

Лекция 8

Комплексные соединения

Лекции 9-15

На химическом факультете

9.	28 марта, 17.15	ЮХА	Профессор Магдесиева Татьяна Владимировна
10.	04 апреля, 17.15	ЮХА	
11.	11 апреля, 17.15	ЮХА	
12.	18 апреля, 17.15	ЮХА	
13.	25 апреля, 17.15	БХА	Профессор Шевельков Андрей Владимирович
14.	16 мая, 17.15	БХА	
15.	23 мая, 17.15	БХА	

План лекции

1. Понятие комплексного соединения.
2. Координационная теория Вернера.
3. Типы центральных атомов и лигандов.
4. Геометрическое строение, координационные числа и изомерия комплексов.
5. Теория кристаллического поля.
6. Спектры, окраска и магнитные свойства комплексов.
7. Устойчивость комплексов в растворе.

Комплексы (координационные соединения)

Сложные вещества, содержащие **центральный атом**, связанный с несколькими молекулами или ионами (**лигандами**)

Комплексы - самый многочисленный класс неорганических соединений

Важные замечания:

- ❑ Исчерпывающего определения комплекса дать нельзя.
- ❑ Чаще всего в роли комплексообразователя (центрального атома) выступает электроположительная частица (**электрофил, акцептор электронов**), способная связывать донорные молекулы или ионы.
- ❑ Наиболее типичные комплексообразователи - ионы *d*-металлов.

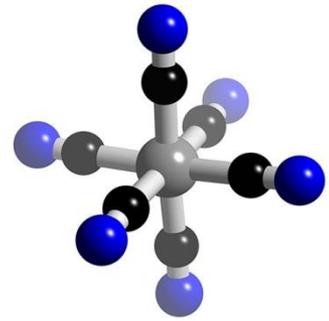
Катионный	Нейтральный	Анионный
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

Основные понятия

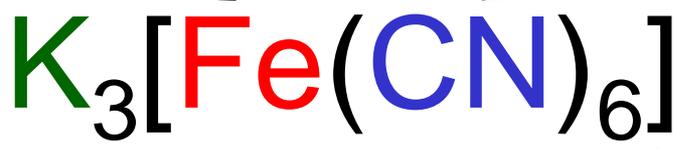
Гексацианоферрат (III) калия
(красная кровяная соль)

Центральный атом
(комплексообразователь)

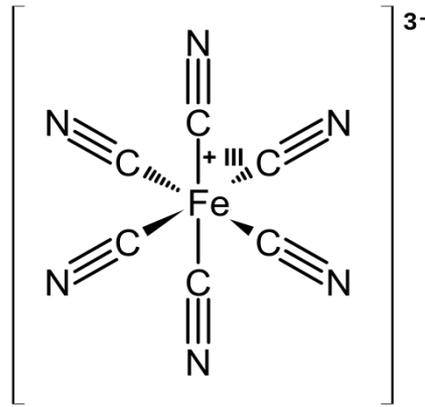
Лиганды



Внешнесферный катион



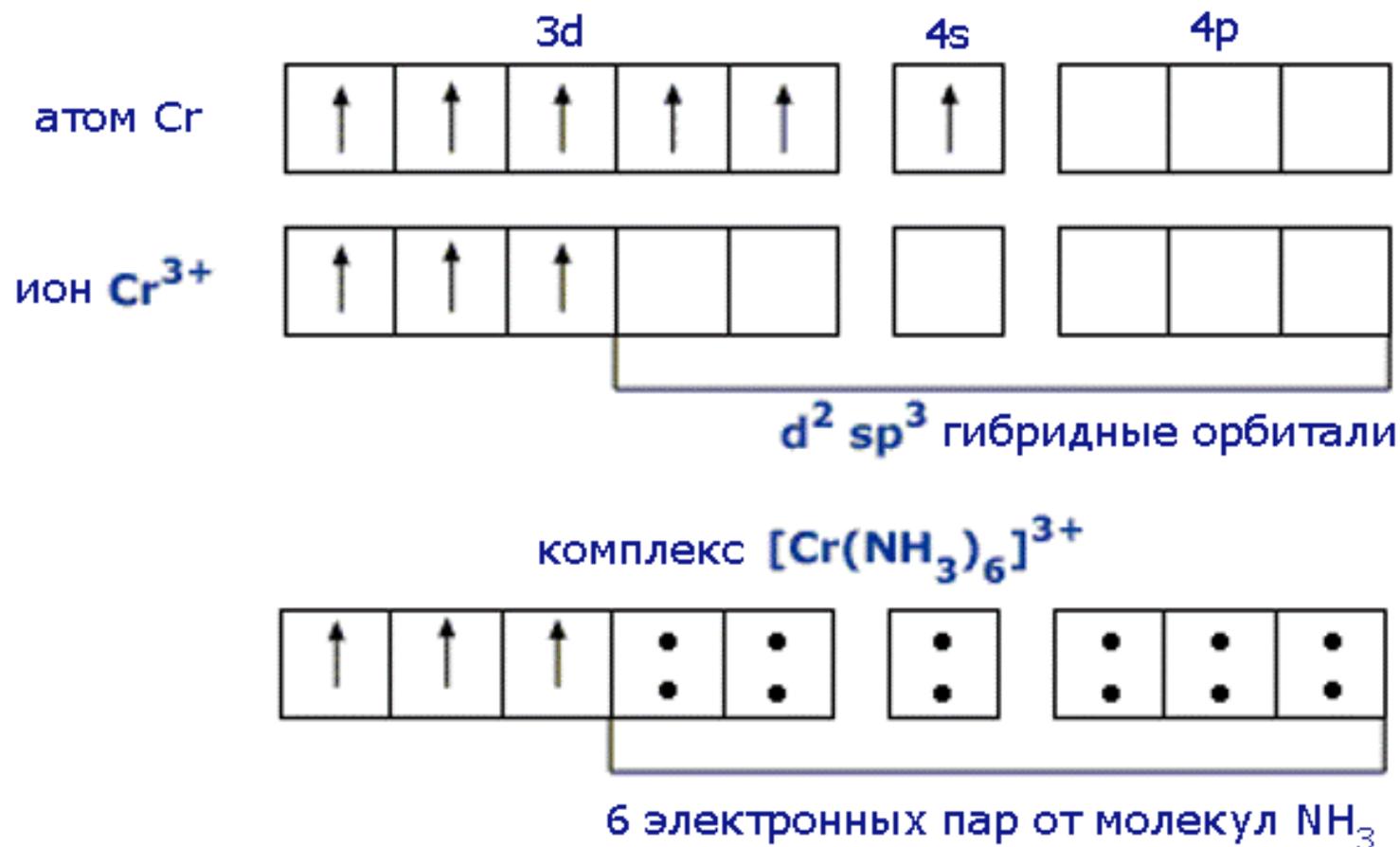
Комплексный ион



Координационное число

Комплекс – атом или ион *d*-металла, соединенный с лигандами.
Лиганд – отрицательный ион или молекула-донор электронов. Связь между лигандами и центральным атомом – **донорно-акцепторная**

