



# Комплексные соединения



# УМК «ХИМИЯ»

---

Тема лекции: **Комплексные соединения**

Лектор – Иванов М.Г.





# СОДЕРЖАНИЕ

## Основные понятия

Классификация

Номенклатура

Изомерия

Геометрическая

Оптическая

Связевые изомеры

Гидратные и ионизационные изомеры

Конформационные изомеры

Лиганды

Хелатные комплексы

Макроциклические

Сэндвичевые комплексы

Многоядерные комплексы

Строение комплексов

Метод ВС

Теория кристаллического поля

Расщепление

Расщепление d

Расщепление d-орбиталей

Сильное и слабое поле

Устойчивость комплексов

Литература



# Определение

Комплексы это соединения, образованные при координировании одним атомом одного или более ионов или молекул

Соединения, содержащие одну или несколько координационных сфер, называются комплексными

Комплексы это ионы и молекулы, состоящие из центральной частицы и координированных вокруг нее лигандов (аддендов)

Комплекс это центральный атом, окруженный набором лигандов

Комплексными называют соединения, в узлах кристаллов которых находятся комплексы, способные к самостоятельному существованию в растворе

# Основные понятия

1. Центральный атом
2. Лиганды
3. Донорный атом
4. Дентатность
5. Координационная сфера, координационное число
6. Классификация комплексов



А. Вернер (1866-1919)

Согласно теории Вернера – Миолати существует три типа классических комплексов:

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



# Номенклатура

1. Использование традиционных названий:

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

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

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

2. Формула по ЮПАК:

квадратные скобки – центральный атом – анионные лиганды

по алфавиту – катионные и нейтральные лиганды по алфавиту

– мостиковые лиганды в порядке увеличения емкости

3. Название по ЮПАК:

координационная сфера – центральный атом – мостиковые

лиганды – анионные лиганды по алфавиту – нейтральные

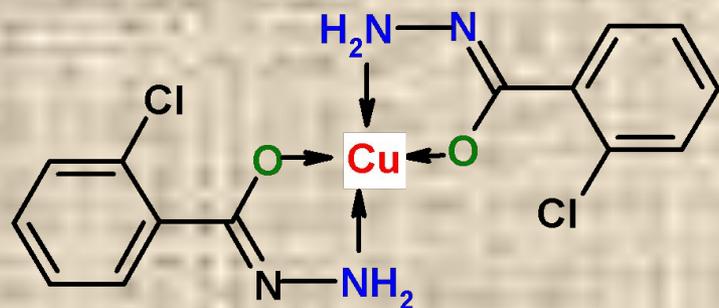
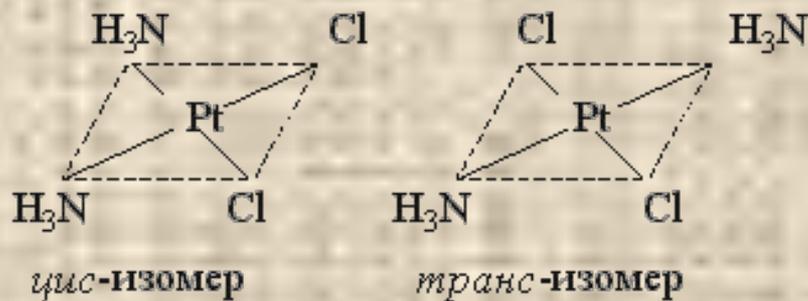
лиганды по алфавиту – суффикс для анионного комплекса –

степень окисления центрального атома

# Изомерия

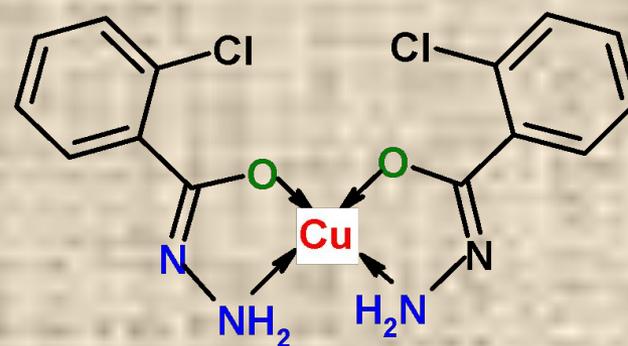
1. Пространственная: геометрическая и оптическая
2. Ионизационная и гидратная
3. Координационная и полимеризационная
4. Изомерия связи
5. Конформационная
6. Структурная

## Геометрические изомеры



*Транс-изомер*

↔



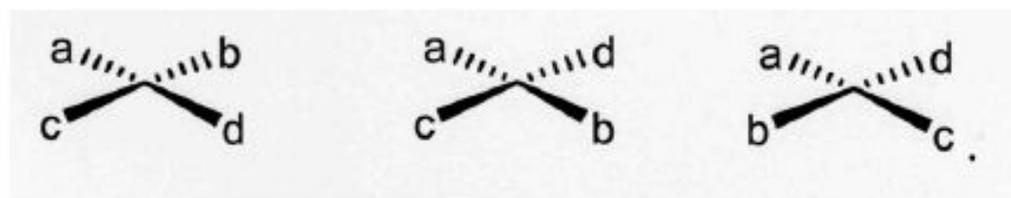
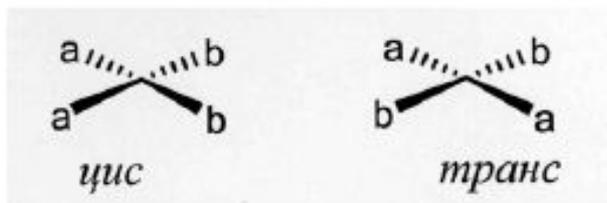
*Цис-изомер*

