

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

• Из истории

- Швейцарский химик **Альфред Вернер** (1892 г.) ввел в науку основополагающие представления о **комплексных соединениях** (феноменология КС)
- В развитии химии комплексных соединений большую роль сыграли труды **Л.А.Чугаева** и его учеников
- Развитие теории:
 - Коссель и Магнус (**электростатическая теория**)
 - Бете и Ван-Флек (**ТКП**)
 - Ван-Флек, Оргел и Гриффитс (**ТМО**)

• Определение

- КС – это **сложные соединения**, которые могут быть получены из **простых**, они содержат в своём составе **комплексы**, состоящие из **центрального атома (ЦА) и лигандов (L)**;
- **комплексы** способны к самостоятельному существованию в **растворе** или **расплаве**;
- - характеризуются **высокой симметрией** расположения ЦА и L;
- - образуются за счёт **донорно-акцепторных** связей между ЦА и L;

Внутренняя
сфера

Внешняя
сфера

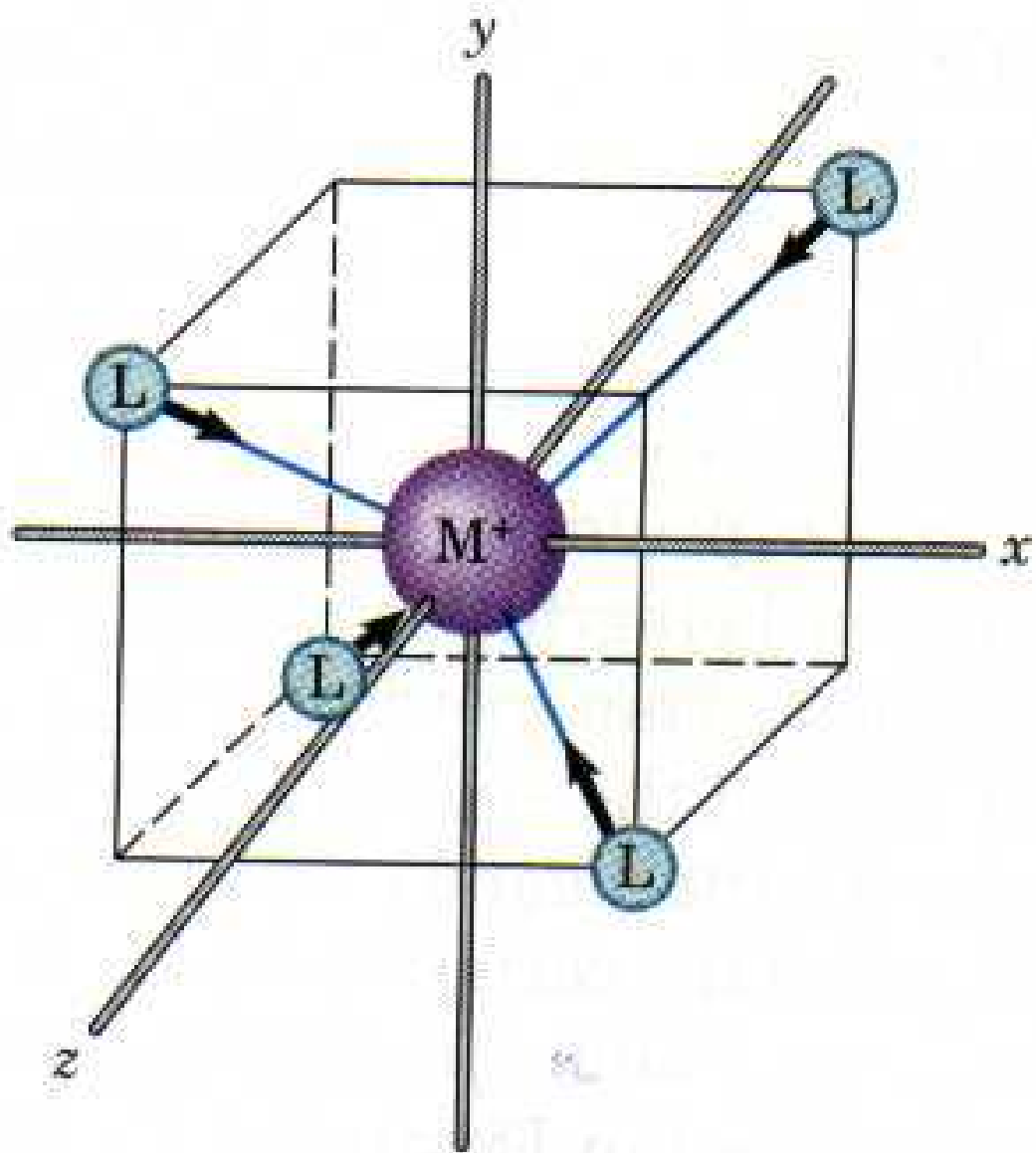


Комплексо-
образователь (КО)

лиганд

число лигандов

Число лигандов · дентатность = к.ч.



- *Комплексообразователь(ЦА)* – частица (атом, ион или молекула), обладающая **электронно-акцепторными** свойствами, которая координирует вокруг себя другие ионы или молекулы
- Чаще всего КО-лем является **электроположительный** ион металла или неметалла
- например $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{ICl}_4]^-$

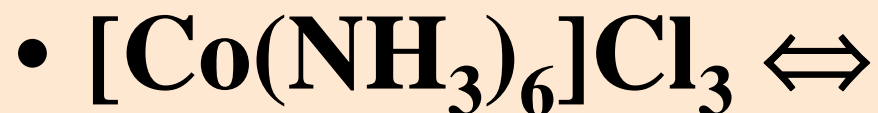
- КО может быть в любых с.о. : «+», 0 и «-»
- Пример: тетракарбонил никеля $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ имеет с.о.(Ni)=0
- Катионы *d*-металлов и некоторых металлов главных подгрупп (Al^{3+} , Be^{2+}) - наиболее типичные КО

- **Лиганды** – это частицы (молекулы или ионы), обладающие **электронно-донорными свойствами** и располагающиеся вокруг КО
- **Ионы:** Γ^- , OH^- , NO_2^- , CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, SCN^- , CN^- , Br^- , Cl^- , F^- и др.,
- **нейтральные молекулы:** O_2 , NH_3 , H_2O , NO , CO , N_2H_4 , **этилендиамин** $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ и др.
- **и очень редко – катионы:** NO^+

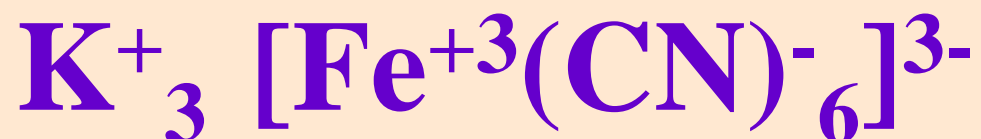
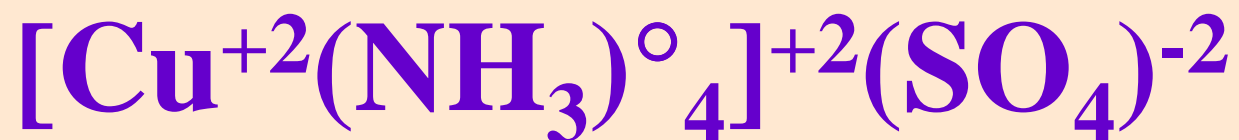
- **Координационное число (К.ч.)** – это число **хим. связей** между **КО** и лигандами
- **К.ч.** зависит от **природы КО** и **лигандов**, **с. о.**, условий реакции (t° , природа раст-ля, конц-ция реагентов и др.)
- **К ч.** бывают от **2** до **12**
- Наиболее часто встречаются КО с **К.ч.:**
 - 6** - октаэдр
 - 4** - тетраэдр
 - 2** - линейный

- **Комплексные соединения в водных растворах - сильные электролиты, т.к. природа связи между внутренней и внешней сферой ионная**

- **поэтому КС диссоциируют:**



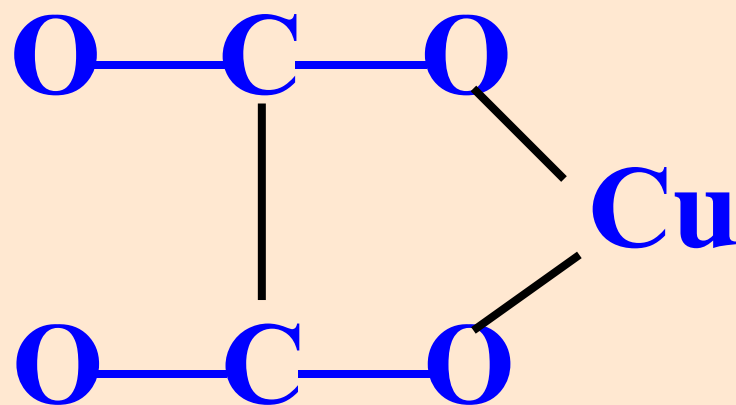
- **Заряд комплексного иона определяют по с.о. и зарядам внешней сферы (из принципа электронейтральности)**