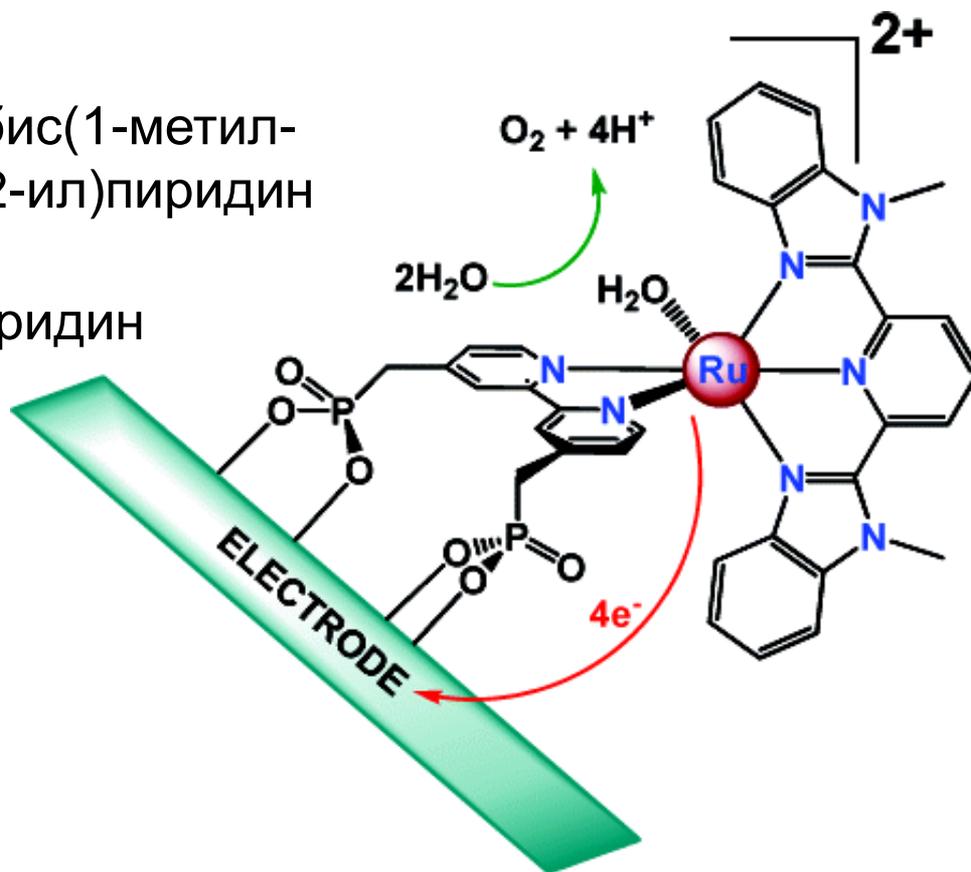
Образование донорно-акцепторной связи в аммиачном комплексе хрома



Примеры комплексов. 1

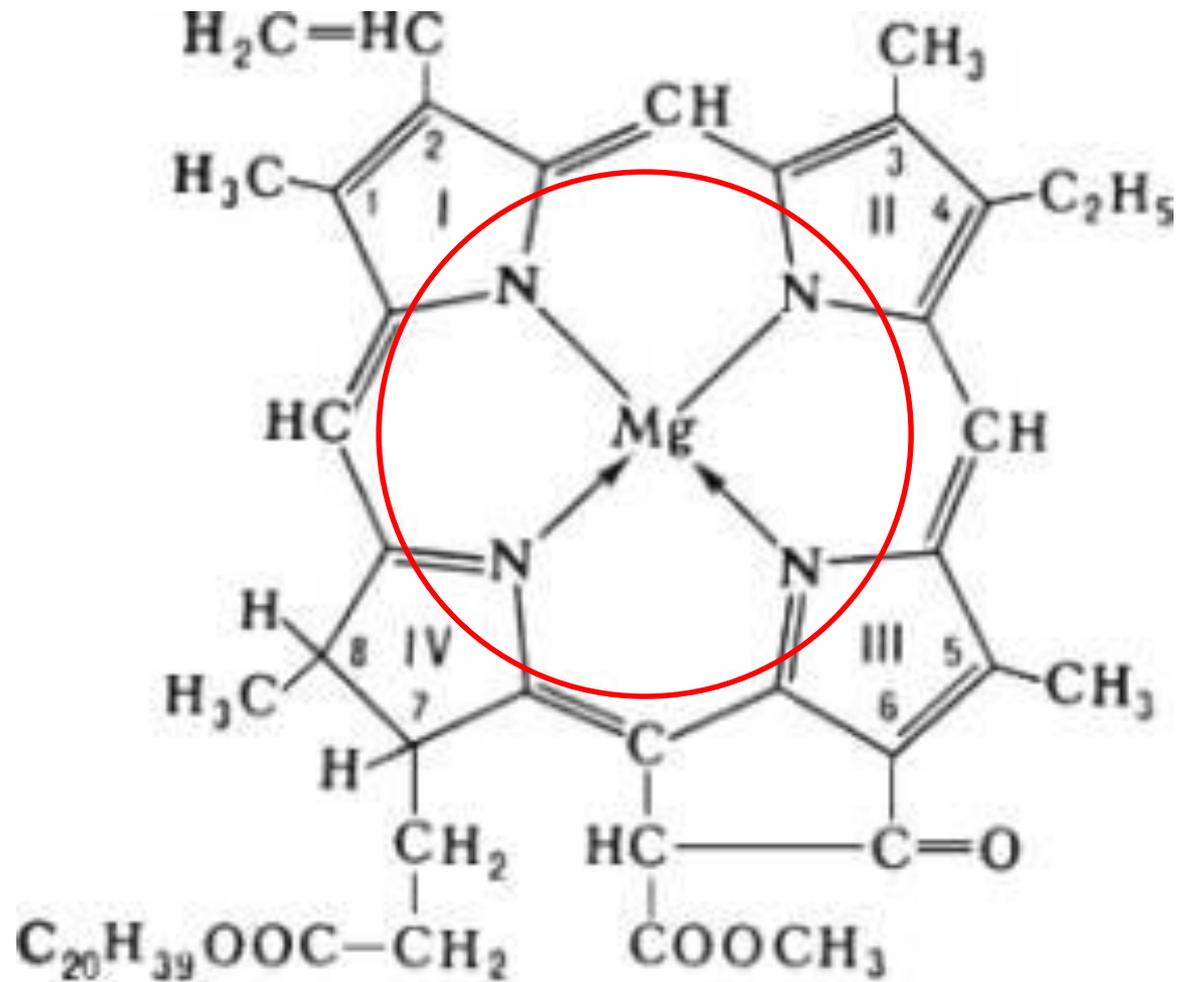
Mebimpy – 2,6-бис(1-метил-бензимидазол-2-ил)пиридин

bpy – 2,2'-бипиридин



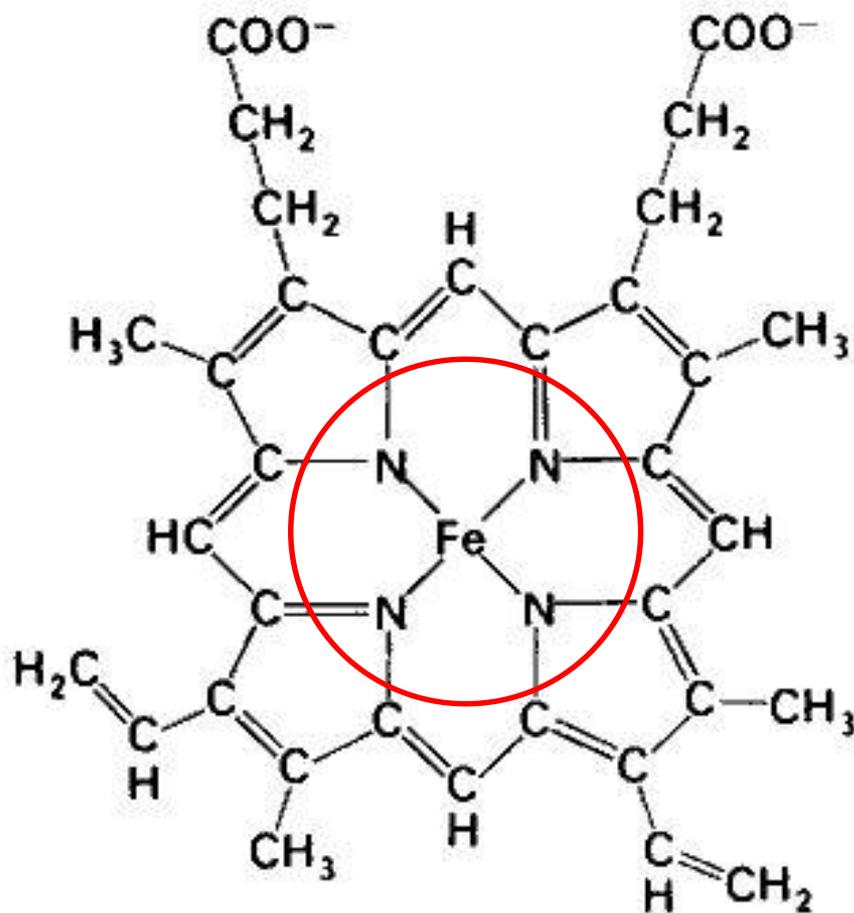
катализатор электроокисления воды (JACS, 2009, 131, 15580)

