

Związki kompleksowe

Podstawy chemii kompleksów stworzył Alfred Werner na początku XX wieku, gdy zajmował się grupą bardzo trwałych związków, jakie tworzy amoniak z CoCl_3 .

- zaproponował dla nich poprawne struktury geometryczne,
- wprowadził pojęcie ligandów otaczających centralny atom metalu. Założył, że liczba grup związana z jonem kobaltu nie musi być równa jego wartościowości.

Obecnie przyjmuje się, że wiązanie koordynacyjne powstaje w wyniku oddania wolnej pary elektronowej **ligandu (donora elektronów)** na puste orbitale **atomu centralnego (akceptora elektronów)**. Tak utworzone wiązanie ma charakter kowalencyjny i od zwykłych wiązań atomowych różni się jedynie sposobem opisu.

Atom centralny stanowi najczęściej kation metalu przejściowego, np. Ag^+ , Cu^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} itp.

Istnieje również wiele związków kompleksowych, w których atom centralny jest pierwiastkiem niemetalicznym (np: NH_4^+ , SO_4^{2-} czy PO_4^{3-}).

W klasycznych kompleksach atomem centralnym jest jednak kation metalu otoczony ligandami – zasadami Lewisa. Duży ładunek i niewielkie rozmiary jonu metalu będą sprzyjać tworzeniu kompleksu podobnie jak niezbyt wielka elektroujemność liganda.

Typy ligandów

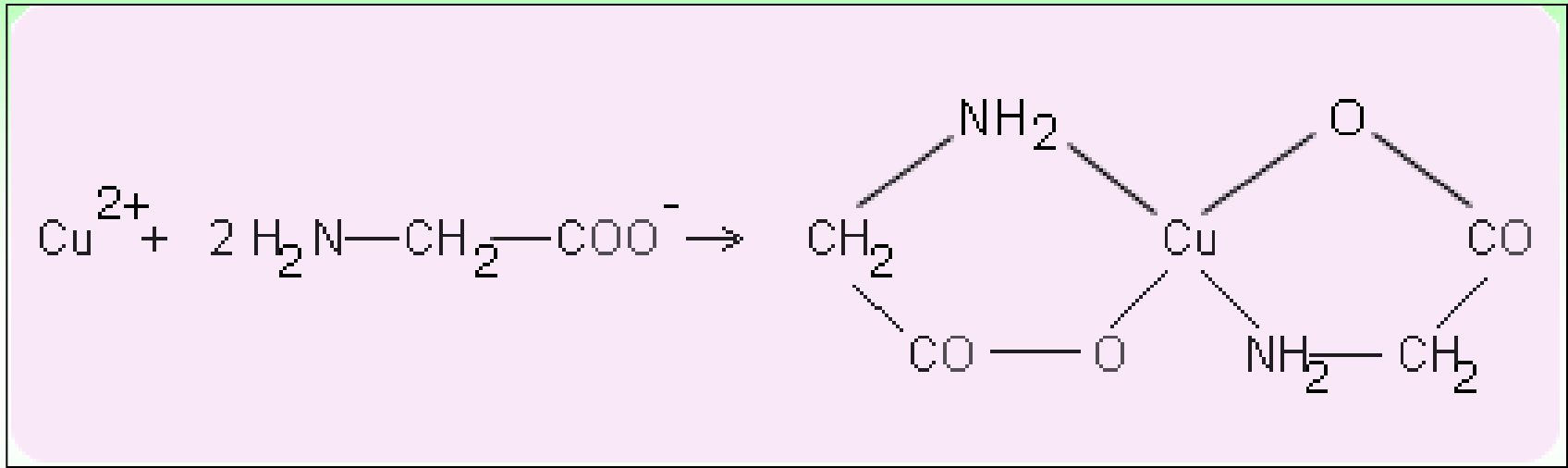
Ligandami są drobiny o charakterze donorowym, tj. aniony proste i złożone oraz cząsteczki elektrycznie obojętne, zawierające co najmniej jeden atom mający wolne pary elektronowe.

Przykładem ligandów są

- aniony proste i złożone OH^- , F^- , Cl^- , CN^-
- cząsteczki zawierające wolne pary elektronowe: NH_3 , H_2O , aminy, kwasy organiczne, aminokwasy.

Ligandy oddające jedną parę elektronową noszą nazwę **ligandów jednokleszczowych** lub **jednofunkcyjnych**.

