

Лекция 5

Комплексные соединения

Рассматриваемые вопросы:

1. Общая характеристика и основные понятия
2. Координационная связь в комплексных соединениях.
3. Координационное число комплексообразователя и дентатность лигандов.
4. Монодентатные лиганды, хелаты, макроциклы.
5. Номенклатура комплексных соединений.
6. Устойчивость комплексных соединений в растворах.
7. Изомерия комплексных соединений.
8. Химическая связь в комплексных соединениях. Теория кристаллического поля.

Общая характеристика и основные понятия

Комплексные соединения имеют сложный состав и могут быть образованы из простых соединений:



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



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

Комплексные соединения следует отличать от двойных солей: $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$.

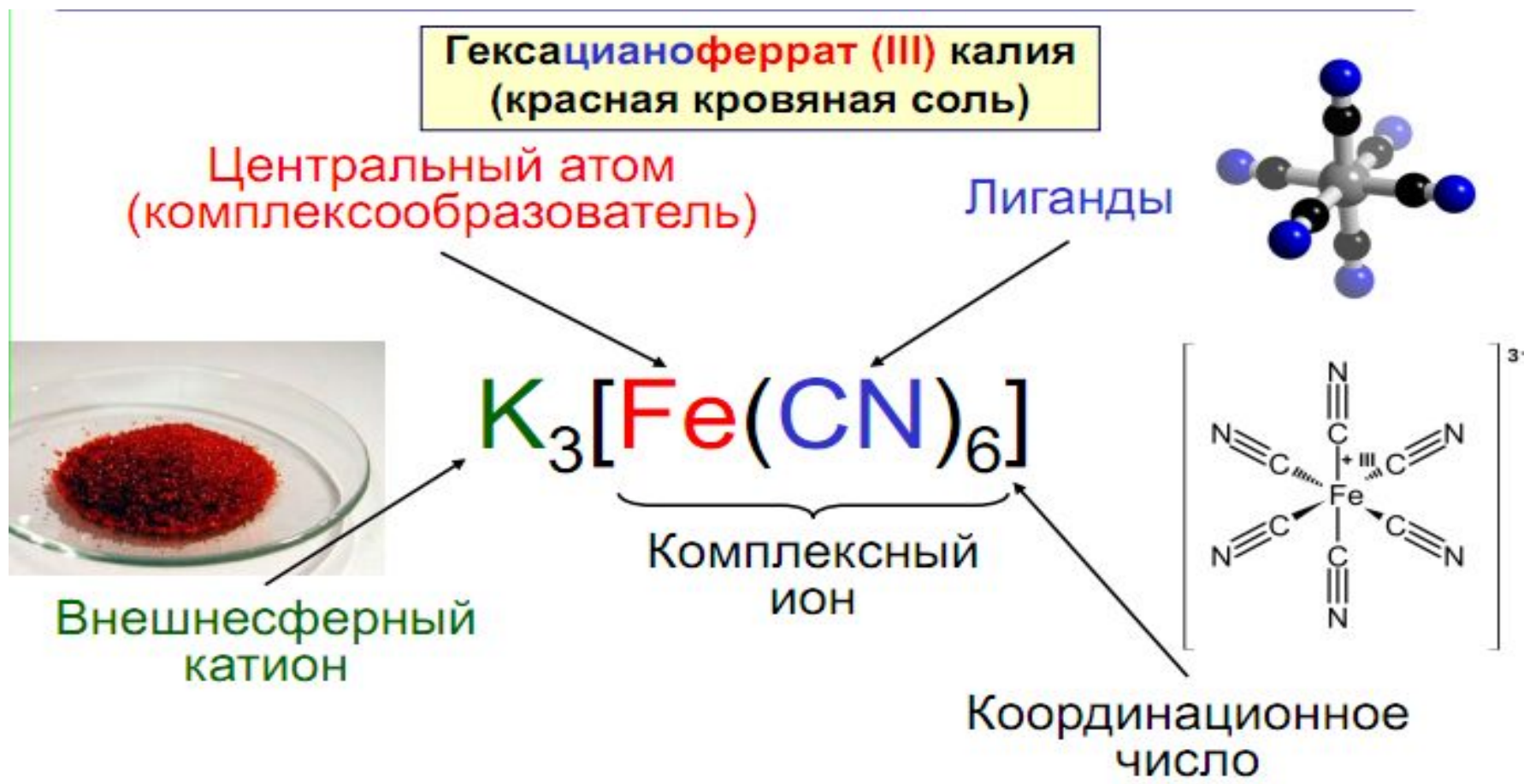
Общая характеристика и основные понятия



**Альфред Вернер
(1866 — 1919)
Нобелевская премия по
химии 1913 г
«Создание теории строения
комплексных соединений»**

Общая характеристика и основные понятия

Комплексные соединения также называют *координационными*:



Общая характеристика и основные понятия

Комплексообразователи: почти все элементы ПСХЭ.

Наиболее распространенные: ионы переходных металлов:



Наименее распространенные: ионы щелочных и щелочноземельных металлов.

Устойчивые комплексы образуют и некоторые неметаллы:



Существуют комплексы на основе благородных газов:



Общая характеристика и основные понятия

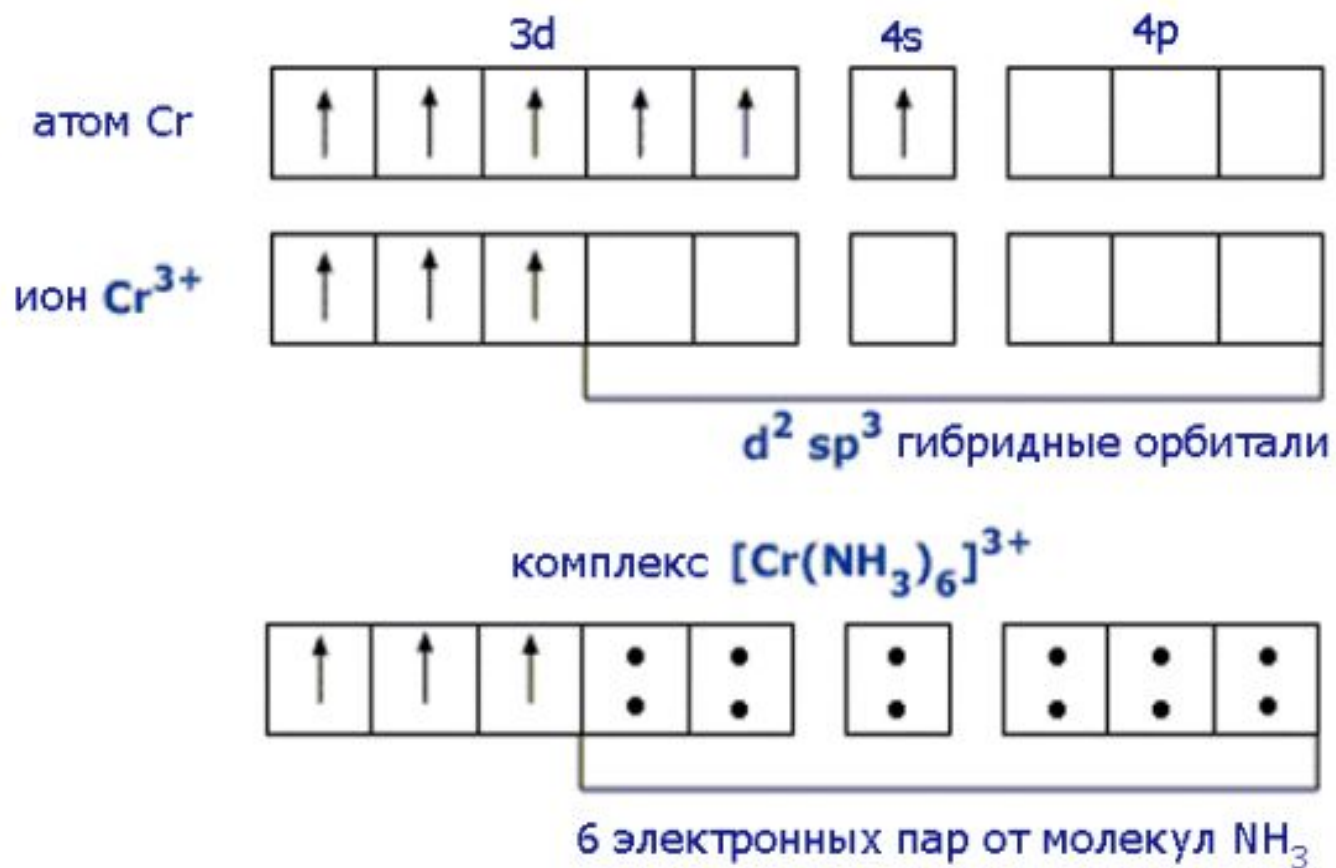
Лиганды: электроотрицательные атомы N, P, As, Sb, O, S, Se, Te, F, Cl, Br, I, входящие в состав отрицательных ионов либо полярных молекул.

Координируются вокруг атома (или иона) комплексообразователя, образуя с ним ковалентные (координационные) связи по донорно-акцепторному механизму:



Координационная связь

Образование связи в комплексном соединении с позиций МВС:



Координационное число комплексообразователя и дентатность лигандов

Координационное число комплексообразователя — это число свободных орбиталей, предоставляемых для образования связи.

Определяется как произведение числа лигандов на их дентатность.

Дентатность лиганда — это число неподеленных электронных пар, предоставляемых для образования связи.

Координационное число комплексообразователя и дентатность лигандов

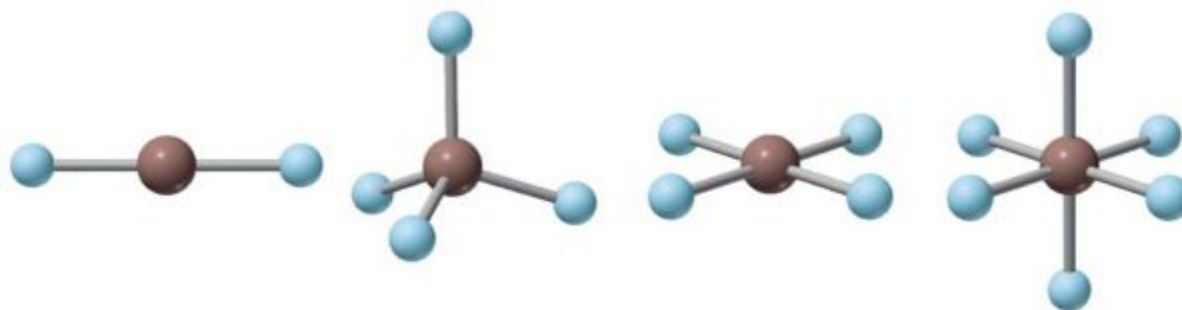
Т а б л и ц а 2.1. Координационные числа, характерные для ионов некоторых металлов

Ионы M^+	КЧ	Ионы M^{2+}	КЧ	Ионы M^{3+}	КЧ
Cu^+	2, 4	Be^{2+}	4	Sc^{3+}	6
Ag^+	2	Mn^{2+}	4, 6	Cr^{3+}	6
Au^+	2, 4	Fe^{2+}	6	Fe^{3+}	6
		Co^{2+}	4, 6	Co^{3+}	6
		Ni^{2+}	4, 6	Rh^{3+}	6
		Cu^{2+}	4, 6	Au^{3+}	4
		Zn^{2+}	4, 6		
		Pt^{2+}	4		
		Pd^{2+}	4		

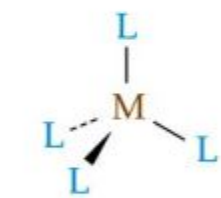
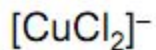
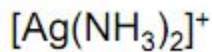
Величина координационного числа зависит от размера, заряда и электронной конфигурации иона-комплексообразователя.

Координационное число комплексообразователя и дентатность лигандов

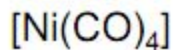
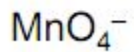
Различным значениям координационных чисел соответствуют следующие наиболее типичные геометрические группировки:



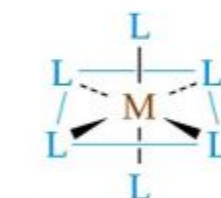
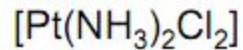
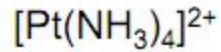
Линейный



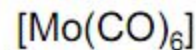
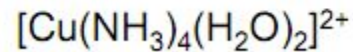
Тетраэдрический



Квадратный



Октаэдрический



Координационное число комплексообразователя и дентатность лигандов

Зависимость значений координационных чисел от отношения
размеров комплексообразователя и лигандов

$$r(\text{Me})/r(\text{L})$$

$r(\text{Me})$ — радиус комплексообразователя

$r(\text{L})$ — радиус лиганда

При $0,22 < r(\text{Me})/r(\text{L}) < 0,41$ КЧ комплексообразователя = 4,
устойчива тетраэдрическая координация;

При $0,41 < r(\text{Me})/r(\text{L}) < 0,65$ КЧ комплексообразователя = 6,
устойчива октаэдрическая координация.