Примеры комплексов. 2



Хлорофилл – вещество, поглощающее свет при фотосинтезе
(пигмент)

Примеры комплексов. 3



Heme
(Fe-protoporphyrin IX)

Гем – составная часть гемоглобина

Координационная теория (Вернер, 1893)

Эксперим. данные		
	Число ионов	Число ионов Cl^-
$\text{PtCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$	5	4
$\text{PtCl}_4 \cdot 5\text{NH}_3$	4	3
$\text{PtCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$	3	2
$\text{PtCl}_4 \cdot 3\text{NH}_3$	2	1
$\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$	0	0
$\text{KCl} \cdot \text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$	2	0
$2\text{KCl} \cdot \text{PtCl}_4$	3	0

Координационная теория (Вернер, 1893)

Эксперим. данные			Объяснение
	Число ионов	Число ионов Cl ⁻	
PtCl ₄ ·6NH ₃	5	4	[Pt(NH ₃) ₆]Cl ₄ = [Pt(NH ₃) ₆] ⁴⁺ + 4Cl ⁻
PtCl ₄ ·5NH ₃	4	3	[Pt(NH ₃) ₅ Cl]Cl ₃ = [Pt(NH ₃) ₅ Cl] ³⁺ + 3Cl ⁻
PtCl ₄ ·4NH ₃	3	2	[Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂]Cl ₂ = [Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂] ²⁺ + 2Cl ⁻
PtCl ₄ ·3NH ₃	2	1	[Pt(NH ₃) ₃ Cl ₃]Cl = [Pt(NH ₃) ₃ Cl ₃] ⁺ + Cl ⁻
PtCl ₄ ·2NH ₃	0	0	[Pt(NH ₃) ₂ Cl ₄] не диссоциирует
KCl·PtCl ₄ ·2NH ₃	2	0	K[Pt(NH ₃)Cl ₅] = K ⁺ + [Pt(NH ₃)Cl ₅] ⁻
2KCl·PtCl ₄	3	0	K ₂ [PtCl ₆] = 2K ⁺ + [PtCl ₆] ²⁻

Характеристики составных частей комплекса

Центральные атомы:

- Электронная конфигурация
- Размер
- Степень окисления

Лиганды:

- Размер
- Заряд или дипольный момент
- Число и природа донорных атомов

Комплексообразователи - металлы:

Электронная конфигурация	Примеры	Характерные лиганды
ns^2np^6	$Be^{2+}, Mg^{2+}, Al^{3+}, Ti^{4+}, V^{5+}, Mo^{6+}$	О- и F-содержащие
$(n-1)d^{10} (n=4,5,6)$	$Ag^+, Cu^+, Au^+, Zn^{2+}, Cd^{2+}$	N-содержащие
$(n-1)d^{1-9}$	$Fe^{2+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}$ и др.	Самая большая группа: О, N, S, P и др.

Комплексообразователи - неметаллы:

С.о. $n+$ $H_2[SiF_6], K[BF_4], Cs[ClF_4], H[BF_4]$

С.о. 0 $[Cl_2(H_2O)_6], [Kr(C_3H_7OH)_6]$

С.о. $n-$ $K[I(I_2)_3], [NH_4]^+$

Дентатность лигандов

Dentate (англ.) - зубчатый

По числу атомов, выступающих в качестве донорных:

Монодентатные: занимают **одно** координационное место у катиона

Полидентатные: занимают **два и более** мест у одного и того же координационного центра

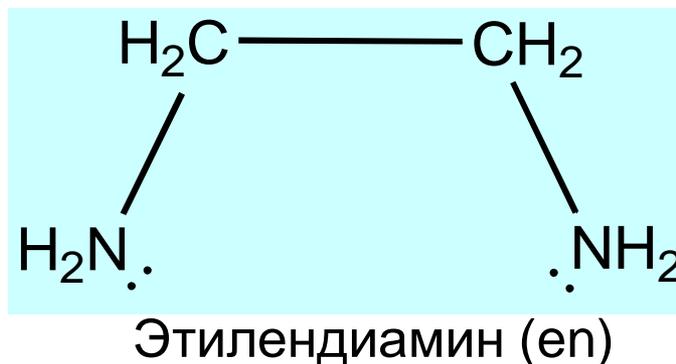
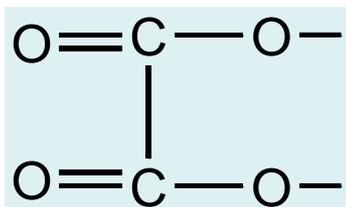
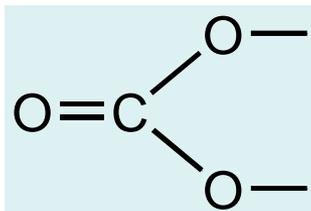
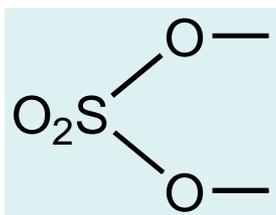
Наиболее распространенные **монодентатные лиганды**:

Донорный атом	Примеры
O	H_2O , OH^- , ONO^- , ROH , RCHO
S	R_2S , SCN^- , S^{2-}
N	NH_3 , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, NO_2^- , RNH_2 , N_2H_4 , N_3^- , NCS^- , RCN
P	R_3P , PX_3 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$)
C	CO , CN^- , RCN
Hal, H	F^- , Cl^- , Br^- , I^- , H^-

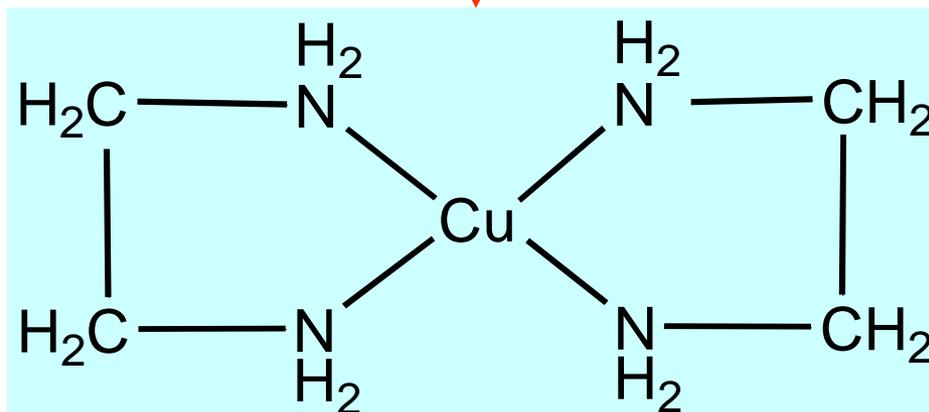
Хелатные (циклические) лиганды

Chelate (греч.) - клешня

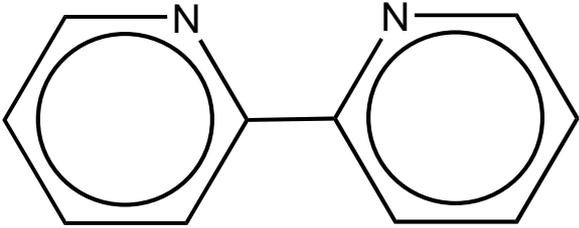
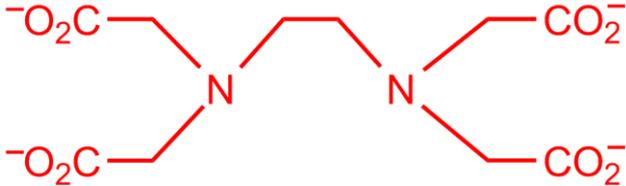
Разновидность **полидентатных** лигандов, строение которых позволяет осуществить одновременно **несколько связей** с одним и тем же центральным атомом с образованием одного или нескольких **колец**.



