

Лекция : Комплексные соединения: состав, классификация, номенклатура

История координационной химии – фактически история самой химии, поскольку до определенного времени человечество оперировало с комплексными соединениями, даже не подозревая об этом. Становление и развитие координационной теории тесно переплетается с эволюцией ряда понятий, гипотез и учений различных отраслей химии.

Вместе с тем, КС – это самостоятельная, отдельная область химии со своим настоящим, прошлым и будущим.

С древнейших времен до начала XVIII века ученые и ремесленники использовали и даже синтезировали КС, хотя и неосознанно. Именно в этот первый период химия КС неотделима от химии в целом.

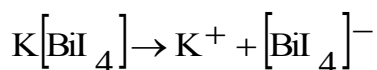
С начала XVIII века до 1893 г. идет направленный синтез КС и появляются многочисленные теории, стремящиеся объяснить их строение и свойства.

Третий период – с 1893 по 1940г. – создание, обоснование и победа координационной теории А.Вернера.

Четвертый период – современный с 1940г. по настоящее время – период укрепления и всестороннего развития координационной теории с использованием достижений и успехов химии, физики и математики.

1. Комплексные соединения и комплексные частицы (комплексы).

КС называют соединения, содержащие в своем составе сложные частицы «комплексы», образованные из реально существующих более простых частиц. Комплексы способны к самостоятельному существованию в узлах кристаллической решетки и растворе.



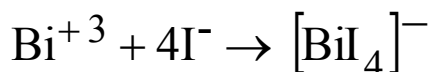
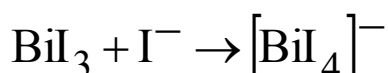
Слайд 1

Комплексное
Соединение

Комплексная частица
(комплекс)

1. Комплексная частица образуется при диссоциации комплексного соединения, следовательно, самостоятельно существует в растворе (и в кристаллической решетке твердого КС).

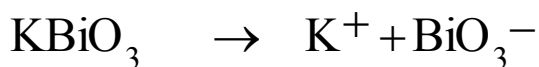
2. Эта частица может быть получена из более простых реально существующих частиц:



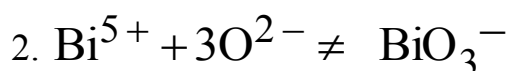
Слайд 2

Комплексная частица при написании ее формулы заключается в квадратные скобки.

Соли, типа KBiO_3 не являются КС



1. BiO_3^- образуется при диссоциации данной соли, т.е. способен к самостоятельному существованию в растворе.



Этот ион не может быть получен из более простых частиц, т.к. ионов кислорода с зарядом (2-) в растворе не существует.

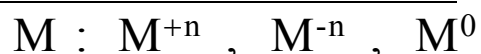
2. Координационная теория Вернера

Структура КС

Шведский ученый Вернер в 1893 г. сформулировал теорию комплексных соединений, основные положения которой практически в неизменном виде с некоторыми дополнениями дошли до наших дней.

1. Все КС состоят из внутренней сферы, как правило, соединенной с внешней сферой.

2. Внутренняя сфера состоит из центрального атома, называемого КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЬ



Чаще всего

Наиболее сильной комплексообразовательной способностью обладают d-элементы.

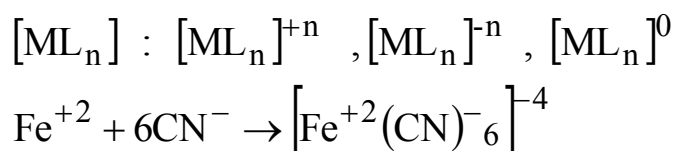
Вокруг **M** на небольшом расстоянии от него расположены (координированы) ЛИГАНДЫ, являющиеся нейтральными или заряженными частицами (молекулы, ионы).



Внутренняя сфера состоит из **комплексообразователя** и **лигандов** – это и есть **комплексная частица** или **комплекс**.