- **Имеются комплексные соединения без внешней сферы, то есть с зарядом = 0:**
- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$, $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$

- **Монодентатный лиганд** -
соединен **одной** связью с КО
(К.ч. совпадает с числом **лигандов**)
- **Например, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ и $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$**
- **CN^- и NH_3 – монодентатные лиганды**

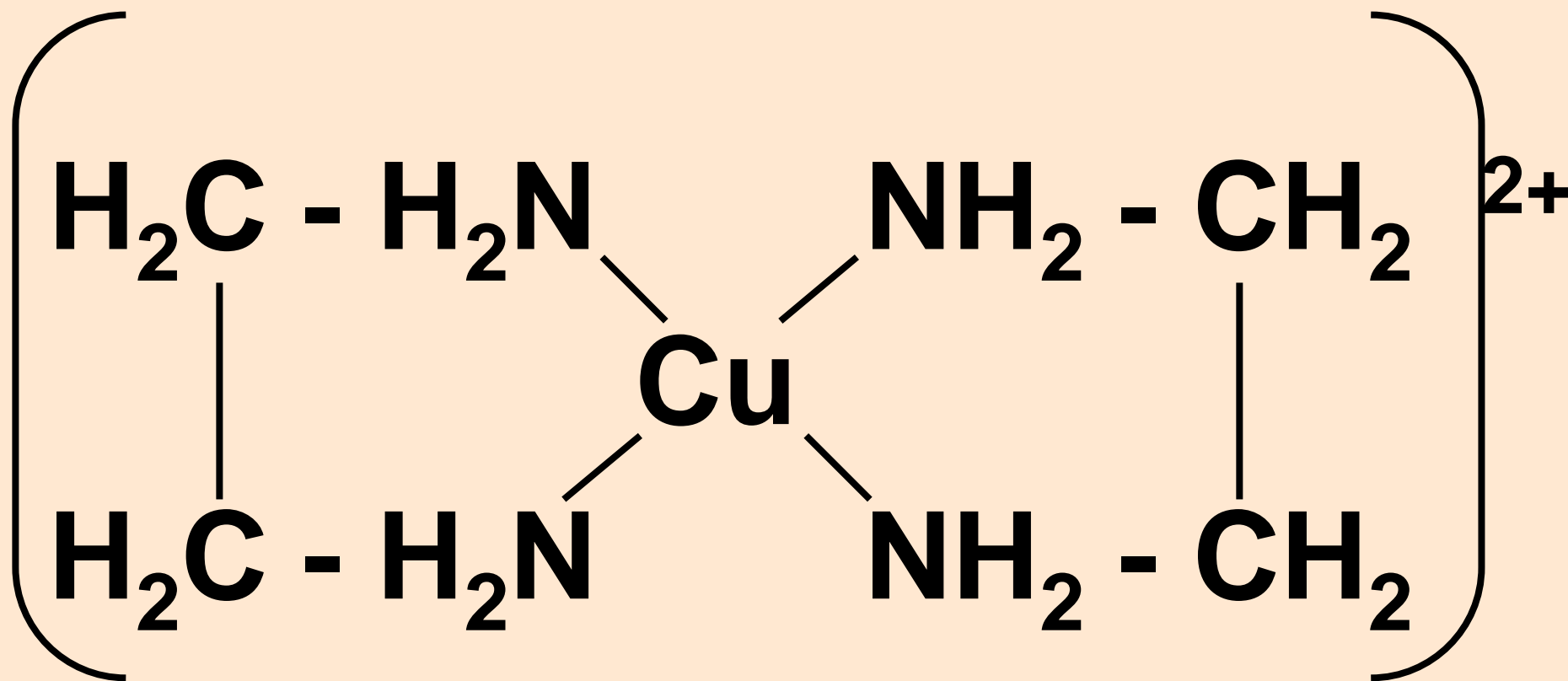
- **Бидентатный лиганд образует с КО две связи**
- **Например, $K_2[Cu(C_2O_4)_2]$**



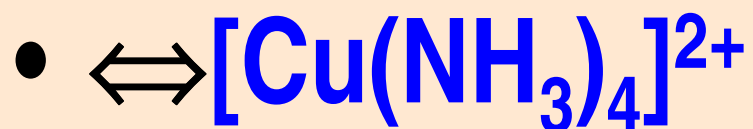
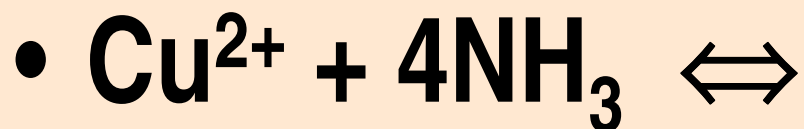
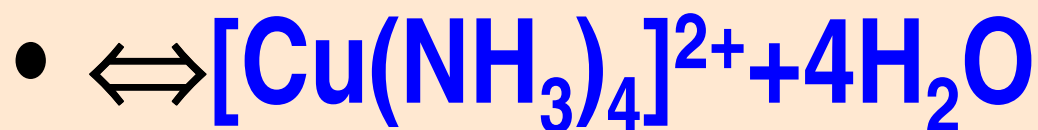
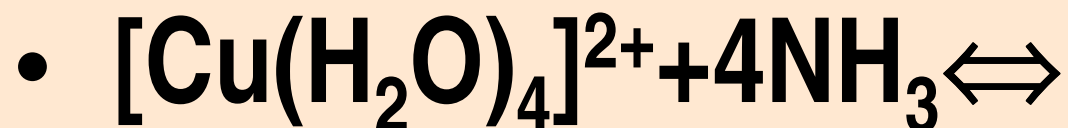
- **SO_4^{2-} и CO_3^{2-} , в зависимости от условий могут быть **моно-** и **бидентатными****

- **Полидентатные лиганды** обладают **несколькими** координирующими группами и способны обеспечивать связывание в определенном объеме пространства
- **Например**, орг. молекулы, содержащие несколько NR_2 - или CO_2 – групп:
этилендиамин (en) $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$,
трианион нитрилтриуксусной кислоты (NTA), **комплексон I** – $\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2)_3$,
тетраанион этилендиаминтетраацетата (EDTA) и др.

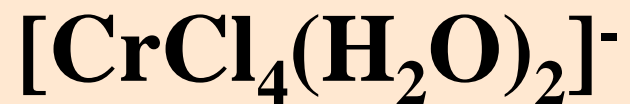
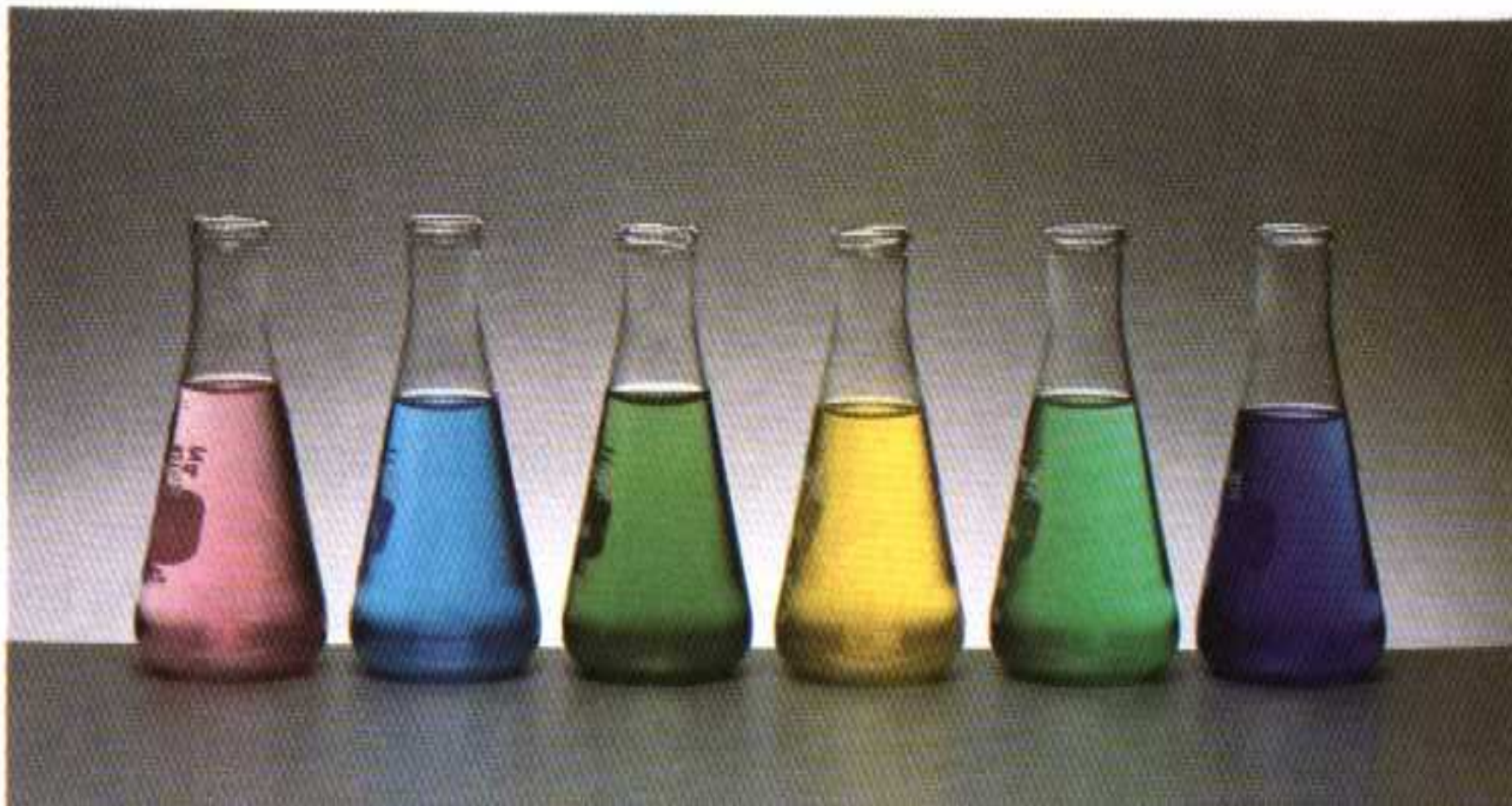
- **Хелатный комплекс** — комплекс с полидентатными лигандами