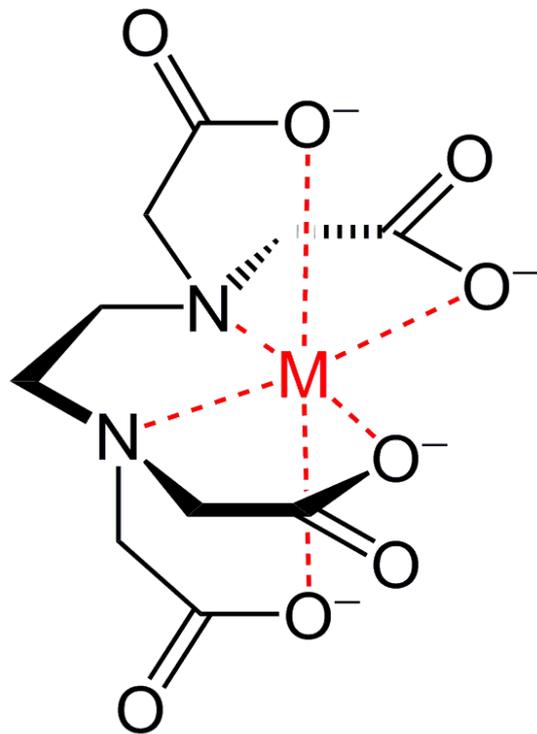
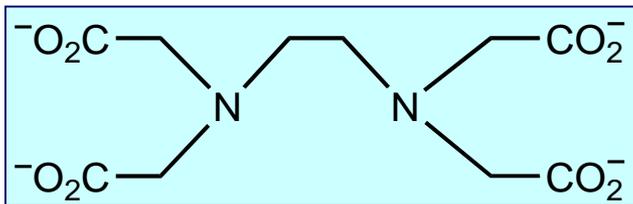
Этилендиамин (en)



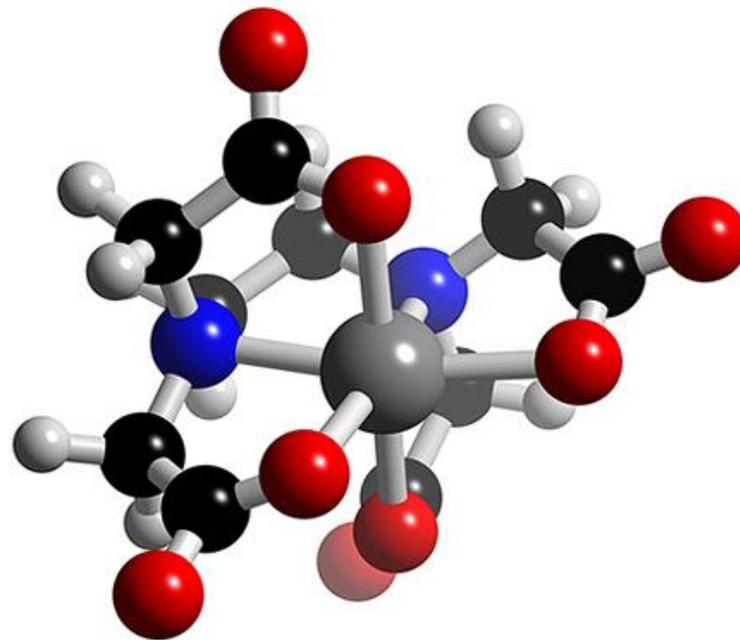
Названия типичных лигандов

Лиганд	Название	Лиганд	Название
H_2O	Аква	$H_2NCH_2CH_2NH_2$	Этилендиамин (en)
NH_3	Аммин	$CH_3COCHCOCH_3^-$	Ацетилацетонато (acac)
CO	Карбонил	$NH(C_2H_4NH_2)_2$	Диэтилентриамин (dien)
Cl^-	Хлоро	$NH_2CH_2CO_2^-$	Глицинато (gly)
CN^-	Циано		2,2'-Бипиридин (bpy)
OH^-	Гидроксо		
$C_2O_4^{2-}$	Оксалато (ox)		
O^{2-}	Оксо		Этилендиаминтетраацетато (edta)
H^-	Гидридо		

EDTA – гексадентатный лиганд

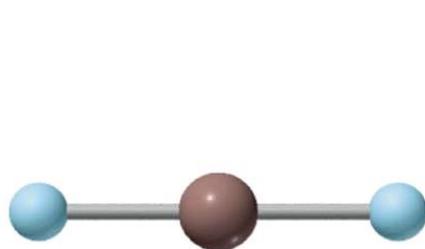


3D структурная формула

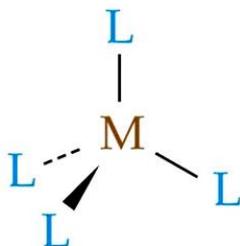
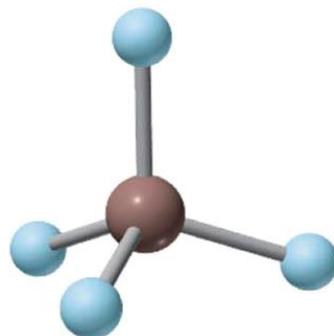


3D молекулярная модель

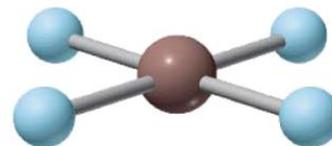
Геометрия комплексов



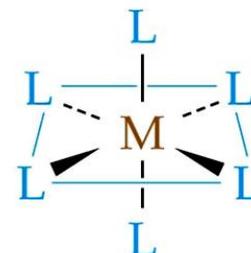
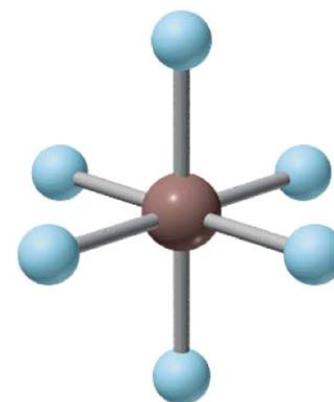
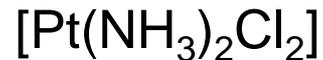
Линейный



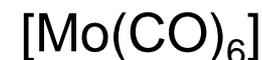
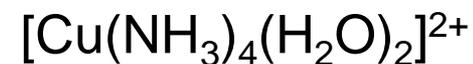
Тетраэдрический



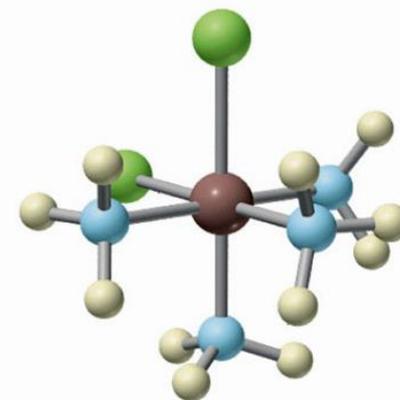
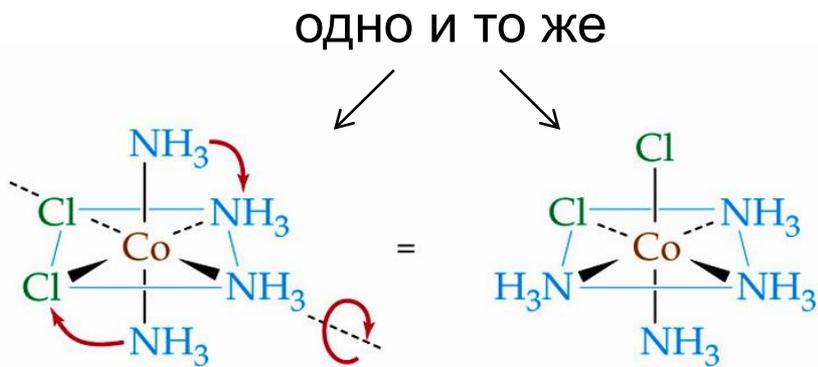
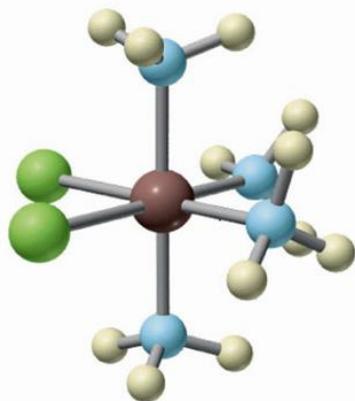
Квадратный



