

Комплексные соединения

Программа лекций и рекомендации
к семинарам в курсе
неорганической химии

А.В. Шевельков

2007

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

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

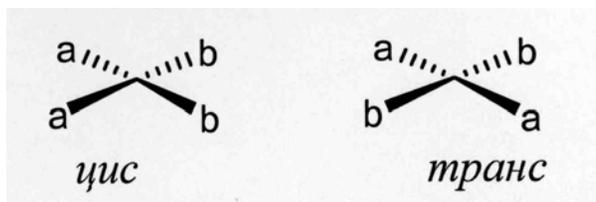
Изомерия

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

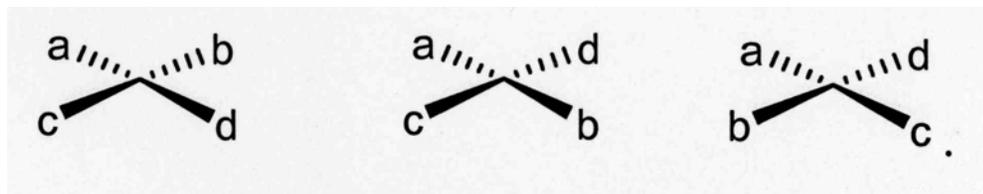
Изомеры-1

Геометрические изомеры

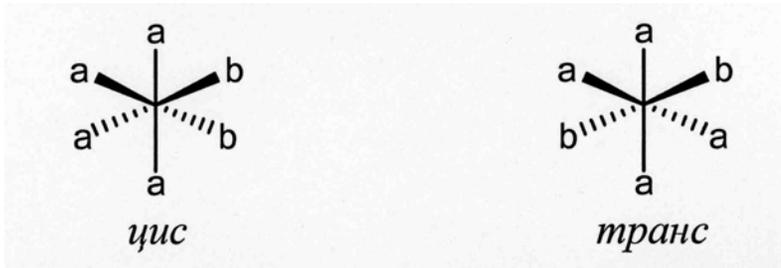
$[Ma_2b_2]$ – квадрат



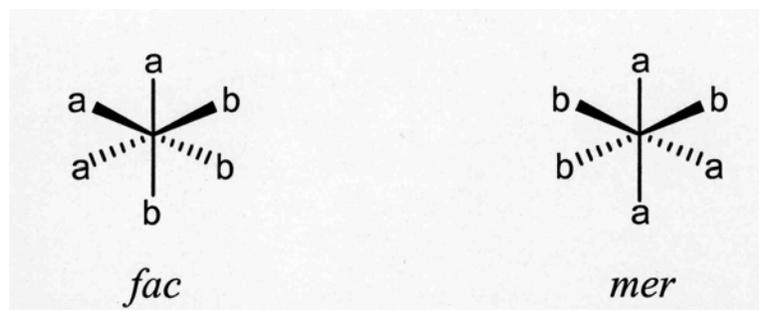
$[Mabcd]$ – квадрат



$[Ma_4b_2]$ – октаэдр

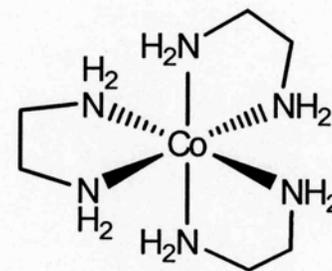
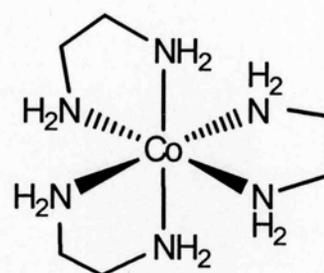
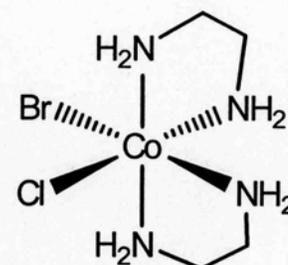
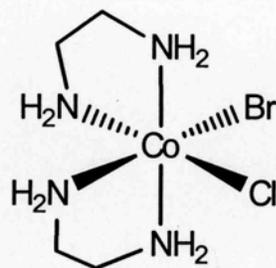


$[Ma_3b_3]$ – октаэдр



Изомеры-2

Оптические изомеры



Изомеры-3

Ионизационные изомеры:



Гидратные изомеры:



Координационные изомеры:



Полимеризационные изомеры:



Изомеры-4

Связевые изомеры:



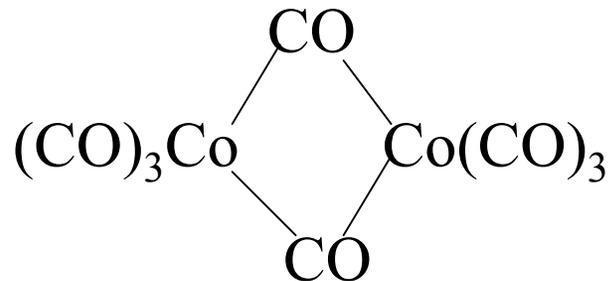
Конформационные изомеры:



Структурные изомеры:



и

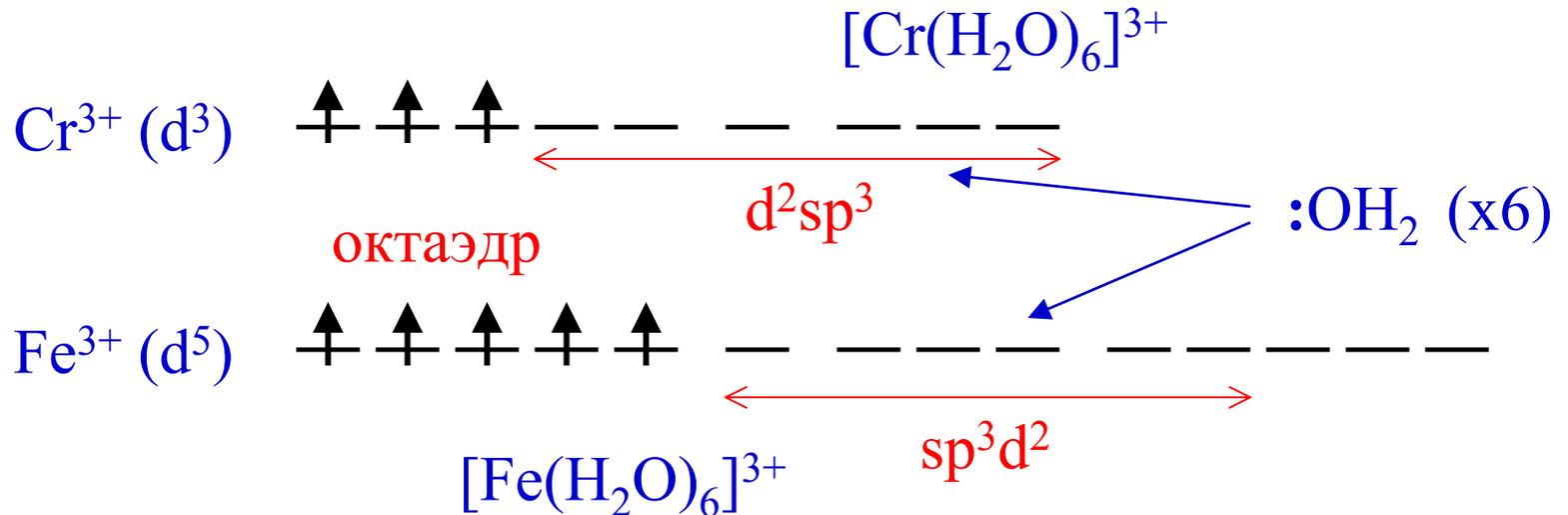


Строение комплексов

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

ОСНОВЫ МВС

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



(не гибридизация!)

Ограничения МВС

МВС объясняет геометрическое строение известных комплексов

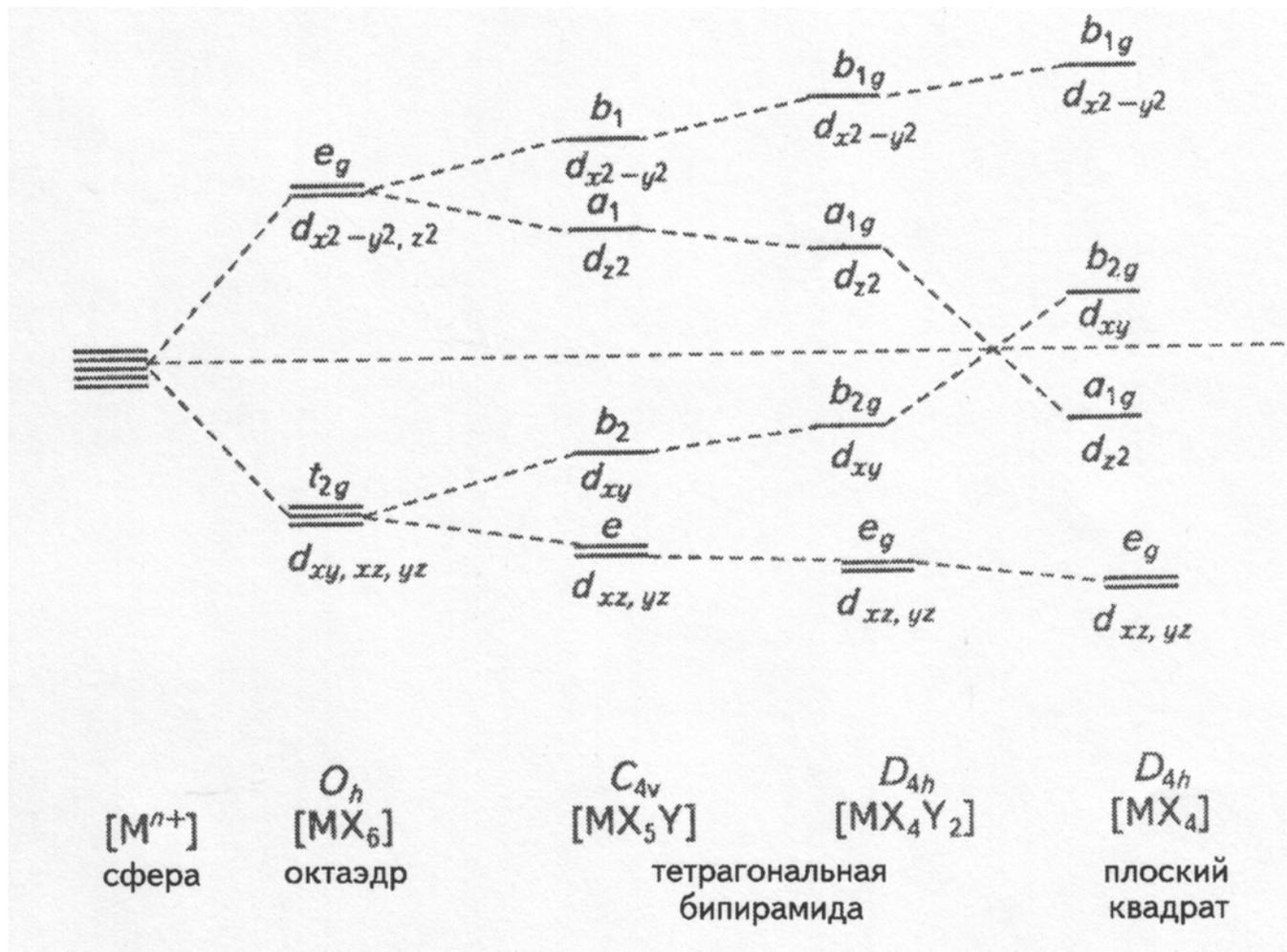
Но:

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 π -связывание
6. Не имеет энергетических характеристик

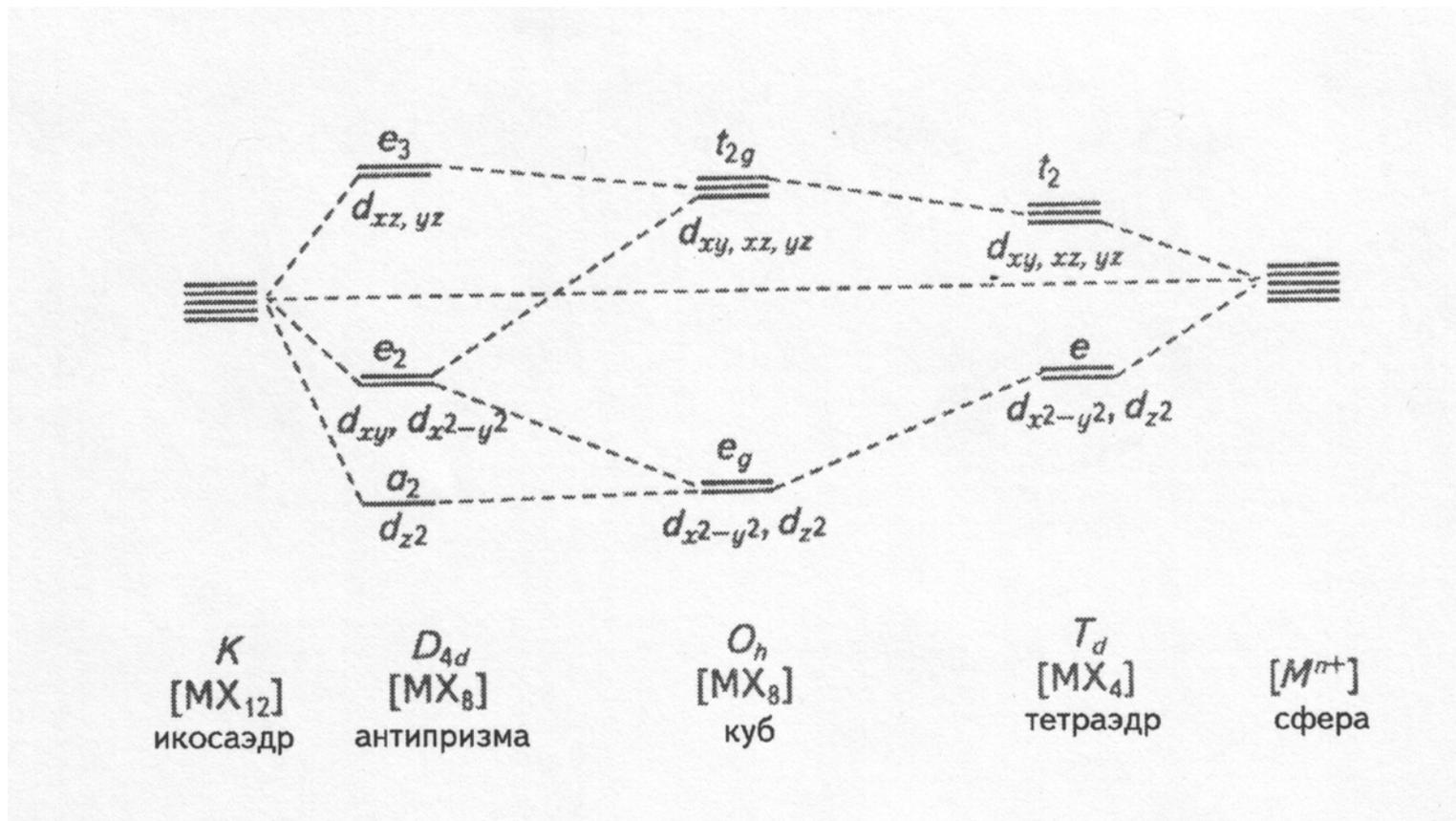
Общие положения ТКП

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

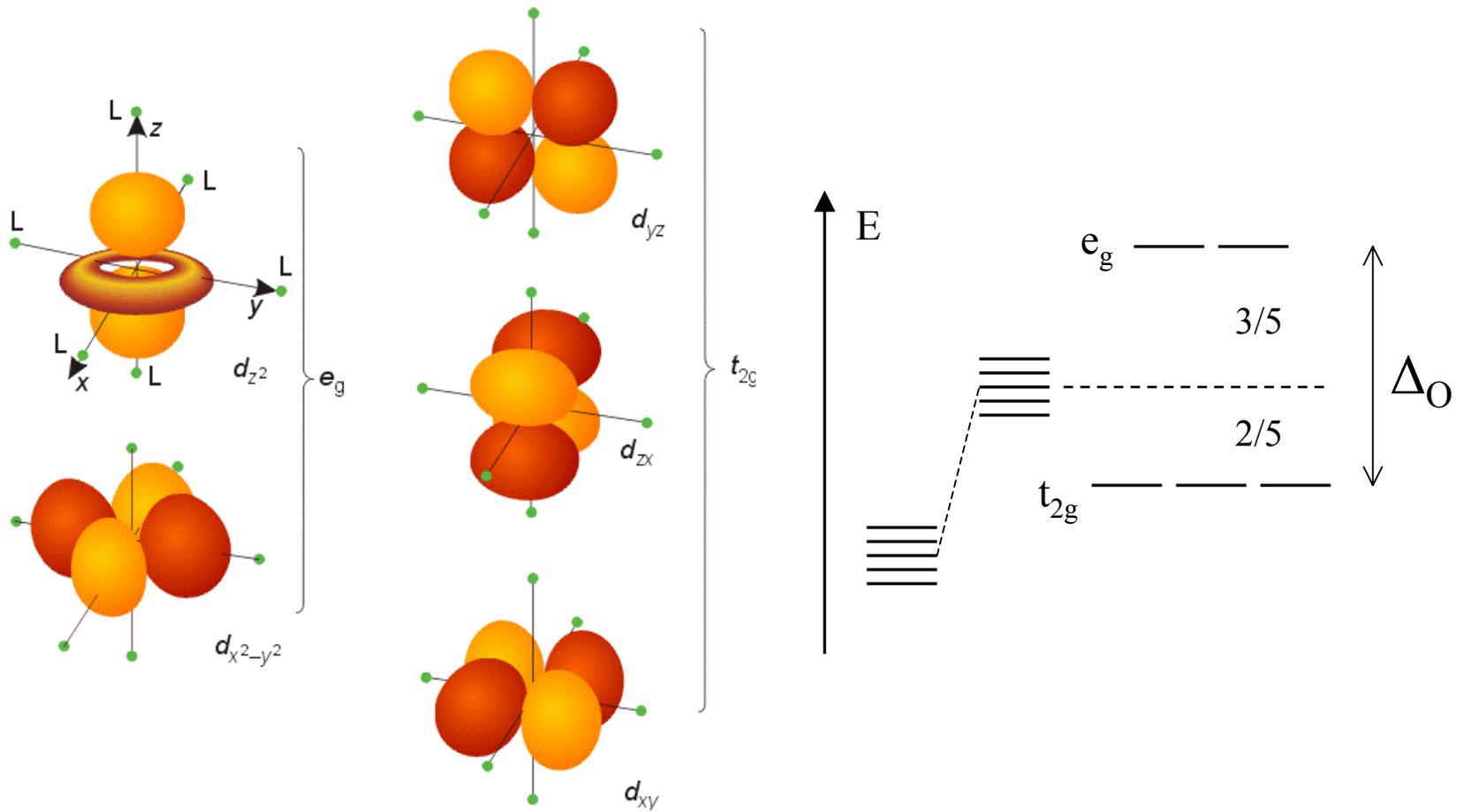
Расщепление d-орбиталей-1



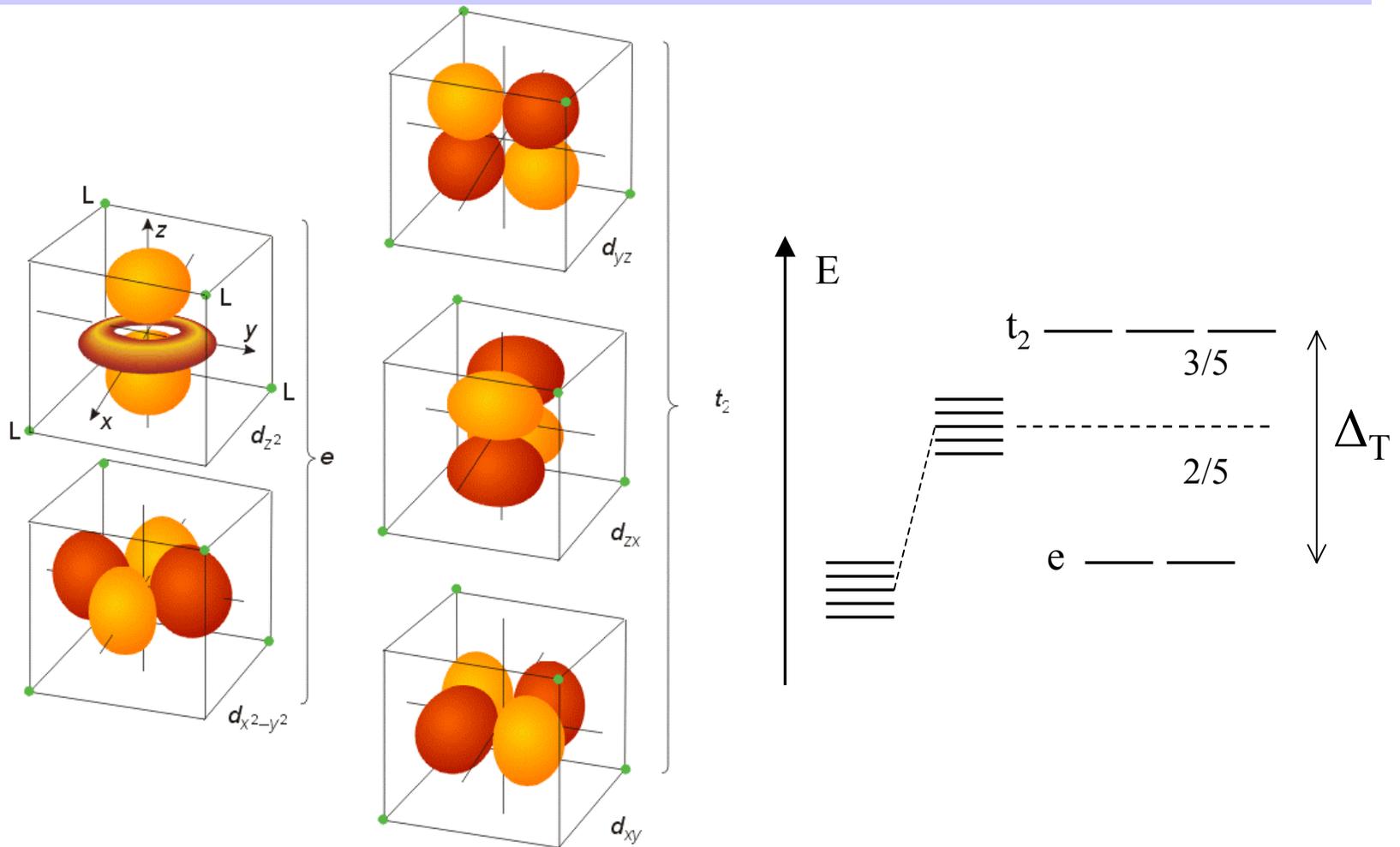
Расщепление d-орбиталей-2



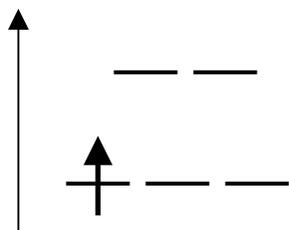
Октаэдрическое поле



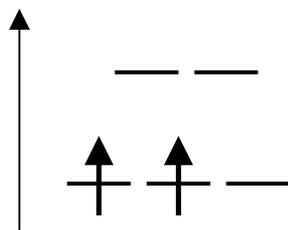
Тетраэдрическое поле



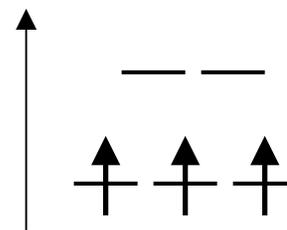
Сильное и слабое поле



d^1

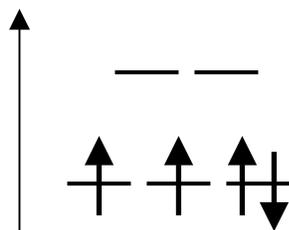


d^2