- В водных растворах все катионы существуют в виде **аквакомплексов**



eft:



Классификация комплексных соединений

1. По кислотно-основному признаку :

Комплексные **кислоты** – $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$,
 $\text{H}[\text{AuCl}_4]$

Комплексные **основания** –
 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$

Комплексные **соли** – $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$,
 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$

2. По природе лигандов:

- **Аквакомплексы** (гидраты) -
 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_2$
- **Аммиачные комплексы**
(**аммино-комплексы**) -
 $\text{Ag}[(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$
- **Гидроксо-комплексы** –
 $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$, $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$

- **Ацидо – комплексы – соединения с анионами** в качестве лигандов :
 $\text{K}_2[\text{SiF}_6]$, $\text{Na}[\text{AuCl}_4]$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
- **Карбонильные комплексы**
(карбонилы) – соединения с CO в качестве L: $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$
- **Смешанные комплексы** –
 $[\text{PtCl}_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_2](\text{NO}_3)_2$

3. По знаку заряда комплекса:

- **Катионные** комплексные соединения – $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$,
 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$
- **Анионные** комплексные соединения – $\text{Li}[\text{AlH}_4]$, $\text{K}_2[\text{Be}(\text{CO}_3)_2]$
- **Нейтральные** комплек. соединения – $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$
- **Катионно-анионные** комплексные соединения – $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{CN})_6]$

Номенклатура комплексных соединений

- Примеры:

$K_3[Fe(CN)_6]$ – гексацианоферрат (III) калия

$K_4[Fe(CN)_6]$ - гексацианоферрат (II) калия

$K_2[PtCl_6]$ – гексахлороплатинат (IV) калия

$[Pt(NH_3)_6]Cl_4$ – хлорид гексаамминплатины (IV)

$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ – тетрахлородиамминплатина

Устойчивость комплексных соединений



$$K_{\text{н}} = \frac{[\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{CN}^-]^6}{[[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}]}$$

Константа нестойкости – это константа равновесия – мера непрочности комплексного иона, а обратная ей величина – константа устойчивости

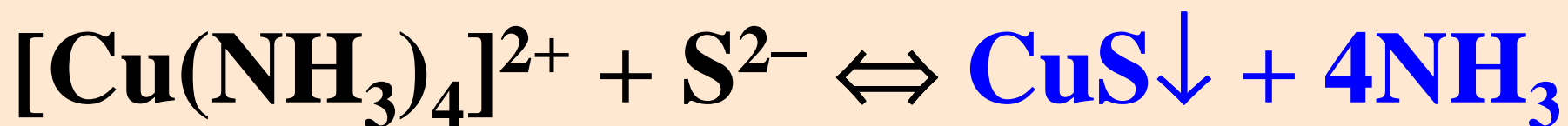
$$K_{\text{уст}} = \frac{1}{K_{\text{н}}}$$

Комплексный ион K_n

$[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$2,5 \cdot 10^{-13}$
$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$
$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$4 \cdot 10^{-12}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$	$4 \cdot 10^{-4}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$	$2,04 \cdot 10^{-6}$
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{4+}$	$\approx 10^{-4}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{3+}$	$2 \cdot 10^{-5}$
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$6,3 \cdot 10^{-3}$

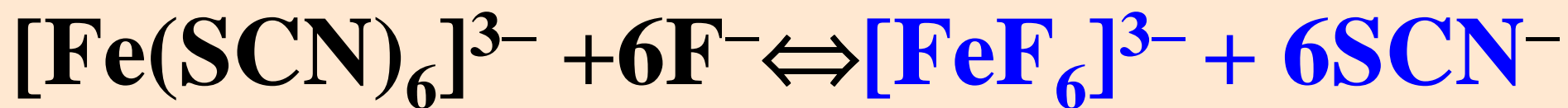
Разрушение комплексных ионов

- ТМД-условие разрушения: $K_p > 1$



$$K_H = 2,14 \cdot 10^{-13} \gg \text{ПР} = 6,3 \cdot 10^{-36}$$

$$K_p = K_H / \text{ПР} = 0,34 \cdot 10^{23} \gg 1$$



$$K_{H,p} = 2,9 \cdot 10^{-5} \gg K_{H,\text{п}} = 8,3 \cdot 10^{-17}$$

$$K_p = K_{H,p} / K_{H,\text{п}} = 0,35 \cdot 10^{12} \gg 1$$

Изомерия комплексных соединений

1) *Сольватная (гидратная)*

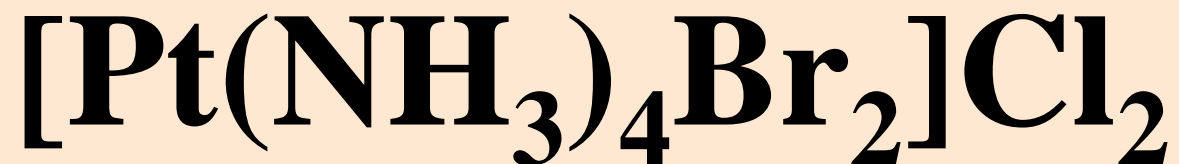
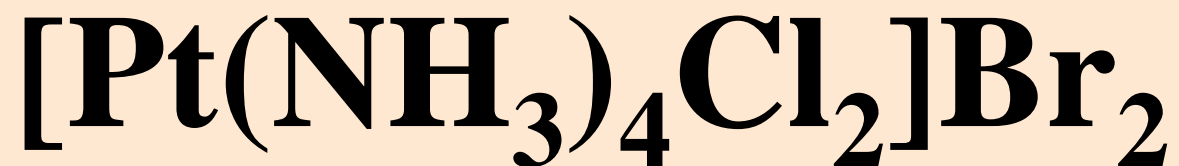
изомерия $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ – 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