Ligandy zawierające dwa lub więcej atomów, z których każdy może jednocześnie utworzyć dwuelektronowe wiązanie donorowe z tym samym atomem metalu, noszą nazwę **ligandów wielokleszczowych (wielofunkcyjnych)** lub **chelatowych**, gdyż chwytają one niejako kation między dwa lub więcej atomów donorowych.



Związek kompleksowy chelatowy (chelate)

Liczba ligandów otaczających bezpośrednio jon centralny nazywa się liczbą koordynacyjną - zwykle wynosi ona 2, 4, 6, 8.

Ponieważ ładunek drobiny kompleksowej jest algebraiczną sumą ładunków jonu centralnego oraz ligandów, więc może ona być kationem $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ lub anionem $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ lub cząsteczką elektrycznie obojętną $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2$.

Liczba koordynacyjna to coś więcej niż dogodne kryterium klasyfikowania związków koordynacyjnych. Kompleksy danego metalu przejściowego o jednakowej liczbie koordynacyjnej mają często zbliżone właściwości magnetyczne i widma elektronowe.

Nazewnictwo związków kompleksowych

Pisząc wzór jonu kompleksowego najpierw podaje się symbol atomu centralnego, a następnie wymienia się symbole ligandów.

Jeśli kompleks zawiera kilka rodzajów ligandów o rozmieszczeniu decyduje kolejność alfabetyczna.

Ligandy zawierające kilka atomów wpisuje się w nawiasach okrągłych. Wzór zamyka się w nawias kwadratowy, a w prawym górnym rogu podaje jego ładunek np.



Podając nazwę jonu kompleksowego wymienia się najpierw ligandy.

Ich ilość określają greckie przedrostki: di, tri, tetra, penta, hekza, ...

W przypadkach złożonych stosuje się też przedrostki bis, tris, tetrakis....

Nazwy ligandów będących anionami mają z reguły rdzeń łaciński z końcówką „-o”. Końcówki tej nie stosuje się przy ligandach, które nie mają ładunku elektrycznego.

Nazwy większych cząsteczek - ligandów nie ulegają zmianie: pirydyna, mocznik, eter dietylowy

Najczęściej występujące ligandy:

F ⁻	fluoro	NCS ⁻	tiocyjaniano
Cl ⁻	chloro	NC ⁻	cyjano
Br ⁻	bromo	SO ₄ ²⁻	siarczano
O ²⁻	okso	H₂O	akwa
H ⁻	hydro	NH₃	amina
HO ⁻	hydrokso	NO	nitrozyl
S ²⁻	tio	CO	karbonyl

Po określeniu ligandów podaje się nazwę atomu centralnego ze stopniem utlenienia (nomenklatura Stocka) i końcówką „-an” jeśli jon kompleksowy jest anionem:

- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ - heksaaminakobalt(II) / kation heksaaminakobaltu(II)
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$ - wodorotlenek heksaaminakobaltu(II)
 $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ - tetrachloromiedzian(II) / anion tetrachloromiedzianowy(II)
 $\text{H}_2[\text{CuCl}_4]$ - kwas tetrachloromiedziowy(II)
 $\text{K}_2[\text{CuCl}_4]$ - tetrachloromiedzian(II) potasu
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{CuCl}_4]$ - tetrachloromiedzian(II) heksaaminakobaltu(II)

Kompleksy o ładunku elektrycznym zero zachowują na końcu nazwę pierwiastka w mianowniku:

- $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ - heksakarbonylchrom

Ligandy mostkowe (zawierające atom tworzący dwa wiązania koordynacyjne z dwoma metalami) oznaczają się literą μ :

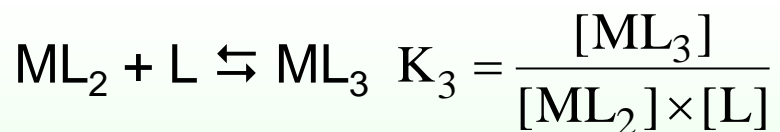
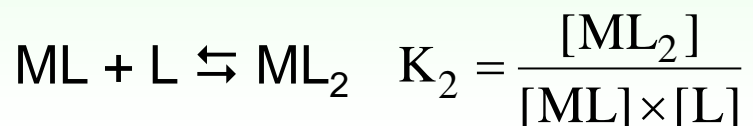
- $[(\text{NH}_3)_5\text{Cr}-\text{OH}-\text{Cr}(\text{NH}_3)_5]\text{Br}_5$ - bromek μ -hydrokso bis[pentaaminachromu(III)]

Niekiedy kompleksy występują pod nazwami zwyczajowymi:

- sól Reineckego $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]$, emetyk $\text{K}[\text{SbO}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)]$, cisplatyna $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$.