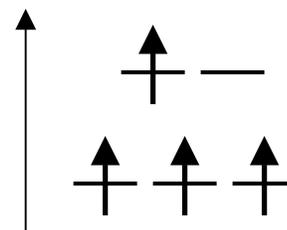
d^3

1. Стремление к максимальному спину
2. Стремление к минимуму орбитальной энергии



Сильное поле

d^4



Слабое поле

Параметры ЭСКП

В октаэдре: ЭСКП = $[2/5 n(t_{2g}) - 3/5 n(e_g)]\Delta_o - P$

Энергия: Дж/моль, эВ или см^{-1}

Δ_o – энергия расщепления октаэдрическим полем

P – энергия спаривания электронов

$\Delta_o > P$ сильное поле

$\Delta_o < P$ слабое поле

Δ_o зависит от:

природы и заряда центрального атома и природы лиганда
спектрохимический ряд – только для 3d металлов !

P зависит от:

природы и заряда центрального атома

Величины ЭСКП

$$d^1 t_{2g}^1 \quad 2/5\Delta_o$$

$$d^2 t_{2g}^2 \quad 4/5\Delta_o$$

$$d^3 t_{2g}^3 \quad 6/5\Delta_o$$

$$d^4 t_{2g}^4 \quad 8/5\Delta_o - P$$

$$d^5 t_{2g}^5 \quad 10/5\Delta_o - 2P$$

$$d^6 t_{2g}^6 \quad 12/5\Delta_o - 2P$$

$$d^7 t_{2g}^6 e_g^1 \quad 9/5\Delta_o - P$$

$$d^8 t_{2g}^6 e_g^2 \quad 6/5\Delta_o$$

$$d^9 t_{2g}^6 e_g^3 \quad 3/5\Delta_o$$

$$d^{10} t_{2g}^6 e_g^4 \quad 0$$

$$t_{2g}^3 e_g^1 \quad 3/5\Delta_o$$

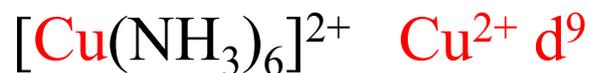
$$t_{2g}^3 e_g^2 \quad 0$$

$$t_{2g}^4 e_g^2 \quad 2/5\Delta_o$$

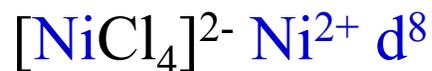
$$t_{2g}^5 e_g^2 \quad 4/5\Delta_o$$

Энергия предпочтения

[Cu(NH₃)₆][NiCl₄] или [Ni(NH₃)₆][CuCl₄] ?