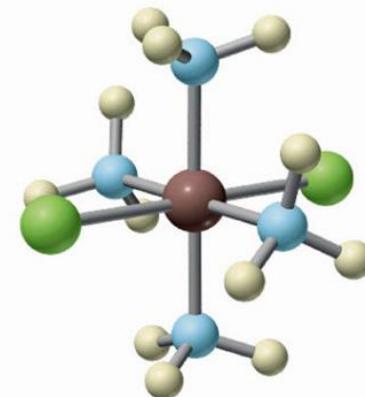
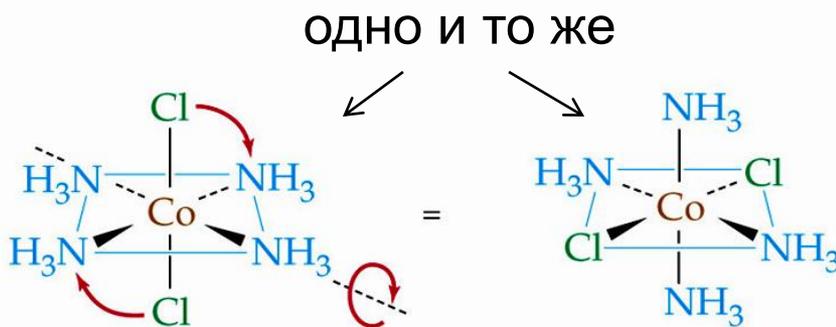
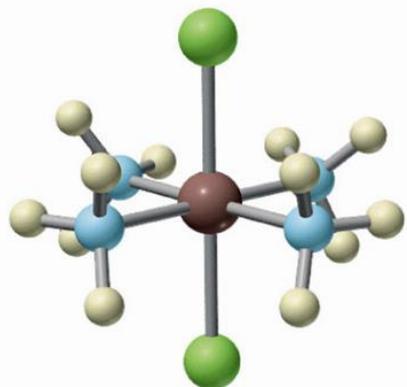
Октаэдрический