3. Заряд внутренней сферы равен сумме зарядов **M** и **L-ов**, поэтому, зная заряды составных частей внутренней сферы, можно определить его общий заряд.

Внутренняя сфера может быть заряжена положительно, отрицательно или нейтрально.



4. Число δ связей, образованных одним лигандом называется ДЕНТАНТНОСТЬЮ.

Различают: моно-, ди-, три-, тетра-, пента-дентантные лиганды и т.д. Как правило, дентантность не превышает 8.

Монодентантные:

1. H_2O, NH_3, CO ;
2. Как правило, все однозарядные анионы $H^-, OH^-, Cl^-, Br^-, CH_3COO^-, NO_2^-$.

Дидентантные (бидентантные):

1. Большинство двухзарядных анионов $S^{2-}, SO_3^{2-}, SO_4^{2-}, S_2O_3^{2-}, CO_3^{2-}, C_2O_4^{2-}$

2. $\begin{matrix} \bullet\bullet \\ | \\ NH_2 - CH_2 - COO^- \end{matrix}$ - однозарядный аннон глицина (глицинат анион)

3. $\begin{matrix} \bullet\bullet & & \bullet\bullet \\ | & & | \\ NH_2 - CH_2 - CH_2 - NH_2 \end{matrix}$ - этилендиамин (en)

Атом N способен образовывать две связи с металлом комплексообразователем по донорно-акцепторному механизму.

Лиганды, образующие две и более связей, называются ПОЛИДЕНТАНТНЫМИ.

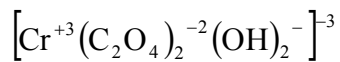
Лиганды, присоединяющиеся к металлу комплексообразователю различными атомами, называются АМБИДЕНТАНТНЫМИ.

Например: $CN^-, SCN^-, NO_2^-, (ONO^-)$ – монодентантные.

5. Число связей образованных металлом комплексообразователем со всеми лигандами называется КООРДИНАЦИОННЫМ ЧИСЛОМ (КЧ).

КЧ равно сумме произведений количества всех лигандов на их дентантность.

$$КЧ = \sum n_i(L) \cdot d_i(L)$$



$$\text{Пример: } КЧ(Cr^{+3}) = \underset{n}{2} \cdot \underset{d}{2} + \underset{n}{2} \cdot \underset{d}{1} = 6$$

Если все лиганды в комплексной частице монодентантные, то КЧ равно количеству лигандов.

КЧ связано со степенью окисления металла комплексообразователя и, как правило, в два раза больше него.

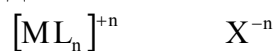
С.О. металла комплексообразователя	КЧ
+ 1	2
+ 2	4, 6
+ 3	6, 8
+ 4	8, 6

Т.е., как правило, КЧ является четным.

6. Вокруг внутренней сферы на более далеком расстоянии от металла комплексообразователя находятся остальные ионы, образующие ВНЕШНЮЮ СФЕРУ.

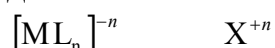
X – внешняя сфера.

Если комплексная частица заряжена положительно, то во внешней сфере находятся анионы.



комплексная частица анион

Если комплексная частица заряжена отрицательно, то во внешней сфере находятся катионы.



комплексная частица катион

Если внутренняя сфера нейтральна, то X (внешняя сфера) отсутствует.

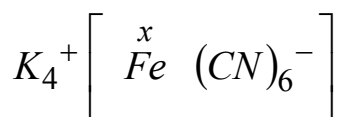


комплексная частица

В данном случае комплексная частица (комплекс) и есть КС.

По формуле КС можно рассчитать С.О. металла комплексообразователя М, если известны заряды лигандов L и ионов внешней сферы X.

Сумма степеней окисления или зарядов частиц, входящих в комплексное соединение равна нулю, как впрочем и для всех других соединений.



$$4 \times (+1) + x + 6 \times (-1) = 0$$

$$4 + x - 6 = 0$$

$$x = 6 - 4$$

$$x = 2 \quad \Rightarrow \quad Fe^{+2}$$

7. Связь между М и L (M → L) является ковалентной малополярной связью.

