

ZWIĄZKI KOMPLEKSOWE



Andrzej
Szymański

Sole podwójne a związki kompleksowe (koordynacyjne)

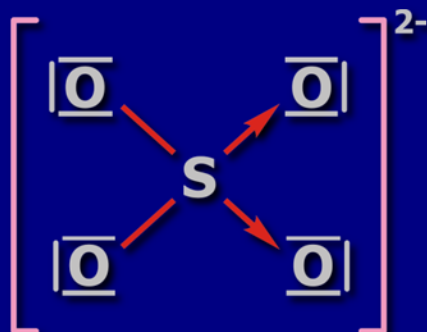
Mieszane związki cząsteczkowe (addycyjne) powstają w wyniku łączenia się ze sobą stechiometrycznych ilości dwóch lub więcej trwałych związków prostych, np.: $K_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3 + 24H_2O = K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ (ałun glinowo-potasowy)
 $Fe(CN)_2 + 4KCN = Fe(CN)_2 \cdot 4KCN$ (żelazocyjanek potasu)

Związki te można podzielić na tracące swoją specyfikę w roztworze (ałun glinowo-potasowy) i zachowujące swoją specyfikę w roztworze (żelazocyjanek potasu).

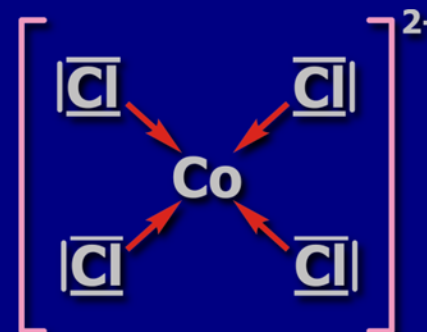
W wodnym roztworze ałunu glinowo-potasowego zachowane są właściwości jonów K^+ , Al^{3+} i SO_4^{2-} . Mamy w tym przypadku do czynienia z tzw. solą podwójną, istniejącą tylko w stanie krystalicznym.

Druga sól zachowuje się całkowicie inaczej. W roztworze nie ma obok siebie jonów K^+ , Fe^{2+} i CN^- , ale tylko jony K^+ i $[Fe(CN)_6]^{4-}$. Jon zapisany w nawiasie kwadratowym nie ma zdolności do dalszej dysocjacji. Związki cząsteczkowe dysocjujące podobnie do żelazocyjanu potasu, nazywane są związkami kompleksowymi (koordynacyjnymi).

Istota kompleksowej budowy jonów i cząsteczek



Anion siarczanowy(VI)
(anion o budowie prostej)



Anion tetrachlorokobaltanowy(II)
(anion o budowie kompleksowej)

Charakterystyka porównawcza

Atom (jon) pierwiastka kwasotwórczego (ale może być też zasadotwórczego, np. Mn, Cr)	Atom (jon) centralny	Atom (jon) pierwiastka zasadotwórczego (ale może być też kwasotwórczego, np. B, P, Si)
Kowalencyjne spolaryzowane lub koordynacyjne	Wiązania	Kowalencyjne spolaryzowane lub koordynacyjne
Atom centralny donorem elektronów	Ukierunkowanie wiązań	Atom centralny akceptorem elektronów

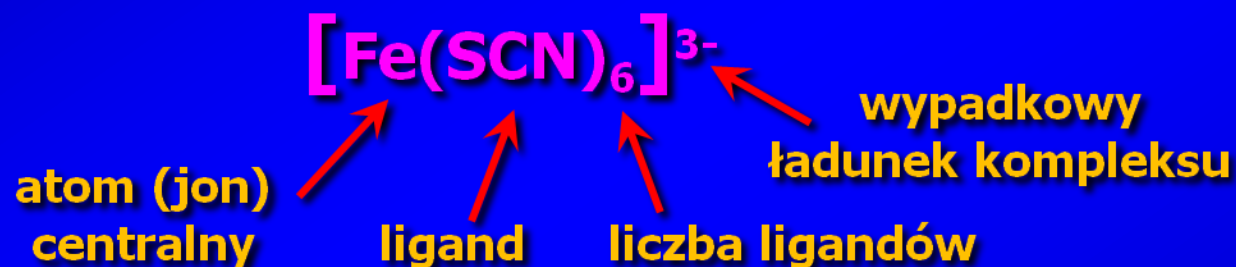
Uwaga!

Kompleksową (koordynacyjną) naturę mają wyłącznie te związki, w których występuje odpowiednie ukierunkowanie wiązań donorowo-akceptorowych. Donorem par elektronowych są zawsze ligandy, zaś akceptorem atomy centralne.

