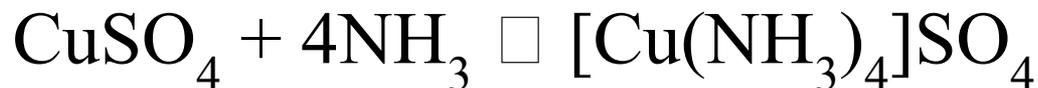
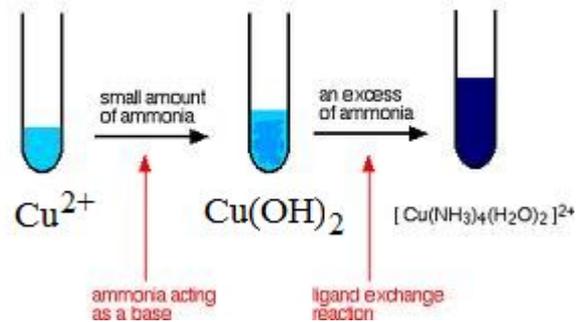
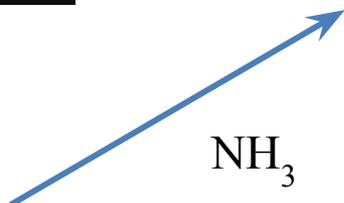


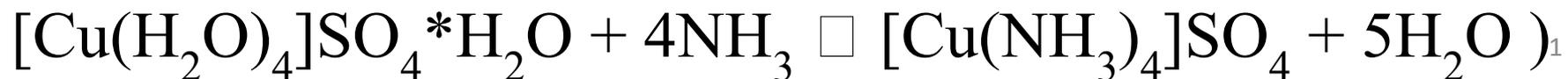
Комплексные (координационные) соединения

Строение

Соединения высшего порядка



(в водной среде и для кристаллогидратов исходные вещества – уже комплексы)



Становление «Вернеровской» координационной химии. Первые синтезы координационных соединений

1702, **Diesbach**, - т.н. кровавые соли $K_3[Fe(CN)_6]$ и $K_4[Fe(CN)_6]^{3-}$, а также “берлинская лазурь”, она же “турнбулева синь” $KFe [Fe(CN)_6]$

1763, **Lewis**, $K_2[PtCl_6]$

1798 **Tassaert**, $[Co(NH_3)_6]Cl_3$

1828, **Magnus**, $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$
Zeise, $K[PtCl_3(C_2H_4)] \cdot H_2O$

1849, **Playfair**, $Na_2[Fe(CN)_5(NO)] \cdot 2H_2O$

1858, **Roussin**, $[Fe_2S_2(NO)_4]^{2-}$

1869, **Schützenberger**, $[Pt(CO)_2Cl_2]$

1888 **Mond** $[Ni(CO)_4]$ (1919, **Hein**, - комплексы Cr(0) с C_6H_6)

1963-65, **Vaska**, $[Ir(CO)Cl(P(C_6H_5)_3)_2(O_2)]$,
Allen, Senoff, $[Ru(NH_3)_5(N_2)]^{2+}$ (!)

1984, **Kubas**, $[W(CO)_3(P(C_6H_5)_3)_2(H_2)]$

2000, **Seidel, Seppelt**, $[AuXe_4]^{2+}$ – *ксенон как лиганд!* ($[AuXe_4]_2[SbF_6]_2$)

2004 - **von Schleyer** $[Ti(P_5)_2]^-$, P_5^- - аналог $C_5H_5^-$

Литература

- Басоло Ф., Джонсон Р. Химия координационных соединений. – М.: Мир, 1966.
- Гринберг А.А. Введение в химию координационных соединений. М. – Л.: Химия, 1966.**
- Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. – М.: Высш. шк., 1985.**
- Костромина Н.А., Кумок В.Н., Скорик Н.А. Химия координационных соединений. М.: Высш. шк., 1990.
- Скопенко В.В., Григорьева В.В. Координационная химия. Киев: Вища школа, 1987.
- Кукушкин В.Ю., Кукушкин Ю.Н. Теория и практика синтеза координационных соединений. Л.: Наука, 1990.
- Бек М., Надьпал И. Исследование комплексообразования новейшими методами: Пер. с англ. – М: Мир, 1989.**
- Березин Б.Д. Координационные соединения порфиринов и фталоцианина. – М: Наука, 1978.
- Бальхаузен К., Введение в теорию поля лигандов, М.: Мир, 1964.
- Берсукер И.Б., Электронное строение и свойства координационных соединений, Л.: Химия, 1986.
- Ливер Э., Электронная спектроскопия неорганических соединений, М.: Мир, 1987, тт.1,2.
- Свиридов Д.Т., Свиридова Р.К., Смирнов Ю.Ф., Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах, М.: Наука, 1976.
- Хартли Ф., Беогес К., Оллок Р., Равновесия в растворах, М.: Мир, 1983.
- Третьяков Ю.Д., Мартыненко Л.И., Григорьев А.Н., Цивадзе А.Ю. Неорганическая химия. Кн. I, II. М. Химия. 2001.
- Координационная химия редкоземельных элементов. Под ред. В.И. Спицына. М. МГУ. 1979. 252 С.

Комплексные соединения это...

“соединения, существующие как в кристаллическом состоянии, так и в растворе, особенностью которых является наличие центрального атома (акцептора электронов), окруженного лигандами (донорами электронов). Лиганды способны ступенчато и обратимо отщепляться от центрального иона по гетеролитическому типу. В большинстве случаев в молекулярном виде координационные соединения могут рассматриваться как состоящие из молекул, способных к самостоятельному существованию.”

(Ю.Н. Кукушкин, 1985)

Основные понятия:

1. Центральный атом.

2. Лиганды.

3. Дентатность.

4. Координационная сфера, координационное число.

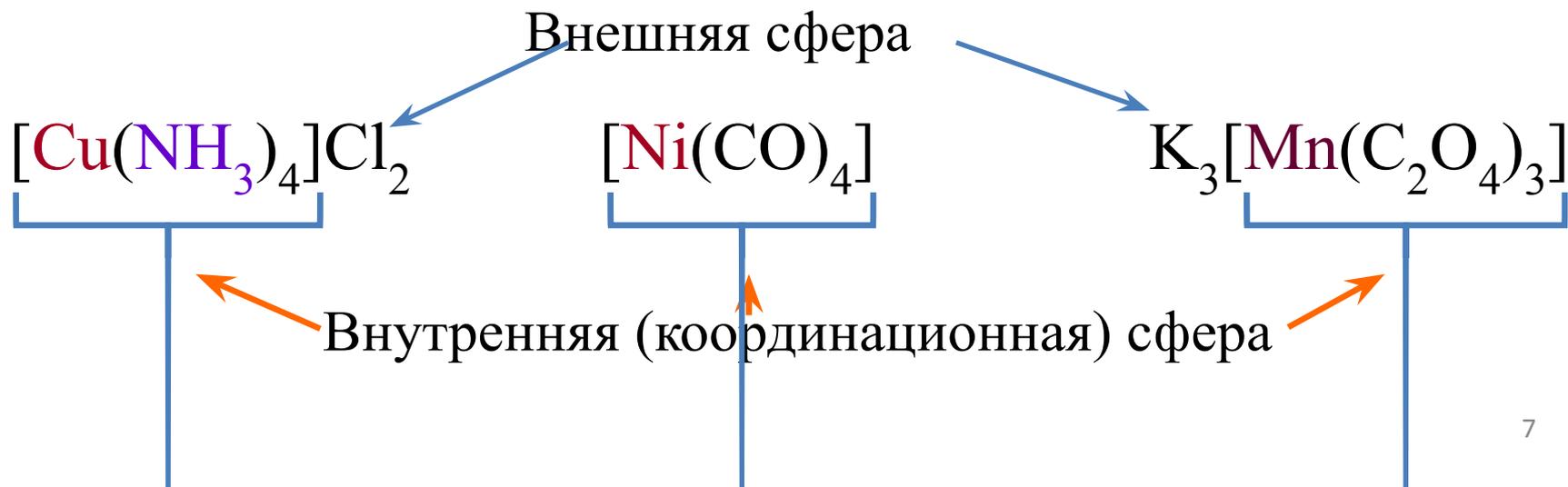
5. Классификация комплексов.

Комплекс состоит из центрального атома (M) и расположенных вокруг него лигандов (L).

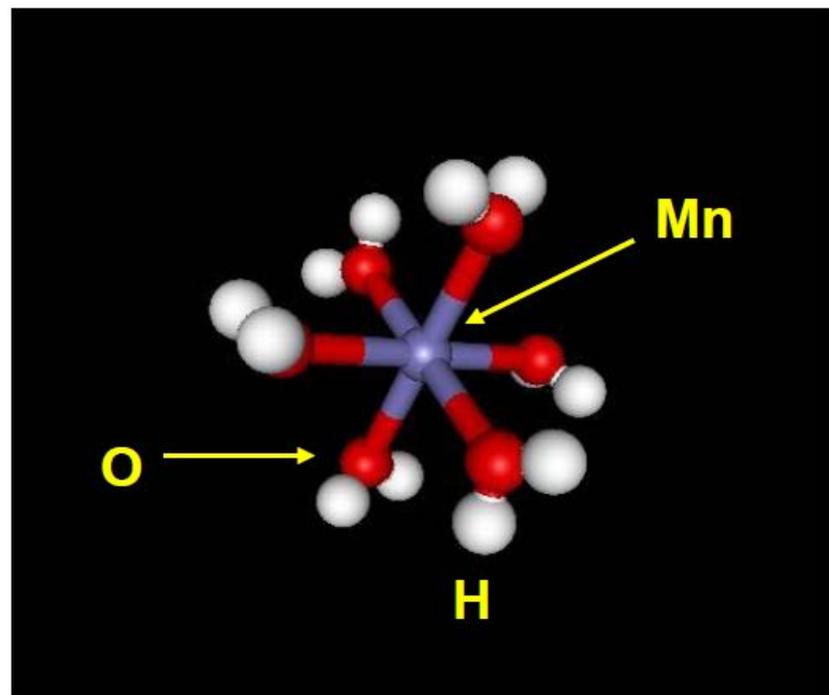
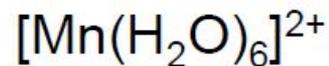
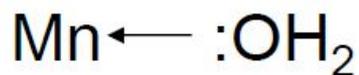
Центральный атом M – почти всегда акцептор электронов (и часто является d -металлом в нулевой или положительной степени окисления).

Лиганд L – почти всегда донор электронов, может быть частицей любой сложности, имеющей один или более донорных атомов.

Совокупность центральных атомов M и всех лигандов L называется координационной или внутренней сферой.