# Изомеры-1

## Геометрические изомеры

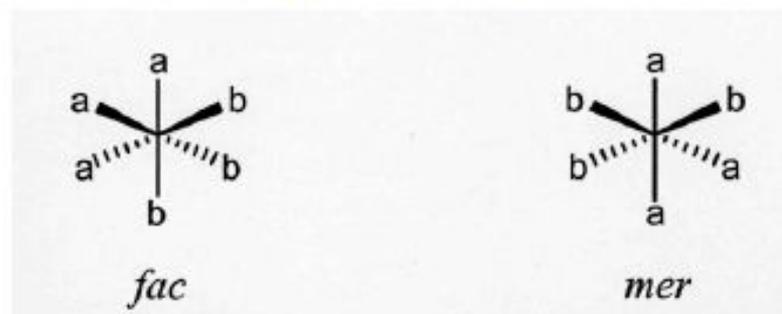
$[Ma_2b_2]$  – квадрат

$[Mabcd]$  – квадрат



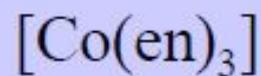
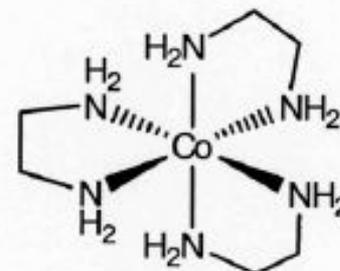
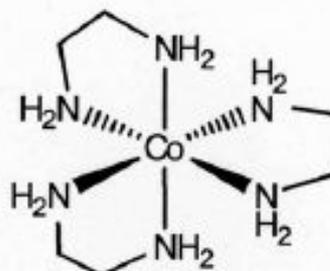
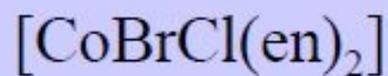
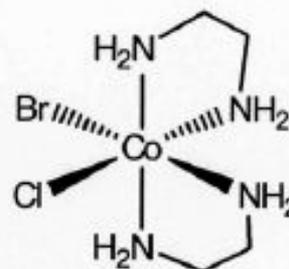
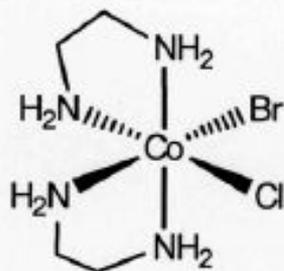
$[Ma_4b_2]$  – октаэдр

$[Ma_3b_3]$  – октаэдр



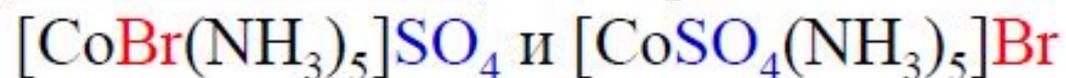
# Изомеры-2

Оптические изомеры

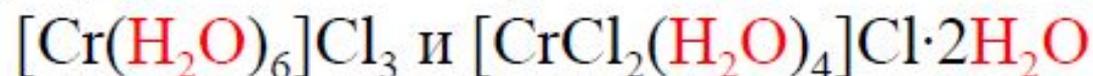


# Изомеры-3

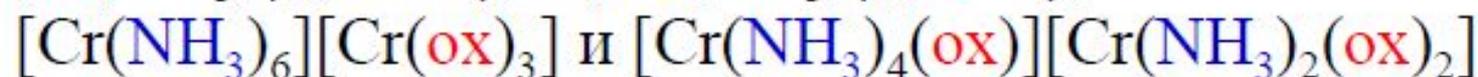
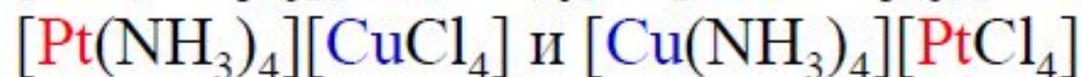
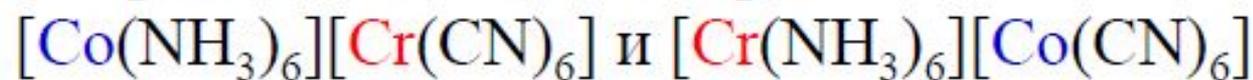
Ионизационные изомеры:



Гидратные изомеры:



Координационные изомеры:

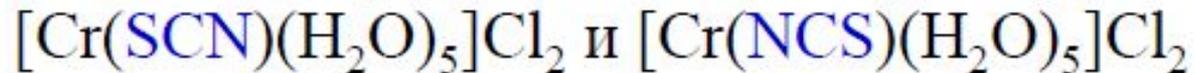
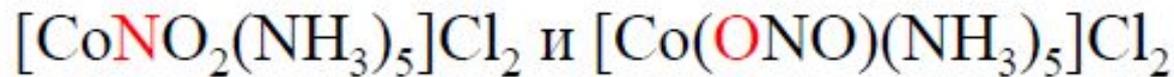


Полимеризационные изомеры:

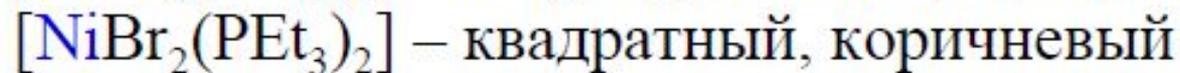
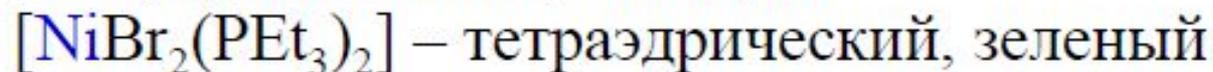


# Изомеры-4

Связевые изомеры:



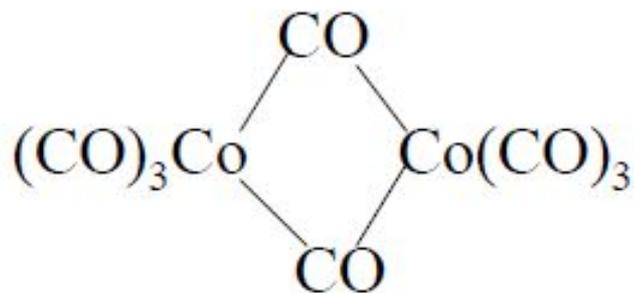
Конформационные изомеры:



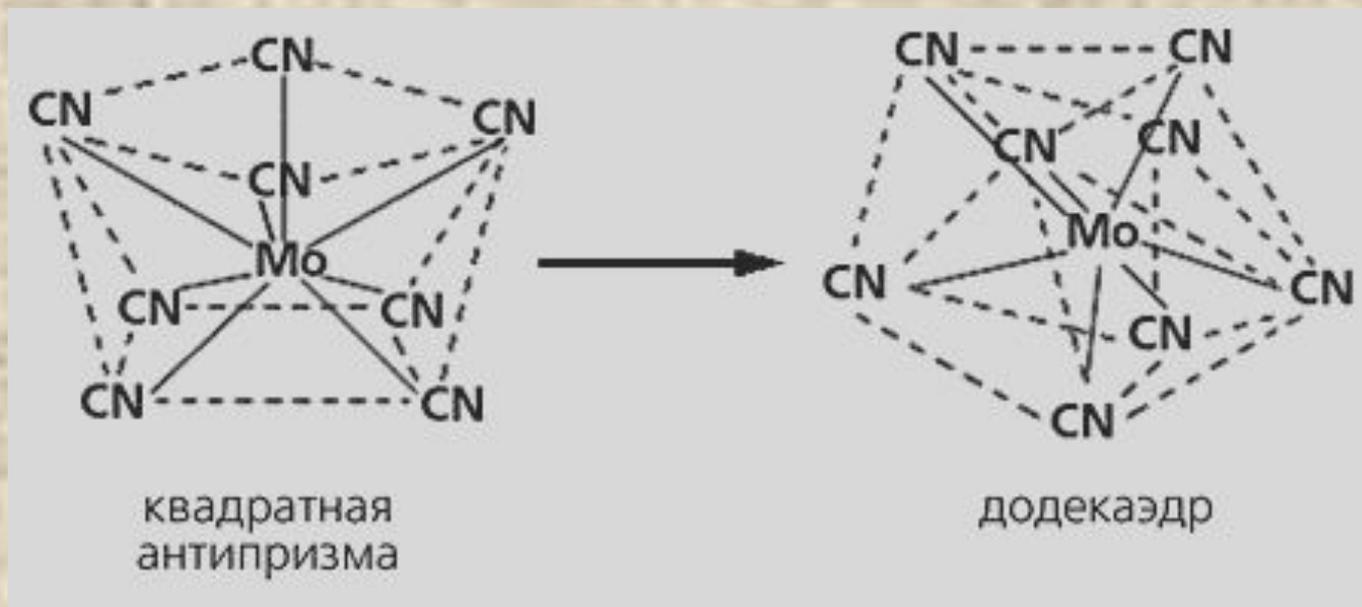
Структурные изомеры:



и



## Конформационные изомеры





## Типы:

нейтральные:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$

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

## Дентатность:

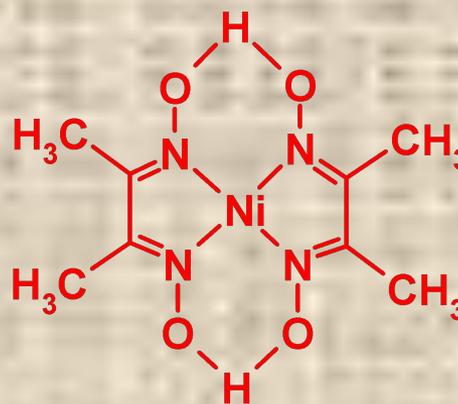
Монодентатные:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{F}^-$

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

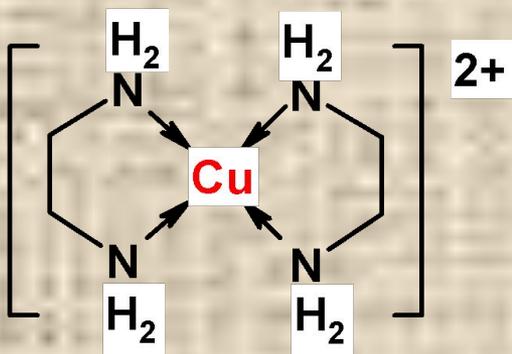




## Хелатные комплексы:

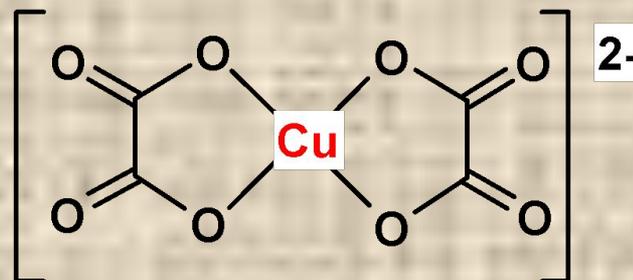


бис(диметилглиоксимато)никель(II)



а

Нейтральный лиганд



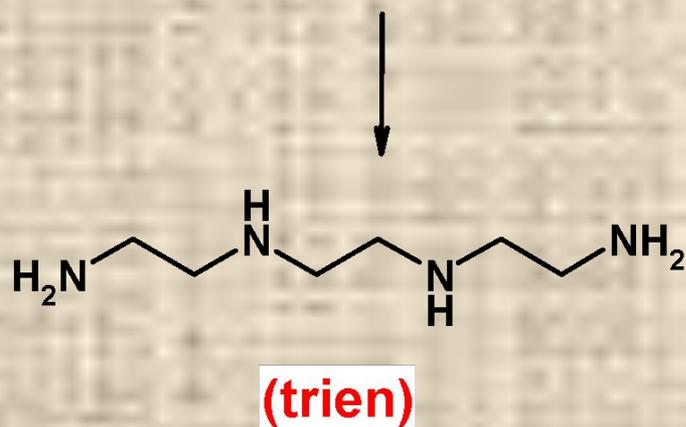
á

Анионный лиганд

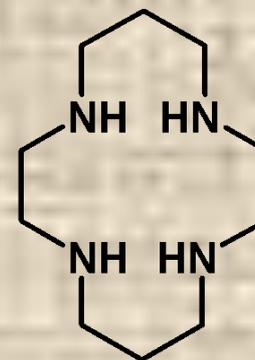




Макроциклический



**2-3-2**

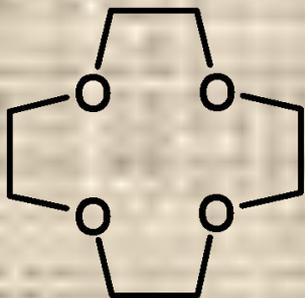


L=	$\text{NH}_3$	<b>en</b>	<b>trien</b>	<b>2-3-2</b>
n=	4	2	1	1
$\lg_{\beta n} =$	8,12	13,5	13,8	14,6