Ogólny zapis wzoru sumarycznego związków kompleksowych

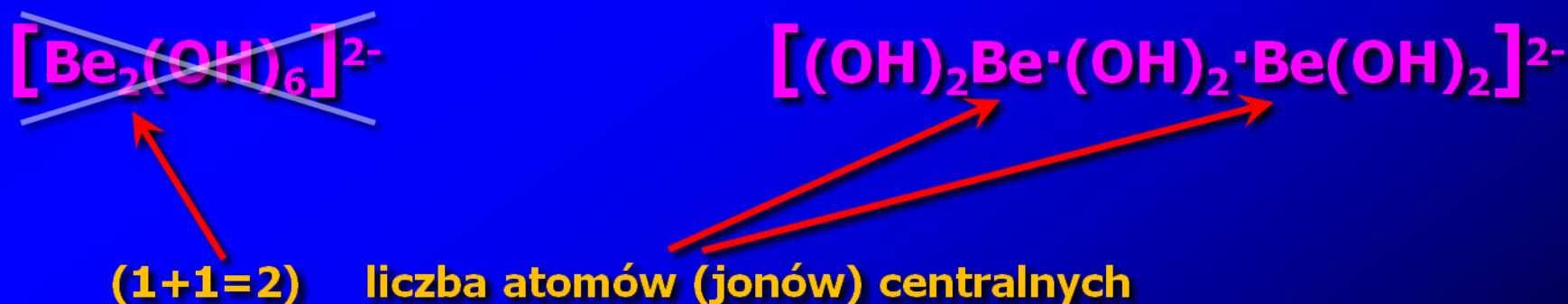
Kompleksy proste (jednordzeniowe – zawierające jeden atom centralny):

Anion heksarodanożelazianowy(III)



W kompleksach wielordzeniowych pojawia się dodatkowo liczba atomów centralnych:

Anion tetrahydroksi-μ-dihydroksydiberylanowy



Reguły nazewnictwa związków kompleksowych

1. W nazwie kompleksu najpierw podaje się liczbę (stosując liczebniki międzynarodowe) i nazwę ligandów – aniony ligandowe mają pierwszeństwo przed ligandami obojętnymi, a ligandy nieorganiczne przed organicznymi,
2. Następnie podaje się nazwę jonu centralnego (poprzedzoną liczebnikiem międzynarodowym jeżeli jest to kompleks wielordzeniowy), a na jej końcu (w nawiasie) jego stopień utlenienia, oznaczany cyfrą rzymską,
3. Nazwy anionów kompleksowych tworzy się przez analogię do nazw anionów kwasów tlenowych (kolejno podaje się liczbę i rodzaj ligandu, nazwę pierwiastka występującego jako jon centralny (z końcówką „an”), i stopień utlenienia jonu centralnego (w nawiasie, bezpośrednio za końcówką „an”),
4. W kompleksach kationowych i obojętnych nazwy atomu centralnego nie zmienia się (kompleksy obojętne można też nazywać przez analogię do soli odpowiednich kwasów tlenowych lub beztlenowych),
5. Nazwę związku koordynacyjnego podaje się według ogólnych zasad ustalonych dla związków nieorganicznych, a więc, anion kompleksowy rozpoczyna nazwę związku, zaś kation kompleksowy znajduje się w nazwie związku na miejscu drugim.
6. Nazwy związków kompleksowych, które nie zawierają jonów, tworzy się podając nazwę atomu centralnego w pierwszym przypadku,
7. W kompleksach wielordzeniowych, ligand łączący dwa atomy centralne (tzw. grupa mostkowa) oddzielany jest od pozostałej części kompleksu myślnikiem, a jego nazwę poprzedza grecka litera μ .

Przykłady nazewnictwa związków kompleksowych

Wzór ligandu	Nazwa ligandu	Przykład kompleksu	Nazwa kompleksu
F^-	fluoro	$Na_3[FeF_6]$	heksafluorożelazian(III) sodu
Cl^-	chloro	$[CuCl_4]^{2-}$	anion tetrachloromiedzianowy(II)
Br^-	bromo	$K[AuBr_4]$	tetrabromozłocian(III) potasu
I^-	jodo	$K_2[PbI_4]$	tetrajodoołowian(II) potasu
CN^-	cyjano	$[Ni(NH_3)_6]_2[Fe(CN)_6]$	heksacyjanożelazian(II) heksaaminaniklu(II)
SCN^-	(tiocyjaniano) (rodano)	$K_3[Fe(SCN)_6]$	heksarodanożelazian(III) potasu
H^-	hydro	$Na[BH_4]$	tetrahydroboran(III) sodu
S^{2-}	tio	$Na_2[SnS_2]$	ditiocynian(II) sodu
$S_2O_3^{2-}$	tiosiarczano	$Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$	ditiosiarczanosrebrzan(I) sodu
SO_3^{2-}	siarczano(IV)	$K_3[Ag(SO_3)_2]$	disiarczano(IV)srebrzan(I) potasu
$C_2O_4^{2-}$	szczawiano	$[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$	anion tryszczawianożelazianowy(III)
OH^-	hydroksy	$Na[Al(OH)_4]$	tetrahydroksyglinian(III) sodu
H_2O	akwa	$[Co(H_2O)_6]Cl_2$	chlorek heksaakwakobaltu(II)
NH_3	amina	$[CrCl(NH_3)_5]Cl_2$	chlorek chloropentaaminachromu(III)
CO	karbonyl	$Fe(CO)_5$	pentakarbonylżelazo(0)

Elementy budowy jonów i cząsteczek kompleksowych – część 1

Atomy (jony) centralne

Jako atomy (jony) centralne w połączeniach o budowie kompleksowej zdecydowanie najczęściej występują kationy pierwiastków metalicznych. Znacznie rzadziej spotykane są kompleksy z atomami centralnymi pierwiastków niemetalicznych (B, Si, P, As).