Stałe trwałości kompleksów

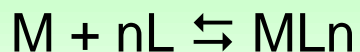
Jeśli kompleks powstaje w wyniku przyłączenia ligandów w kolejnych reakcjach:



to dla każdego procesu można zapisać stałą równowagi reakcji: K_1 , K_2 ,

K_3 , nazywaną **stopniową stałą trwałości kompleksu**.

Ogólnie:



$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M] \times [L]^n} \quad \beta_n = K_1 \times K_2 \times \dots \times K$$

Stała równowagi reakcji sumarycznej nosi nazwę **skumulowanej stałej trwałości**.

Kompleksy labilne i inertne (bierne)

W zdecydowanej większości kompleksów wymiana ligandów w roztworze jest procesem szybkim, limitowanym jedynie procesami dyfuzji (szybkość mieszania składników).

Ich stałe szybkości reakcji są w przedziale $10^4 \div 10^{10} \text{ sek}^{-1}$

Zamiana ligandów w kompleksach kobaltu(III), chromu(III), irydu(III), platyny(II) jest wolna. Stałe szybkości są w przedziale $10^{-3} \div 10^{-6} \text{ sek}^{-1}$.

Stan równowagi w takich układach może ustalać się po bardzo długim czasie.

Kompleksy, w których reakcje wymiany w sferze koordynacyjnej jednych ligandów na inne przebiegają szybko, nazywamy kompleksami labilnymi, natomiast gdy procesy te są powolne lub nie zachodzą w ogóle noszą nazwę kompleksów inertnych (biernych).

Podane nazwy mają „charakter kinetyczny”, a więc określają wyłącznie szybkość reakcji (czas dochodzenia do stanu równowagi) a nie trwałość kompleksu.

Struktury związków kompleksowych

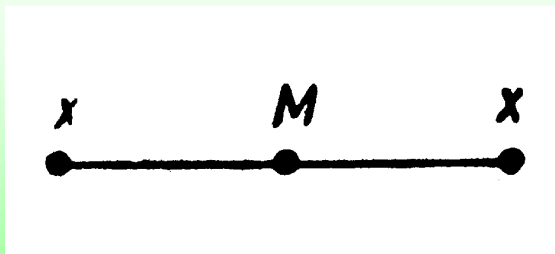
Istnieje określony związek między geometrią cząsteczki a liczbą koordynacyjną.

Poniżej przedstawione będą najczęściej występujące liczby koordynacyjne i odpowiadające im typowe struktury cząsteczek:

Liczba koordynacyjna 2

Liczba ta występuje rzadko, głównie w przypadku kationów Cu^+ , Ag^+ i Au^+ , a także Hg^{2+} . Struktura cząsteczki jest **liniowa**.

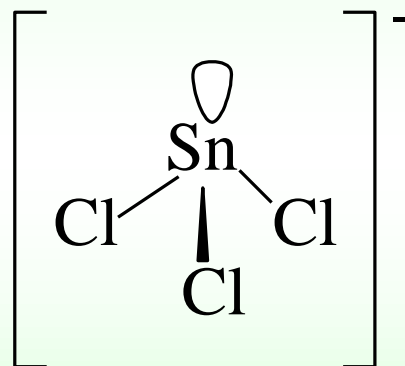
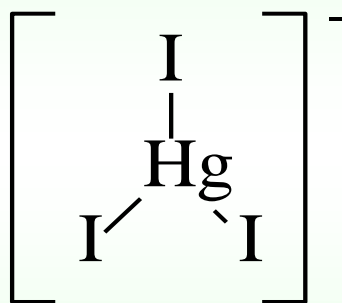
Przykład: $[\text{H}_3\text{N-Ag-NH}_3]^+$, $[\text{NC-Ag-CN}]^-$, $[\text{Cl-Au-Cl}]^-$.



Liczba koordynacyjna 3

W przypadku kompleksów o liczbie koordynacyjnej 3 najważniejsza jest **struktura trójkątna płaska** i **struktura piramidy trygonalnej**.

Przykłady to płaskie kompleksy HgI_3^- i $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ oraz piramidalny kompleks SnCl_3^- .