Координационное число комплексообразователя и дентатность лигандов

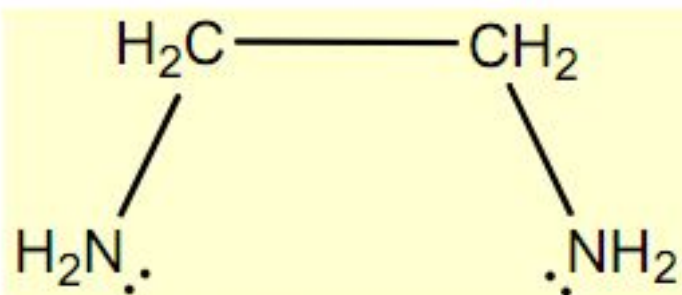
Dentate (англ.) - зубчатый

По числу атомов, выступающих в качестве донорных:

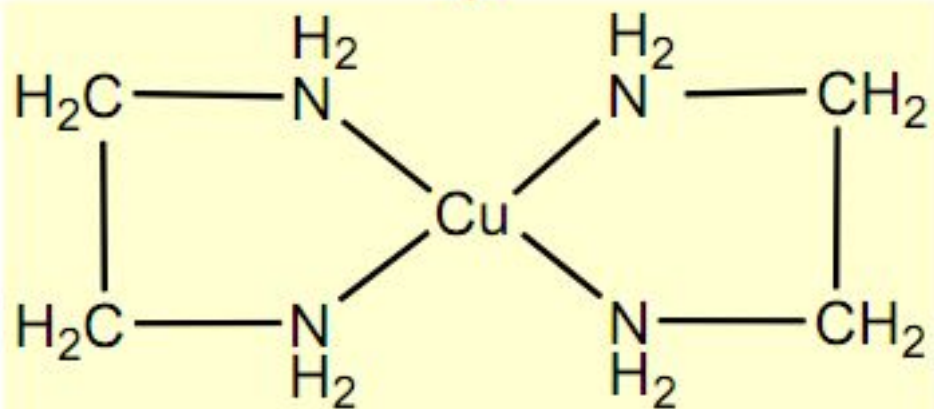
<u>Монодентатные:</u>	занимают одно координационное место у катиона
<u>Полидентатные:</u>	занимают два и более мест у одного и того же координационного центра

Наиболее распространенные монодентатные лиганды:
 H_2O , OH^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , SCN^- , S^{2-} , NH_3 , N_2H_4 , PX_3 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$), CO , CN^- , H^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- .

Координационное число комплексообразователя и дентатность лигандов

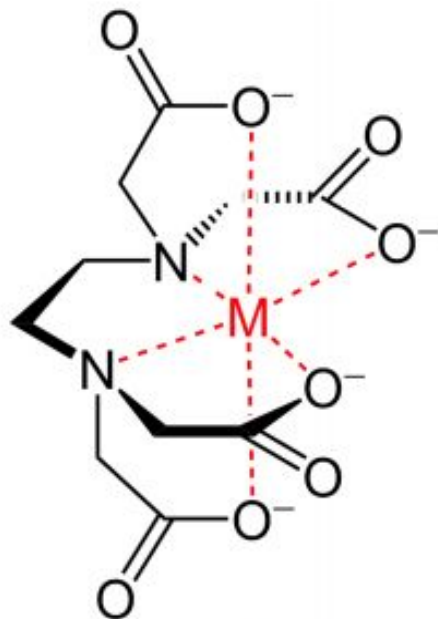
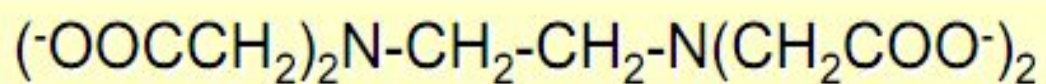
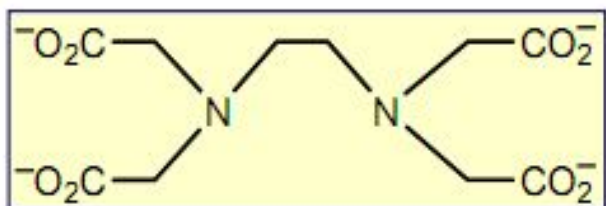


Этилендиамин

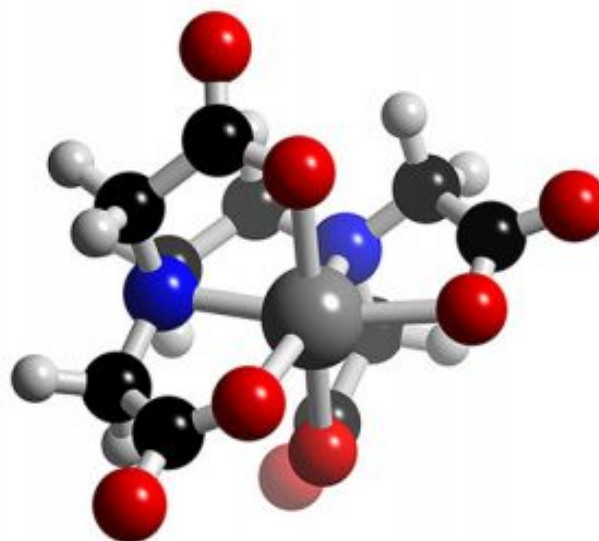


Хелатные лиганды — полидентатные лиганды, образующие несколько координационных связей с одним и тем же атомом или ионом (если позволяет строение).