Charakteryzując podatność metali do tworzenia kompleksów dzieli się je na trzy grupy:

- grupa A (metale alkaliczne, ziem alkalicznych i glin)
- grupa B (metale pierwszej i drugiej grupy pobocznej oraz trzeciej - poza glinem - i wyższych grup głównych układu okresowego)
- metale przejściowe („zewnątrzno-” – z niezapełnionymi orbitalami „d”, lokujące się w grupach pobocznych od trzeciej do ósmej; „wewnętrzno-” – lantanowce i aktynowce, z niezapełnionymi orbitalami „f”).

Najmniej podatne do tworzenia kompleksów są kationy metali grupy A (przeważają tu kompleksy o charakterze jonowym). Większą podatnością charakteryzują się kationy metali grupy B, a największą – kationy metali przejściowych. Metale dwóch ostatnich grup tworzą kompleksy o przewadze charakteru kowalencyjnego.

Elementy budowy jonów i cząsteczek kompleksowych – część 2

Ligandy

Ligandami zdecydowanie najczęściej są aniony - reszty kwasów tlenowych lub beztlenowych - lub rzadziej cząsteczki obojętne, zawierające w strukturze atomy z wolnymi parami elektronowymi. W każdym ligandzie można wskazać tzw. atom ligandowy (atom, na którym skupiony jest nadmiarowy ładunek ujemny lub wolna para elektronowa), przez który ligand wiąże się z atomem centralnym.

Atom ligandowy praktycznie zawsze jest atomem pierwiastka kwasotwórczego.

Obok ligandów prostych (aniony od jednoprotonowych i jednokarboksylowych kwasów oraz proste cząsteczki obojętne – woda, tlenek węgla, amoniak), które zawierają jeden atom ligandowy), spotyka się ligandy chelatowe (kleszczowe), czyli aniony pochodzące od kwasów wieloprotonowych i wielokarboksylowych lub obojętne cząsteczki organiczne, zawierające więcej niż jeden atom ligandowy.

Elementy budowy jonów i cząsteczek kompleksowych – część 3

Liczba koordynacyjna

Liczba koordynacyjna, to maksymalna liczba wiązań jakie jest zdolny utworzyć dany atom centralny z ligandami. Jest to wielkość charakteryzująca atom centralny.

Uwaga!!!

W znaczeniu ogólnym liczba koordynacyjna nie musi być równa liczbie ligandów w kompleksie. Taka równocенność ma miejsce tylko w kompleksach, w których sfera koordynacyjna atomu centralnego jest maksymalnie wysycona ligandami jednofunkcyjnymi (zdolnymi do wiązania się z atomem centralnym tylko wiązaniem pojedynczym).

Przykłady:

$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ - anion triszczerwianozelazianowy(III) (zawiera tylko trzy ligandy, ale dwufunkcyjne, czyli żelazo ma w nim typową liczbę koordynacyjną - 6).

$[\text{BiI}_6]^{3-}$ - anion heksajodobizmutanowy(III) (zawiera sześć ligandów jednofunkcyjnych, a bizmut może tworzyć z ligandami maksymalnie sześć wiązań – czyli w tym przypadku liczba ligandów jest równa liczbie koordynacyjnej atomu bizmutu - 6).

Elementy budowy jonów i cząsteczek kompleksowych – część 4

Rodzaj atomu centralnego a liczba koordynacyjna

Nie ma prostej reguły wiążącej wartościowość kationu metalu w pozycji jonu centralnego, z liczbą koordynacyjną tego jonu w kompleksach. W przybliżeniu można przyjąć, że liczba koordynacyjna dla poszczególnych jonów metali równa jest liczbowo ich podwojonej wartościowości, czyli:

Jon centralny	Liczba koordynacyjna
Me^+	2
Me^{2+}	4
Me^{3+}	6
Me^{4+}	8

Poniższa tabela zawiera ogólną charakterystykę niektórych odstępstw od tej reguły:

Jon centralny	Liczba koordynacyjna	Konfiguracja przestrzenna
$\text{Ag}^+, \text{Au}^+, \text{Cu}^+$	2	liniowa
$\text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Pd}^{2+}, \text{Pt}^{2+}$	4	kwadratowa
$\text{Al}^{3+}, \text{Au}^+, \text{Cd}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$	4	czworościenna
$\text{Al}^{3+}, \text{Co}^{2+}, \text{Co}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Pt}^{4+}$	6	ośmiościenna

Elektroujemność a charakter wiązań i trwałość kompleksów

Im większa różnica elektroujemności między atomem centralnym a atomem ligandowym, tym bardziej spolaryzowane wiązanie między nimi (wzrasta jego jonowy charakter) oraz mniejsza trwałość kompleksu. Najtrwalsze są kompleksy metali I, VII i VIII grupy pobocznej.