2) Ионизационная изомерия

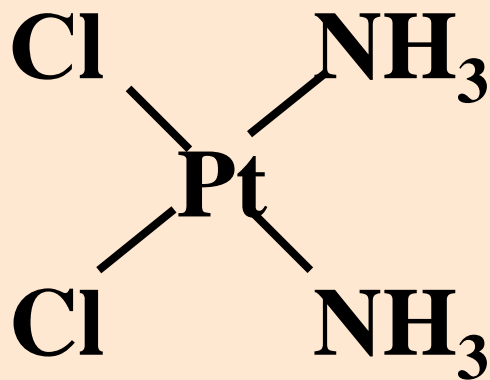


3) Координационная изомерия

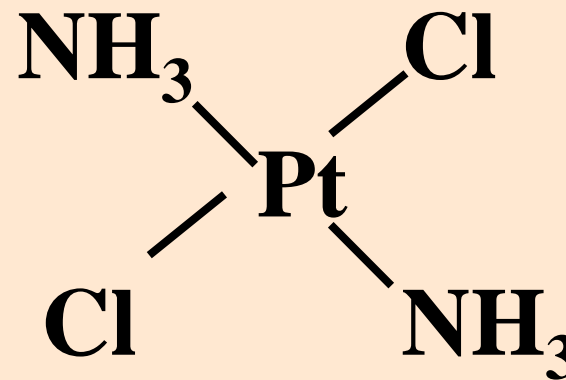


4) Пространственная изомерия

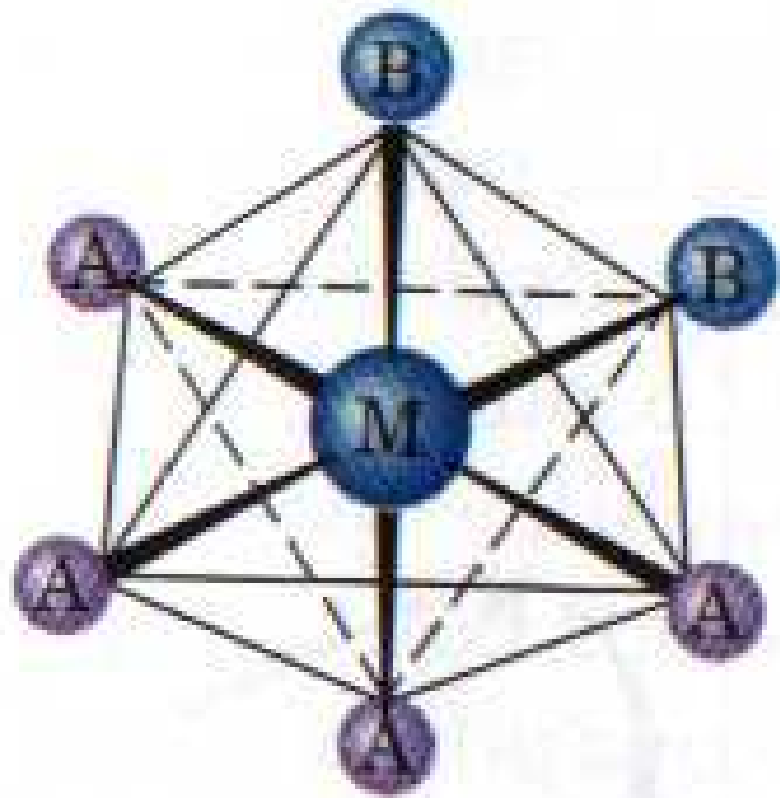
- два вида: геометрическая (цис- транс-изомерия)



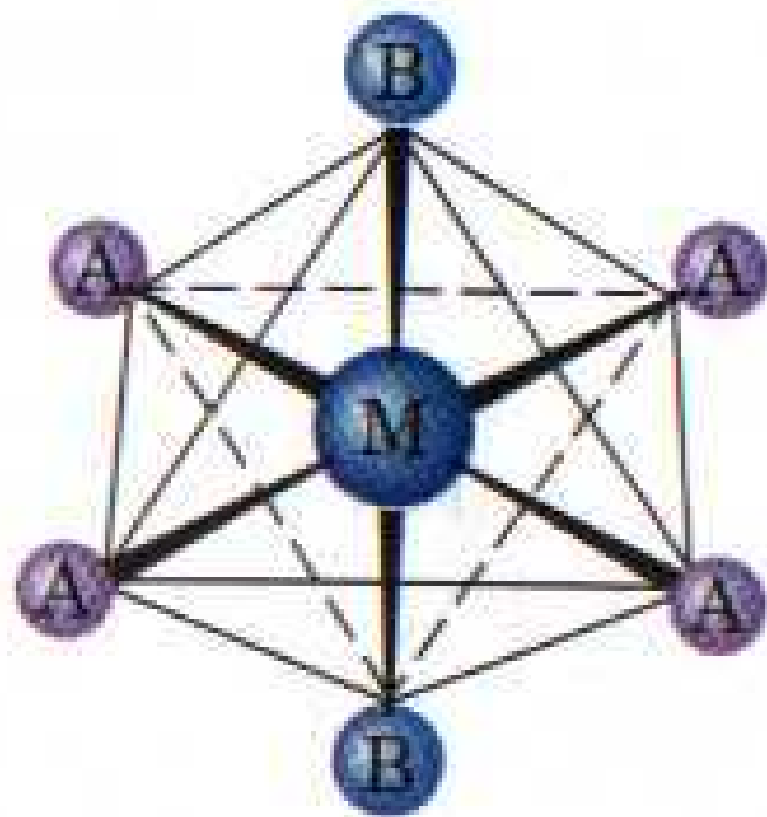
цис-изомер
(оранж. крист.)



транс-изомер
(желт. крист.)



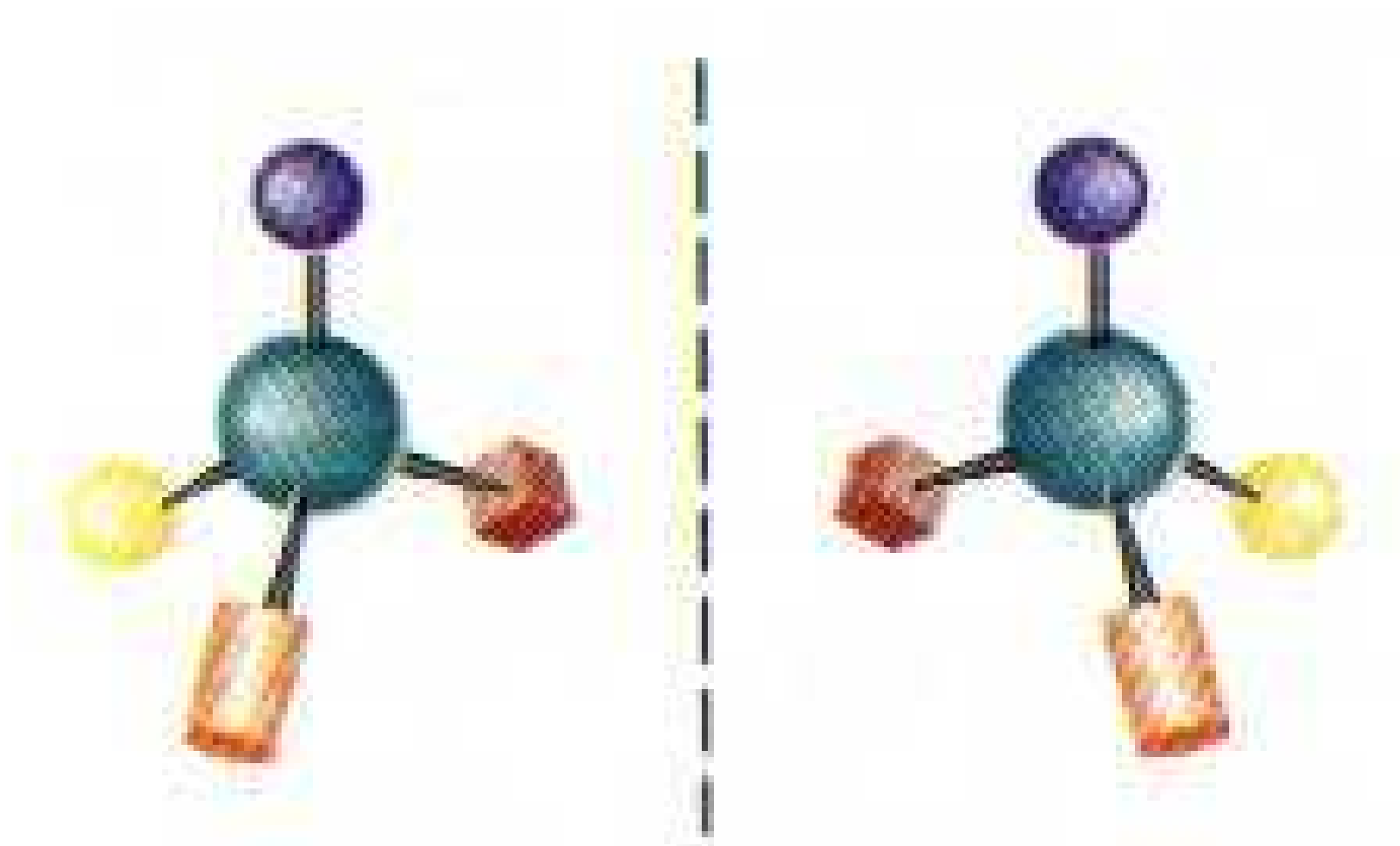
cis



trans

(a)

Оптическая (зеркальная) изомерия



Кислотно-основные свойства комплексных соединений

- При образовании комплекса лиганд передает иону металла часть своей **электронной плотности**, атомы водорода в лиганде приобретают дополнительный (+) заряд и становятся **более “кислыми”**
- Поэтому **молекула воды во внутренней сфере комплекса** по сравнению с обычной водой **проявляет кислотные свойства** тем более сильные, чем сильнее **поляризующее** действие центрального иона

Химическая связь

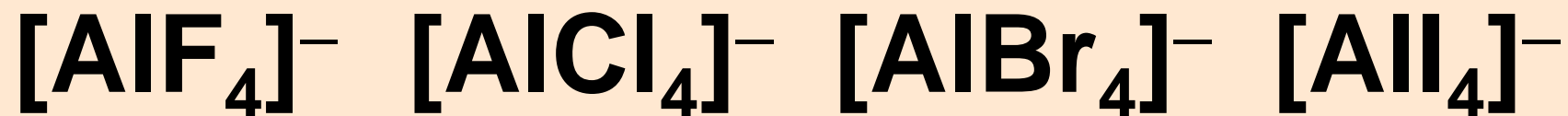
В

КОМПЛЕКСНЫХ

соединениях

Электростатическая теория (Коссель и Магнус, 1916–1922)