Лиганды



В состав лиганда должен входить атом, имеющий одну или несколько неподеленных электронных пар

1 пара – монодентатный L

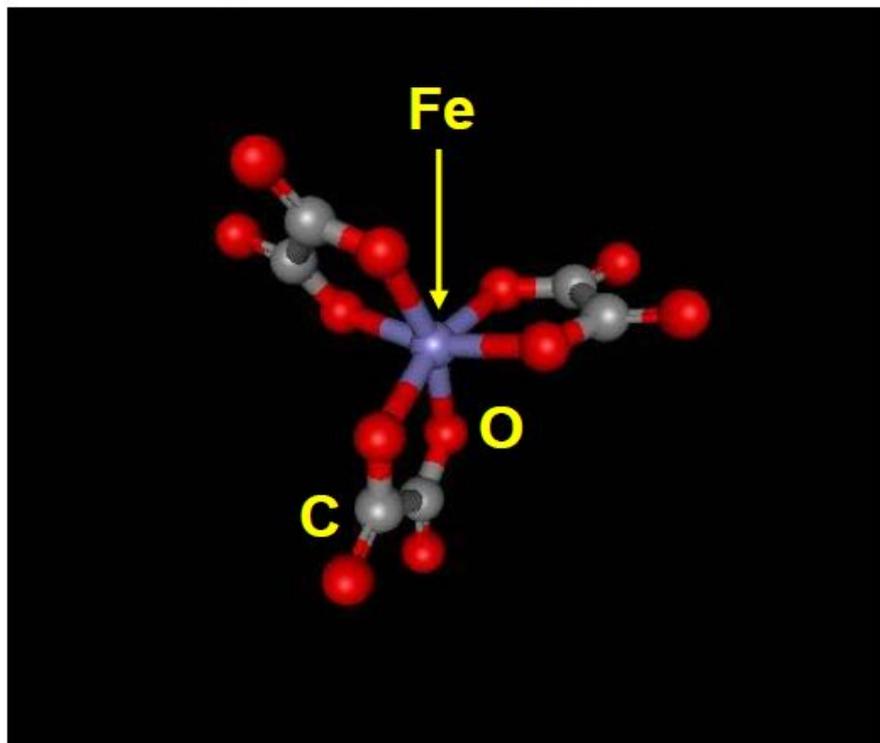
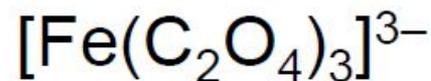
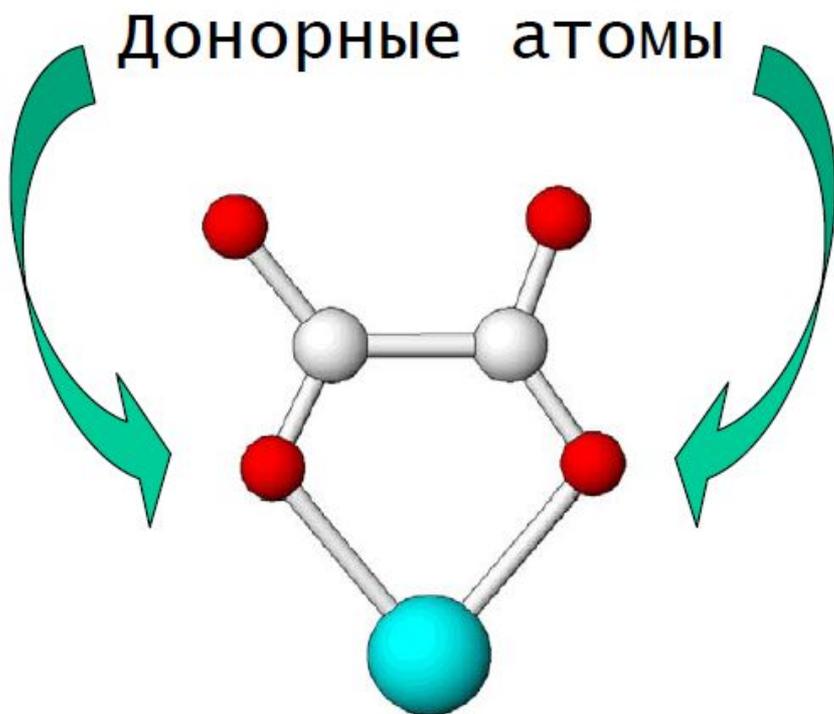
2 пары – бидентатный L

3 пары – тридентатный L

Примеры монодентатных лигандов:

F⁻ (фторо), Cl⁻ (хлоро), Br⁻ (бром), I⁻ (иодо), H₂O (аква), NH₃ (амин), OH⁻ (гидроксо), H⁻ (гидро), S²⁻ (сульфо)

Лиганды



Примеры бидентатных лигандов:

NCS⁻ (роданидо), **CH₃COO**⁻ (ацетато),
(COO)₂²⁻ (оксалато), **(NH₂CH₂)**₂ (этилендиамин),
CH₃CO(CHN)COCH₃⁻ (ацетилацетонато)

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:

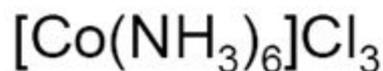
анионы

нейтральные молекулы

катионы



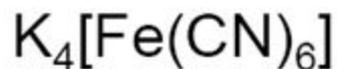
гексамминкобальт(III)



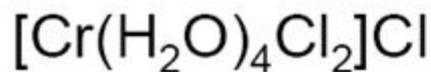
гексамминкобальт(III)хлорид



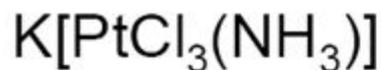
гексацианоферрат(II)



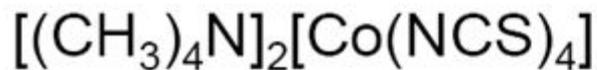
гексацианоферрат(II)калия



дихлоротетрааквохром(III)хлорид

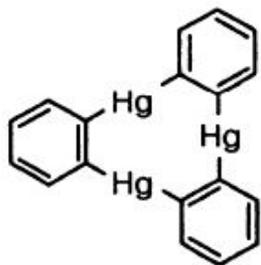


трихлороамминплатинат(III)калия

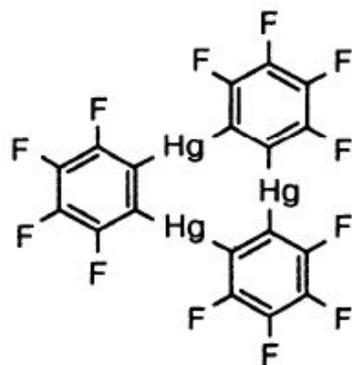


тетратиоцианато-N-кобальтат(II)
тетраметиламмония

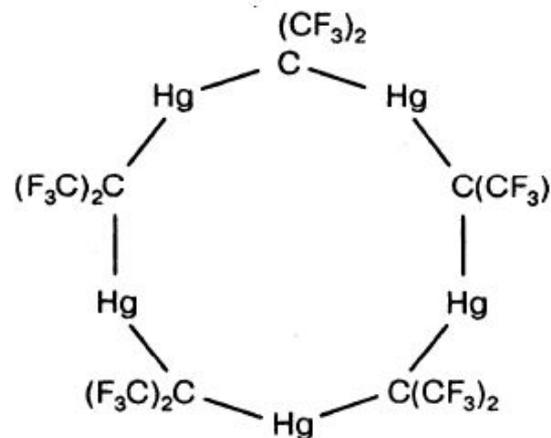
Координационные соединения с анионными центрами координации – антикрауны



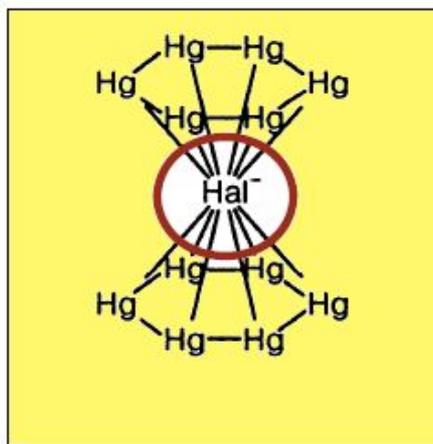
a



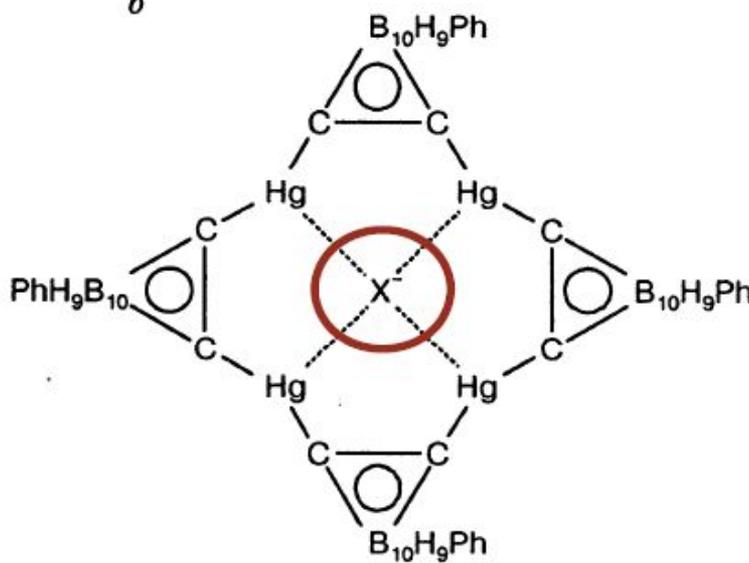
b



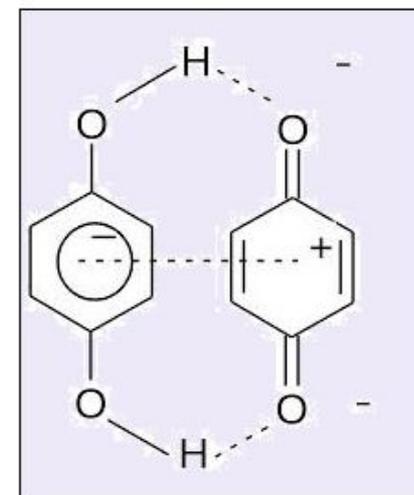
в



г



д



e

Определение по О.В. Михайлову:

Комплекс – это химическое соединение, отличительной особенностью которого является **наличие как минимум одного центрального атома** (комплексобразователя), окруженного определенным образом частицами (лигандами), способными к самостоятельному существованию и равновесному отщеплению от этого комплексобразователя. Как правило, хотя бы часть связей между **комплексобразователем** и **лигандами** осуществляется *по донорно-акцепторному механизму*.

Заряд комплекса: например, для $[\text{Pt}^{4+}\text{Cl}_6^-]^z$ заряд $z = 4 + 6 \cdot (-1) = -2$; для $[\text{Ag}^+(\text{CN})_2^-]^z$ заряд $z = 1 + 2 \cdot (-1) = -1$

Координационное число (КЧ): все не так просто!!!