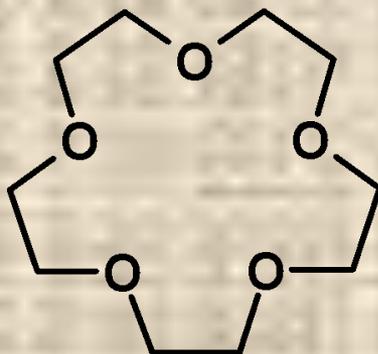




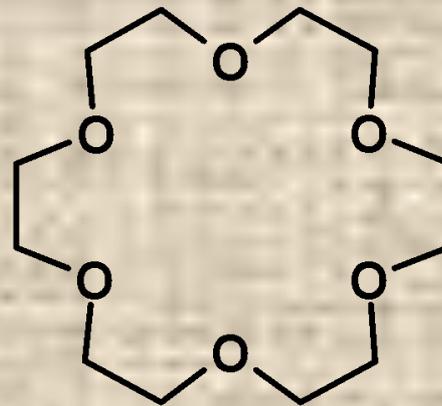
## Макроциклические



12-краун-4



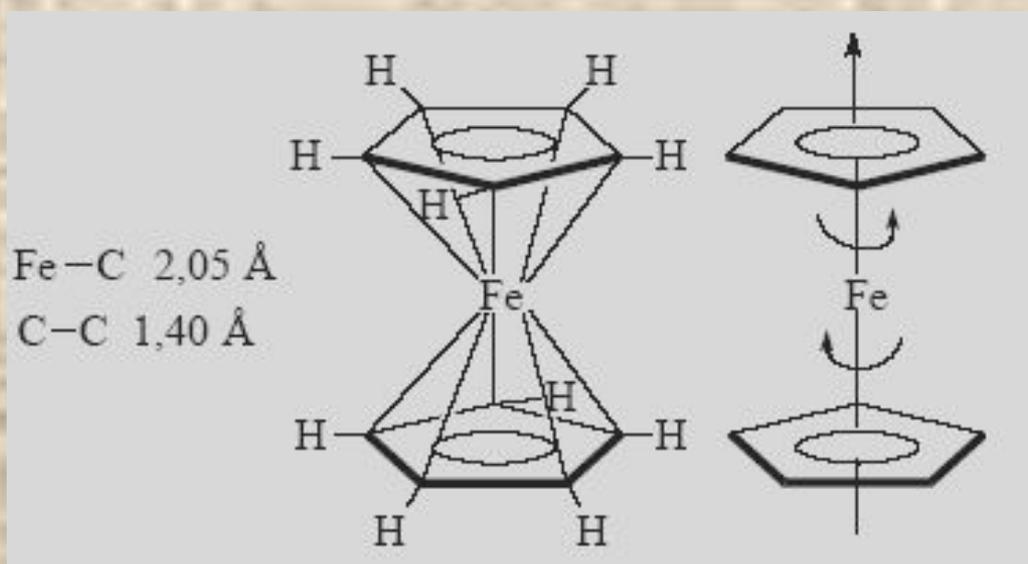
15-краун-5



18-краун-6

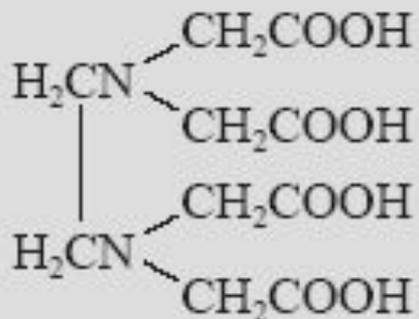


## Сандвичевые соединения. Ферроцен.

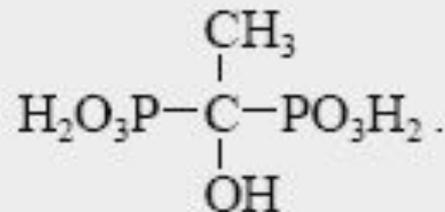




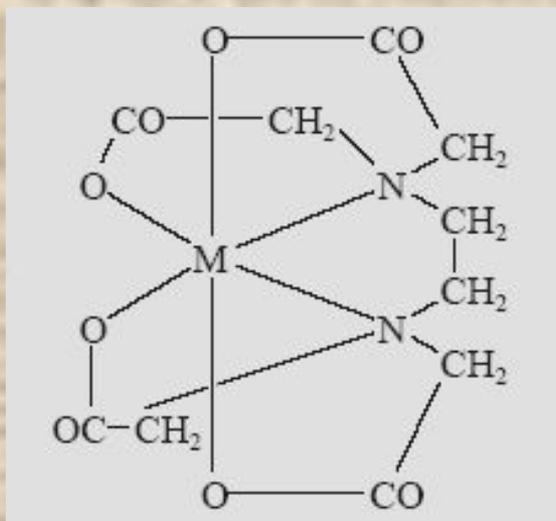
## Комплексоны



Этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА) -  $\text{H}_4\text{edta}$