Skala elektroujemności według Paulinga:

Grupa Okres	Ia	IIa	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	VIIIb			Ib	IIb	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	0
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 1s	¹ H ● 2,1																¹ H ● 2,1	² He
2 2s2p	³ Li ● 1,0	⁴ Be ● 1,5											⁵ B ● 2,0	⁶ C ● 2,5	⁷ N ● 3,0	⁸ O ● 3,5	⁹ F ● 4,0	¹⁰ Ne
3 3s3p	¹¹ Na ● 0,9	¹² Mg ● 1,2											¹³ Al ● 1,5	¹⁴ Si ● 1,8	¹⁵ P ● 2,1	¹⁶ S ● 2,5	¹⁷ Cl ● 3,0	¹⁸ Ar
4 4s3d4p	¹⁹ K ● 0,8	²⁰ Ca ● 1,0	²¹ Sc ● 1,3	²² Ti ● 1,5	²³ V ● 1,6	²⁴ Cr ● 1,6	²⁵ Mn ● 1,5	²⁶ Fe ● 1,8	²⁷ Co ● 1,8	²⁸ Ni ● 1,8	²⁹ Cu ● 1,9	³⁰ Zn ● 1,6	³¹ Ga ● 1,6	³² Ge ● 1,8	³³ As ● 2,0	³⁴ Se ● 2,4	³⁵ Br ● 2,8	³⁶ Kr
5 5s4d5p	³⁷ Rb ● 0,8	³⁸ Sr ● 1,0	³⁹ Y ● 1,2	⁴⁰ Zr ● 1,4	⁴¹ Nb ● 1,6	⁴² Mo ● 1,8	⁴³ Tc ● 1,9	⁴⁴ Ru ● 2,2	⁴⁵ Rh ● 2,2	⁴⁶ Pd ● 2,2	⁴⁷ Ag ● 1,9	⁴⁸ Cd ● 1,7	⁴⁹ In ● 1,7	⁵⁰ Sn ● 1,8	⁵¹ Sb ● 1,9	⁵² Te ● 2,1	⁵³ I ● 2,5	⁵⁴ Xe
6 6s(4f)5d6p	⁵⁵ Cs ● 0,7	⁵⁶ Ba ● 0,9	⁵⁷ La ● 1,1	⁷² Hf ● 1,3	⁷³ Ta ● 1,5	⁷⁴ W ● 1,7	⁷⁵ Re ● 1,9	⁷⁶ Os ● 2,2	⁷⁷ Ir ● 2,2	⁷⁸ Pt ● 2,2	⁷⁹ Au ● 2,4	⁸⁰ Hg ● 1,9	⁸¹ Tl ● 1,8	⁸² Pb ● 1,8	⁸³ Bi ● 1,9	⁸⁴ Po ● 2,0	⁸⁵ At ● 2,2	⁸⁶ Rn
7 7s(5f)6d	⁸⁷ Fr ● 0,7	⁸⁸ Ra ● 0,9	⁸⁹ Ac ● 1,1	* 58-71 Lantanowce ** 90-103 Aktynowce							grupa metali A metale przejściowe			grupa metali B atomy ligandowe				

Alfred Werner – twórca chemii koordynacyjnej



**Alfred Werner
(1866÷1919)**

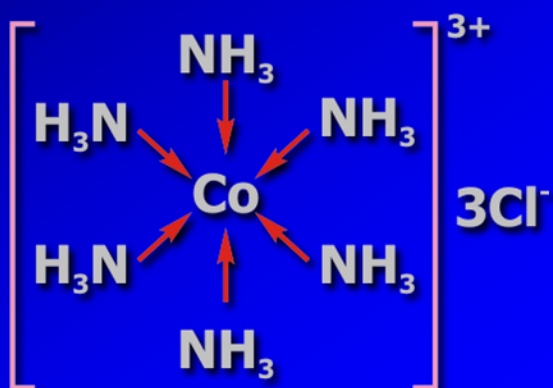
Alfred Werner – urodzony w Miluzie (Mülhausen) w Alzacji, znakomity szwajcarski chemik nieorganik. W 1906 roku – po kilku latach badań – ogłosił teorię związków kompleksowych (tzw. **teoria Wernera**), dotyczącą wartościowości pierwiastków metalicznych w kompleksach i sposobu ich wiązania z ligandami. Dwadzieścia lat później (1913) – jako pierwszy i do początku lat 70-tych XX wieku jedyny chemik nieorganik – otrzymał za jej sformułowanie Nagrodę Nobla.

Werner – mimo specjalizowania się w zagadnieniach chemii nieorganicznej - prowadził także badania z zakresu chemii organicznej (izomeria oksymów).