Степень окисления центрального иона	+1	+2	+3	+4
Координационные числа	2 (3)	4 (6)	6 (4)	6 (8)

Дентатность лигандов (от английского *dent* – зуб)

Мондентатные

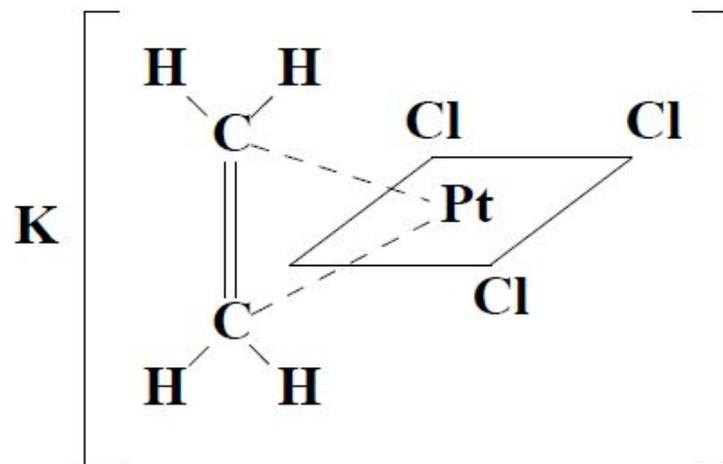
H_2O , NH_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, ру, другие полярные молекулы (PPh_3), однозарядные анионы CN^- , Hal^- , OH^- и т.п

Бидентатные

en (этилендиамин $\text{NH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--NH}_2$), Gly (глицинат $\text{NH}_2\text{--CH}_2\text{--COO}^-$), двухзарядные анионы SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{H}_4^{2-}$, SO_3^{2-} и др.

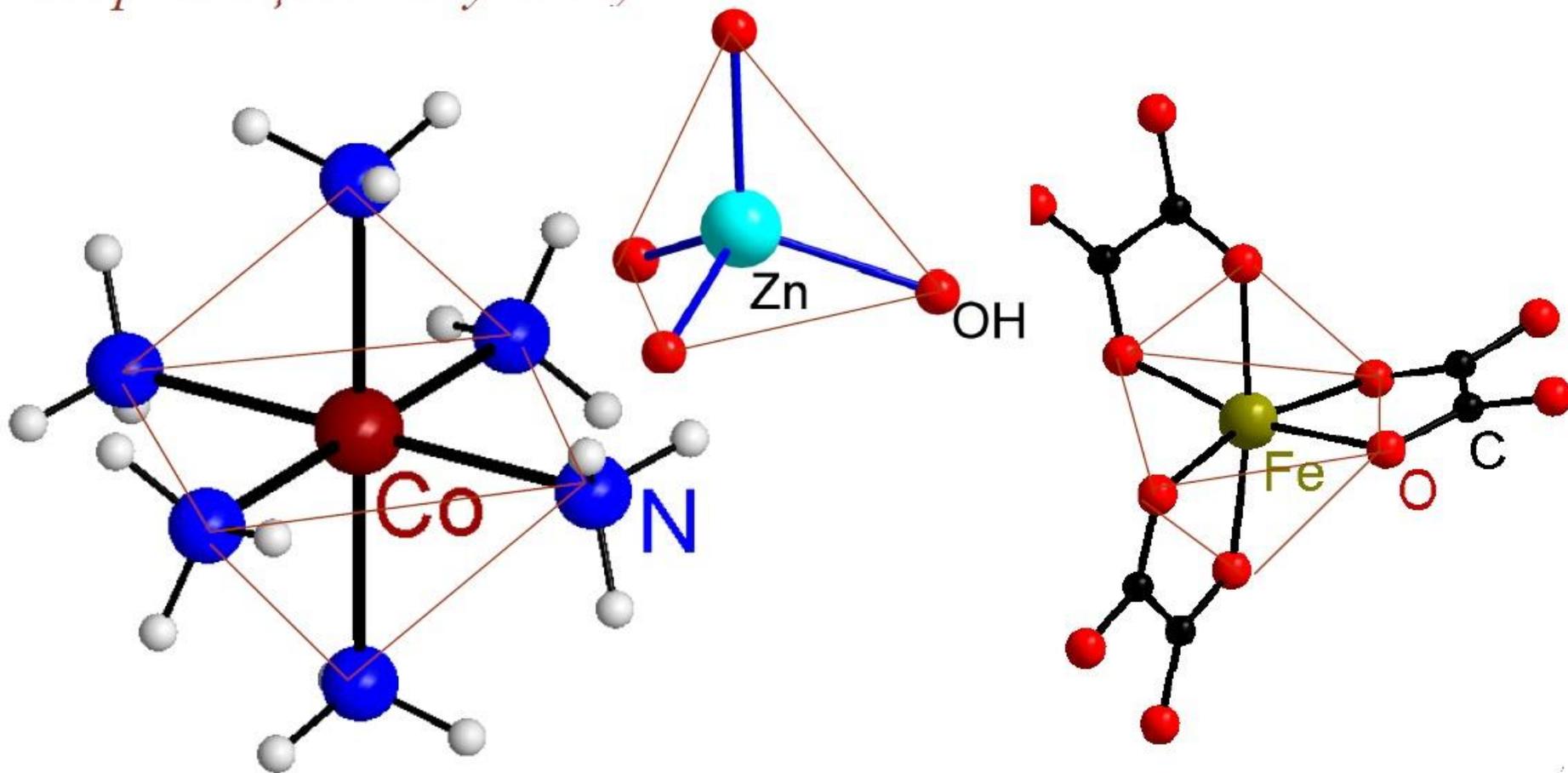
Полидентатные (мультидентатные)

диэтилентриамин $\text{NH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--NH--CH}_2\text{--CH}_2\text{--NH}_2$ и $\text{OOC--CH}_2\text{--NH--CH}_2\text{--CH}_2\text{--NH--CH}_2\text{--COOH}$
порфирины, краун-эфиры, фталоцианины и др.



Соль Цейзе

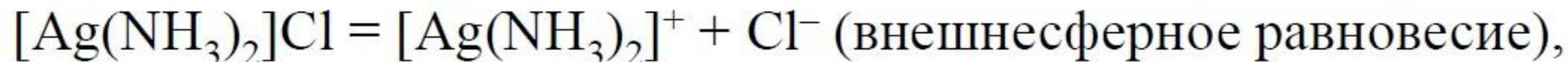
Координационный полиэдр – геометрическая фигура (многогранник), определяющая расположение донорных атомов лиганда вокруг центрального атома. Количество вершин координационного полиэдра равно координационному числу



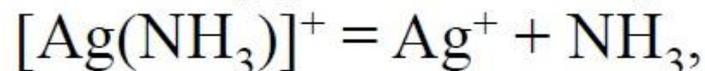
Диссоциация в растворах

формально – электролитическая

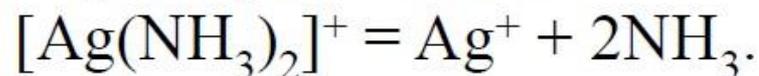
первичная диссоциация (по типу сильных электролитов):



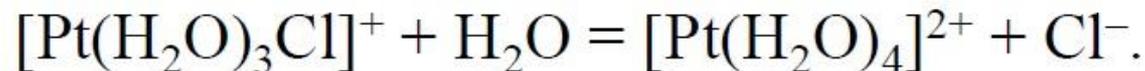
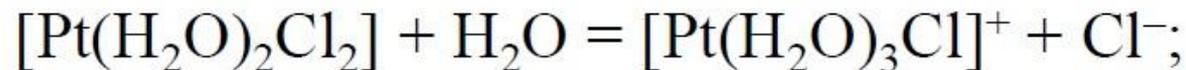
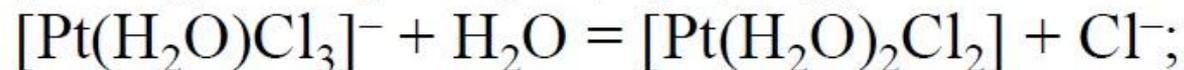
вторичная диссоциация (по типу слабых электролитов):



в суммарном виде:



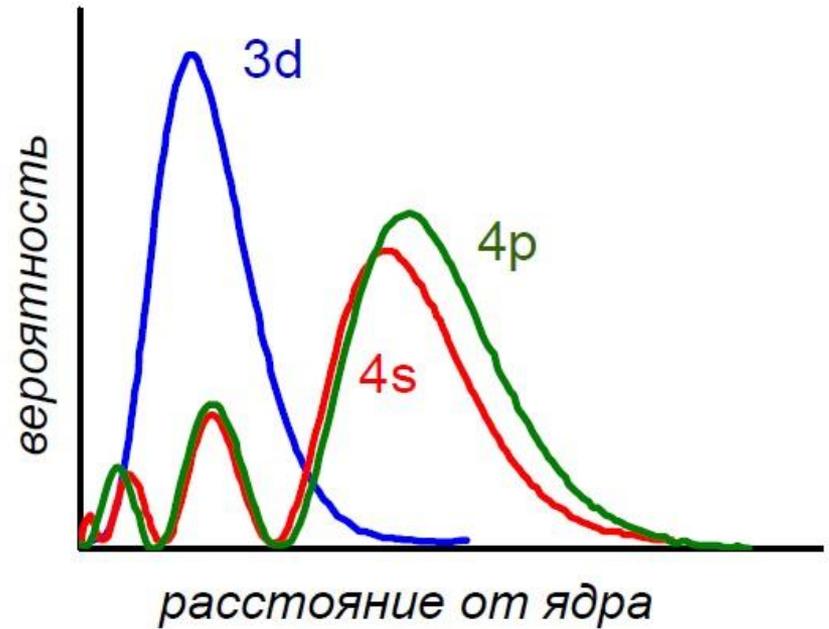
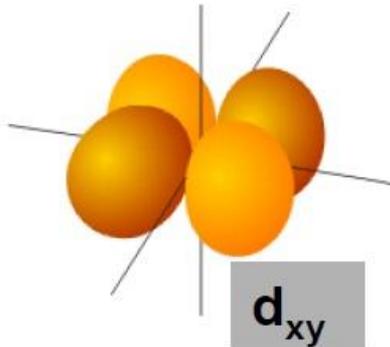
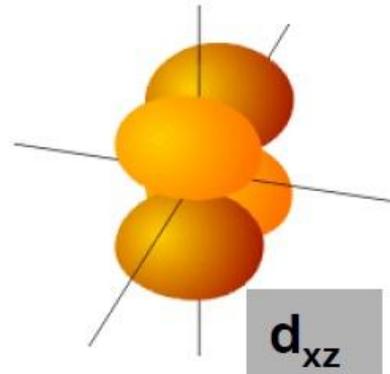
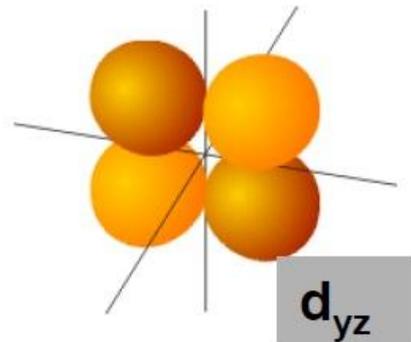
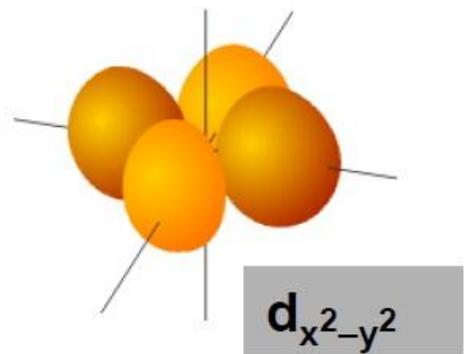
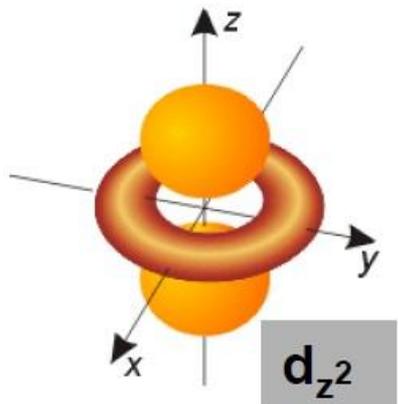
На самом деле – сольволитическая:



Строение комплексов *d*-металлов

1. Не определяется правилами Гиллеспи.
2. В первом приближении основано на донорно-акцепторном взаимодействии металл – лиганд.
3. Учитывает степень окисления и электронную конфигурацию центрального атома

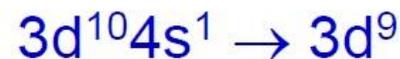
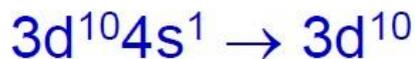
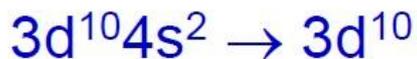
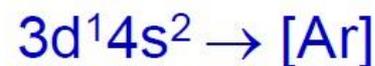
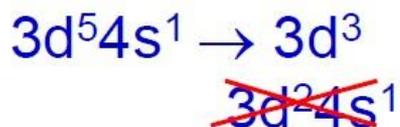
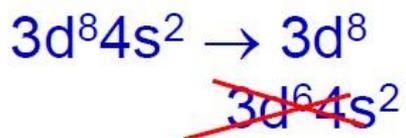
Всего 5 d-орбиталей



Электронная конфигурация центрального атома (иона)

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
3d ¹	3d ²	3d ³	3d ⁵	3d ⁵	3d ⁶	3d ⁷	3d ⁸	3d ¹⁰	3d ¹⁰
4s ²	4s ²	4s ²	4s ¹	4s ²	4s ²	4s ²	4s ²	4s ¹	4s ²

Ионизация d-металлов



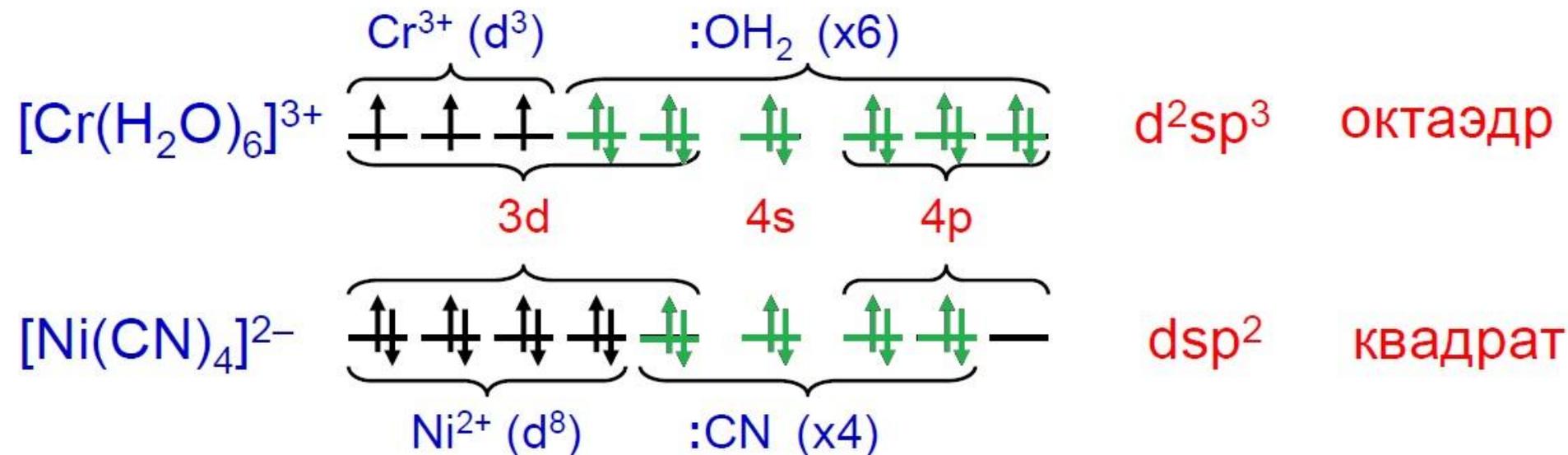
Основы МВС для комплексов

Донорно-акцепторное взаимодействие между

- центральным атомом (акцептор)
- лигандами (доноры)

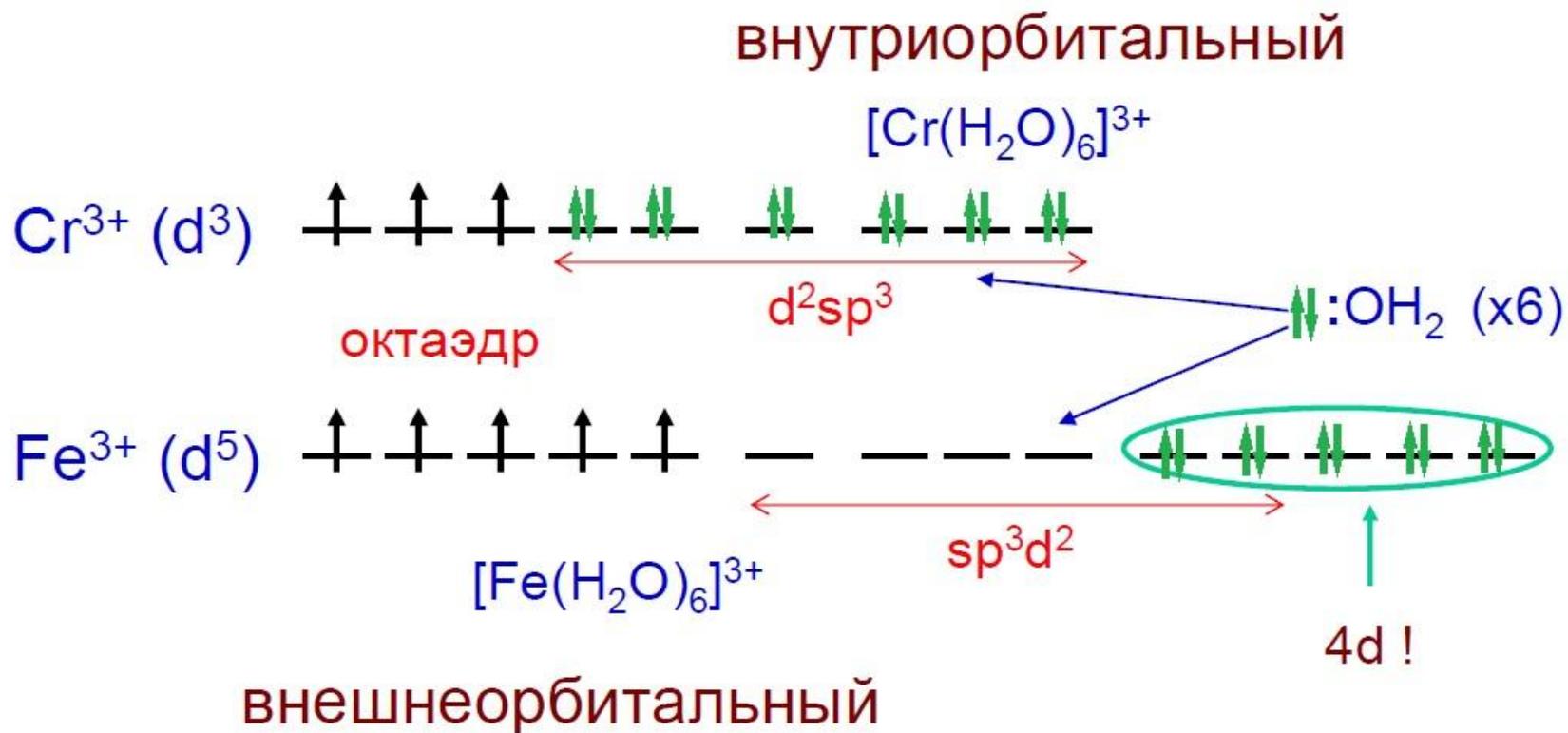
1) Все связи $2c-2e^-$

2) Принимается гибридизация орбиталей d-металла



Основы МВС для комплексов

По уровню участвующих в гибридизации орбиталей различают комплексы внешнеорбитальный и внутриорбитальный



Основы МВС для комплексов

Электронное строение и магнитные свойства

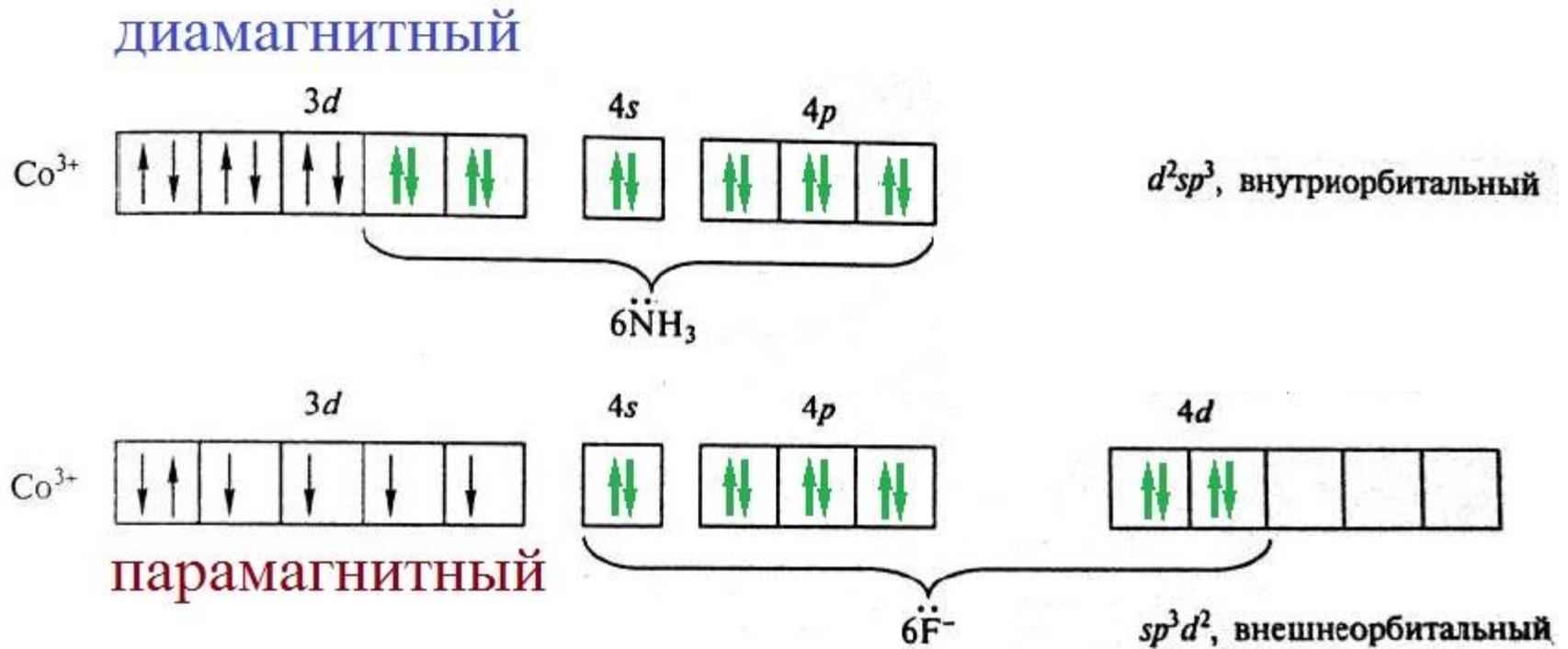


Рис. 4.38. Строение ионов $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ и $[\text{CoF}_6]^{3-}$ по методу валентных связей