Координационное число комплексообразователя и дентатность лигандов



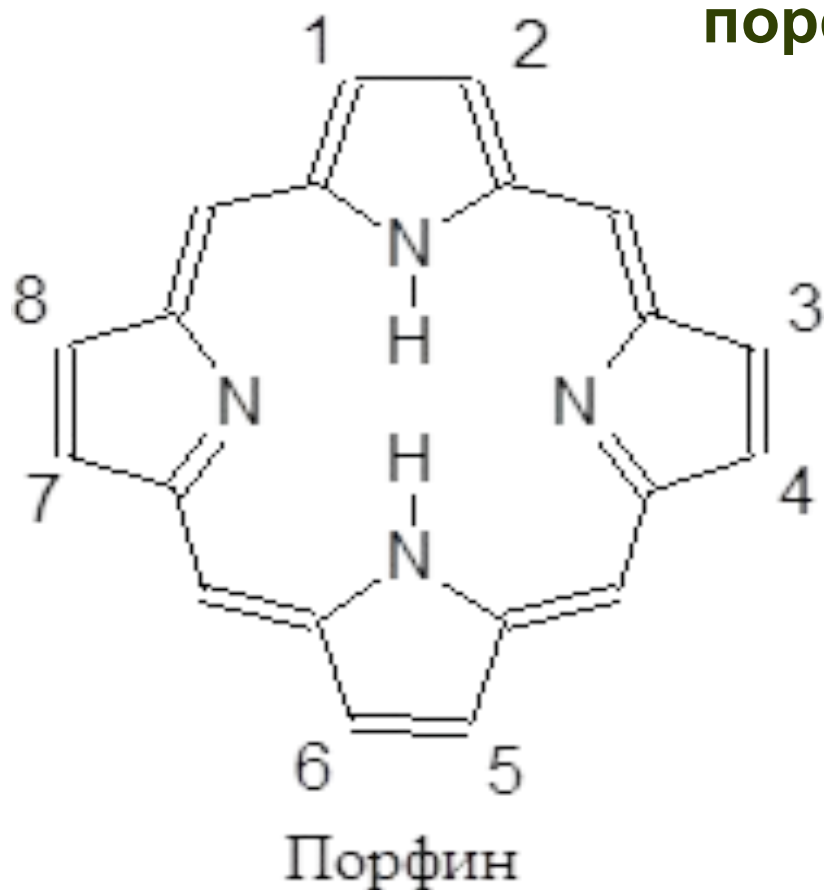
$[\text{M}(\text{EDTA})]^-$
3D структурная формула



$[\text{Cr}(\text{EDTA})]^-$
3D молекулярная модель

Координационное число комплексообразователя и дентатность лигандов

Хелаты с макроциклическими лигандами на основе порфина.

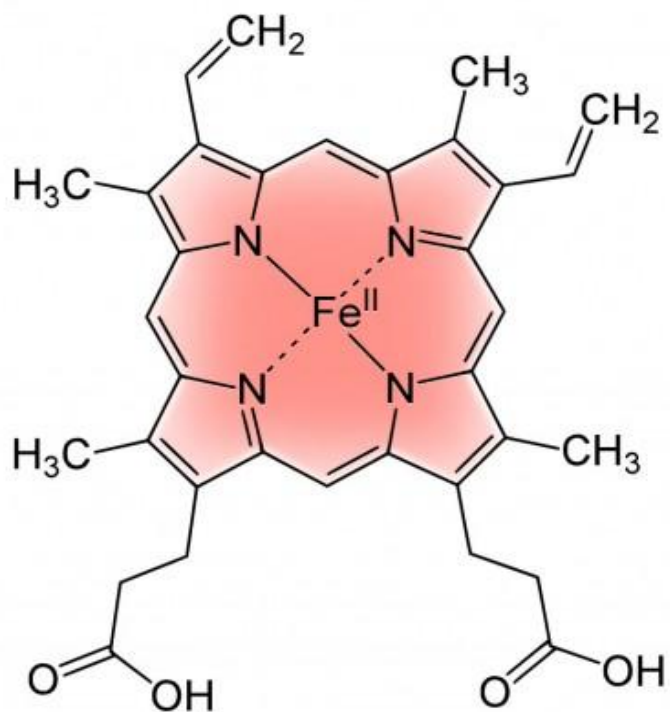


Порфин — плоский макроцикл, ароматическая сопряженная система, тетрадентатный лиганд.

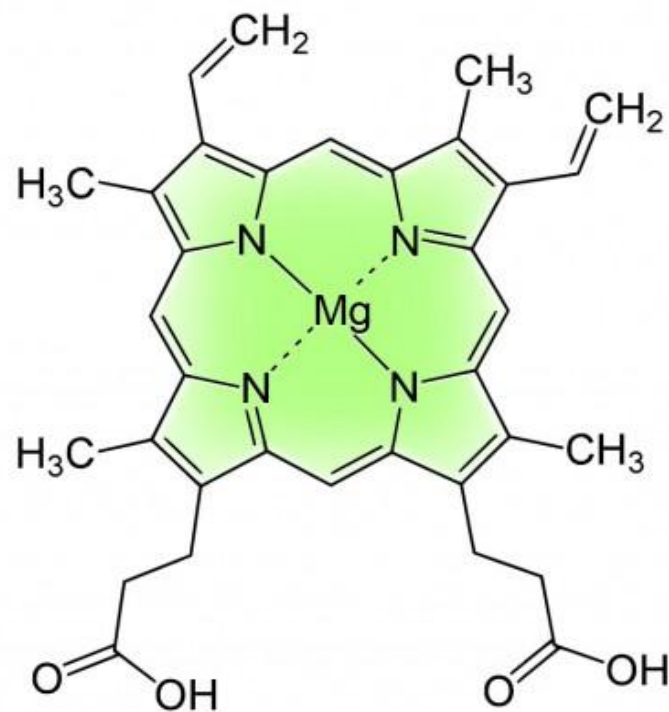
Пофирины — продукты замещения порфина, содержат заместители в пиррольных циклах.

Координационное число комплексообразователя и дентатность лигандов

Порфирины — хлорофилл и гем крови



Формула гемоглобина



Формула хлорофилла

Координационное число комплексообразователя и дентатность лигандов

Амбидентатные лиганды — присоединяются к комплексообразователю разными способами.

NCS⁻ :

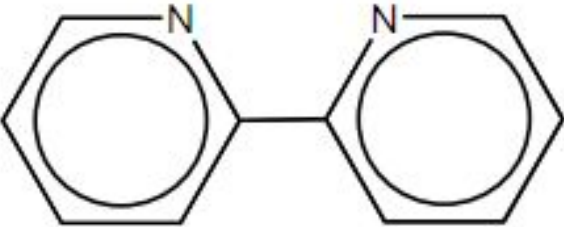
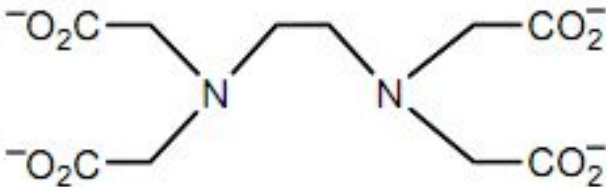
M—SCN (тиоционатные комплексы) $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$

M—NCS (изотиоционатные комплексы) $[\text{Zn}(\text{NCS})_4]^{2-}$

Способ определяется природой комплексообразователя.