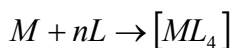
Поэтому комплексные частицы в растворе диссоциируют не значительно (в меньшей степени, чем уксусная кислота, гидроксид алюминия и т.п.), практически являются неэлектролитами.

8. Связь между ионами внешней сферы X и внутренней сферой ионная.

Поэтому КС, содержащие внутреннюю и внешнюю сферы, в растворе полностью распадаются на ионы.

3. Пространственное строение КС

Процесс комплексообразования в общем виде можно записать:



Слайд 10

Образование связи **M—L** происходит в следующей последовательности:

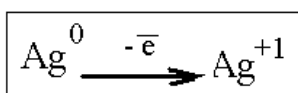
1. Гибридизация атома комплексообразователя
2. Перекрывание гибридных орбиталей **M** с орбиталями **L**. При этом металл комплексообразователь является акцептором электронных пар, а лиганды – донорами электронных пар, т.е. основаниями Льюиса.

Тип гибридизации определяет ориентацию связей **M—L**, а следовательно и пространственную конфигурацию комплексной частицы.

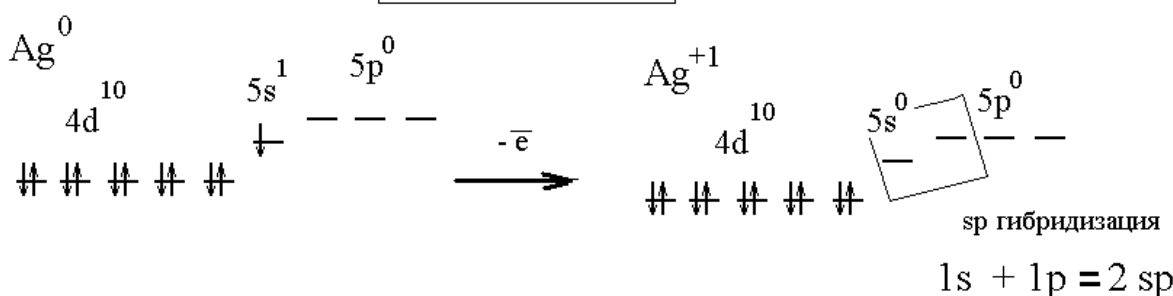
1). КЧ=2

sp гибридизация

характерно для однозарядных ионов M^{+n} (Ag^+ , Cu^+)



Слайд 11



линейная
конфигурация



Линейное расположение *sp* гибридизованных орбиталей в пространстве приводит к линейной конфигурации комплексных соединений с КЧ = 2, т.к. **M** находится в *sp* гибридизации.

Слайд 12

2.) Если **M** имеет КЧ = 4, то он может вступить либо в *sp³* либо в *dsp²* гибридизацию.

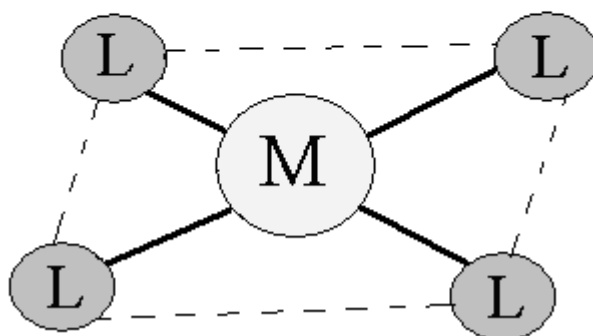
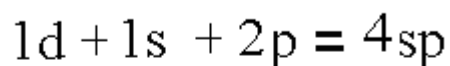
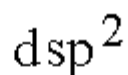
В первом случае в гибридизации принимают участие 1s и 3p орбитали.

Во втором – 1d, 1s и 1p орбитали.

В зависимости от типа гибридизации и от свойств **M** 4 гибридные орбитали располагаются в пространстве по-разному.