- Взаимодействие между ионными (или полярными) лигандами и КО подчиняется **закону Кулона**
- Силы притяжения лигандов к КО уравновешены силами отталкивания **между лигандами**
- Прочность комплекса увеличивается с ростом **заряда** и уменьшением **радиусов** КО и лигандов



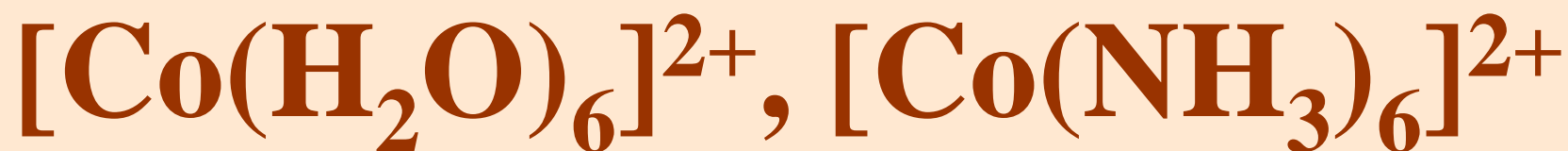
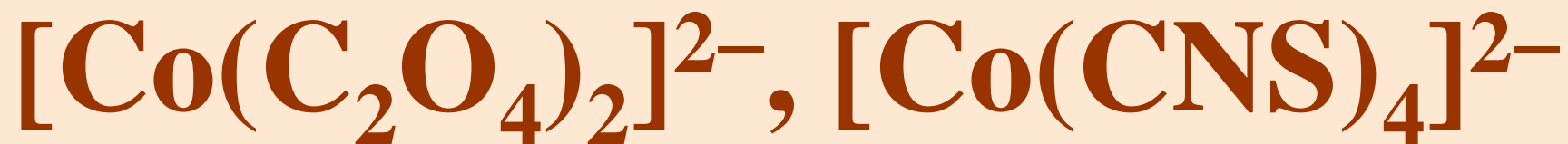
устойчивость убывает

Устойчивость комплексов с одними и теми же лигандами в более высокой с. о. КО всегда **выше**

$$K_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+} = 10^{-11}$$

$$K_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}} = 10^{-13}$$

- **К.ч.** в комплексе с ионными лигандами **меньше**, чем с дипольными молекулами
- **Причина:** силы отталкивания между ионами **больше**, чем между нейтральными лигандами



недостатки электростатической теории

Не объясняет:

- возможность **образования** карбониллов $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$
- **магнитные** свойства
- **оптические** свойства (окрашивание)

Метод валентных связей (ВС)

1. Связь между КО и лигандами донорно-акцепторная

- Лиганды - доноры электронных пар
- КО – акцептор электронных пар

2. Орбитали КО, участвующие в образовании связей, подвергаются **гибридизации**:

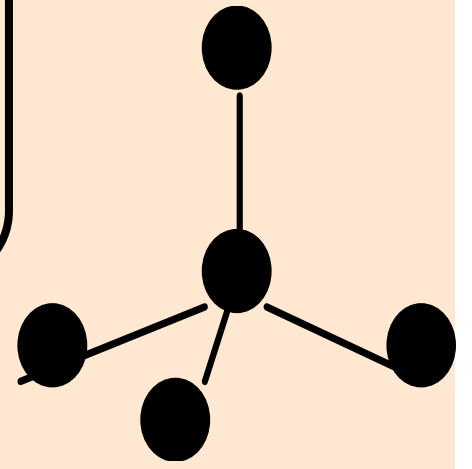
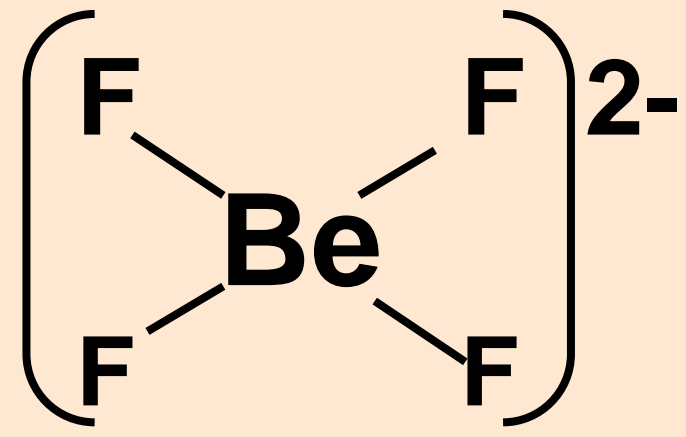
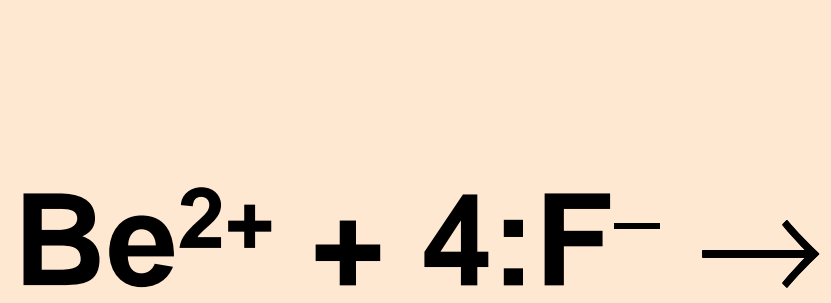
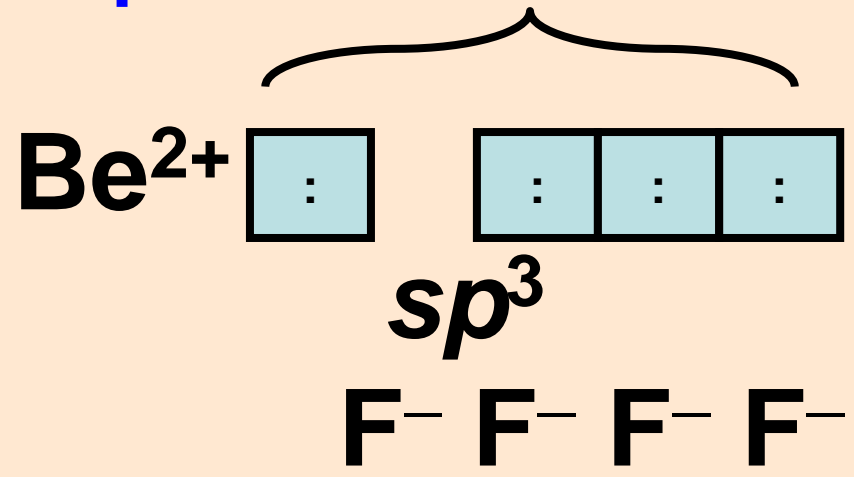
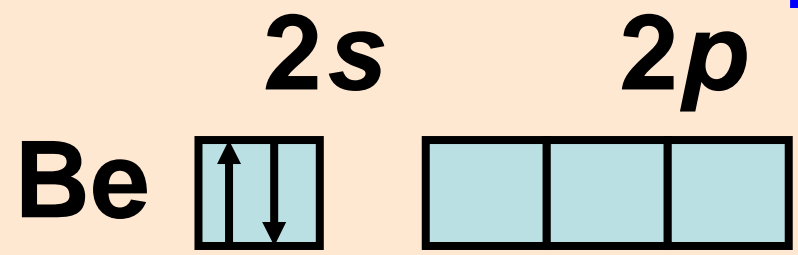
- тип гибридизации определяется числом, природой и электронной структурой **лигандов**
- --- числом и типом пустых ВАО **КО**
- гибридизация орбиталей КО определяет **геометрию комплекса**