NO₂⁻, CN⁻, CO, (NH₂)₂CO, (NH₂)₂CS и др.

Номенклатура комплексных соединений

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 (bpy)
OH^-	Гидроксо		
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	Оксалато (ox)		
O^{2-}	Оксо		Этилендиаминтетраацетато (edta)
H^-	Гидридо		

Номенклатура комплексных соединений

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

$Na_2[ZnCl_4]$ — тетрахлоороцинкат натрия

$K_3[Fe(SCN)_5NO]$ — пентатиоционатонитрозилферрат (II) калия

$[CoNO(NH_3)_5]Cl_2$ — дихлорид нитрозопентаамминкобальта (III)

$[Co(NO_2)(NH_3)_5]SO_4$ — сульфат нитропентаамминкобальта (III)

$[Co(ONO)(H_2O)_5](NO_3)_2$ — динитрат нитритопентааквакобальта (III)

$[Fe(CO)_5]$ — пентакарбонилжелезо

$[Co(NO_2)_2(en)_2]$ — динитритобис(этилендиаммин) кобальт (II)

Определить заряд иона-комплексобразователя!

Устойчивость комплексных соединений в водных растворах

Комплексные соединения с заряженной координационной сферой — сильные электролиты:



Координационная сфера диссоциирует как **слабый** электролит:

- 1) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \leftrightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_5]^{3-} + \text{CN}^-$
- 2) $[\text{Fe}(\text{CN})_5]^{3-} \leftrightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_4]^{2-} + \text{CN}^-$
- 3) $[\text{Fe}(\text{CN})_4]^{2-} \leftrightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_3]^- + \text{CN}^-$
- 4) $[\text{Fe}(\text{CN})_3]^- \leftrightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_2] + \text{CN}^-$
- 5) $[\text{Fe}(\text{CN})_2] \leftrightarrow [\text{Fe}(\text{CN})]^+ + \text{CN}^-$
- 6) $[\text{Fe}(\text{CN})]^+ \leftrightarrow [\text{Fe}]^{2+} + \text{CN}^-$

Устойчивость комплексных соединений в водных растворах

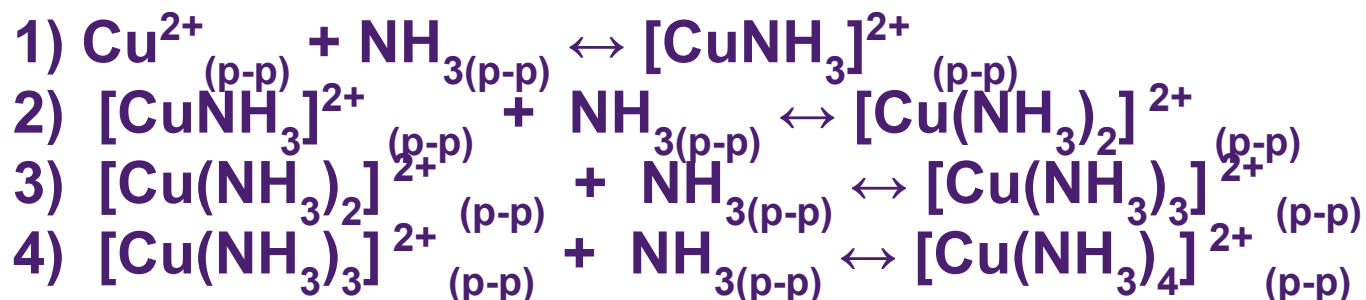
Каждая степень диссоциации может быть охарактеризована константой диссоциации, которая в данном случае называется *константой нестойкости* комплекса: $K_{\text{нест}}$

Произведение констант нестойкости по всем степеням есть общая константа нестойкости β^- :

$$\beta^- ([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}) = K_{\text{нест}1} \cdot K_{\text{нест}2} \cdot K_{\text{нест}3} \cdot K_{\text{нест}4} \cdot K_{\text{нест}5} \cdot K_{\text{нест}6}$$

Устойчивость комплексных соединений в водных растворах

Образование комплекса тоже ступенчатый процесс:



Каждая ступень образования может быть охарактеризована **константой устойчивости** комплекса: $K_{\text{уст}}$

Произведение констант устойчивости по всем ступеням есть общая константа устойчивости β :

$$\beta \cdot ([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) = K_{\text{уст1}} \cdot K_{\text{уст2}} \cdot K_{\text{уст3}} \cdot K_{\text{уст4}}$$

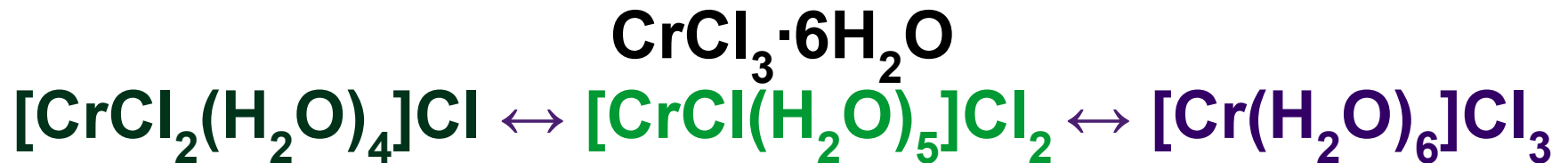
Чем больше константа устойчивости, тем прочнее комплекс

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \beta$$

Изомерия комплексных соединений

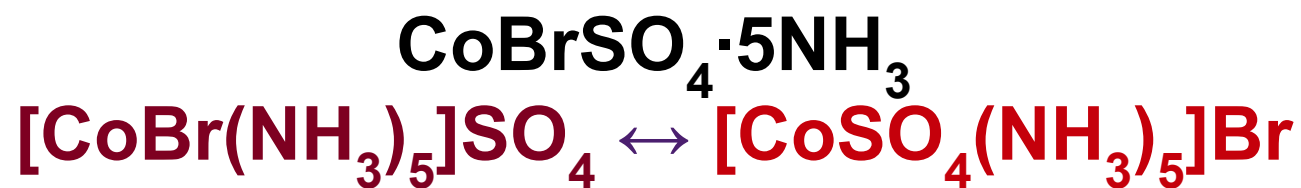
Изомеры — соединения, одинаковые по составу и массе, но разные по строению.