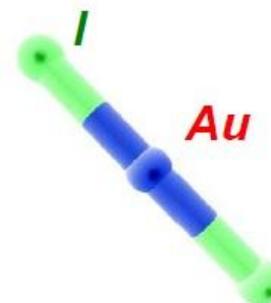
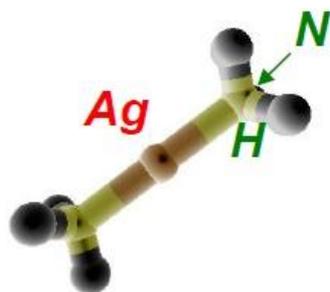
Координационные числа

к.ч.	Расположение донорных атомов	
	типичное	редкое
2	линейное	угловое
3	треугольное	пирамидальное
4	тетраэдрическое, квадратное	—
5	квадратно- пирамидальное	тригонально- бипирамидальное
6	октаэдрическое	тригонально- призматическое

Координационные числа

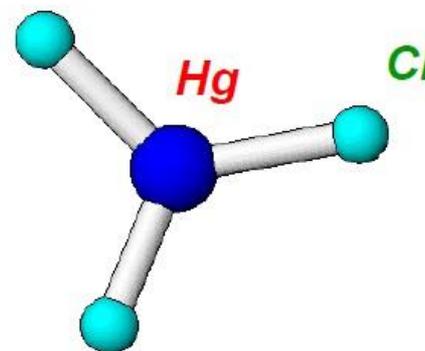
Встречается нечасто, типично для Cu^+ , Cu^{2+} , Ag^+ , Au^+ , Hg^{2+}

К.Ч. = 2



К.Ч. = 3

Встречается нечасто, в основном для Hg^{2+} и некоторых металлов платиновой группы

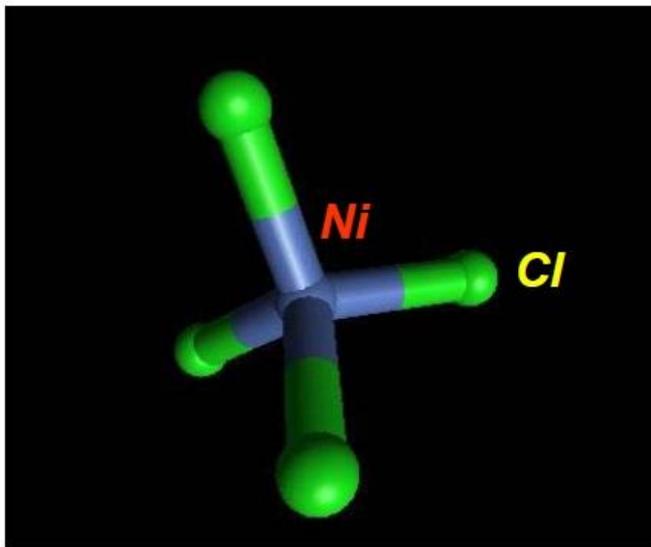


Сравним! Некомплексные молекулы BeCl_2 , BCl_3

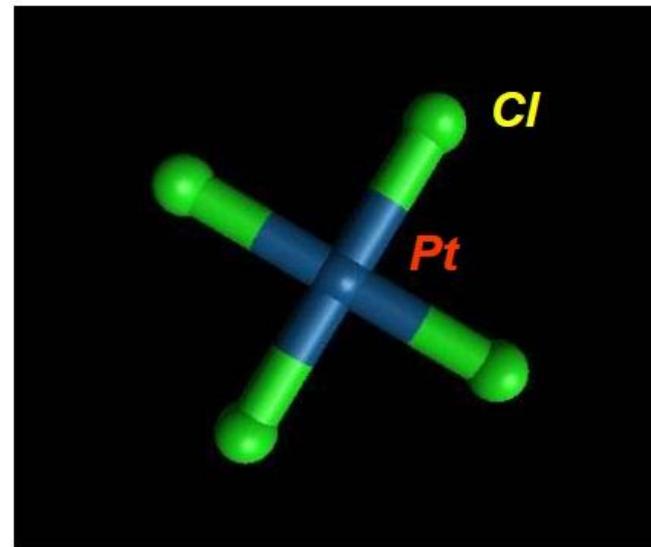
Координационные числа

К.Ч. = 4

Две очень распространенные конфигурации: тетраэдр и квадрат; обе встречаются очень часто среди комплексов d-элементов



$[\text{NiCl}_4]^{2-}$



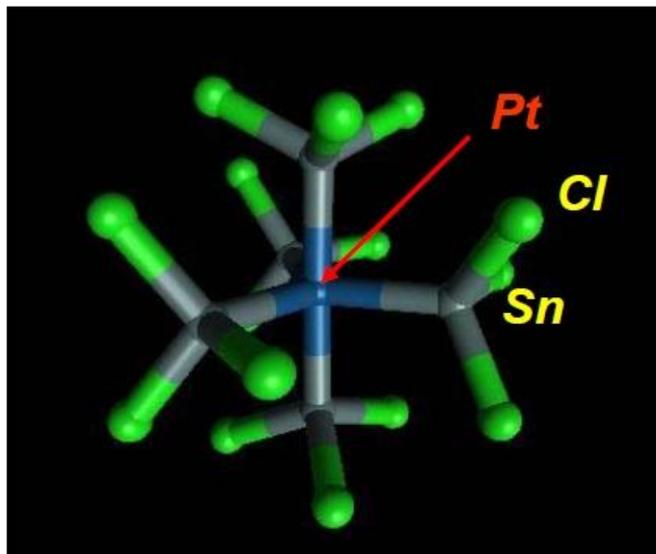
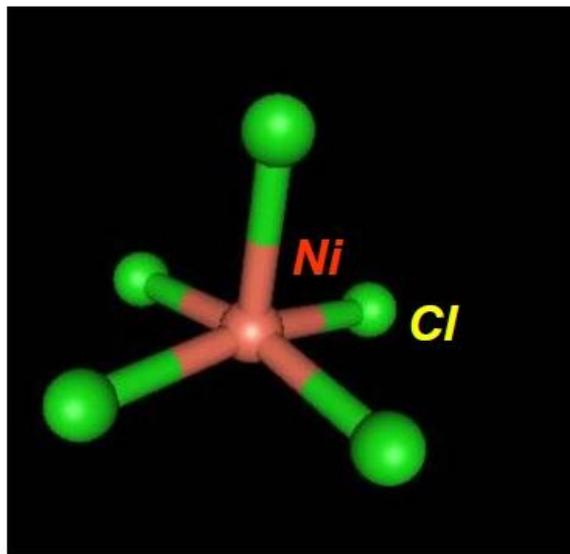
$[\text{PtCl}_4]^{2-}$

Сравним! Некомплексные молекулы CCl_4 , XeCl_4

Координационные числа

К.Ч. = 5

Встречается часто в комплексах 3d-металлов от Fe до Cu в форме квадратной пирамиды, реже – в форме тригональной бипирамиды

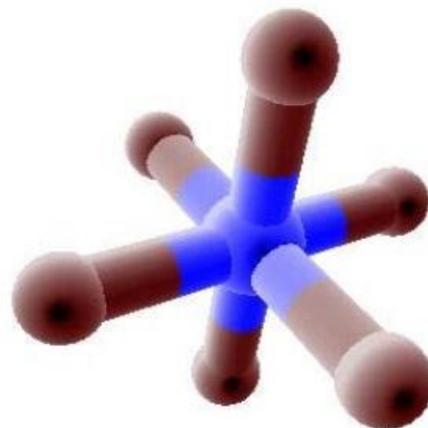
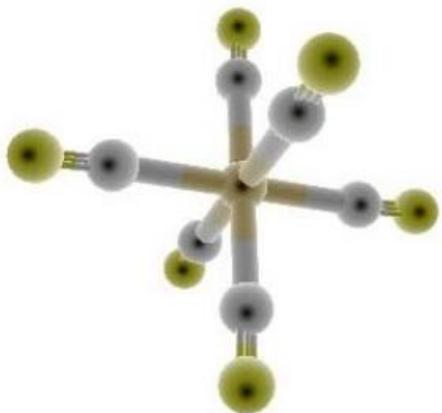


Сравним! Некомплексные молекулы IF_5 , PF_5

Координационные числа

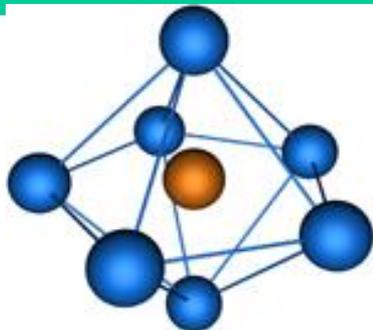
К.Ч. = 6

Октаэдрические комплексы — наиболее часто встречающиеся комплексы для всех переходных элементов



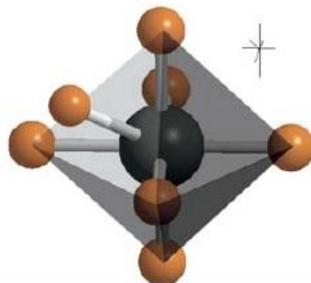
Сравним! Некомплексные молекулы SF_6

Координационные числа

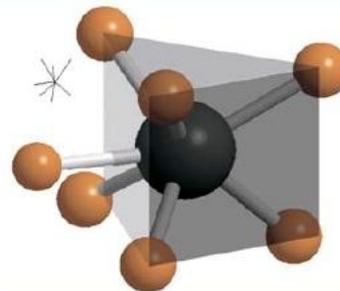


К.Ч. = 7

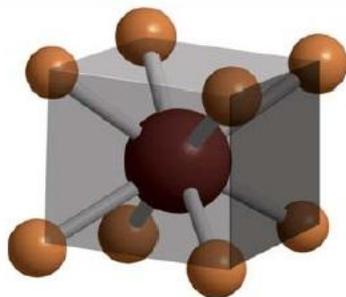
Пентагональная
бипирамида:
 $[\text{HfF}_7]^{3-}$