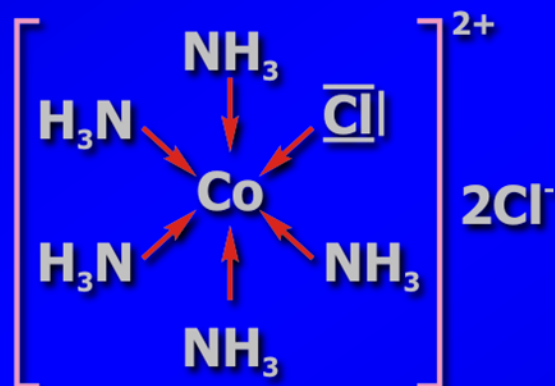
Poza osiągnięciami w chemii kompleksów, znany jest także z opracowania w 1905 roku stosowanej do dnia dzisiejszego długiej (rozszerzonej) formy układu okresowego, czyli tzw. **tablicy Wernera** (forma układu okresowego pierwiastków, z wydzielonymi blokami **s**, **p** oraz **d**). Werner tworząc ją chciał tylko wyraźniej rozdzielić grupy główne i poboczne. Bloki zawierające pierwiastki o identycznym kształcie orbitali walencyjnych, wyodrębnił przypadkowo.

Istota wiązań w związkach kompleksowych. Teoria Wernera

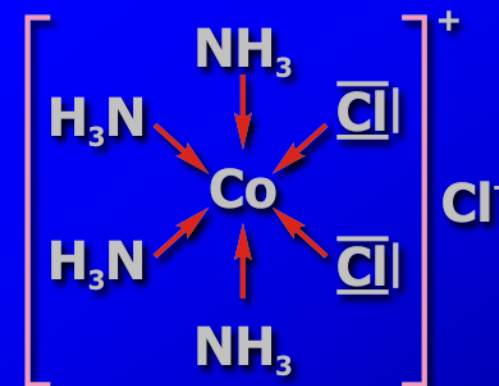
Teoria Wernera (1893, w 1913 roku Werner otrzymał za nią Nagrodę Nobla z chemii). Podstawowym jej założeniem jest występowanie w związkach kompleksowych dwóch rodzajów wiązań. Jedne z tych wiązań – tzw. wiązania pierwotne – ulegają jonizacji, natomiast tzw. wiązania wtórne jonizacji nie ulegają.



chlerek
heksaaminakobaltu(III)



chlerek
chloropentaaminakobaltu(III)



chlerek
dichlorotetraaminakobaltu(III)

Aminakompleksy kobaltu(III) ($[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ - czyli tzw. **kobaltki**) i ich pochodne, to jedne z najtrwalszych spośród wszystkich znanych kompleksów. Dlatego też Werner, badając ilości wytrącanego osadu $\text{AgCl} \downarrow$ z ich roztworów, miał możliwość sformułowania teorii wiązań pierwotnych i wtórnych.

Współczesne teorie wiązań w kompleksach

Współcześnie znaczenie mają trzy teorie wiązań w kompleksach:

1. Teoria pola krystalicznego (oddziaływanie atomu centralnego z ligandami ma charakter czysto elektrostatycznego przyciągania jonów o przeciwnym znaku lub jonu z dipolem, gdy ligand jest cząsteczka obojętną),
2. Teoria pola ligandów (to rozwinięcie poprzedniej teorii, z uwzględnieniem pewnych oddziaływań kowalencyjnych pomiędzy orbitalami atomu centralnego i ligandu, przy czym możliwe są oddziaływania trojakiego rodzaju: nakładanie się σ orbitali, nakładanie się π orbitali i wiązanie $d\pi-p\pi$, czyli tzw. wiązanie zwrotne, polegające na nakładaniu się π zajętych orbitali d metalu i pustych orbitali ligandu),
3. Teoria orbitali molekularnych (wiązania traktuje głównie jako kowalencyjne; ligandy dostarczają par elektronowych, zajmujących wiążące, antywiązące, a czasami niewiązące, molekularne orbitale σ i π w kompleksie).

Teoria pola krystalicznego (teoria pola ligandów)



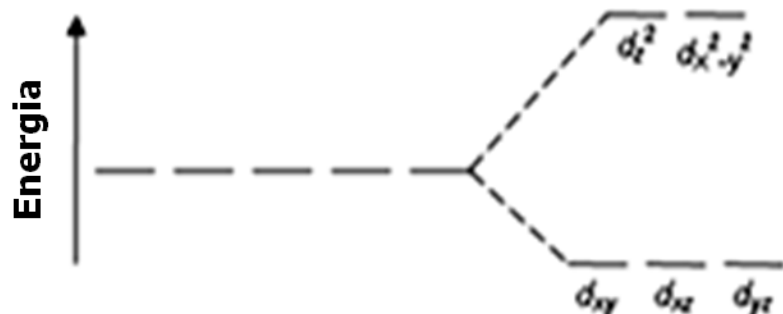
Hans Albrecht Bethe
(1906÷2005)

Teoria pola krystalicznego (Crystal Field Theory – CFT) opisuje strukturę elektronową kompleksów metali przejściowych (d-elektronowych). Pozwala ona dobrze przewidzieć niektóre właściwości tych związków (barwę, entalpię hydratacji, właściwości magnetyczne, geometrię cząsteczki), ale nie nadaje się do kwantowego opisu występujących w nich wiązań chemicznych. CFT opracował w 1929 roku **Hans Bethe**. W 1935 roku **John Hasbrouck van Vleck** włączył do niej elementy teorii orbitali molekularnych – prezentując tzw. **teorię pola ligandów**, zadowalająco wyjaśniającą wiązania w związkach kompleksowych metali przejściowych.