1) **Гидратная (сольватная) изомерия** — обусловлена различным распределением молекул воды и анионных лигандов между внешней и внутренней сферами.



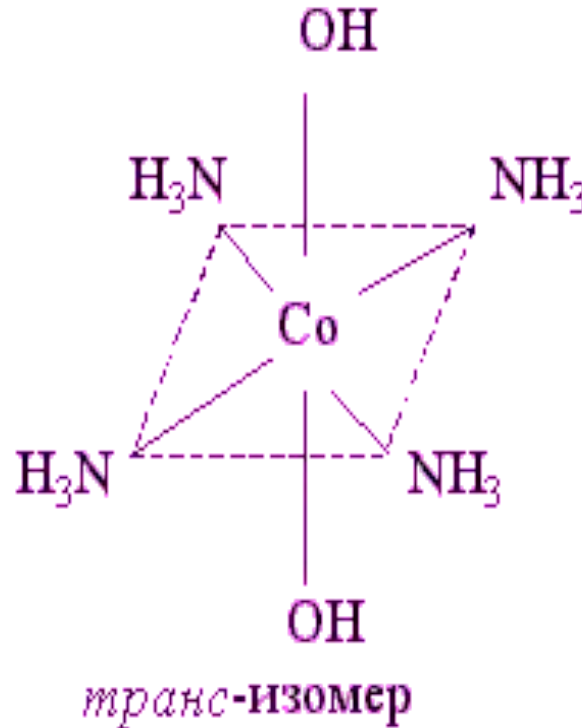
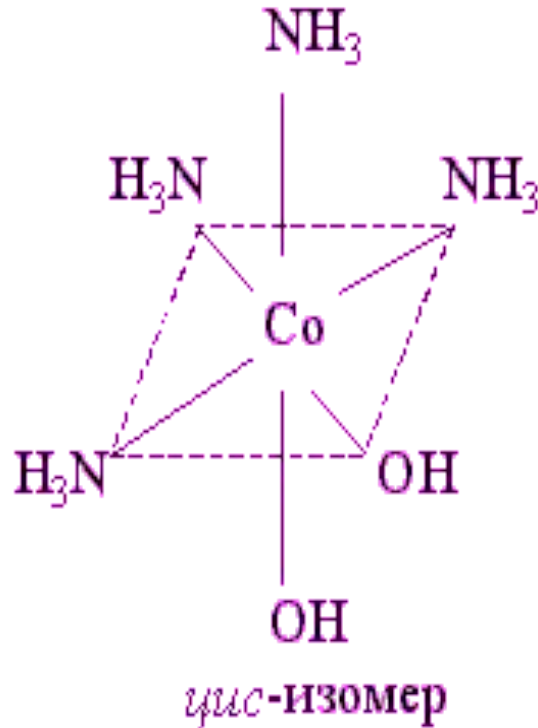
Изомерия комплексных соединений

2) **Ионизационная изомерия** — характерна только для катионных (!) комплексов. Обусловлена различным распределением ионов между внешней и внутренней сферами.



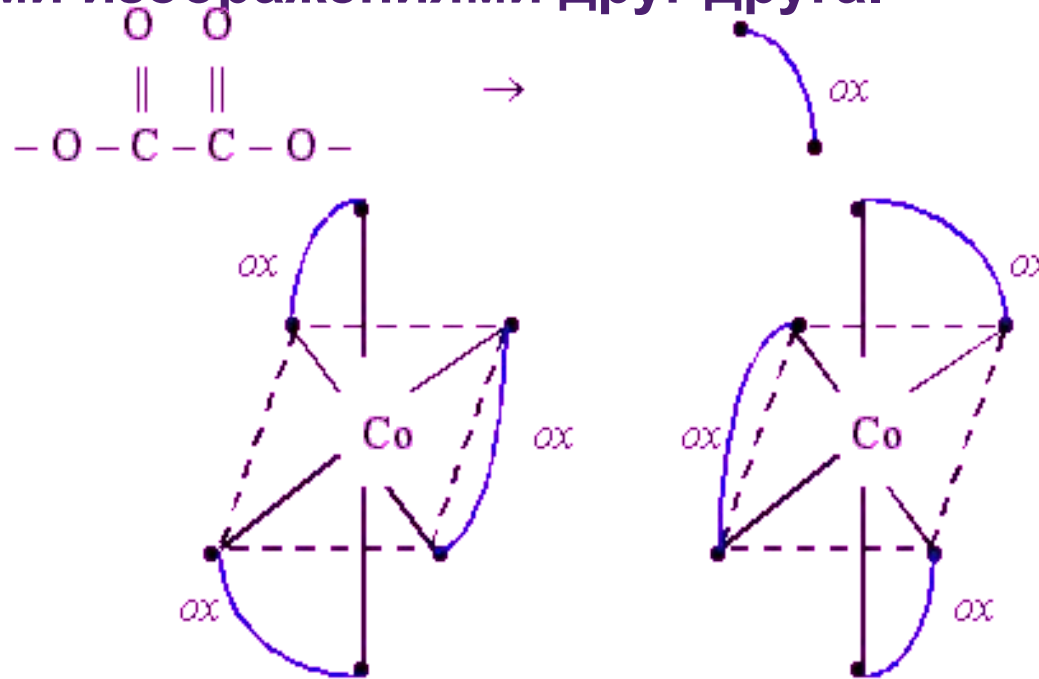
Изомерия комплексных соединений

4) **Геометрическая (цис-транс) изомерия** — обусловлена различным распределением лигандов вокруг центрального атома.



Изомерия комплексных соединений

5) **Оптическая изомерия** — наиболее сложный вид стереоизомерии. Оптические изомеры не могут быть совмещены в пространстве вращением, но являются зеркальными изображениями друг друга.