При *dsp²* гибридизации орбитали в одной плоскости, поэтому комплексная частица имеет форму плоского квадрата.

Плоское строение имеют комплексы Pt^{+2} , Pd^{+2}



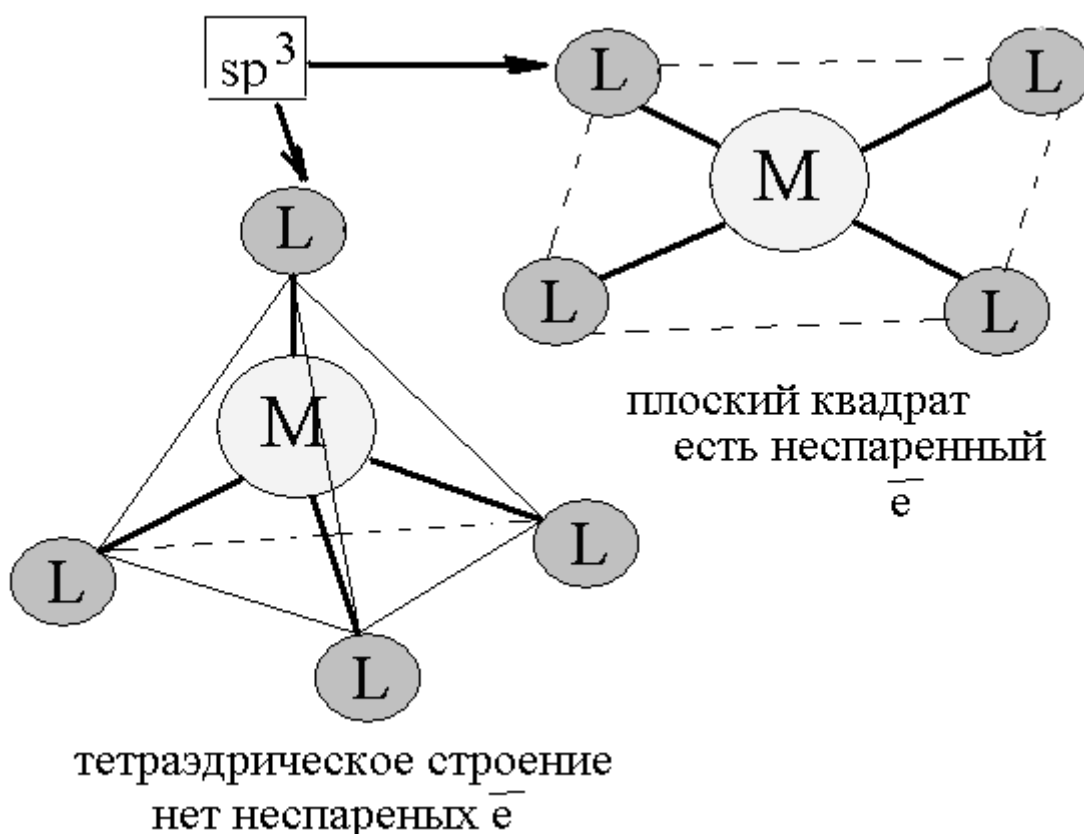
Слайд 13

В случае sp^3 гибридизации, образующиеся гибридные орбитали могут располагаться как в одной плоскости (плоский квадрат) – Cu^{+2} или могут быть направлены к вершинам тетраэдра (тетраэдрическое строение).

Такое строение имеют комплексы Zn^{+2} , Hg^{+2} , Co^{+2} , Cd^{+2} .