Одношапочный
октаэдр: $[\text{IF}_7]^{2-}$

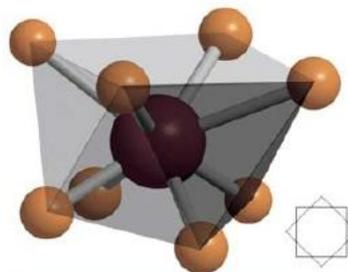


Одношапочная
тригональная
призма: $[\text{TaF}_7]^{2-}$

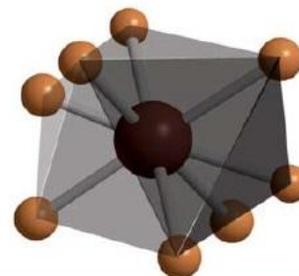


К.Ч. = 8

Куб:
 $[\text{UF}_8]^{3-}$



Квадратная
антипризма:
 $[\text{ReF}_8]^{3-}$



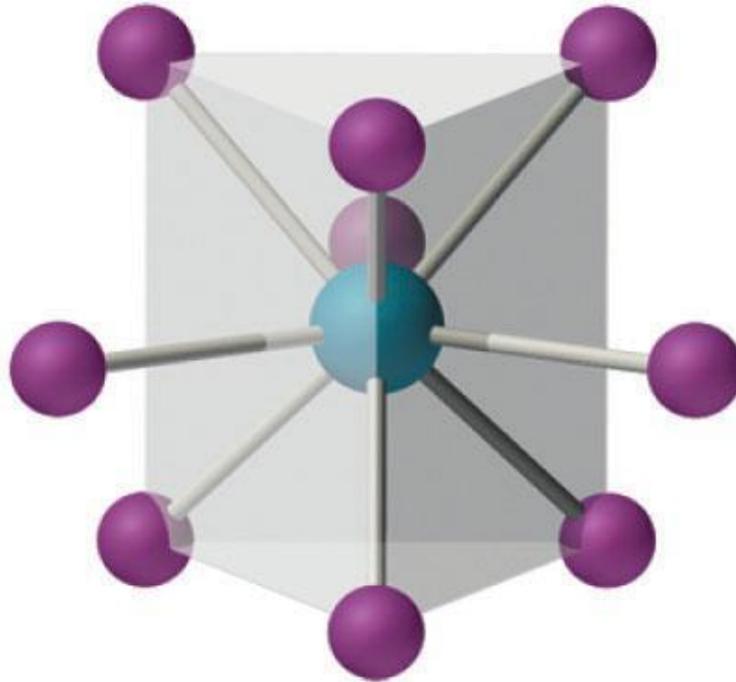
Додекаэдр:
 $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$

Сравним! Некомплексные молекулы IF_7 - пент. бипирамида и ...

OsF_8 – куб (недавно полученное соединение, 2009 г).

Координационные числа

К.Ч. = 9

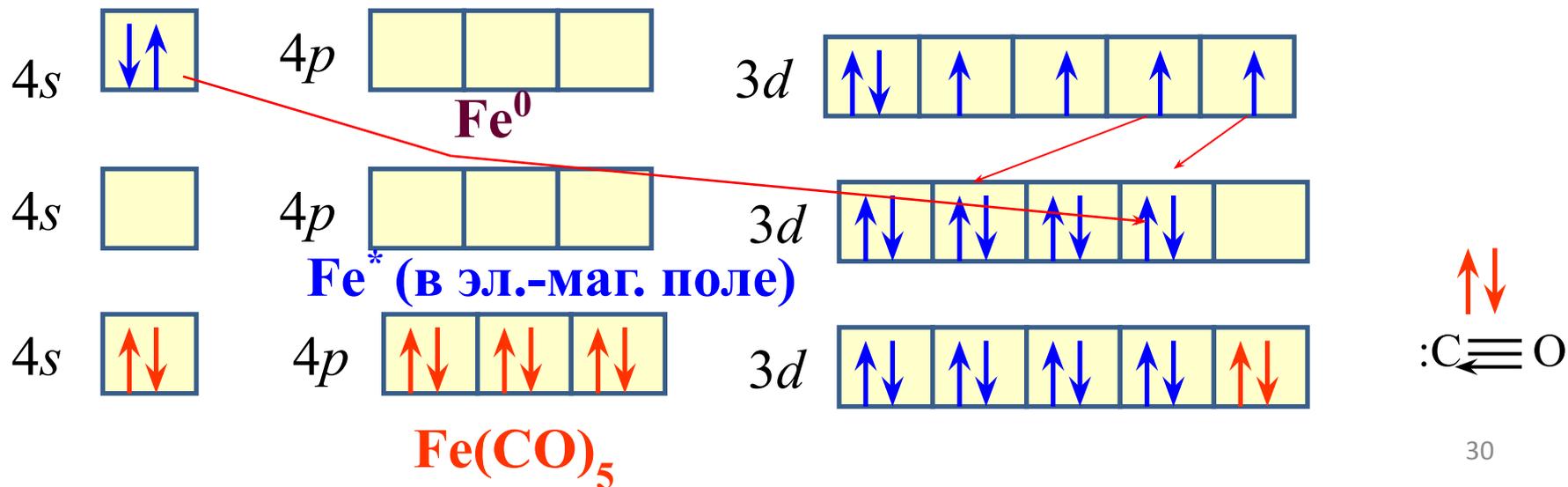
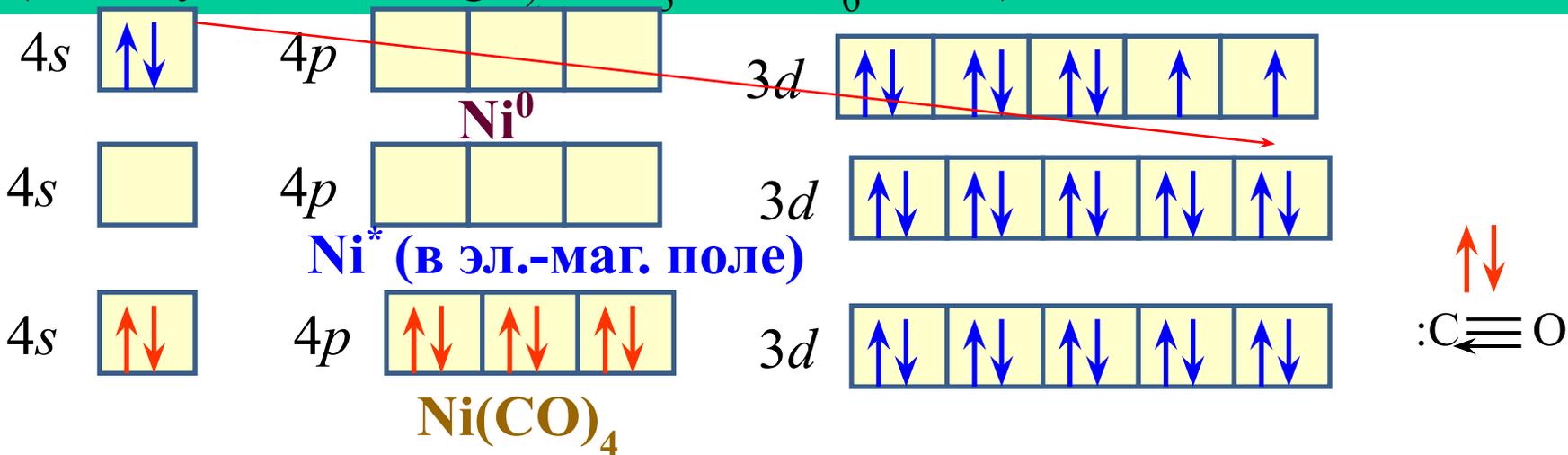


Tricapped trigonal prismatic ML_9

Трёхшаночная тригональная призма

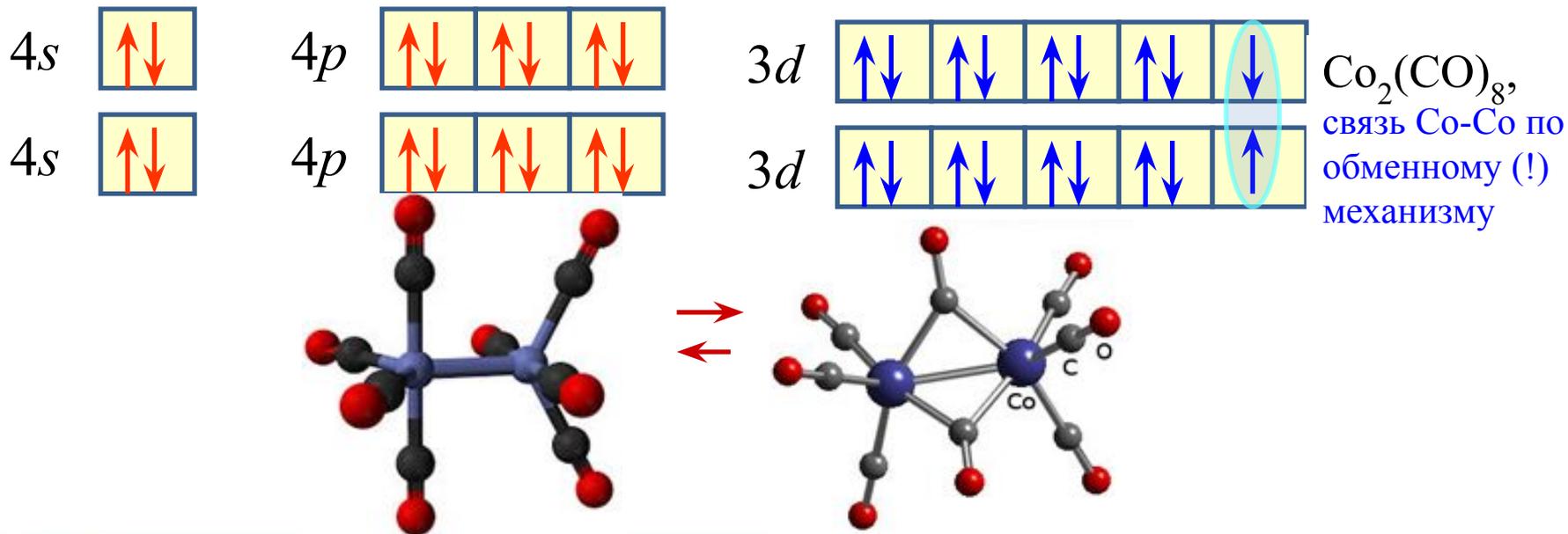
Соединения с дополнительной спецификой связи в
 комплексных соединениях (К.С.) **Наиболее устойчивые К.С.**

Карбонилы $\text{Me}(\text{CO})_n$. Чем $>$ электронов, тем $>$ ковалентность
 (молекулы NaF , MgF_2 , AlF_3 , ... SF_6 и т.д.)? **Всегда ли это так?**

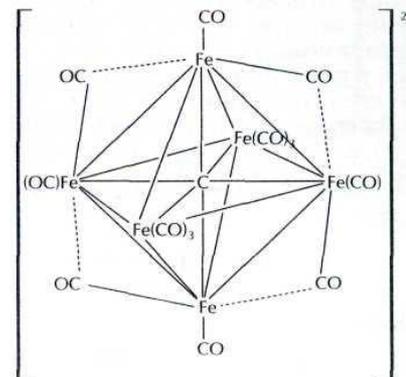


Кластеры в комплексах

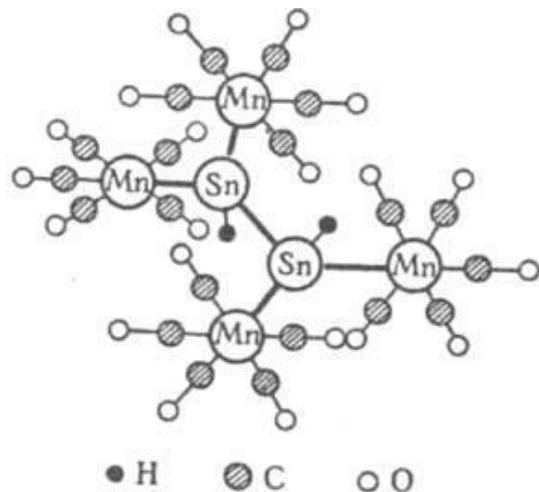
“...группы, содержащие конечное число атомов металла, которые удерживаются исключительно, в основном или ... в значительной степени, связями, образованными непосредственно между атомами металла”.