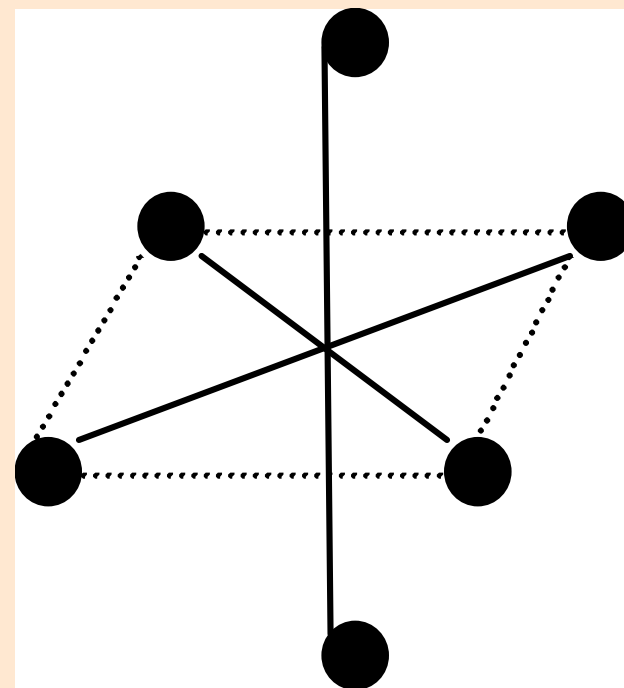
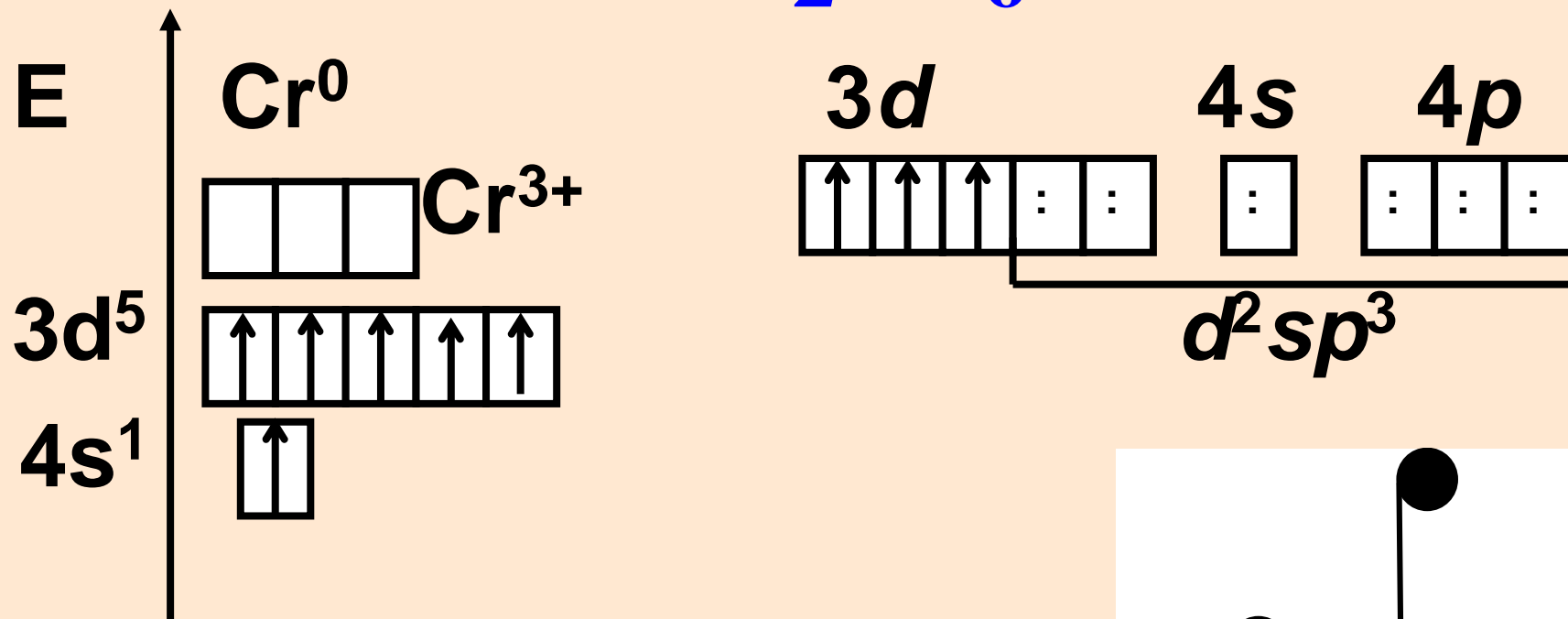
3. Наряду с **σ -связями** образуются **π -связи (дативные связи)**, если орбиталь КО, занятая электронами, перекрывается с вакантной орбиталью лиганда

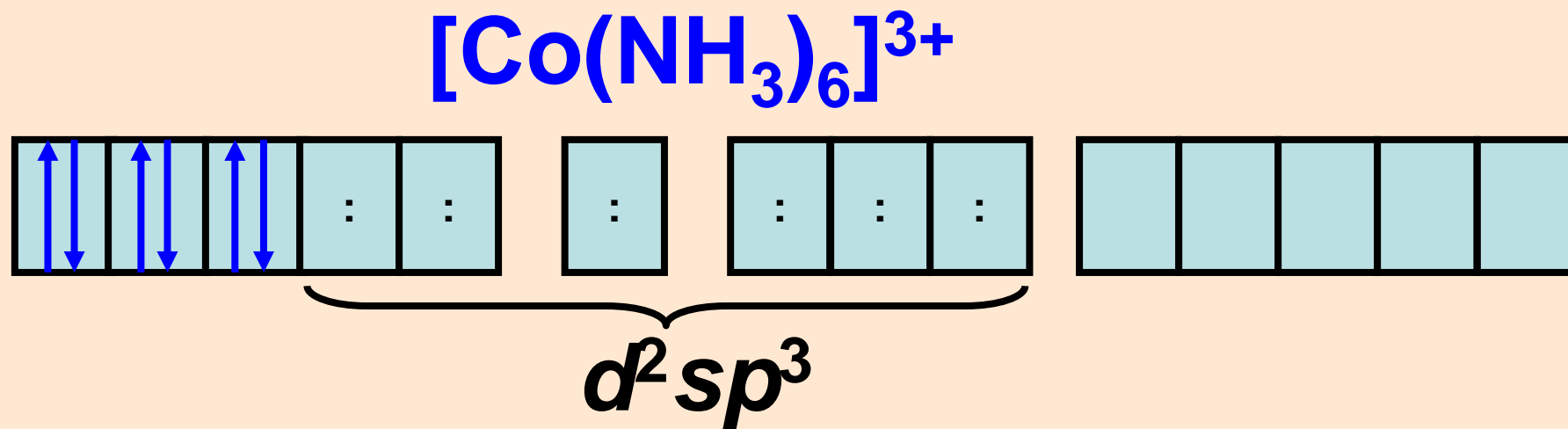
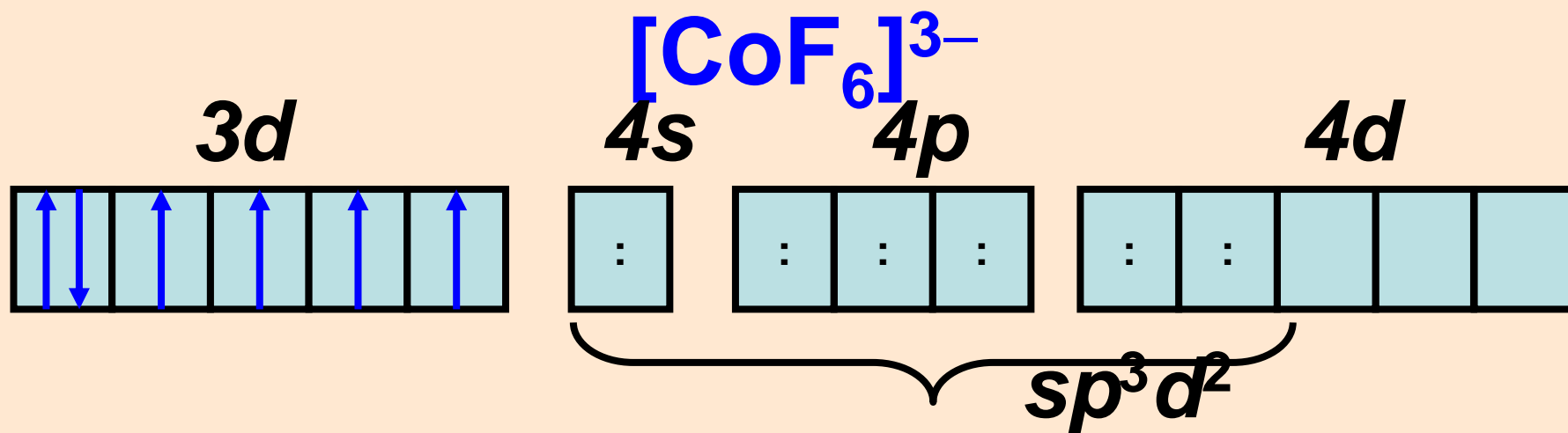
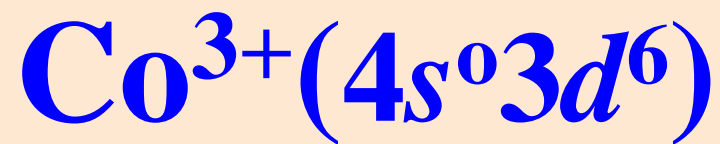
4. Объясняет **магнитные св-ва**