Геометрическая изомерия

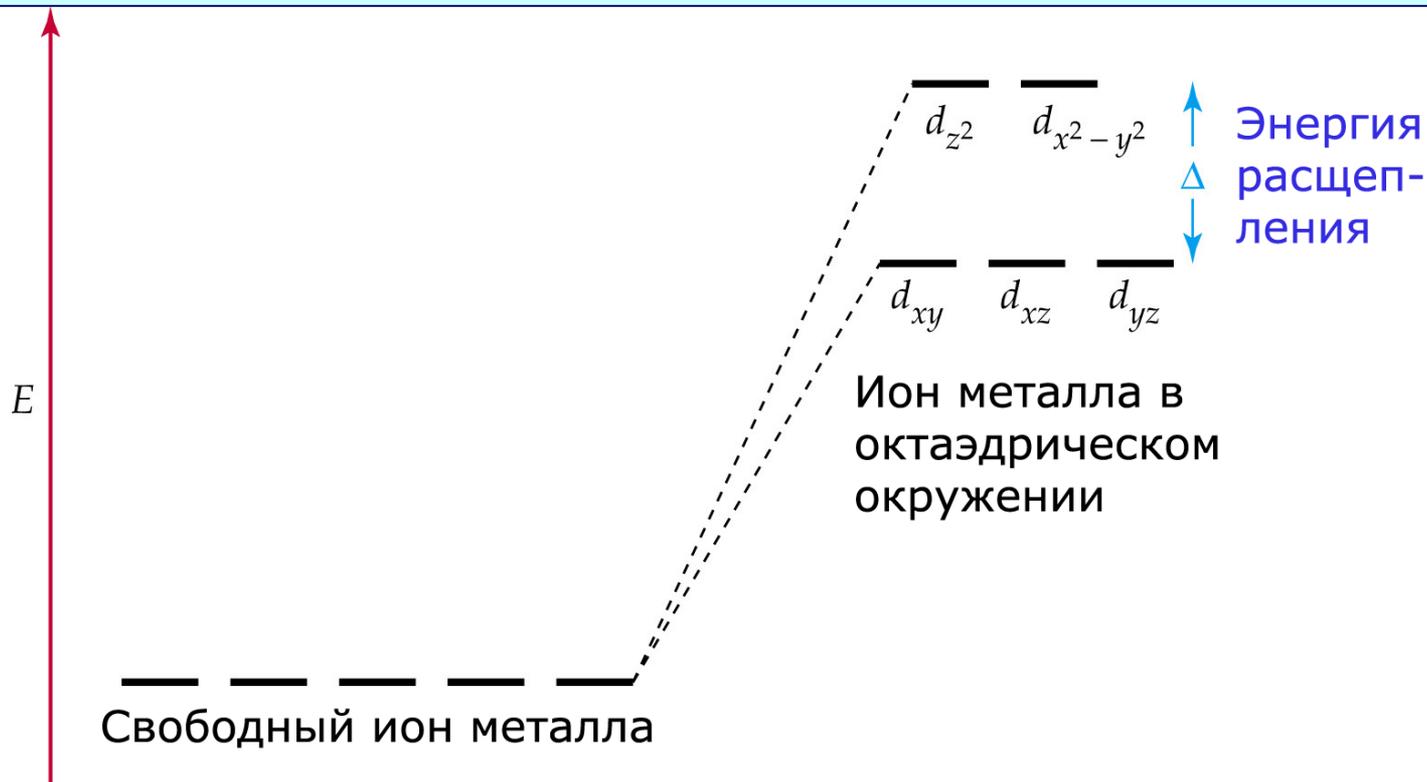


MX_4Y_2 – два изомера, MX_3Y_3 – два изомера



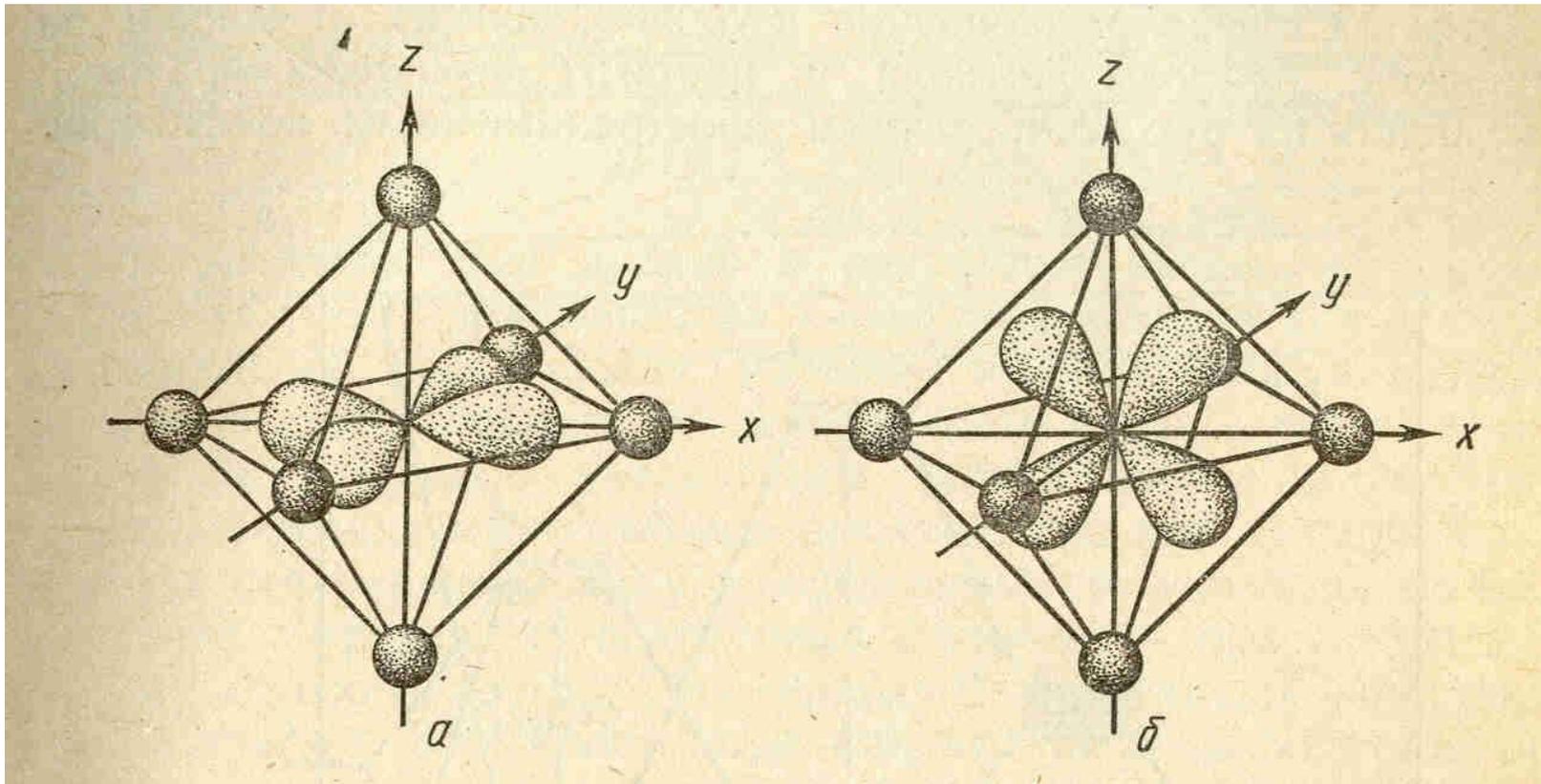
Теория кристаллического поля

- ❑ 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.