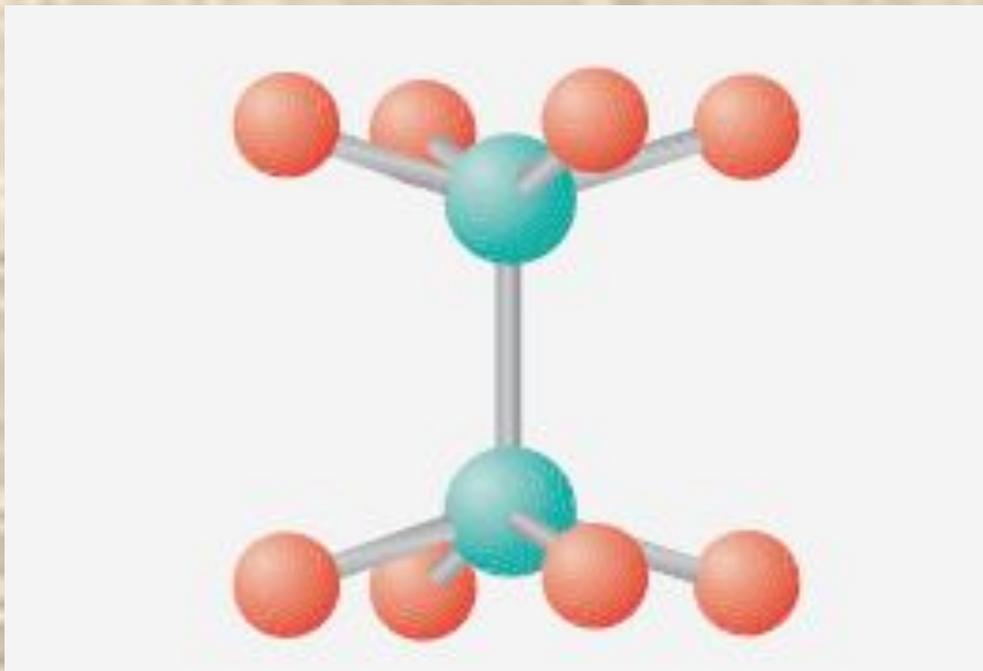


Оксиэтилендифосфоновая кислота (ОЭДФ)



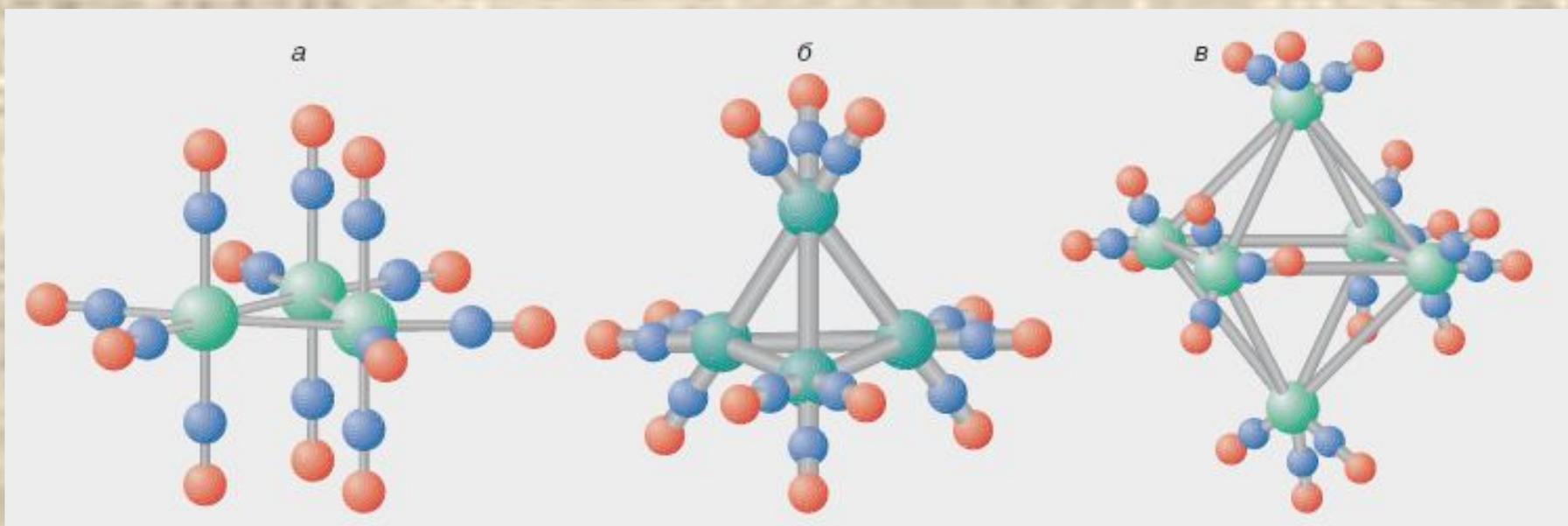


Многоядерный комплекс относят к кластерному типу, когда атомы комплексообразователя непосредственно связаны между собой: ион  $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$