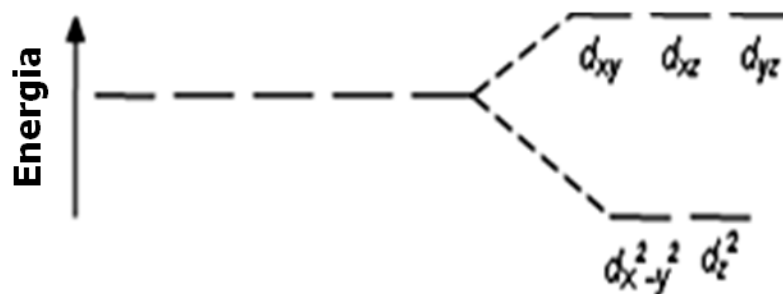


John Hasbrouck van Vleck
(1899÷1980)

Główne założenia teorii pola krystalicznego



Kompleks oktaedryczny



Kompleks tetraedryczny

Teoria pola krystalicznego zakłada występowanie oddziaływań natury elektrostatycznej pomiędzy kationem metalu przejściowego i ligandem. Energia pięciokrotnie zdegenerowanego orbitalu „d” jonu centralnego, ulega zmianie po otoczeniu tego jonu przez ligandy. Zbliżające się do jonu centralnego ligandy są odpychane przez jego elektrony ułożone na zajętych orbitalach „d”.

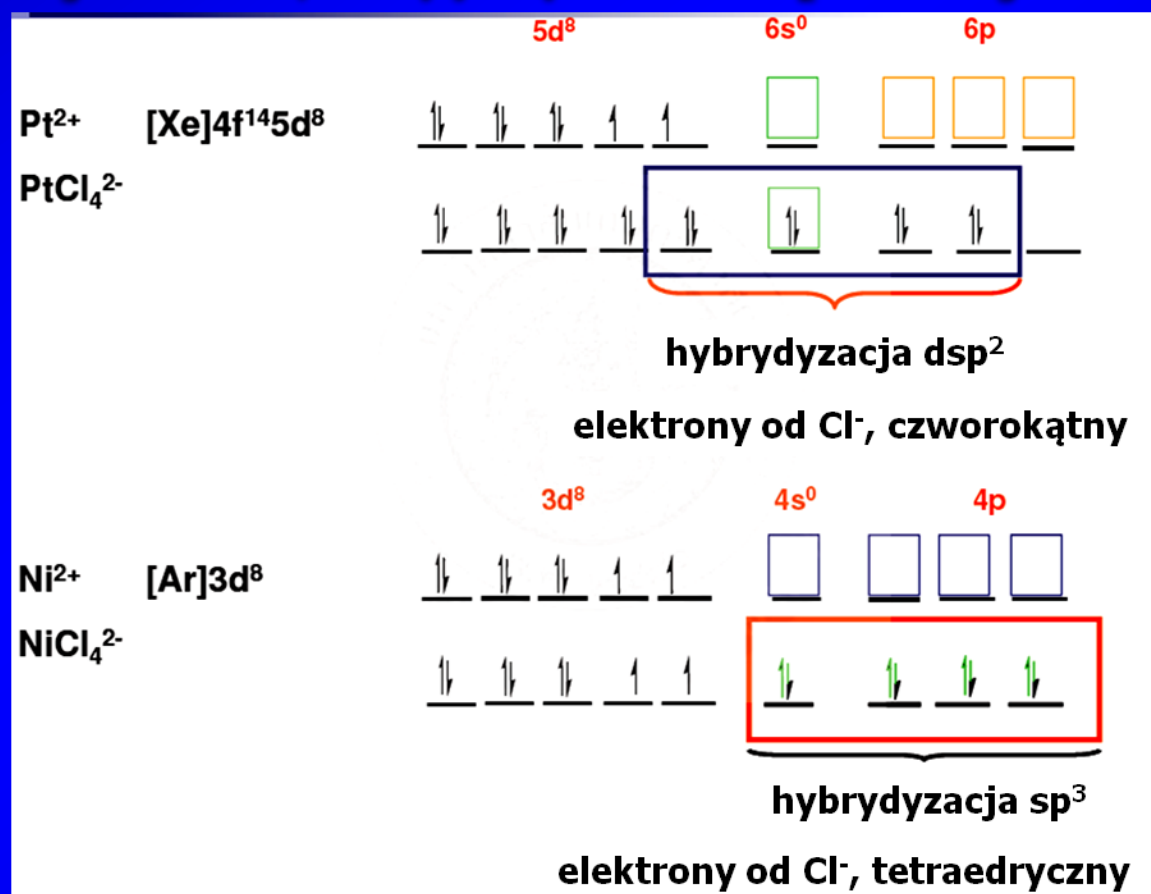
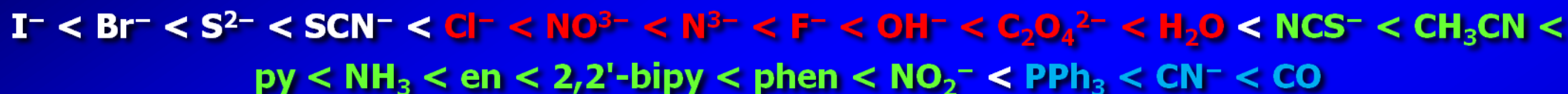
Dlatego elektrony znajdujące się blisko ligandów mają wyższą energię od tych bardziej oddalonych (dochodzi do rozszczepienia pięciu zdegenerowanych orbitali „d” kationu metalu). Energię elektronów na poszczególnych orbitalach „d” różnicują:

- konfiguracja elektronowa kationu metalu
- stopień utlenienia metalu (im wyższy, większa różnica energii)
- konfiguracja przestrzenna ligandów wokół jonu metalu
- rodzaj ligandów otaczających kation metalu.

Przykład zastosowania teorii pola krystalicznego

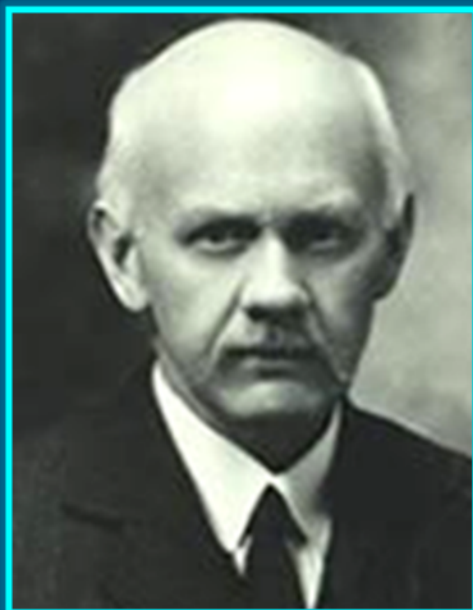
W polu każdego ligandu, energia rozszczepienia orbitali d atomów metali przejściowych przyjmuje inną wartość.

Uzeregowanie ligandów według rosnącej (lub malejącej) wartości energii rozszczepienia orbitali d , nazywamy szeregiem spektrochemicznym ligandów:

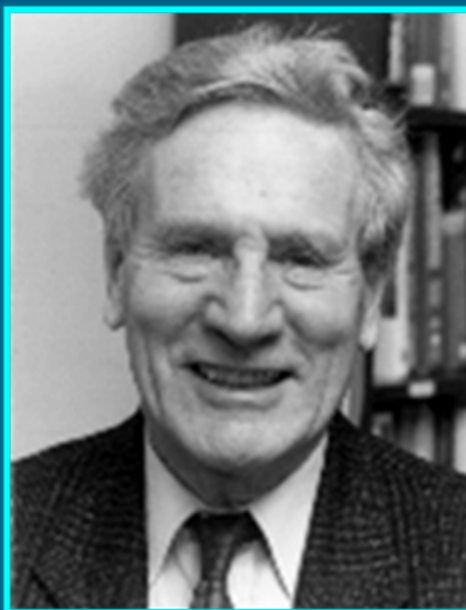


Teoria odpychania par elektronowych powłoki walencyjnej

Teoria pola krystalicznego tłumaczy właściwości kompleksów metali przejściowych. Do kompleksów metali grup głównych nie ma ona zastosowania, a jej funkcje przejmuje teoria odpychania par elektronowych powłoki walencyjnej, znana jako tzw. teoria VSEPR (Valence shell electron pair repulsion). W 1940 roku opracowali ją Sidgwick oraz Powell, a po rozwinięciu przez Gillespiego oraz Nyholma, stała się głównym narzędziem ustalania struktury związków (w tym kompleksów) z dominacją wiązań kowalencyjnych. Według niej o geometrii cząsteczki decyduje łączna liczba elektronów walencyjnych wokół atomu centralnego i orientacja przestrzenna obszarów orbitalnych, gdzie ulokowane są elektrony. VSEPR węzłowe punkty sieci strukturalnej cząsteczki rezerwuje nie tylko dla ligandów, ale także dla wolnych par elektronowych.



Nevil Vincent Sidgwick
(1873÷1952)



Ronald James Gillespie
(ur. 1924)



Sir Ronald Sydney Nyholm
(1917÷1971)

Struktura kompleksów kowalencyjnych – część 1

Zgodnie z teoriami Sidgwicka-Powella oraz hybrydyzacji, kompleksy o dominującym charakterze kowalencyjnym (do takich należą kompleksy metali wyższych grup głównych układu okresowego) tworzą struktury zależne od liczby i rodzaju orbitali atomowych zaangażowanych w wiązanie.