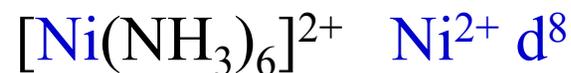
$$\text{ЭСКП} = 3/5 \Delta_O$$



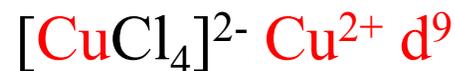
$$\text{ЭСКП} = 4/5 \Delta_T$$

$$\Delta E(\text{Cu}^{2+}) = 3/5 \Delta_O - 2/5 \Delta_T =$$

$$(3/5 - 2/5 \cdot 4/9) \Delta_O = \mathbf{19/45 \Delta_O}$$



$$\text{ЭСКП} = 6/5 \Delta_O$$



$$\text{ЭСКП} = 2/5 \Delta_T$$

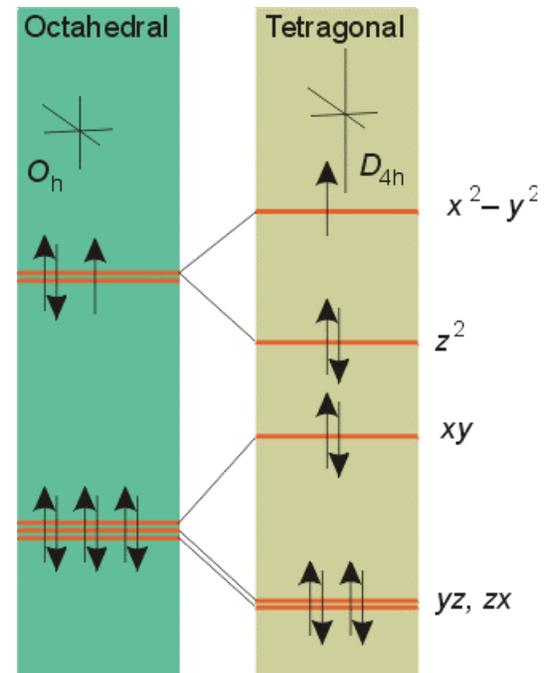
$$\Delta E(\text{Ni}^{2+}) = 6/5 \Delta_O - 4/5 \Delta_T =$$

$$(6/5 - 4/5 \cdot 4/9) \Delta_O = \mathbf{28/45 \Delta_O}$$

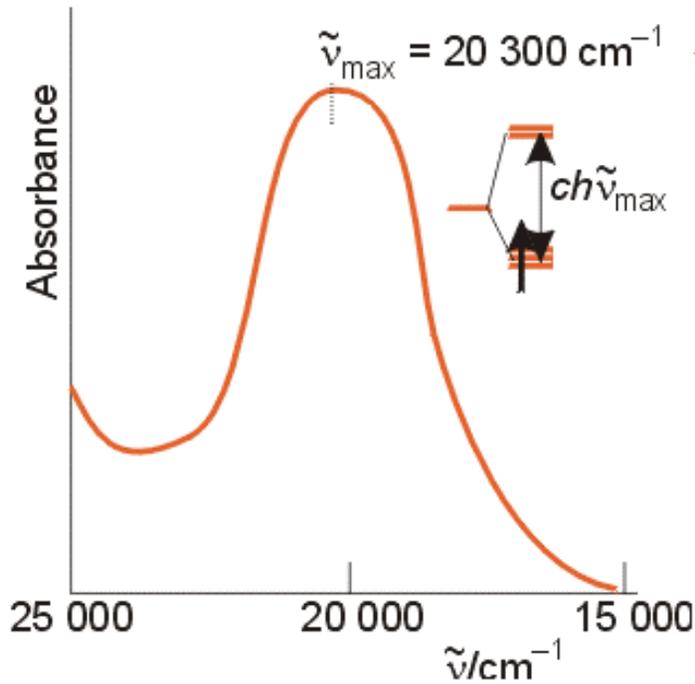
Эффект Яна-Теллера

Любая нелинейная молекулярная система в вырожденном электронном состоянии будет искажаться с понижением симметрии, приводящим к снятию вырождения и понижению энергии системы

$\text{Cu}^{2+} (d^9)$
в октаэдре

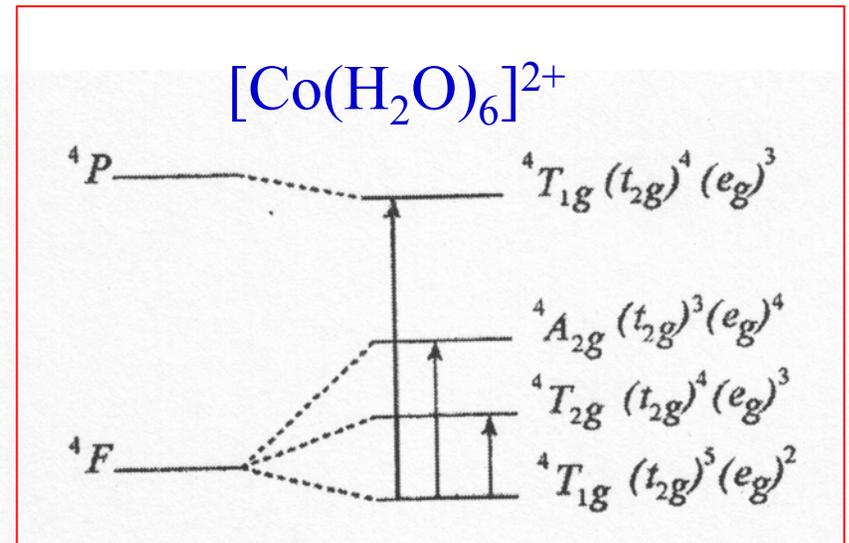


Окраска комплексов



← желтый; дополнительный – фиолетовый

$$E = ch\nu_{\max} N_A \text{ кДж/моль}$$



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

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

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

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

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:

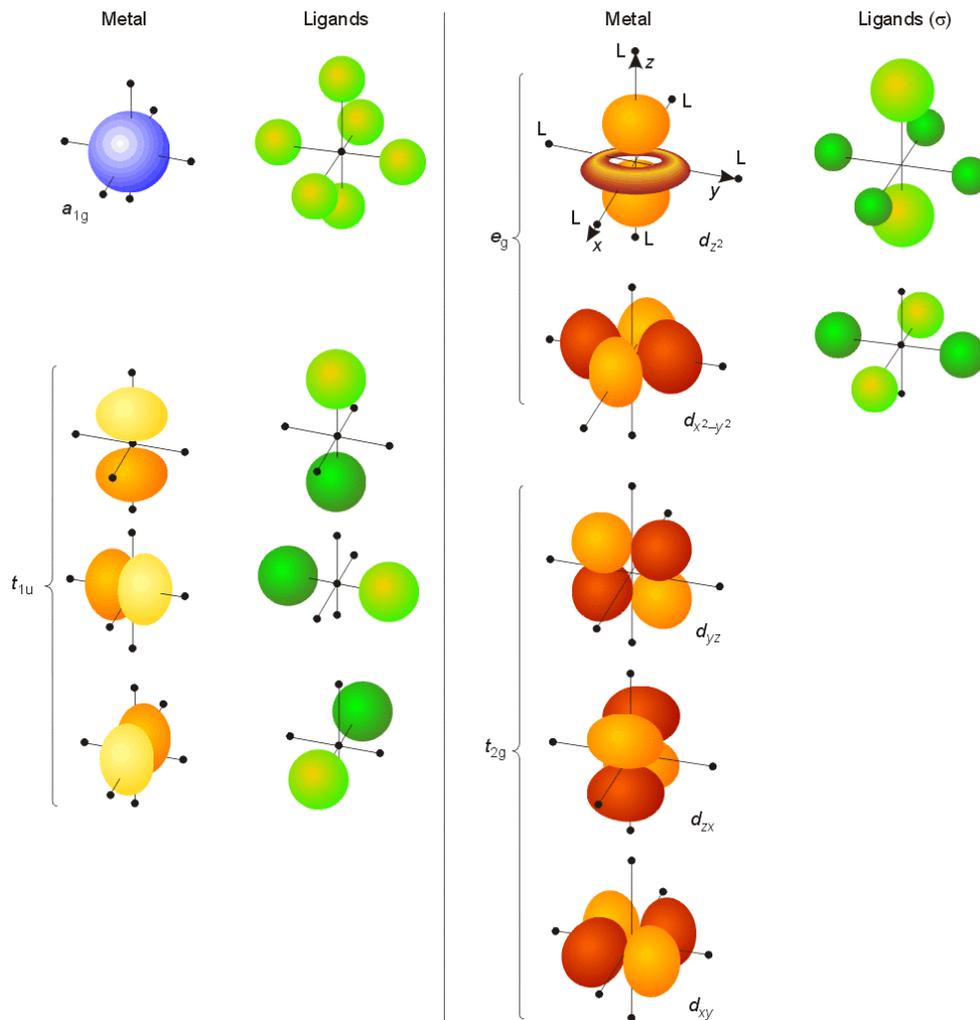
- 1) Универсален (описывает все свойства комплексов)
- 2) Сложен (требует знание квантовой механики и теории групп)
- 3) Учитывает ковалентное взаимодействие

1-е приближение ММО для комплексов:

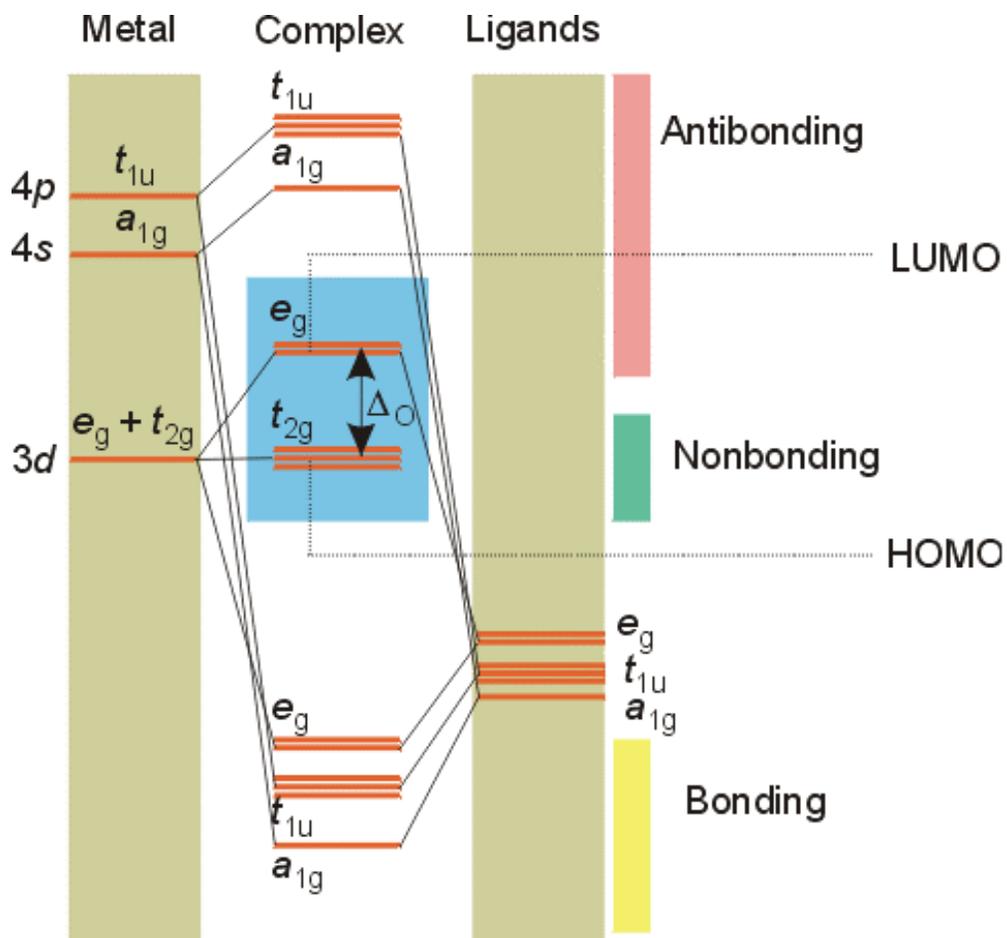
- 1) Принимается во внимание только σ -связь М-L
- 2) Все связи считаются 2с-2е
- 3) Учитываются только валентные орбитали