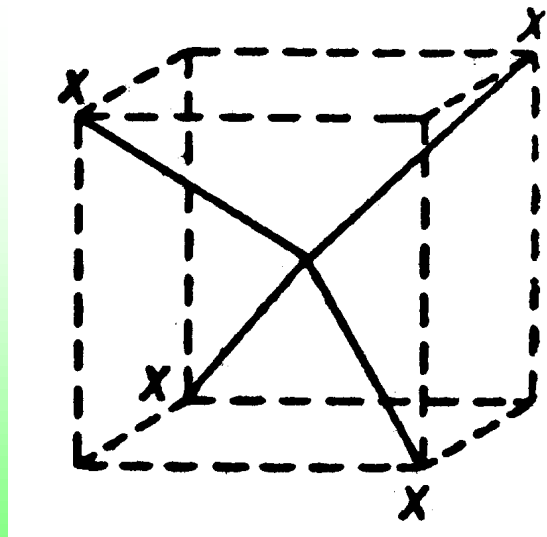


Liczba koordynacyjna 4

Jest to jedna z najważniejszych liczb koordynacyjnych, której odpowiadają struktury: **tetraedryczna** lub **kwadratowa płaska**.

Dominują kompleksy tetraedryczne, tworzone prawie wyłącznie przez metale nieprzejsiowe i metale przejściowe nie znajdujące się w pobliżu prawej strony bloku d.

Jako przykłady struktur tetraedrycznych można wymienić; $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4^+$, BeF_4^{2-} , BH_4^- , AlCl_4^- i $\text{Ni}(\text{CO})_4$.



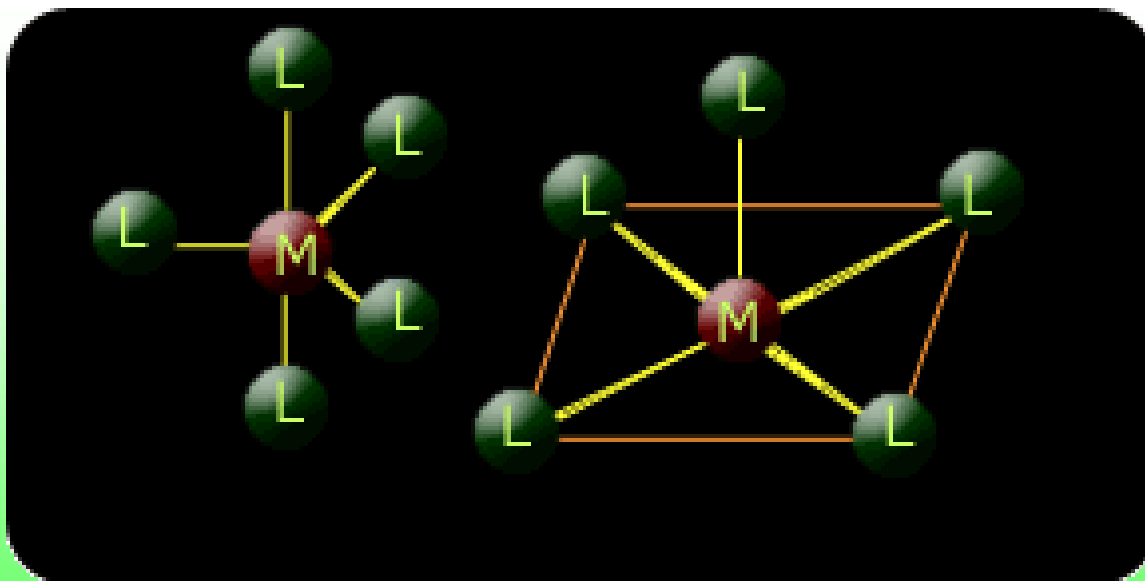
Liczba koordynacyjna 5

Występuje rzadziej niż liczby 4 i 6, ma jednak istotne znaczenie.

Dwie najbardziej symetryczne odpowiadające jej struktury to **bipiramida trygonalna** i **piramida tetragonalna**

Te dwie struktury zwykle nieznacznie różnią się energią - każda z nich może przekształcić się w pozostałą w wyniku zmian kątów między wiązaniami. Ze względu na to struktury wielu kompleksów o liczbie koordynacyjnej 5 nie pokrywają się dokładnie z jedną z wymienionych struktur, lecz kompleksy te mają pewną strukturę pośrednią.

