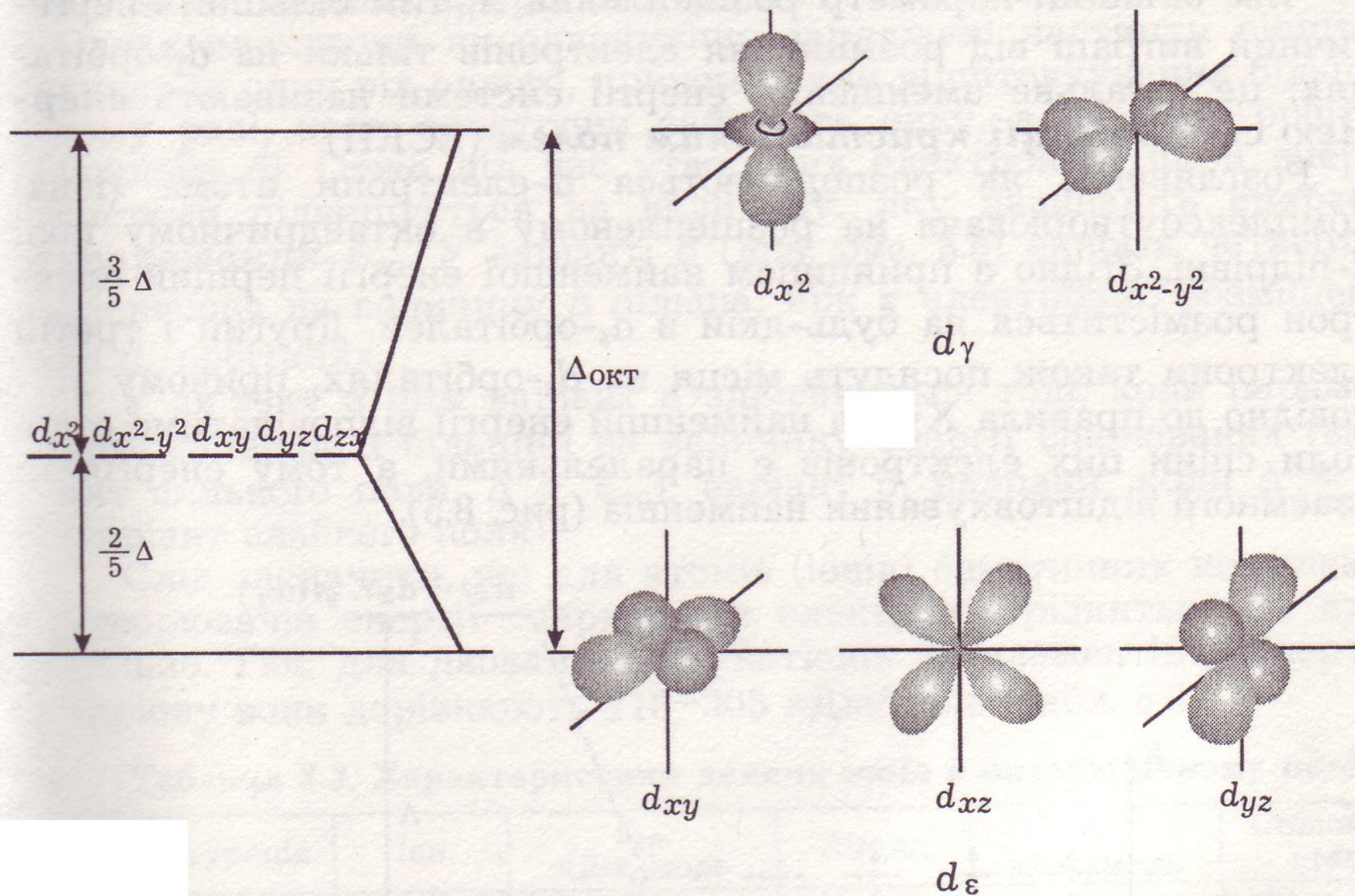
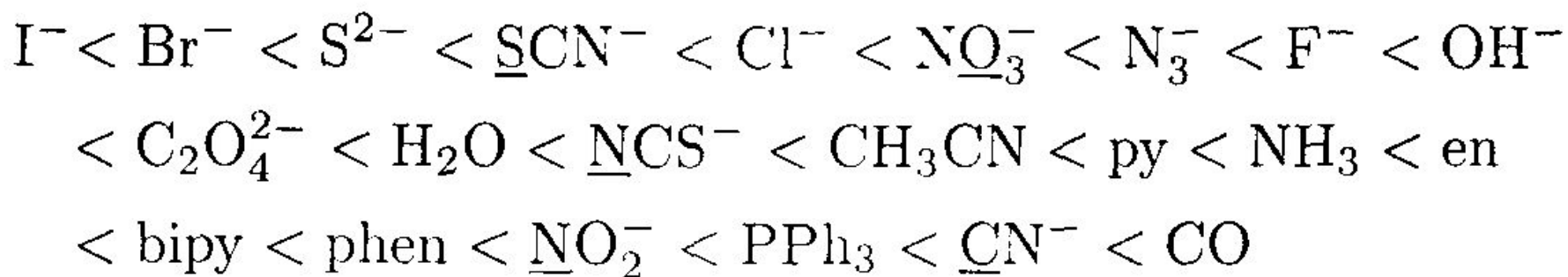