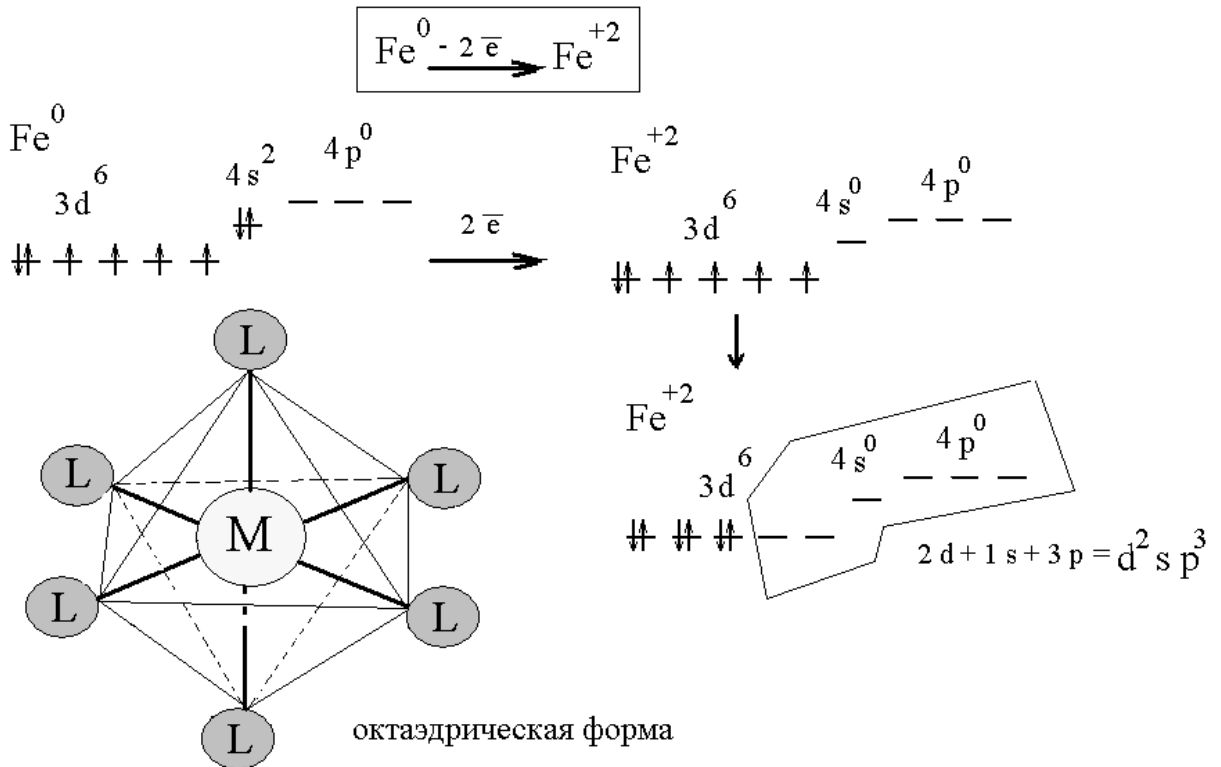
Плоскую конфигурацию комплексов Cu^{+2} (например $[Cu(NH_3)_4]^{+2}$) определяет наличие неспаренного электрона в ионе Cu^{+2} .

Отсутствие неспаренных электронов в ионах Zn^{+2} , Hg^{+2} , Co^{+2} , Cd^{+2} приводит к образованию тетраэдрических комплексов.



3). Если $KЧ = 6$, то M вступает в d^2sp^3 -гибридизацию.

Наибольший интерес представляют комплексы Fe^{+2} , Fe^{+4} , Co^{+3} поскольку их соединения применяются в медицине, а также они находятся в организме человека.



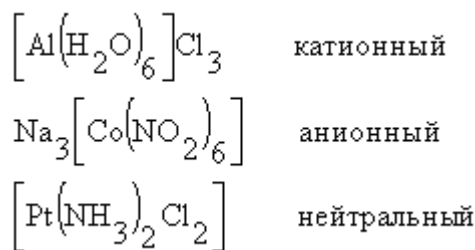
Перед гибридизацией Fe^{+2} переходит в возбужденное состояние, для которого необходима затрата E .