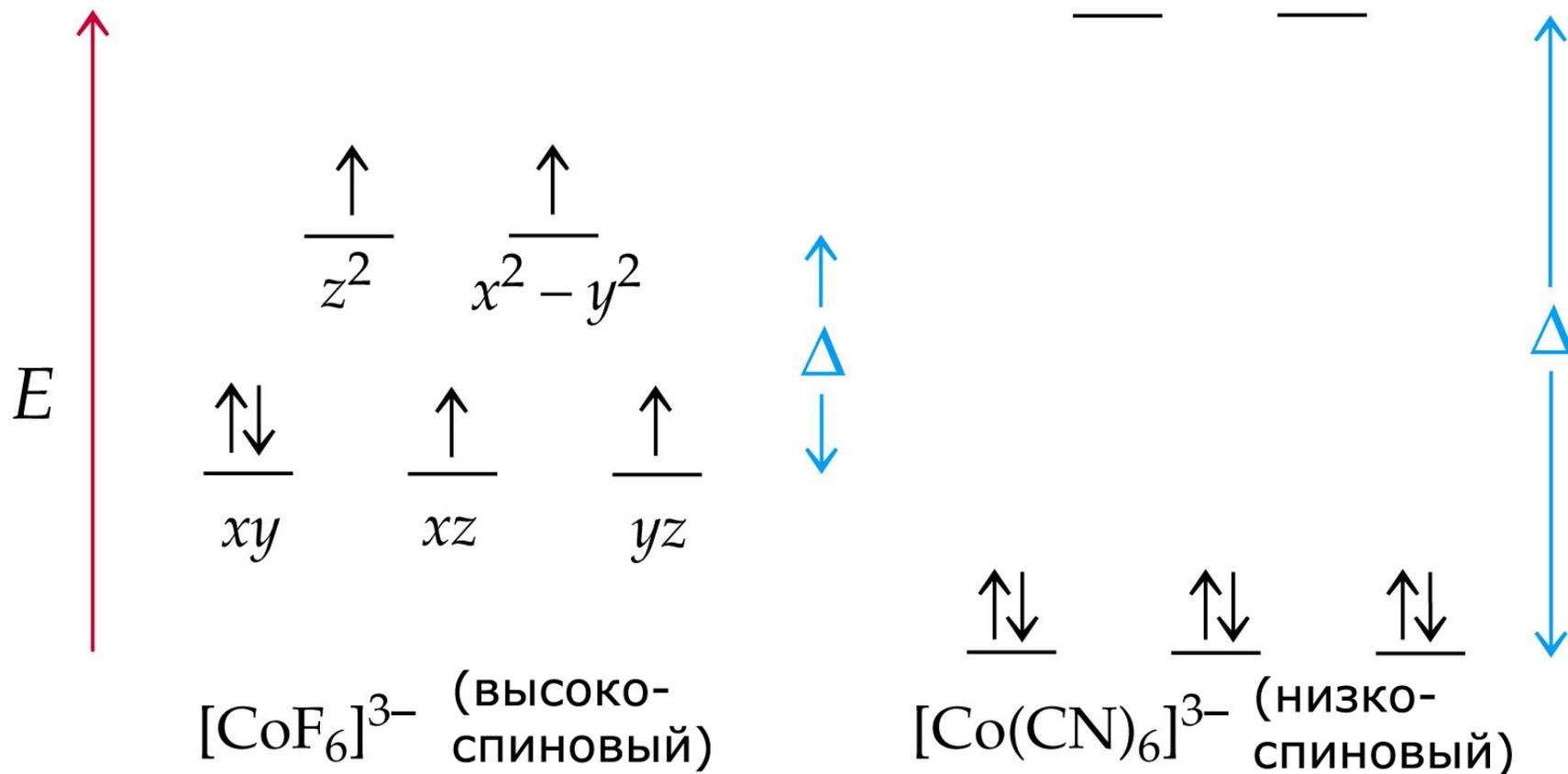


Почему происходит расщепление

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

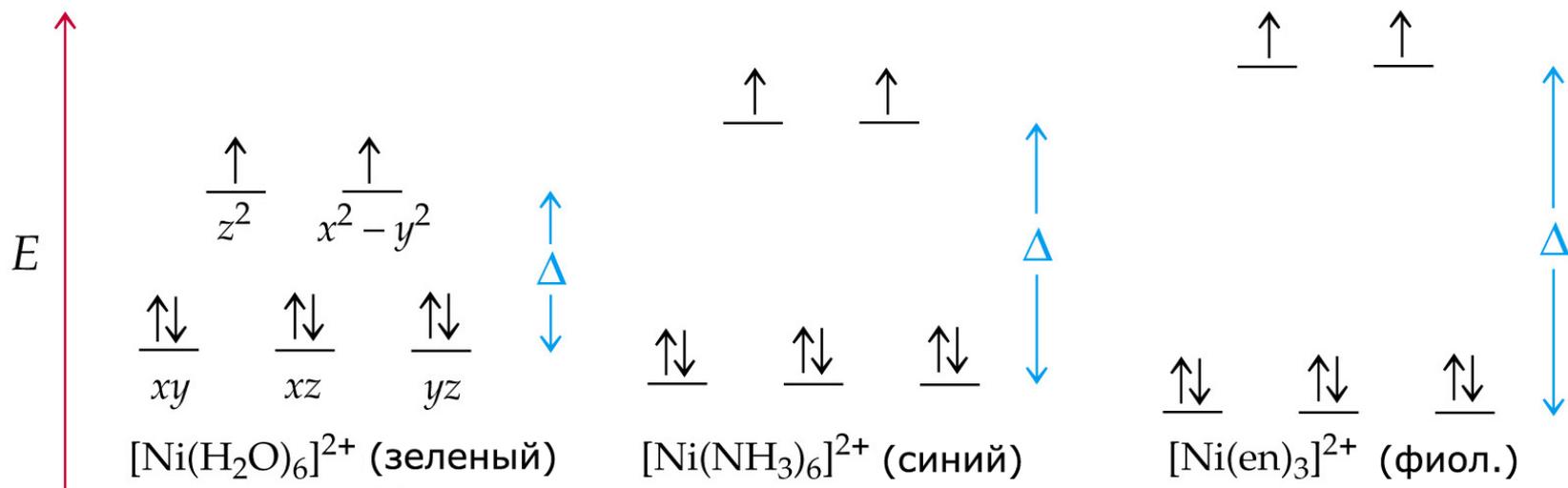


Высоко- и низкоспиновые комплексы

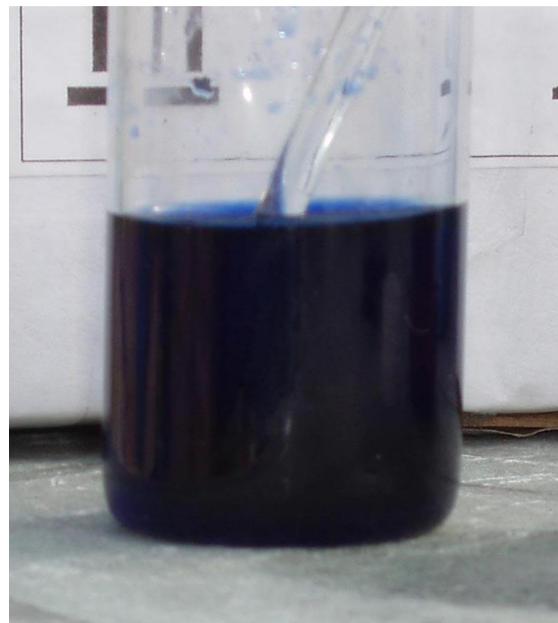


Спектрохимический ряд лигандов:
 $CO, CN^- > NH_3 > H_2O > OH^- > F^- > Cl^-$

Окраска комплексов

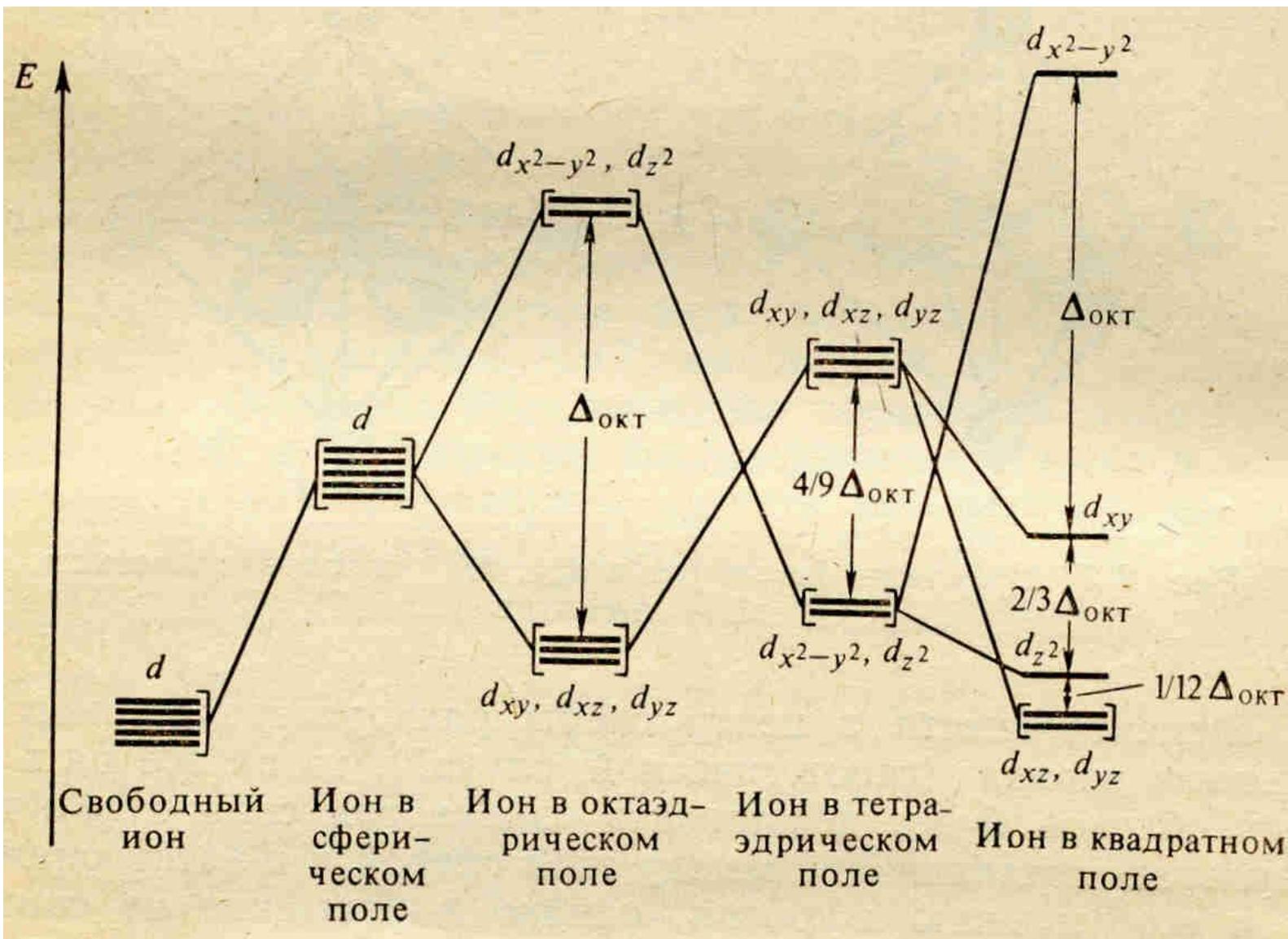


$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

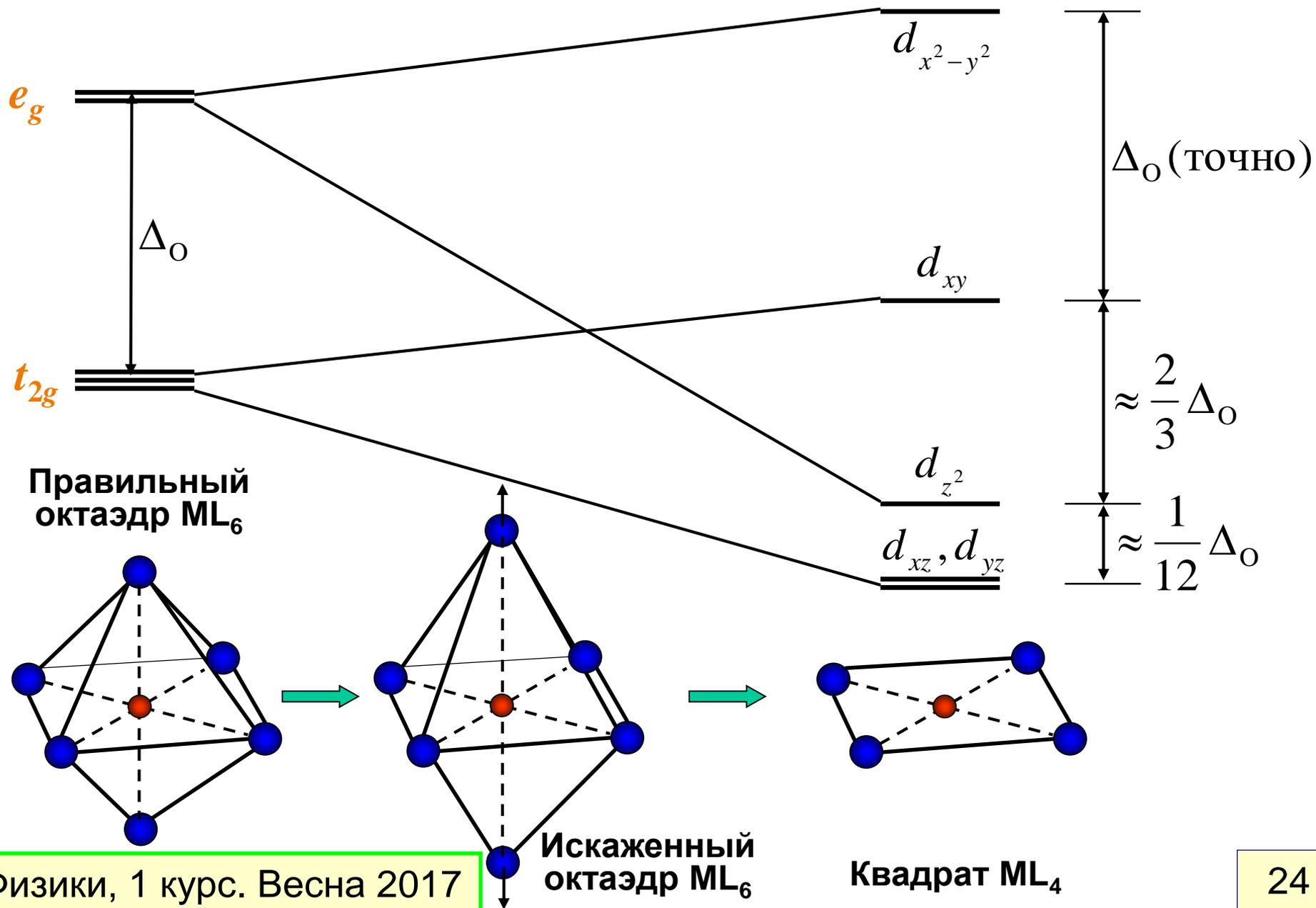


$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$

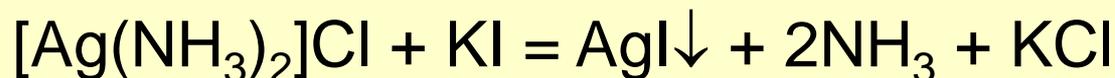
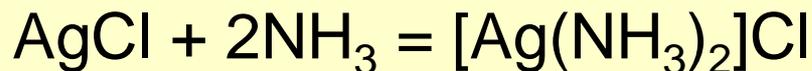
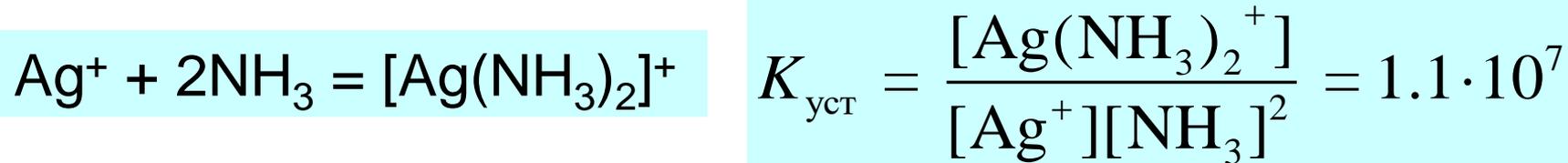
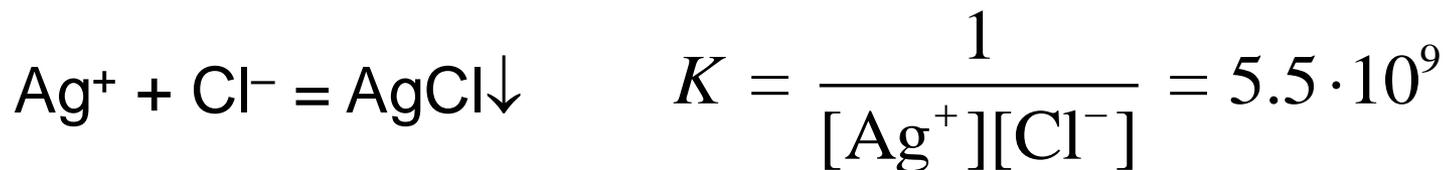
Расщепление в различных полях



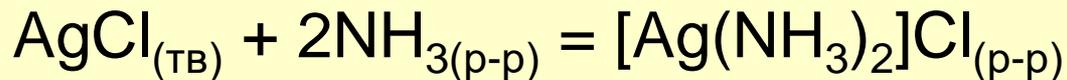
Тетрагональное искажение



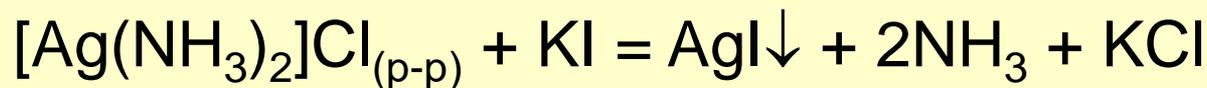
Константы устойчивости комплексов



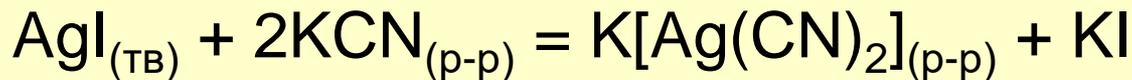
Равновесия с участием комплексных соединений



$$K = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^2} = K_{\text{уст}} \text{ПР}(\text{AgCl}) = 1.1 \cdot 10^7 \cdot 1.8 \cdot 10^{-10} = 2 \cdot 10^{-3}$$



$$K = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{I}^-]} = \frac{1}{K_{\text{уст}} \text{ПР}(\text{AgI})} = \frac{1}{1.1 \cdot 10^7 \cdot 1.1 \cdot 10^{-16}} = 8 \cdot 10^8$$



$$K = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-][\text{I}^-]}{[\text{CN}^-]^2} = K_{\text{уст}} \text{ПР}(\text{AgI}) = 1.3 \cdot 10^{21} \cdot 1.1 \cdot 10^{-16} = 1.4 \cdot 10^5$$

Примеры вопросов для экзамена

1. Назовите следующие комплексы и изобразите их структуры:

а) $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$; б) $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$; в) $[\text{CoCl}_4]^{2-}$; г) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$.

2. Определите степени окисления металлов в следующих комплексах: $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$, $[\text{Cr}(\text{en})_2\text{F}_2]^{2+}$.