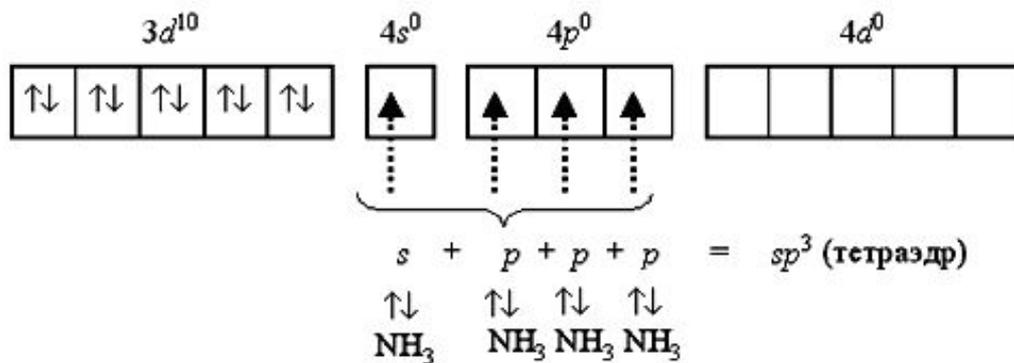


## Карбонильные кластеры:

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

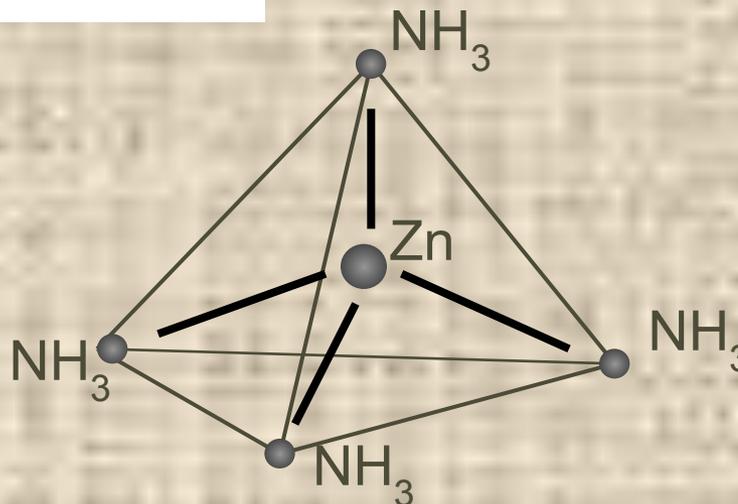


## Метод ВС



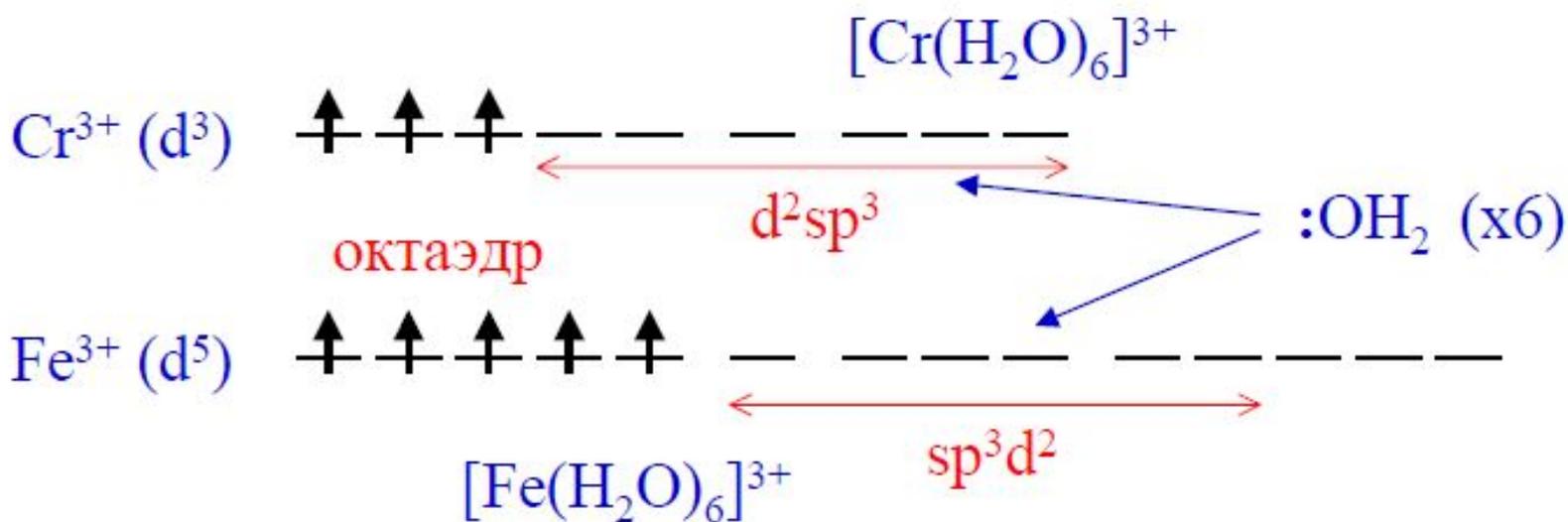
Донорно-акцепторное взаимодействие :  
центральный атом-акцептор;  
лиганд- донор

Геометрическая форма молекулы – тетраэдр



# ОСНОВЫ МВС

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



(не гибридизация!)

# Ограничения МВС

МВС объясняет геометрическое строение известных комплексов

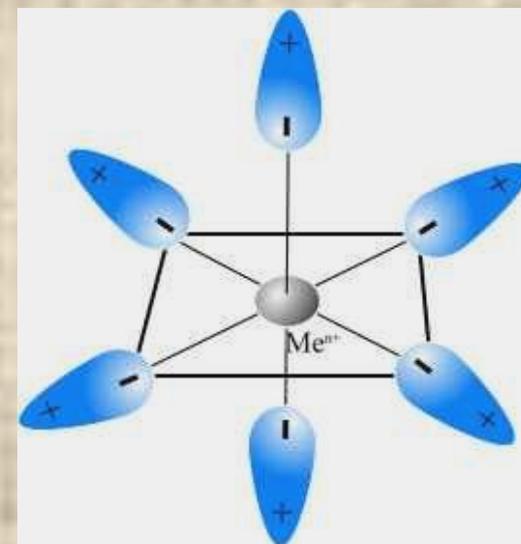
Но:

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



## Теория кристаллического поля

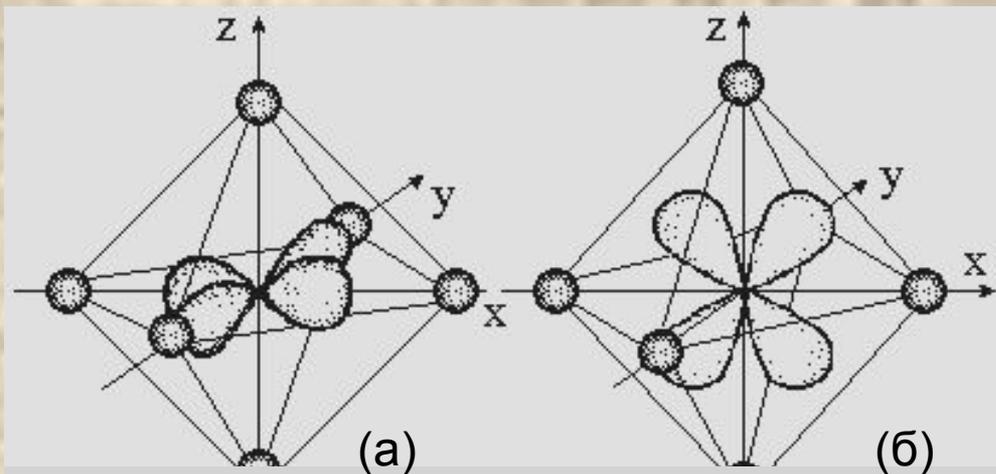
- ❑ Химическая связь комплексообразователь – лиганд считается электростатической
- ❑ Лиганды располагаются вокруг комплексообразователя в вершинах правильных многогранников (полиэдров) в виде точечных зарядов.
- ❑ Взаимодействие центрального атома с лигандами рассматривается с учетом всех особенностей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