Przykład: $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$

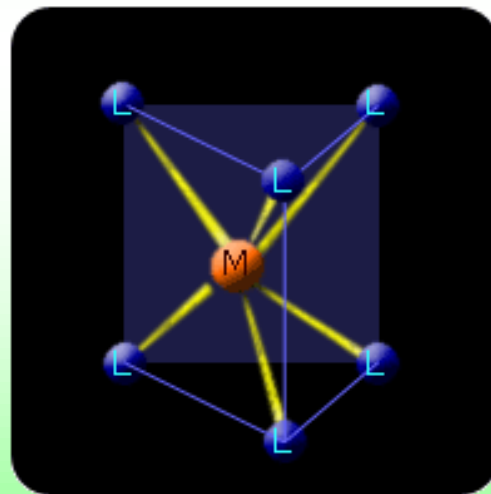
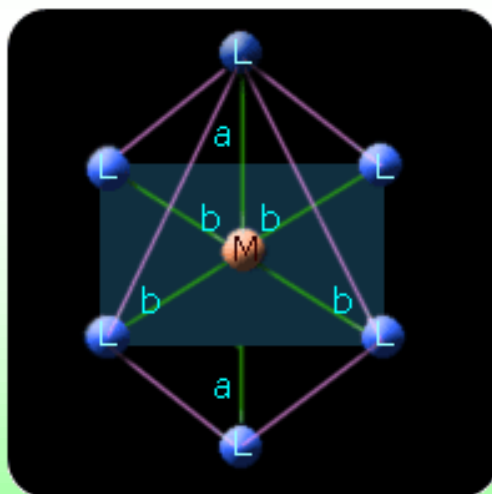
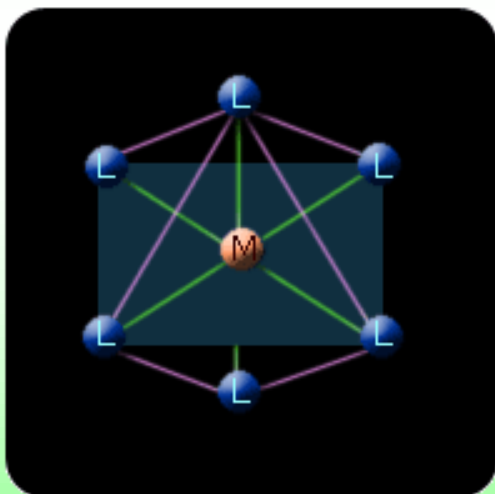


Liczba koordynacyjna 6

Jest to liczba niezwykle ważna, gdyż prawie wszystkie kationy tworzą kompleksy o liczbie koordynacyjnej 6.

Większość ma strukturę regularnego lub nieznacznie odkształconego **ośmiościanu**.

Do nielicznych wyjątków należy $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ lub $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ wiązanie piątej i szóstej cząsteczki amoniaku (wody) jest bardzo słabe (zdeformowany ośmiościan).



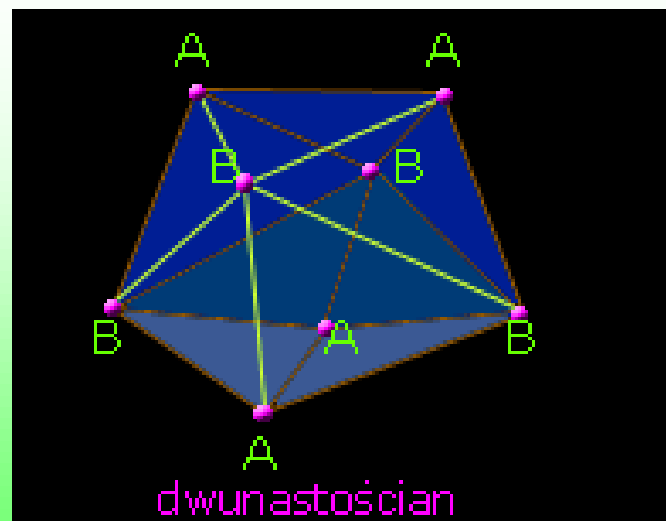
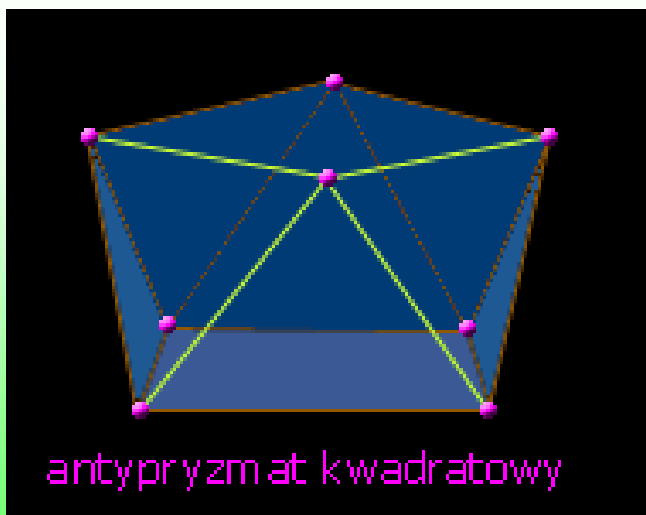
Wyższe liczby koordynacyjne