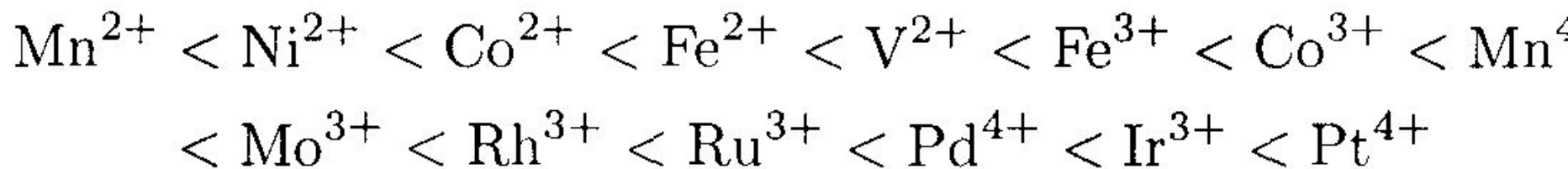
Схема розщеплення d -орбіталей в октаедричному полі лігандів

Параметр розщеплення полем лігандів Δ залежить від:

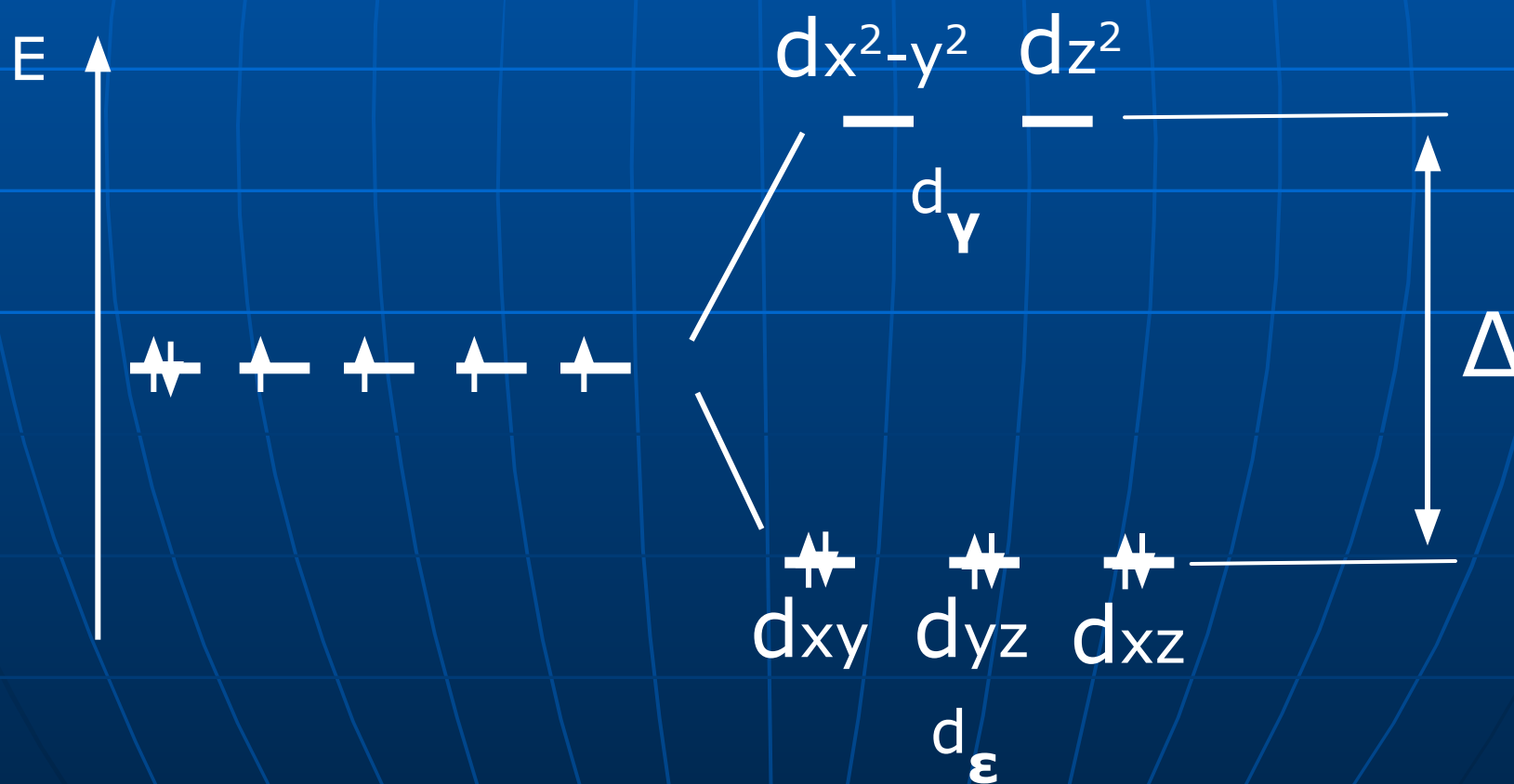
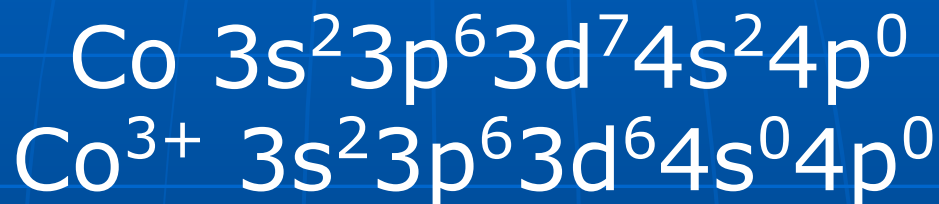
- *сили поля лігандів*: чим більша сила поля лігандів, тим розщеплення більше;