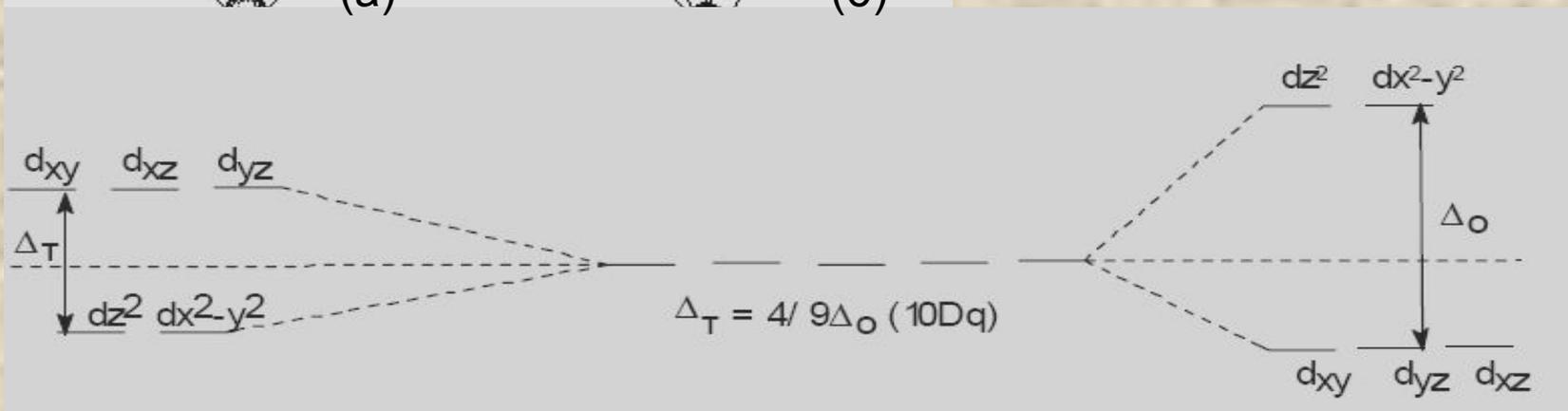
# Общие положения ТКП

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

## Расщепление d-орбиталей



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



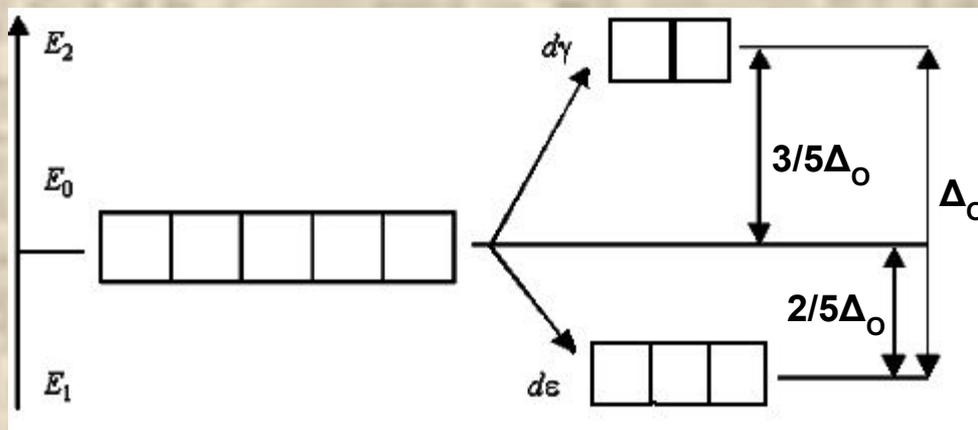
Тетраэдрическое поле

Сферическое поле

Октаэдрическое поле



## Энергия расщепления октаэдрическим полем



$\Delta_o$  — энергия расщепления октаэдрическим полем

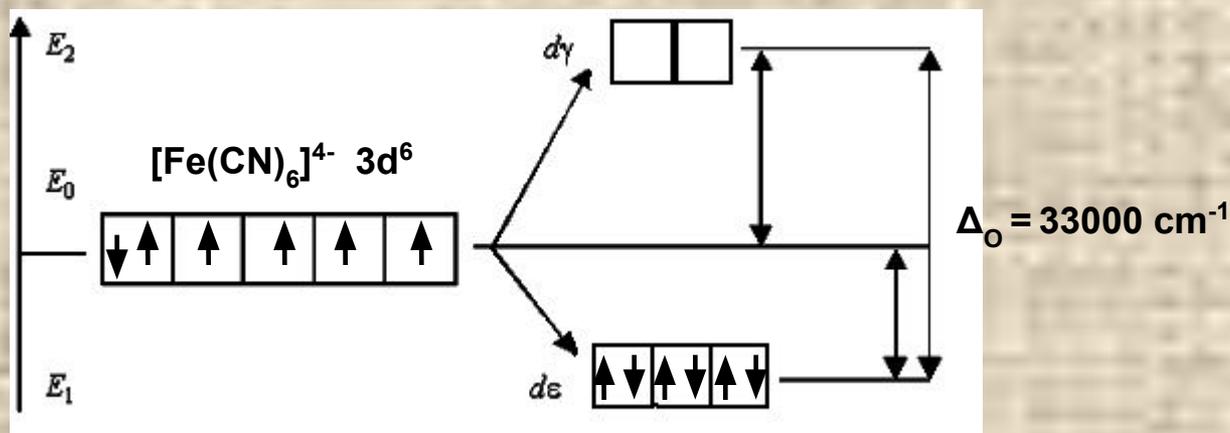


Значения величин расщепления кристаллическим полем ( $\Delta_0$ ) и энергии спаривания (P)

Эл.конфиг.	ион	лиганды	P, см <sup>-1</sup>	$\Delta_0$ , см <sup>-1</sup>	СПИНОВ.СОСТ.
d <sup>4</sup>	Cr <sup>2+</sup>	6 H <sub>2</sub> O	23 500	13 900	В.С.
	Mn <sup>3+</sup>	6 H <sub>2</sub> O	28 000	21 000	В.С.
d <sup>5</sup>	Mn <sup>2+</sup>	6 H <sub>2</sub> O	25 500	7 800	В.С.
	Fe <sup>3+</sup>	6 H <sub>2</sub> O	30 000	13 700	В.С.
d <sup>6</sup>	Fe <sup>2+</sup>	6 H <sub>2</sub> O	17 600	10 400	В.С.
		6 CN <sup>-</sup>		33 000	Н.С.
	Co <sup>3+</sup>	6 F <sup>-</sup>	21 000	13 000	В.С.
		6NH <sub>3</sub>		23 000	Н.С.
d <sup>7</sup>	Co <sup>2+</sup>	6 H <sub>2</sub> O	22 500	9 300	В.С.