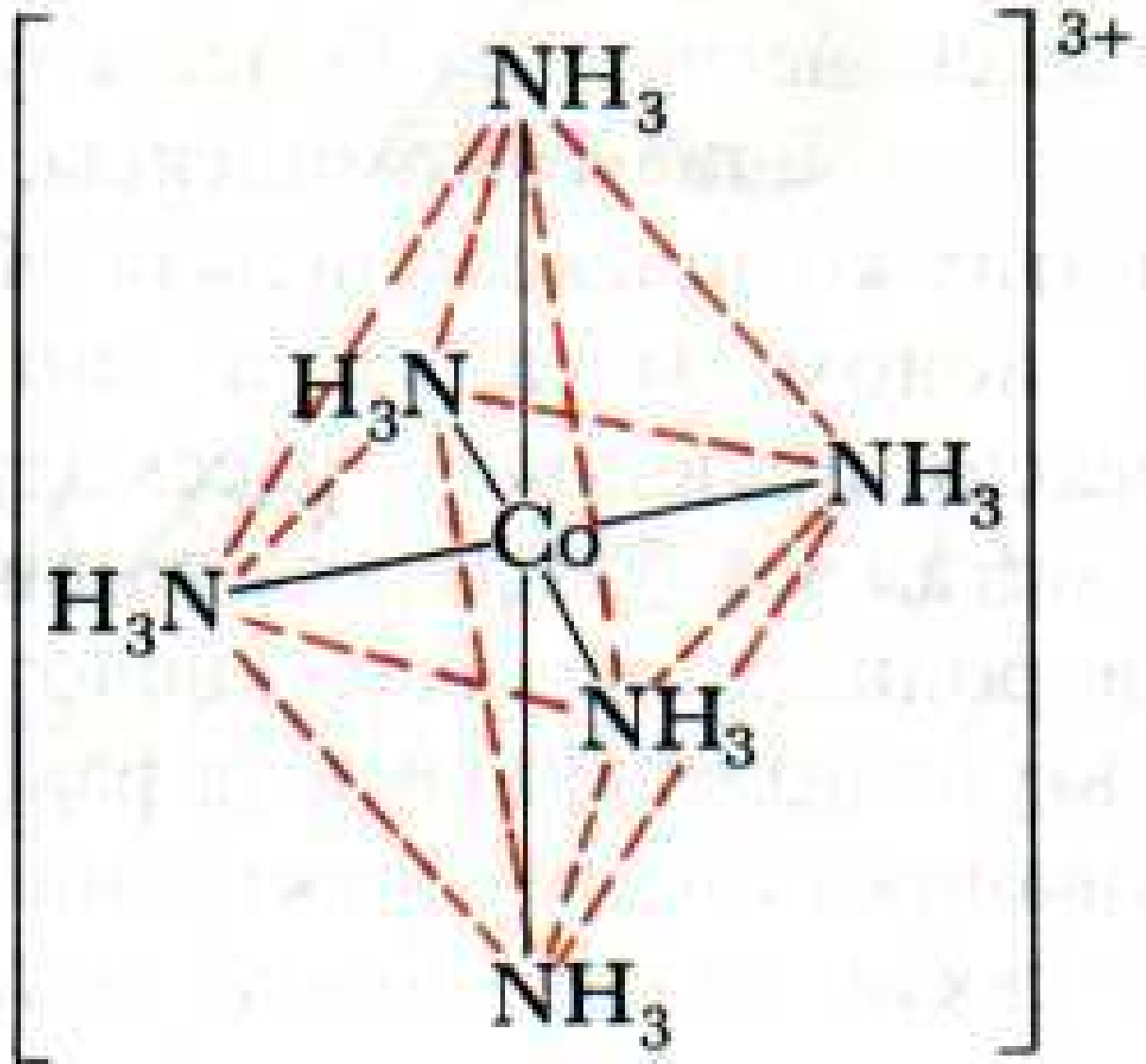
- комплекс **парамагнитен** при наличии неспаренных электронов
- **диамагнитен** при наличии **только** спаренных электронов

[BeF₄]²⁻









a

Недостатки метода ВС

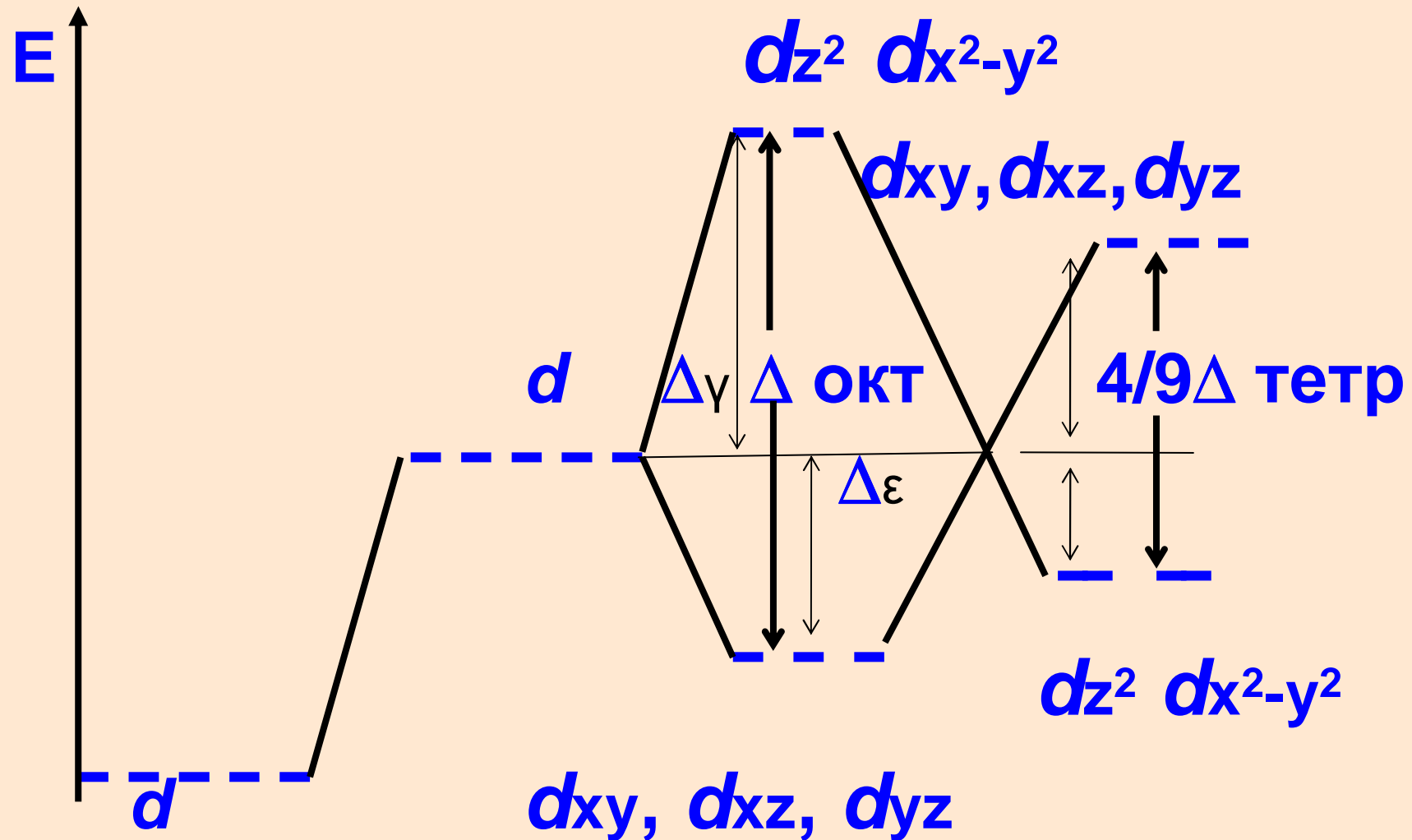
- не объясняет комплексные соединения с **многоцентровыми связями**
- не объясняет оптические свойства, так как не учитывает **возбужденные состояния**

Теория кристаллического поля (ТКП)

- Хим. связь КО-Л во внутренней сфере комплекса является либо **ионной**, либо **ион-дипольной**
- Лиганды располагаются вокруг КО в вершинах правильных **многогранников (полиэдров)** в виде **точечных, неподвижно закрепленных зарядов**
- Реальный **состав** лигандов, их **структура** и **электронная** конфигурация не рассматриваются

- Лиганды, рассматриваются как точечные (-) заряды, они создают вокруг КО **электрическое** поле, в котором *d*-подуровни КО **расщепляются**, их энергия **меняется**
- *s*, *p*-подуровни расщеплению **не подвергаются**
- Энергия расщеплённых *d*-АО, их взаимное расположение зависят от **симметрии** расположения лигандов (октаэдрическое, тетраэдрическое...)