Орбитальное взаимодействие

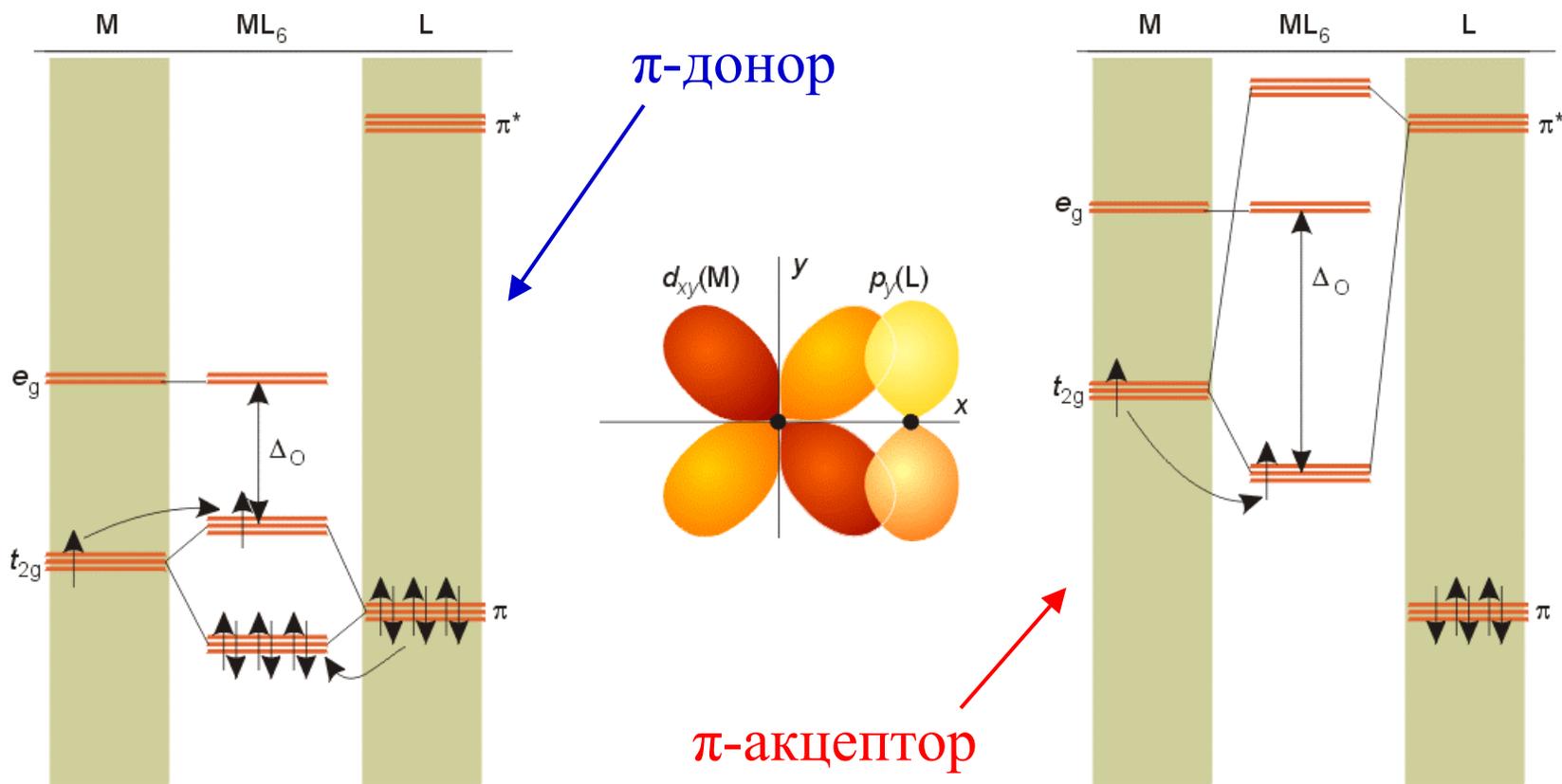
В октаэдрическом
комплексе с 6
одинаковыми лигандами



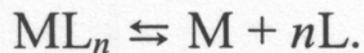
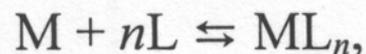
МО в октаэдре



Влияние π -лигандов



Устойчивость комплексов



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



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

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

Связь с ЭСКП следует из: $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -RT \ln (\beta_n),$

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