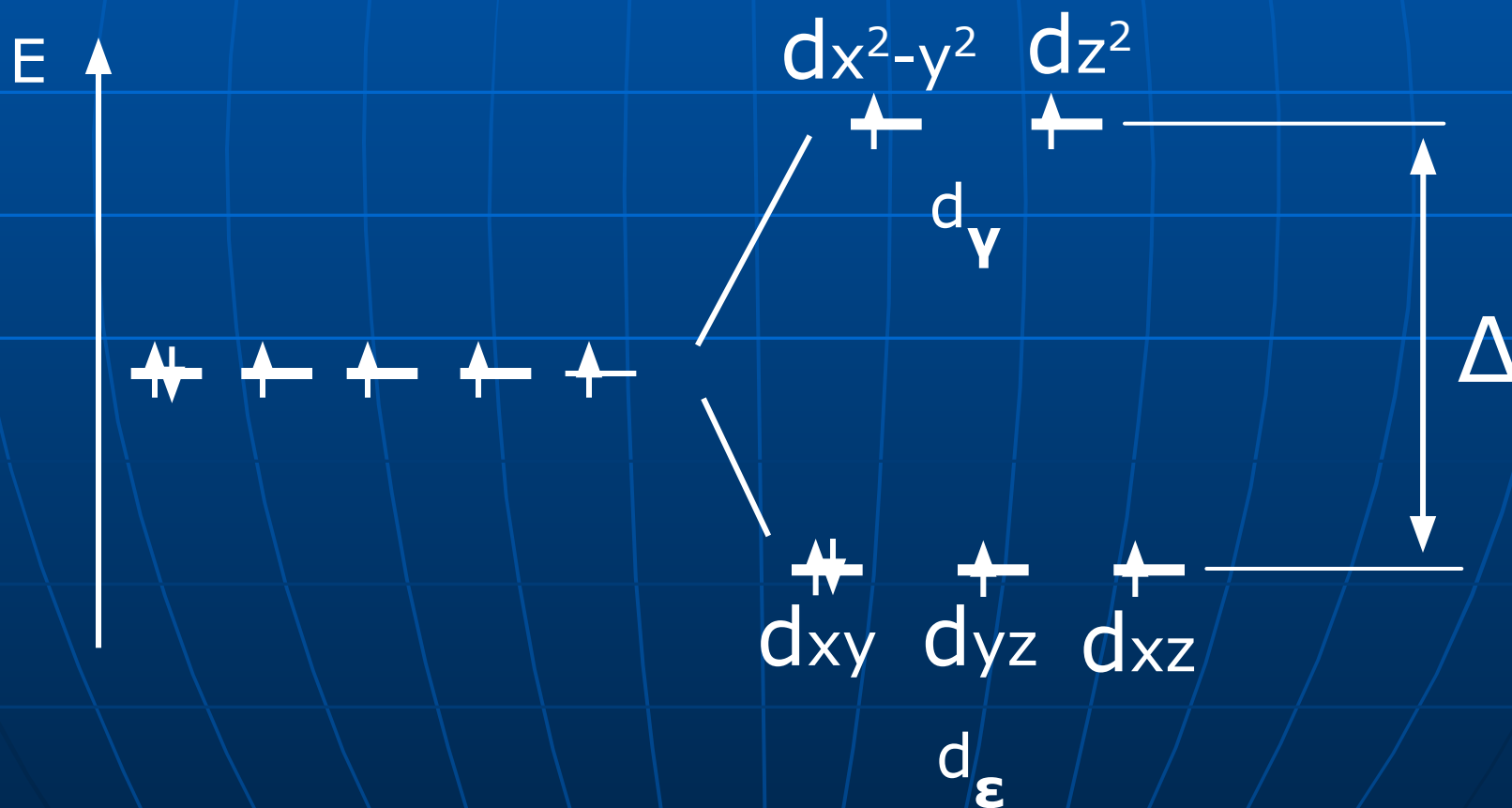
- *від природи іона-комплексотворювача та його заряду*: зростає при зростанні ступеню окиснення та вниз по групі ПСЕ



$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$
діамагнітний, забарвлений



$[\text{CoF}_6]^{3-}$ парамагнітний, забарвлений



Електрони комплексу на розщеплених d-орбіталях розташовуються у відповідності до принципу найменшої енергії та принципу Паулі.

Чим більший параметр розщеплення Δ , тим більший енергетичний виграш від розміщення електронів тільки на d_{ε} -орбіталях; це загальне зменшення енергії системи називають енергією стабілізації кристалічним полем (ЕСКП)

ТКП дає змогу оцінити стійкість
комплексних сполук
(достовірніше, ніж МВЗ)