Химическая связь в комплексных соединениях

Может быть описана с позиций трех методов:

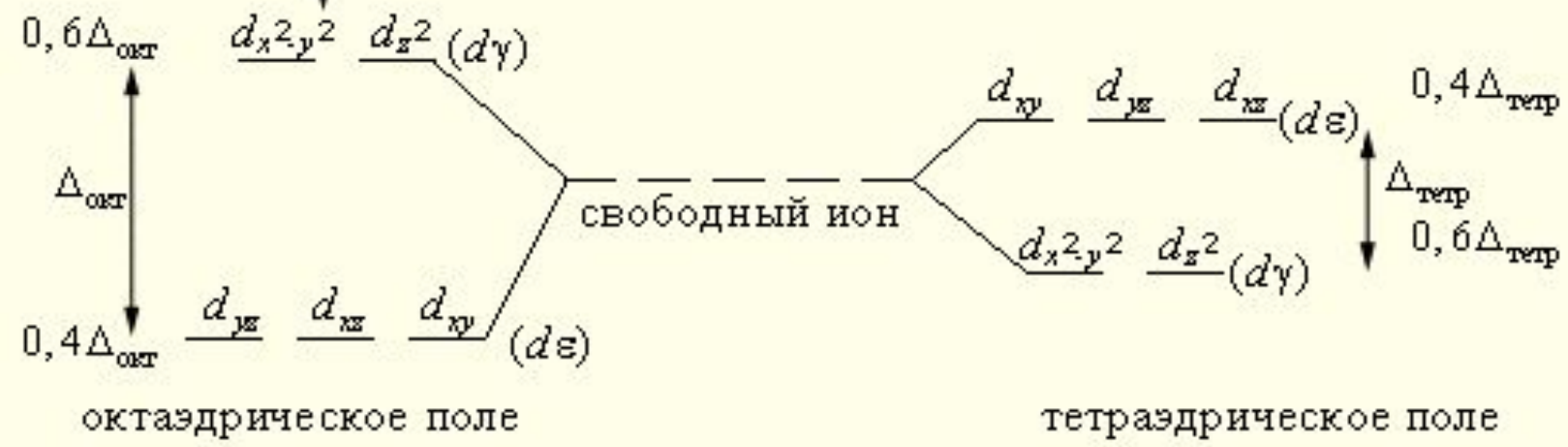
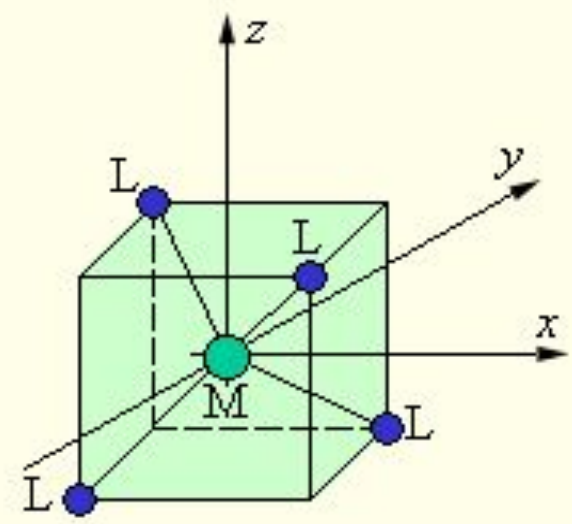
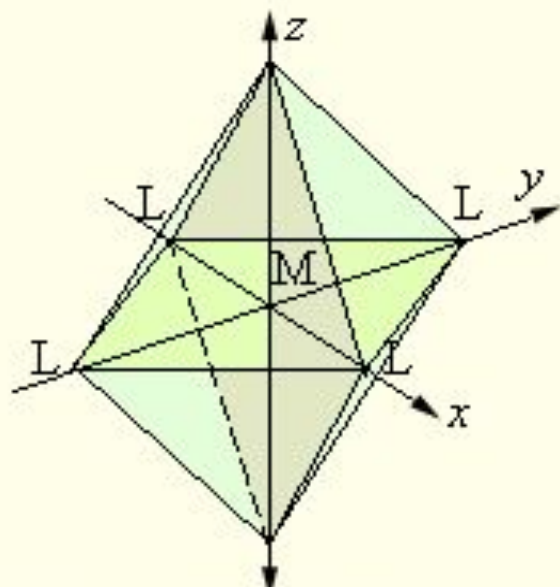
- метода валентных связей (МВС)**
- теории кристаллического поля (ТКП)**
- метода молекулярных орбиталей (ММО)**

Химическая связь в комплексных соединениях

Теория кристаллического поля

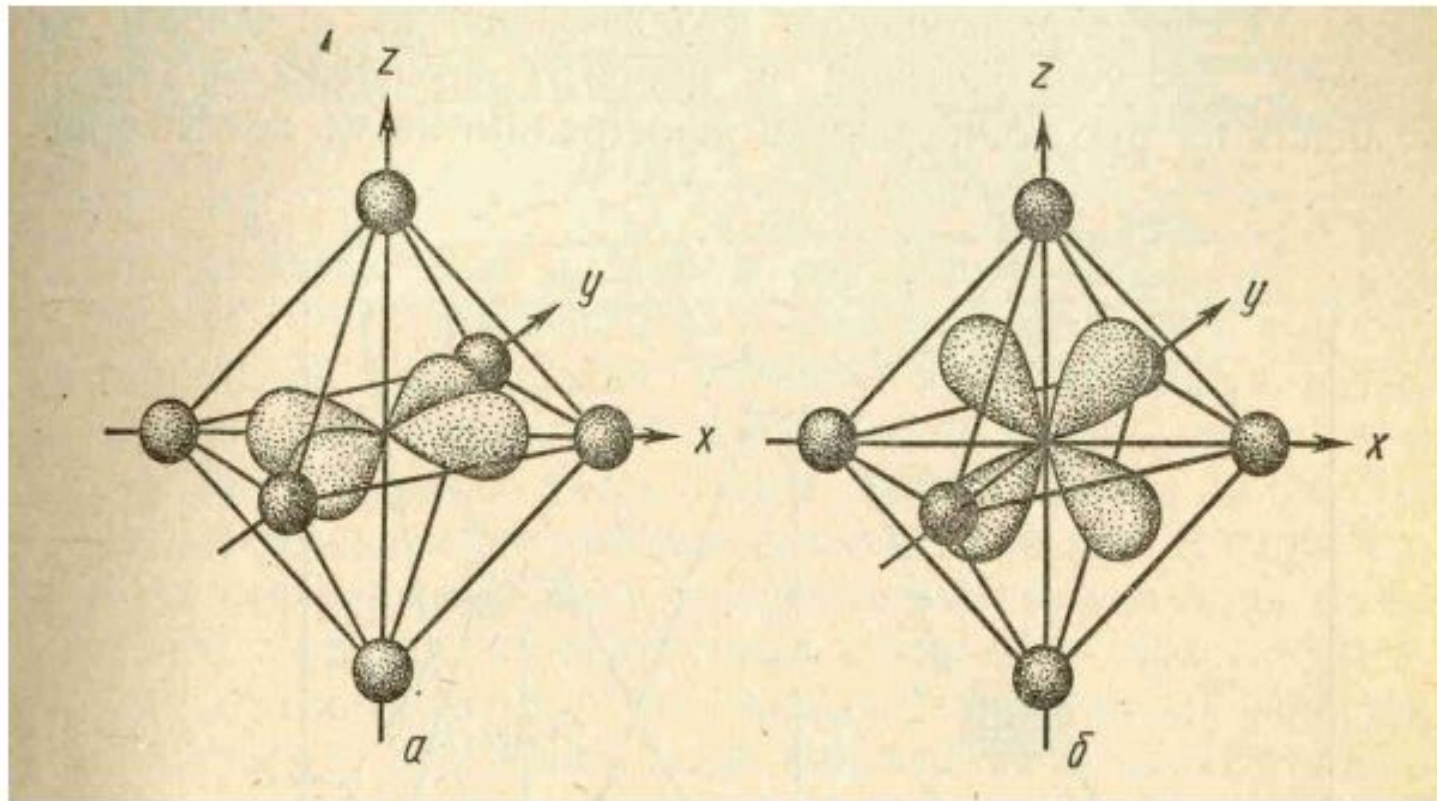
- Лиганды – **точечные заряды** (кристаллическое поле).
- Связь** между лигандами и центральным атомом – **чисто ионная**.
- Вырожденный **d-подуровень** центрального атома под действием поля лигандов **расщепляется** в соответствии с симметрией окружения.