3. Почему ион $\text{Ti}(\text{III})$ в октаэдрическом комплексе может иметь только одну электронную конфигурацию?

4. Изобразите геометрические изомеры:

а) октаэдрического $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ox})_2]^{2-}$;

б) плоскочватратного $[\text{NiCl}_2(\text{PMe}_3)_2]$.

5. Используя спектрохимический ряд, определите число неспаренных электронов в следующих комплексах:

а) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$; б) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$; в) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$; г) $[\text{W}(\text{CO})_6]$;

д) $[\text{FeCl}_4]^{2-}$ (тетраэдрический)

Коротко о главном

1. **Комплексы** – устойчивые частицы, содержащие **центральный атом** и **лиганды** (молекулы или отрицательные ионы).
2. Характерные значения **координационного числа**: 2, 4 и 6. Типичная **геометрия** комплексных частиц: линейная (КЧ = 2), квадрат (КЧ = 4), тетраэдр (КЧ = 4) или октаэдр (КЧ = 6). У комплексов с разными лигандами возможна геометрическая или оптическая **изомерия**.
3. **Магнитные и оптические свойства** комплексов определяются геометрией комплекса и свойствами лигандов. По величине расщепления *d*-подуровня лиганды располагают в спектрохимический ряд.
4. **Устойчивость комплексов в растворе**, сила связывания центрального атома лигандами и константы равновесий с участием комплексов определяются **константами устойчивости**.

Основные понятия

- Комплексное (координационное) соединение
- Центральный атом (комплексообразователь), лиганд
- Координационное число
- Внутренняя и внешняя сфера комплекса
- Дентатность лиганда
- Хелатный комплекс
- Геометрическая изомерия комплексов
- Теория кристаллического поля
- Высоко- и низкоспиновые комплексы
- Константа устойчивости

Литература

1 – для физиков,
2, 3 – для химиков

1. Еремин, Борщевский. Основы общей и физической химии. М.: 2017. Гл. 5.
2. Ахметов. Общая и неорганическая химия. Часть 1, раздел 2, гл. 3.
3. Шрайвер, Эткинс. Неорганическая химия. Т. 1. Гл. 7.