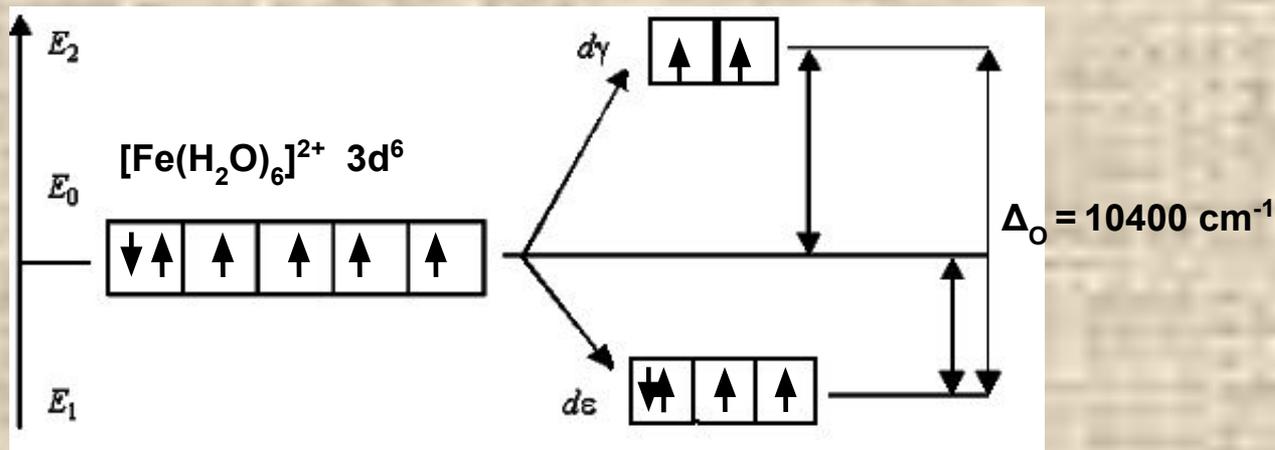
## Сильное и слабое поле



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



## Сильное и слабое поле



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



# Магнитные свойства

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

$S$  – суммарный спин

$n$  – число неспаренных электронов

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

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

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

# Особенности ТКП

Метод ТКП прост и объясняет и предсказывает:

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

Не объясняет и не предсказывает:

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

ТКП не рассматривает особенности строения лигандов

# ММО для комплексов

Метод МО:

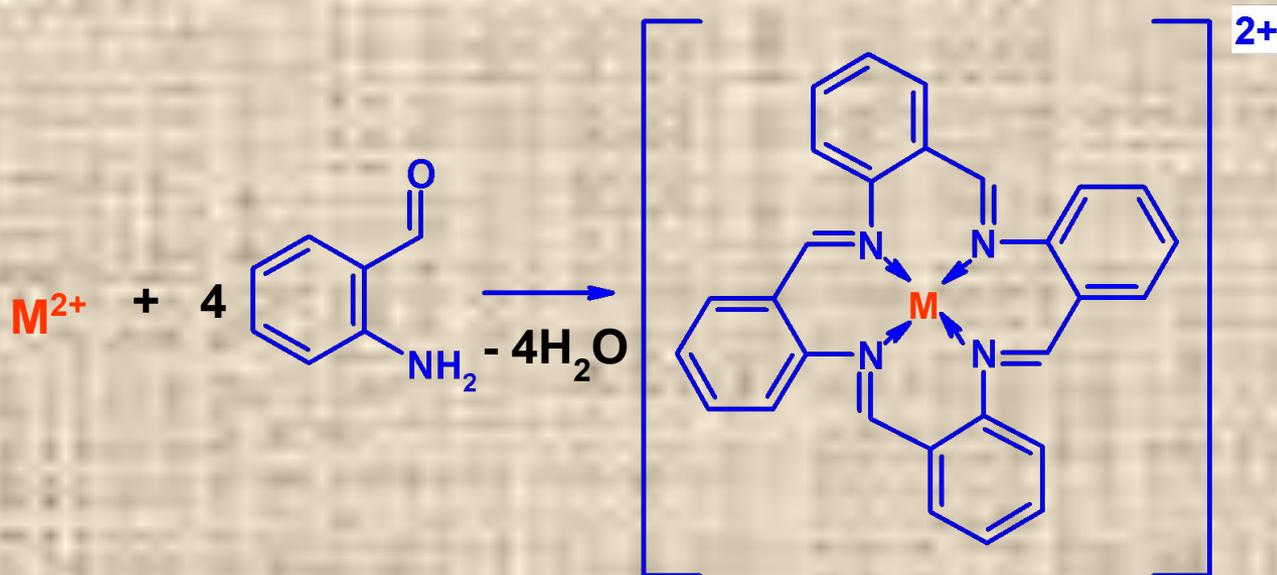
- 1) Универсален (описывает все свойства комплексов)
- 2) Сложен (требует знание квантовой механики и теории групп)
- 3) Учитывает ковалентное взаимодействие

1-е приближение ММО для комплексов:

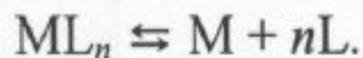
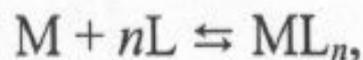
- 1) Принимается во внимание только  $\sigma$ -связь М-L
- 2) Все связи считаются 2с-2е
- 3) Учитываются только валентные орбитали

# Комплексообразование в растворах

## Темплатный синтез



# Устойчивость комплексов



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



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

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



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

$$K_{неуст} = \frac{1}{K_{уст}}$$





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

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

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

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





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

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

При добавлении  $\text{S}^{2-}$



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

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

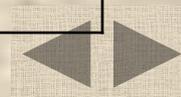
При избытке  $\text{H}^+$





## Константы нестойкости некоторых комплексов

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



# Лабильность и инертность

Лабильность и инертность – параметры кинетической стабильности

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

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



# Выводы и заключения

---

Химия комплексных соединений важнейшей является частью неорганической химии.

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



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