Liczby koordynacyjne 7, 8 i 9 występują nierzadko w przypadku niektórych większych kationów. Każdemu z takich przypadków odpowiada kilka możliwych struktur, nie różniących się na ogół znacznie trwałością. Kompleksy o dużych liczbach koordynacyjnych nie są więc z reguły sztywne stereochemicznie.

Liczbie koordynacyjnej 7 odpowiada struktura bipyramidy pentagonalnej.

Liczbie koordynacyjnej 8 odpowiada struktura sześcianu (występuje rzadko), antypryzmatu kwadratowego lub dwunastościanu.

Liczbie koordynacyjnej 9 odpowiada jedna symetryczna konfiguracja słupa trygonalnego.



Struktura elektronowa metali przejściowych a zdolność tworzenia kompleksów

Wielkość liczby koordynacyjnej większości związków kompleksowych można tłumaczyć dążeniem do osiągnięcia przez atom centralny konfiguracji gazu szlachetnego. Kationy metali dysponują zwykle wolnymi orbitalami ns i np , a kationy metali przejściowych mają również nie zapełnione orbitale $(n-1)d$.

Jon centralny koordynuje tyle ligandów, aby łączna liczba elektronów jonu centralnego i elektronów dostarczonych przez ligandy osiągnęła wartość charakterystyczną dla gazu szlachetnego kończącego dany okres pierwiastków.

I tak w pierwiastkach od potasu do kryptonu elektrony zewnętrzne mogą zajmować pięć orbitali $3d$, orbital $4s$ oraz trzy orbitale $4p$. W następnych szeregach metali przejściowych dostępne orbitale są podobne, lecz główna liczba kwantowa wzrasta o 1 lub 2.

Orbitale d metali przejściowych zdolne są do hybrydyzacji z orbitalami s oraz trzema orbitalami p powłoki walencyjnej, z utworzeniem orbitali wiążących. W zależności od ilości elektronów orbitali d uzyskujemy różne hybrydy. Dwoma powszechnie stosowanymi zestawami hybryd są: dsp^2 i d^2sp^3 .

Jeżeli nie ma wolnych orbitali d, mogą się tworzyć orbitale wiążące typu sp^3 , sp^2 i sp zgodnie z kwantową teorią wiązań.

W zależności od rodzaju hybryd biorących udział w tworzeniu kompleksu uzyskujemy różne rodzaje struktur cząsteczek.

- sp - liniowa
- sp^2 - trygonalna
- sp^3 - tetraedryczna
- dsp^2 - kwadratowa płaska
- d^2sp^3 - oktaedryczna

Barwa związków kompleksowych

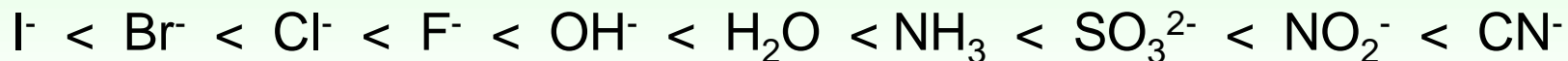
Cechą wyróżniającą związki kompleksowe metali przejściowych jest ich barwa.

W zwykłych związkach przejścia elektronowe są związane z absorpcją energii w zakresie nadfioletu. Drgania oscylacyjne, czy rotacyjne cząsteczek są wzbudzane promieniowaniem o mniejszej energii (zakres podczerwieni). W efekcie promieniowanie widzialne jest nieabsorbowane i większość substancji jest biała.