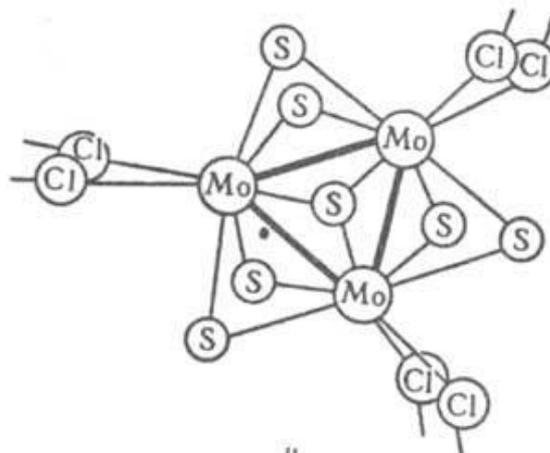
$\text{Ni}(\text{CO})_4$	тетраэдр
$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	μ -CO дает 1e каждому атому металла, здесь также присутствует M-M связь
$\text{Fe}(\text{CO})_5$	тригональная бипирамида
$(\text{CO})_5\text{Mn}-\text{Mn}(\text{CO})_5$	M-M связь дает 1e каждому атому металла, все CO группы терминальные
$\text{Cr}(\text{CO})_6$	октаэдр
$\text{V}(\text{CO})_6$	октаэдр $\text{V}(\text{CO})_6^-$ также стабильный



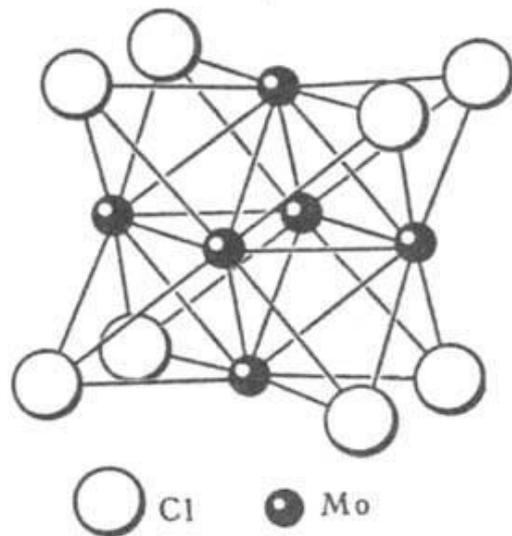
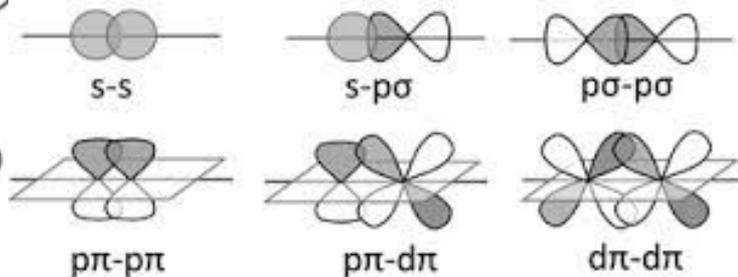
Кластеры в комплексах



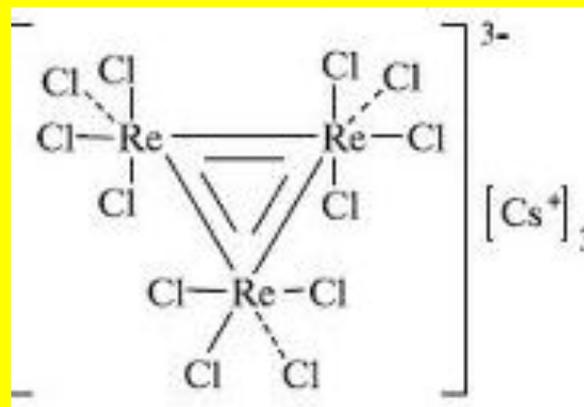
I



II

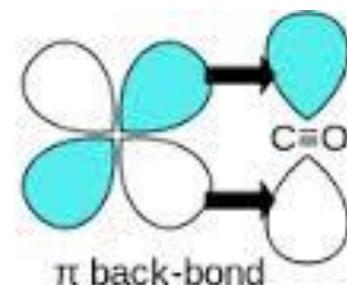
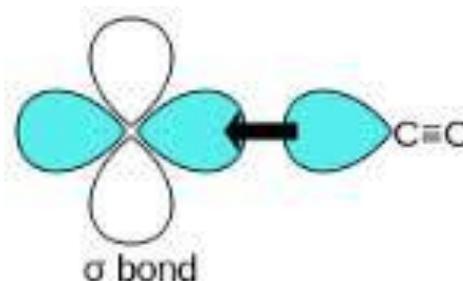
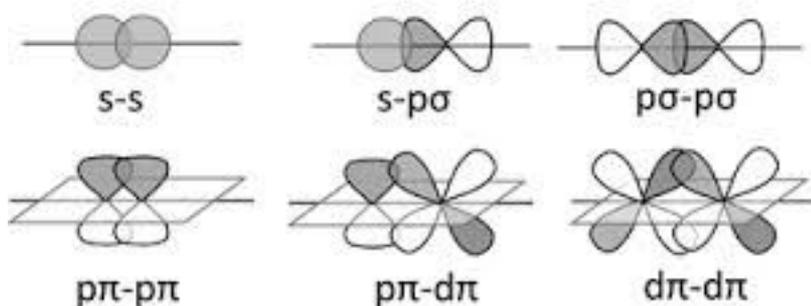


III

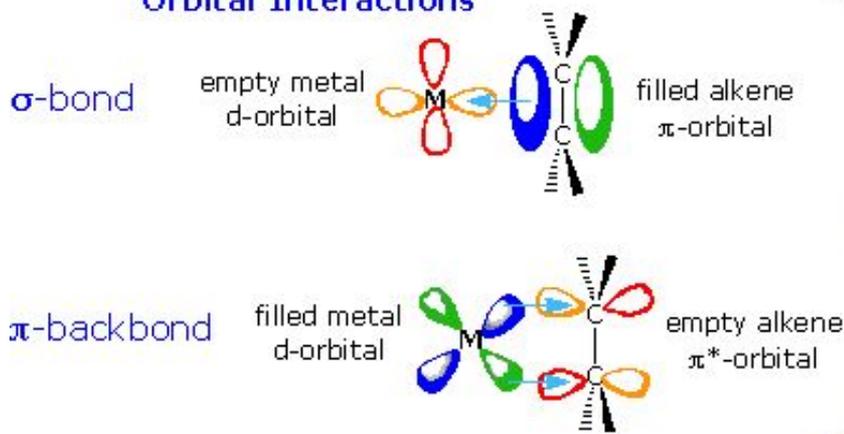


Соединения с дополнительной спецификой связи в комплексных соединениях (К.С.) **Наиболее устойчивые К.С.**

Дополнительное π -связывание в комплексах



Orbital Interactions



Limiting Structures

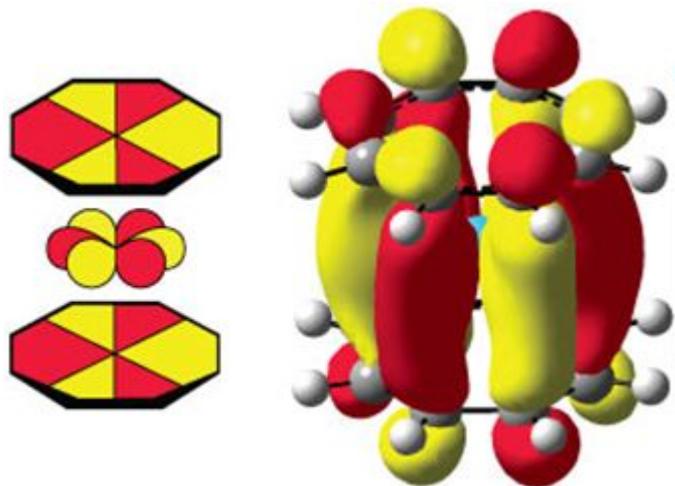
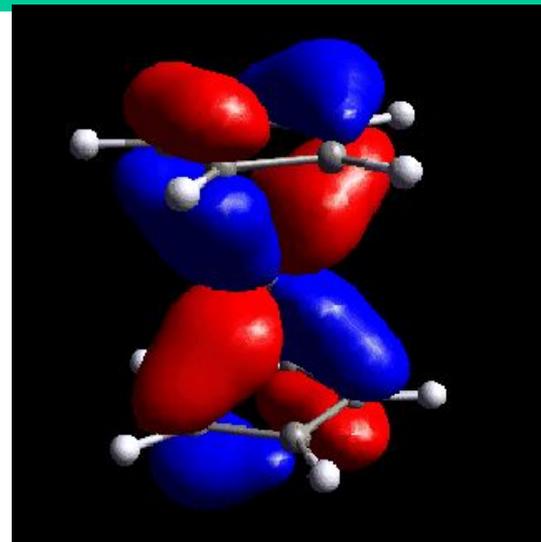
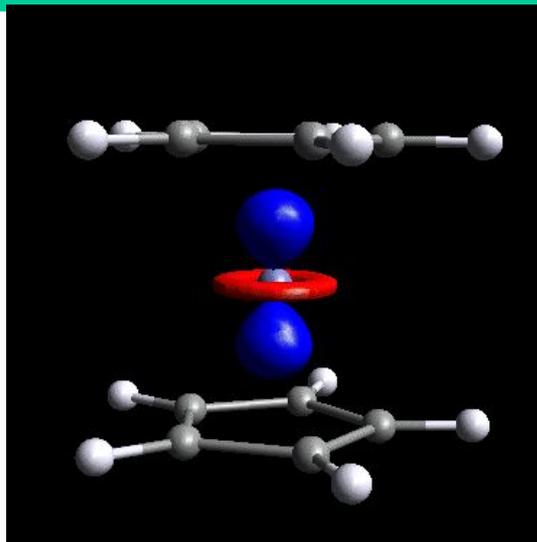


Соединения с дополнительной спецификой связи в комплексных соединениях (К.С.) Наиболее устойчивые К.С.