Химическая связь в комплексных соединениях



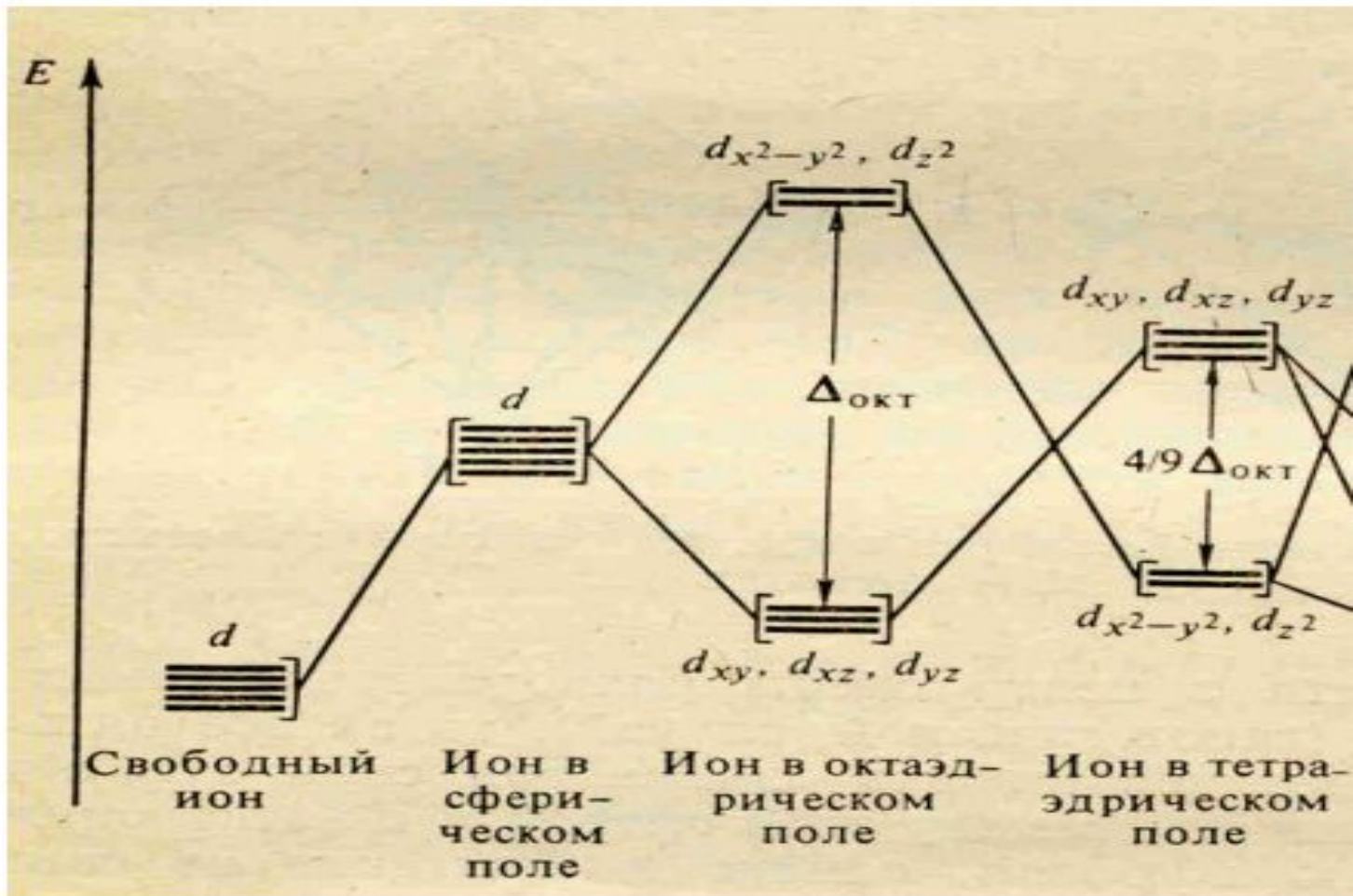
Химическая связь в комплексных соединениях

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



Химическая связь в комплексных соединениях

Теория кристаллического поля



Химическая связь в комплексных соединениях

Разность энергий между d_ϵ и d_γ - уровнями называется параметром расщепления и обозначается Δ .

Спектрохимический ряд лигандов — последовательность расположения лигандов по возрастанию их влияния на величину расщепления Δ .



Слабого поля

средней силы

сильного поля

Области повышенной электронной плотности –
электронные пары связей и неподеленные пары –
располагаются на максимальном удалении друг от друга.



**В лекции использованы материалы профессора
химического факультета МГУ им. Ломоносова
Еремина Вадима Владимировича**

**Спасибо
за внимание!**