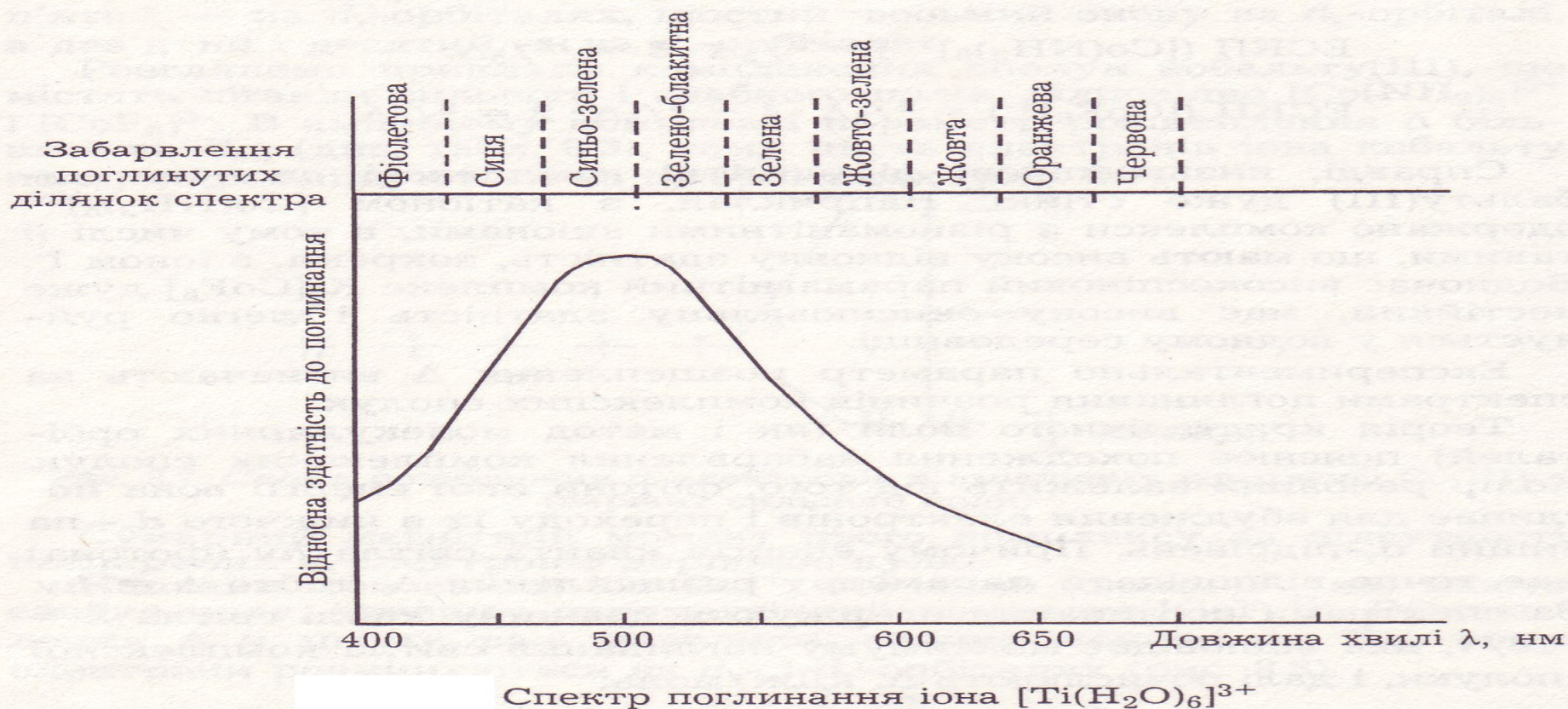
$$\text{ЕСКП } ([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}) = \frac{2}{5} \Delta \cdot 6 = \frac{12}{5} \Delta$$

$$\text{ЕСКП } ([\text{CoF}_6]^{3-}) = \frac{2}{5} \Delta \cdot 4 - \frac{3}{5} \Delta \cdot 2 = \frac{2}{5} \Delta$$

Дійсно, діамагнітні комплексні сполуки
Co(III) дуже стійкі

Експериментально параметр розщеплення Δ визначають за спектрами поглинання розчинів комплексних сполук

$$\Delta = h\nu$$



$$\Delta = h\nu = \frac{c \cdot h}{\lambda} \cdot \frac{N_A}{1000}$$

Для $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ максимум поглинання
відповідає

$$\nu = 20\,000\text{ см}^{-1} \quad (\lambda = 500\text{ нм})$$

$$\Delta = ch\nu \cdot \frac{N_A}{1000} =$$

$$= 3 \cdot 10^{10} \frac{\text{см}}{\text{с}} \cdot 6,62 \cdot 10^{-34} (\text{Дж} \cdot \text{с}) \cdot 2 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1} \cdot \frac{6,02 \cdot 10^{23}}{10^3 \text{ моль}}$$

$$\Delta = 239 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

Колір хвилі, що поглинається – синьо-зелений.
Колір, що спостерігається – пурпурний.

Забарвлення комплексних сполук

Якщо на d-орбіталях жодного електрона або 10, то комплексні сполуки будуть безбарвними (d^0 , d^{10}).

Якщо є хоча б один електрон або хоча б одного електрона не вистачає, то комплексні сполуки забарвлені ($d^1 \div d^9$)