Расщепление d -подуровня



Энергия стабилизации полем лигандов

- Принцип сохранения «центра тяжести» при расщеплении подуровня

Для октаэдра и тетраэдра:

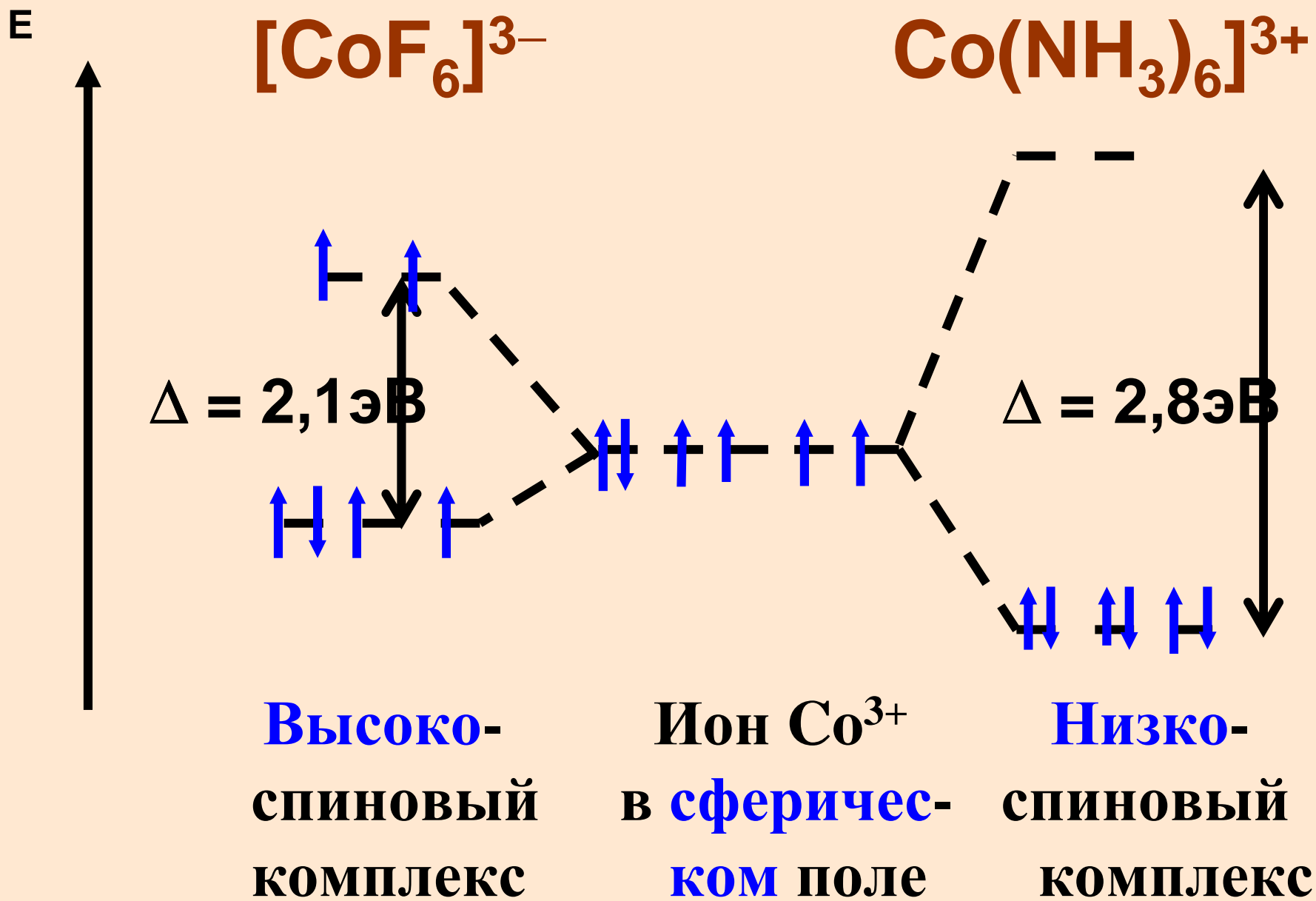
- $\Delta_\epsilon = 2/5\Delta$; $\Delta_\gamma = 3/5\Delta$
- Энергия стабилизации полем лигандов
 - ЭСПЛ = $\Delta(2/5n_\epsilon - 3/5n_\gamma)$ – октаэдр
 - ЭСПЛ = $\Delta(3/5n_\gamma - 2/5n_\epsilon)$ – тетраэдр

Спектрохимический ряд

**CO, CN⁻ > NO₂⁻ > NH₃ > NCS⁻ >
> H₂O > OH⁻ > F⁻ > Cl⁻ > Br⁻ > I⁻**

- *В слабом поле лигандов -*
заполнение всех $d-AO$ –
по правилам Хунда и
принципу Паули
- (как будто нет
расщепления!)

- ***В сильных полях лигандов*** (при достаточном числе электронов) происходит вначале заполнение орбиталей с **низкой** энергией
- Лишь после этого начинают заполняться электронные орбитали с **высокой** энергией



- $[\text{CoF}_6]^{3-}$ парамагнитен
- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ - диамагнитен
- В подгруппах *d*-элементов при переходе от 4-го к 5-ому и в особенности к 6-му периодам значение Δ однотипных комплексов **возрастает.**
- Поэтому комплексы *4d*- и *5d*-элементов почти всегда **низкоспиновые**

- **Окраска комплексов**
определяется возможностью
переходов электронов **между**
уровнями, которые могут
происходить за счет
поглощения **квантов видимого**
света соответствующей ΔE

Недостатки теории кристаллического поля

- может быть применена только к КО – *d*-элементам, содержащим электроны на *d*-подуровне
- не учитывает структурные особенности лигандов и склонности некоторых из них образовывать π -связи (АО или МО лигандов не учитываются)
- не учитывает частично ковалентный характер связи КО – лиганд

Метод молекулярных орбиталей (ММО)

- учитывает детальную **электронную структуру**, как КО, так и лигандов
- комплекс рассматривается как единая **квантово-механическая система**, в которой отдельные атомы и молекулы теряют **свои индивидуальные черты**, а связи - **делокализваны**

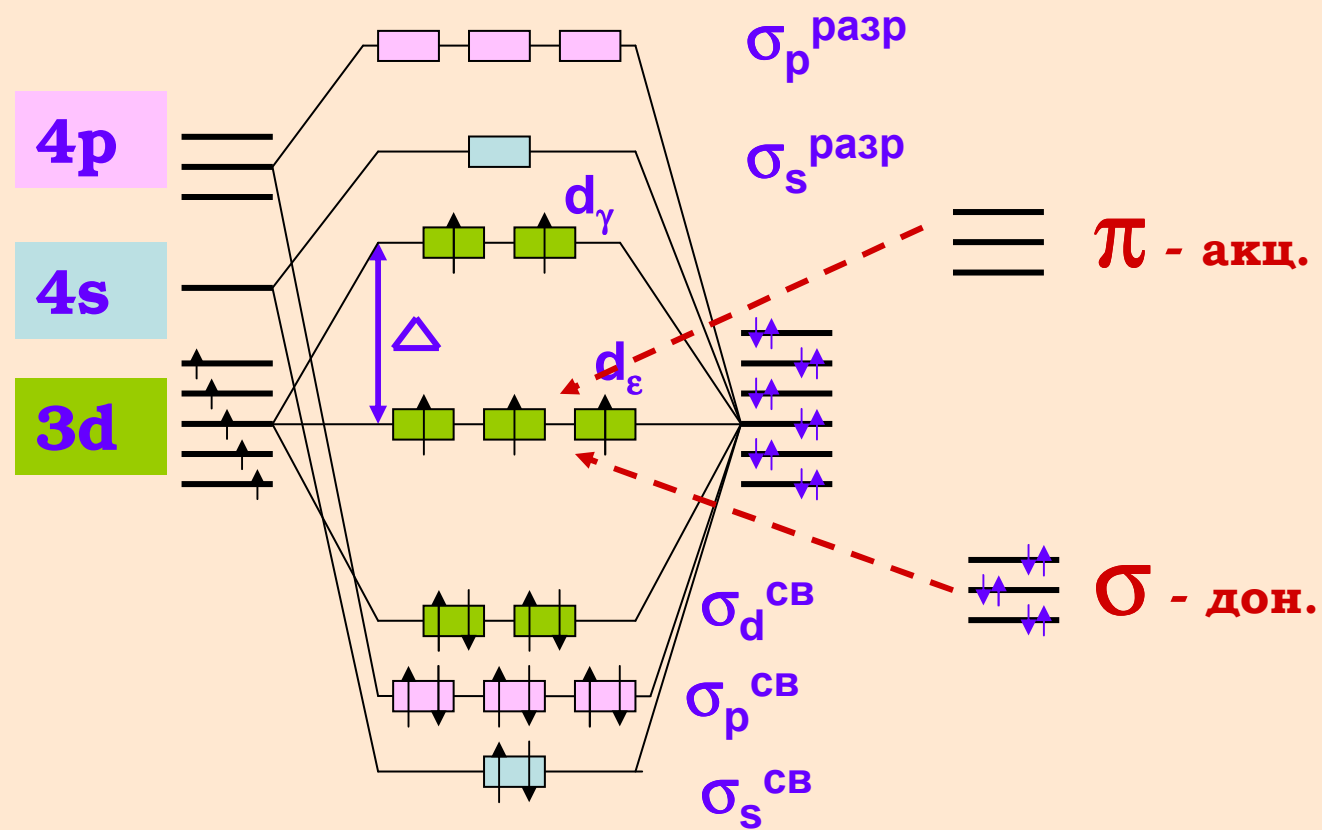
- валентные электроны располагаются на **многоцентровых МО**, охватывающих **ядра КО** и всех **лигандов**
- В результате, ММО, в принципе, может описать **все свойства КС**. Например, кроме всех свойств, описываемых МВС и ТКП, он описывает **спектрохимический ряд**



АО_{ц.а.}

МО_{К.}

МО_{L.}





АО_{ц.а.}

МО_{К.}

МО_{L.}