Дополнительное π -связывание в комплексах. “Цены”



Ферроцен, $[(C_5H_5)_2Fe]$



Chemical Science

RSCPublishing

EDGE ARTICLE

[View Article Online](#)
[View Journal](#)

New evidence for 5f covalency in actinocenes determined from carbon K-edge XAS and electronic structure theory†

Cite this: DOI: 10.1039/c3sc52030g

Stefan G. Minasian,^{ab} Jason M. Keith,^{‡b} Enrique R. Batista,^{*b} Kevin S. Boland,^b David L. Clark,^b Stosh A. Kozimor,^{*b} Richard L. Martin,^{*b} David K. Shuh^{*a} and Tolek Tyliczszak^a

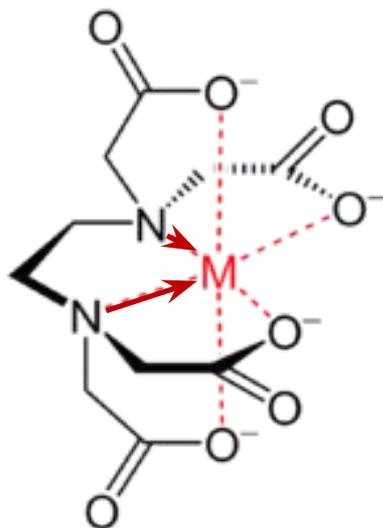
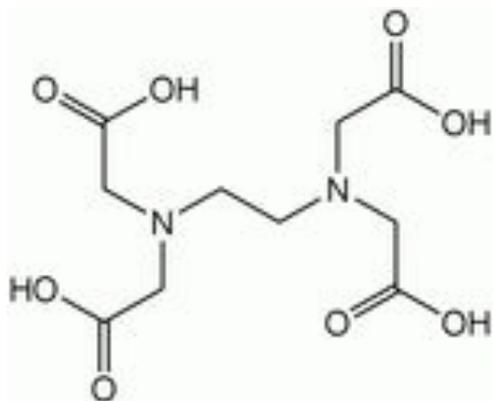
Thorocene, $(C_8H_8)_2Th$, e_{3u} (5f-f)

Торио- и урано- цены

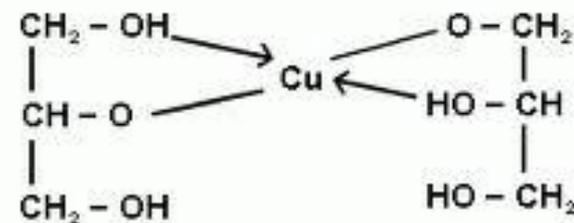
Соединения с дополнительной спецификой связи в
комплексных соединениях (К.С.)
Наиболее устойчивые К.С.

Соединения с заметным вкладом “геометрического” фактора

Лиганды с дентатностью больше двух в ряде случаев способны образовывать *хелатные комплексы* (хелос — клешня) — комплексы, где центральный атом включен в один или более циклов с молекулой лиганда.

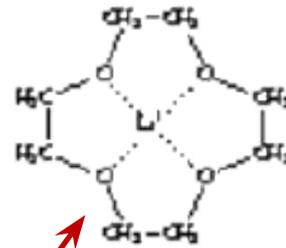
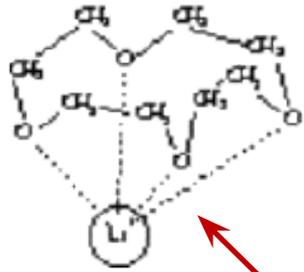
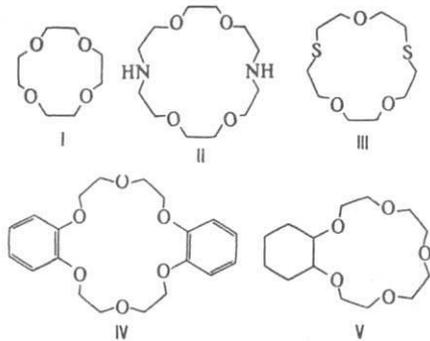


ЭДТА и ее комплекс

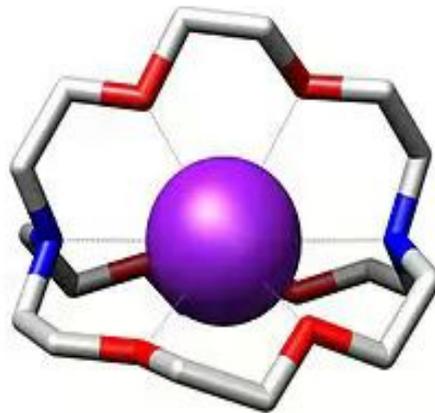
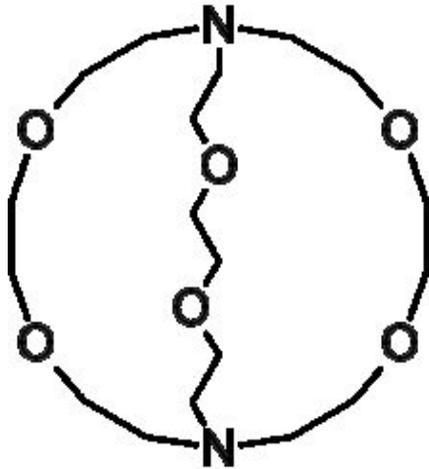


Глицератный комплекс меди (2+)

Соединения с заметным вкладом “геометрического” фактора



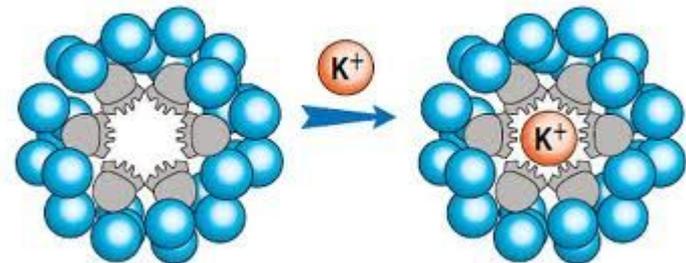
Краун-эфиры и комплексы этих эфиров



Сферанды □

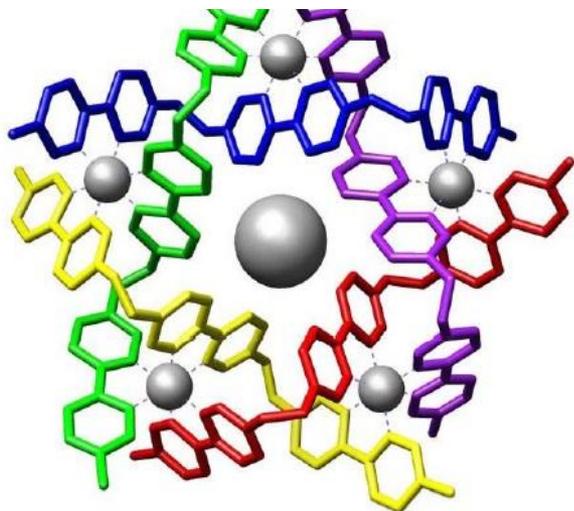
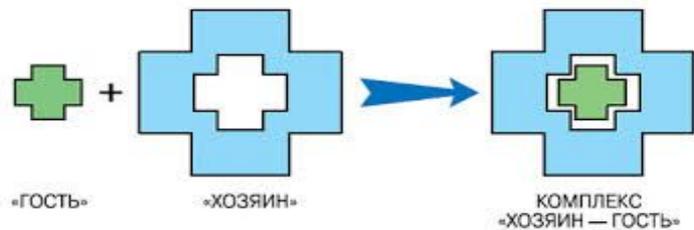


СФЕРАНД

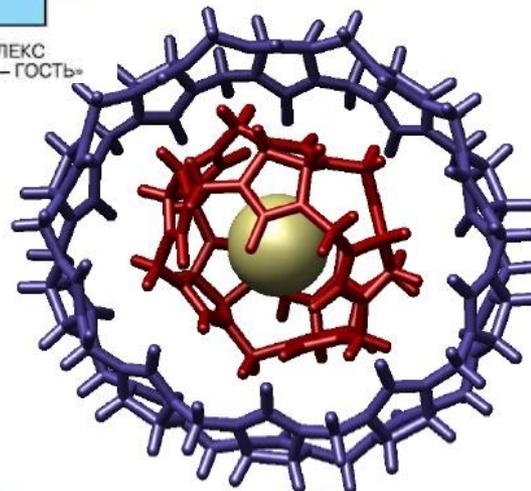


Криптанты и криптаты

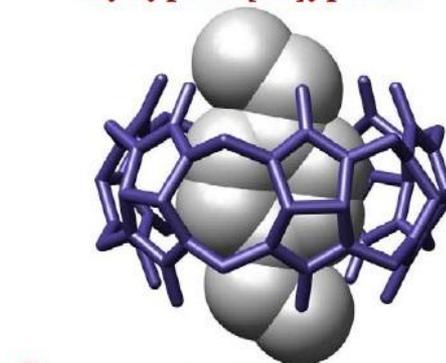
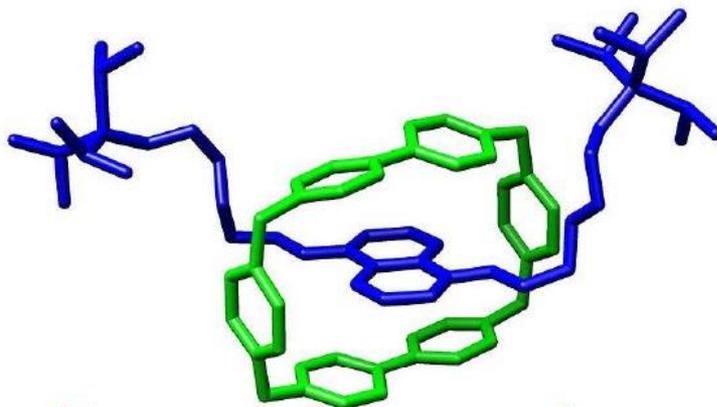
Супрамолекулярные соединения (комплексы комплексов)



Пример механически-скреплённого молекулярного ансамбля ротаксана



Супрамолекулярный комплекс иона хлора, кукурбит[5]урилла и кукурбит[10]урилла.



Соединение типа гость-хозяин р-ксилиламмония, связанного с кукурбитурилом

Преимущества и недостатки МВС:

МВС – очень наглядный метод, объясняет геометрическое строение известных комплексов

МВС – очень наглядный метод, объясняет геометрическое строение известных комплексов

Но:

1. Имеет очень малую предсказательную силу
2. Не описывает магнитные свойства комплексов
3. Не объясняет окраску комплексов
4. Не всегда объясняет различную устойчивость комплексов
5. Не всегда учитывает π - связывание
6. Не позволяет оценить энергетические параметры