Электроны занимают минимальное число орбиталей

Образующиеся гибридные орбитали располагаются в пространстве симметрично; при этом они направлены к вершинам октаэдра, а следовательно комплексная частица будет иметь октаэдрическую форму. При этом 4 лиганда будут находиться в одной плоскости, 5 – выше, 6 – ниже этой плоскости.

4. Классификация комплексных соединений

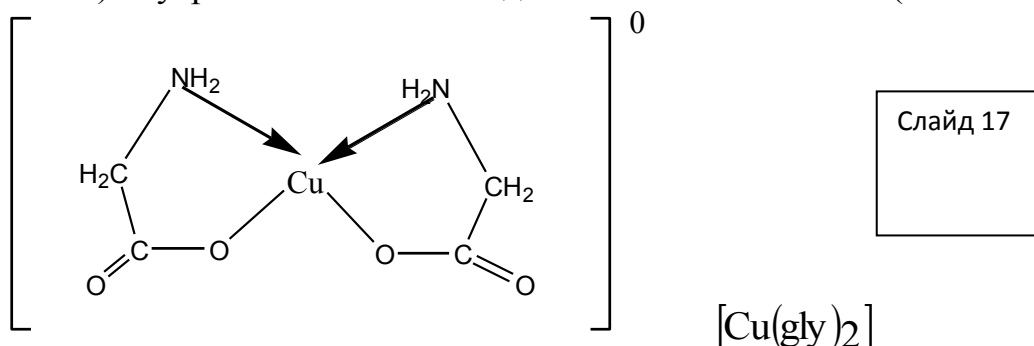
I. По заряду комплексного иона все КС делятся на катионные, анионные, нейтральные.



II. По природе L (лигандов) делятся на:

1) аквакомплексы ($L - H_2O$) $[Co(H_2O)_6](NO_3)_3$

- 2) аммиачные комплексы (аммиакаты, аммины, аминок комплексы)
(L – NH₃) [Cu(NH₃)₄]SO₄
- 3) карбонил-комплексы (L – CO) [Ni(CO)₄]
- 4) гидридо-комплексы (L – H⁻) K[BH₄]
- 5) гидроксо-комплексы (L – OH⁻) Na₂[Pb(OH)₄]
- 6) ацидо-комплексы (L – кислоты, аминокислоты)
- 7) смешанные комплексы – содержат различные лиганды
- 8) внутрикомплексные соединения – хелатные КС (L – хеланты)



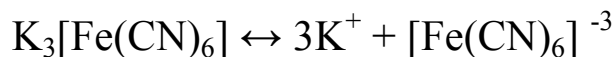
Связь между азотом и медью показывают стрелкой, направление которой указывает переход электронов от донора лиганда к акцептору комплексообразователю.

Хелатные соединения образуют циклические группировки атомов, причем более устойчивыми являются 5 и 6-ти членные циклы. Чем больше циклов содержит хелант, тем прочнее образуемое им соединение, а следовательно, хелатные соединения более прочные соединения, чем комплексы с обычными лигандами.

Гемоглобин и его производные, ферменты каталаза, пероксидаза, цитохромы – являются хелатными соединениями.

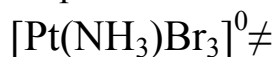
III. По электропроводности:

1) Электролиты – катионные и анионные КС. При растворении в воде они полностью диссоциируют на ионы внешней и внутренней сферы, т.к. связь между ионами внешней сферы и внутренней сферой (комплексной частицей) ионная.



2) Не электролиты – нейтральные КС, не содержат внешнюю сферу.

Отсутствие диссоциации внутренней сферы объясняется тем, что связь между **M** и **L** ковалентная малополярная.



5. Номенклатура КС

Название КС должно быть составлено таким образом, чтобы по нему можно было написать только одну химическую формулу. Каждой химической формуле КС должно соответствовать только одно название.

Правила составления названий КС:

1. Название катионных и анионных КС должны состоять из 2-х слов: АНИОНА в Р.П. и КАТИОНА в Р.П.

2. Название нейтрального КС состоят из одного слова в И.П.