Zabarwienie kompleksów metali przejściowych dobrze tłumaczy teoria pola krystalicznego. Ligandy rozmieszczone w określony sposób wokół metalu centralnego oddziałują w różny sposób na pięć zdegenerowanych orbitali typu d. W wyniku tego następuje zróżnicowanie ich energii i stają się możliwe przejścia elektronowe d-d.

Przejścia z niższego na wyższy poziom orbitalu d odbywa się z absorpcją światła z zakresu 400 – 700 nm i związek staje się barwny. Wartość rozszczepienia energetycznego Δ orbitali d będzie zależna od charakteru ligandów.

Będzie wzrastać wraz ze zmianą ligandu w następującej kolejności:



Im dalej w prawą stronę, tym większe Δ i tym bardziej pasmo absorpcji przesuwa się od czerwieni (mała energia widma) do błękitu (duża energia widma).

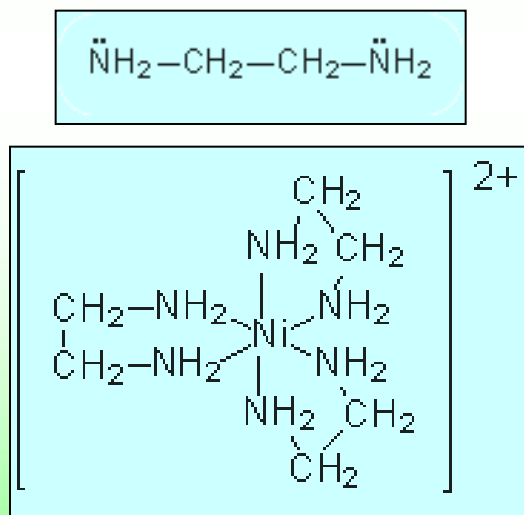
Obserwowana barwa odpowiednio się zmienia.

Na przykład $[V(H_2O)_6]^{4+}$ pochłania promieniowanie czerwone - do obserwatora dociera więc barwa niebieska; kompleks $[V(CN)_6]^{2-}$ absorbuje w fioletcie - pojawia się żółta barwa roztworu.

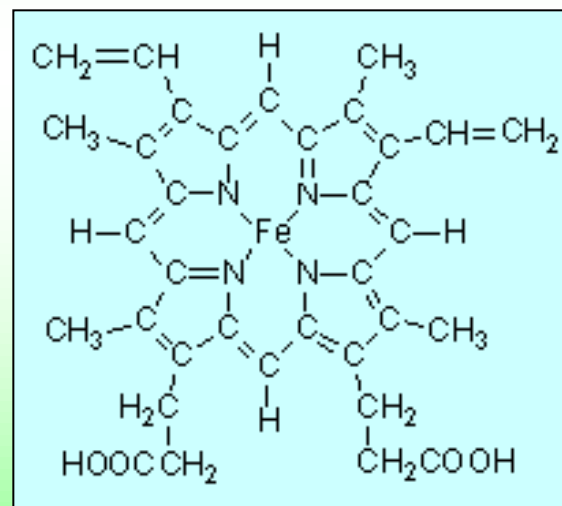
Powyższa kolejność ligandów jest znana pod nazwą **szeregu spektrochemicznego**.

Chelaty

Grupą związków kompleksowych o znacznej trwałości są chelaty – kompleksy w których ligand tworzy z metalem kilka wiązań koordynacyjnych. Zależnie od ich liczby mówimy o ligandach 2, 3, 6 kleszczowych (*greckie chele* – kleszcze, szpony).



Etylenodiamina i jej kompleks



Hemoglobina

Znaczenie związków kompleksowych

Trudno przecenić znaczenie związków kompleksowych w otaczającym nas świecie. Większość związków metali po rozpuszczeniu w wodzie daje akwajony (co pomijamy często w zapisie reakcji). Reakcje fotosyntezy, transport tlenu w organizmach żywych czy gospodarka jonami K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} zachodzą dzięki związkom kompleksowym. Katalizują one wiele procesów biochemicznych i chemicznych (w tym procesy technologiczne).

Związki kompleksowe odgrywają również istotną rolę w chemii analitycznej: służą do wykrywania, rozdzielania, zatężania lub maskowania jonów. Niektóre z nich to odczynniki specyficzne, reagujące z jednym określonym jonem, jak np. : dimetyloglioksym (DMG) używany do wykrywania Ni^{2+} .