Hybrydyzacja, to wymieszanie (uwspólnienie cech) kilku orbitali atomowych. W jej wyniku powstaje tyle orbitali zhybrydyzowanych o takim samym kształcie i energii, ile orbitali atomowych wzięło w niej udział.

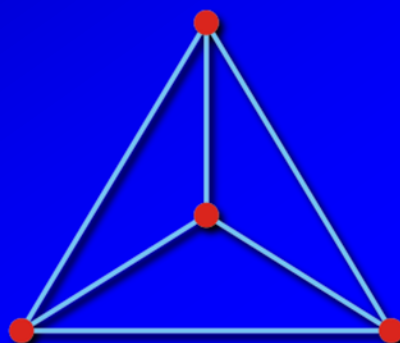
Kształt kompleksu	Liczba zewnętrznych orbitali	Hybrydyzacja	Kąty między wiązaniami
Budowa liniowa	2	sp	180°
Trójkąt	3	sp ²	120°
Czworokąt	4	dsp ²	90°
Tetraedr	4	sp ³	109°29'
Bipiramida trygonalna	5	sp ³ d	120° i 90°
Oktaedr	6	sp ³ d ²	90°
Bipiramida pentagonalna	7	sp ³ d ³	72° i 90°

Struktura kompleksów kowalencyjnych – część 2

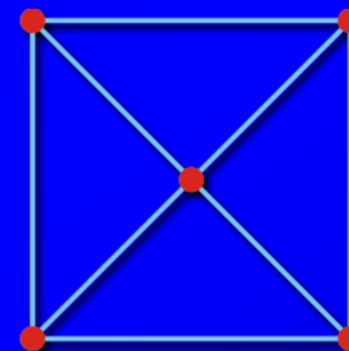
Kształty kompleksów przewidziane przez teorie Sidgwicka-Powella i hybrydyzacji (dotyczy przypadku, gdy miejsc sieciowych nie zajmują wolne pary elektronowe):



Budowa liniowa



Trójkąt



Czworokąt



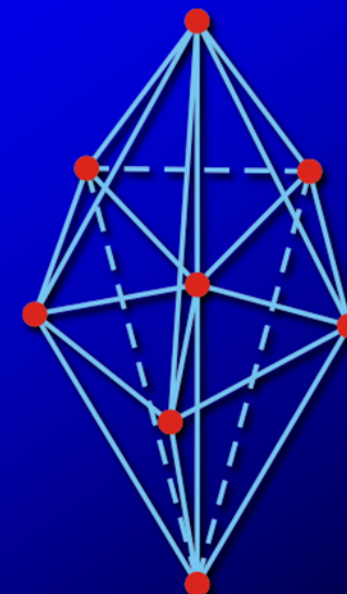
Tetraedr



Bipiramida trygonalna



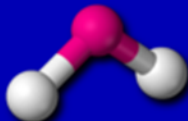
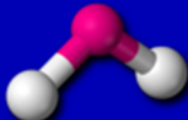
Oktaedr



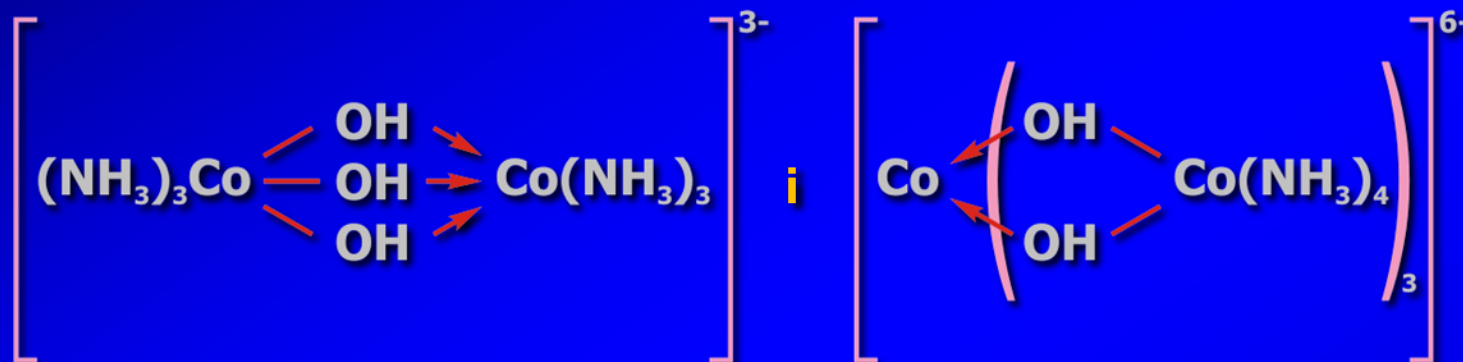
Bipiramida pentagonalna

Struktura kompleksów kowalencyjnych – część 3

Pomocniczą rolę dla teorii VESPR pełni tzw. **metoda AXE**. Strukturę każdego związku do którego można zastosować metodę VESPR, zapisuje się jako AX_mE_n , gdzie: A – atom centralny, X_n – liczba wiązań kowalencyjnych w cząsteczce, E_n – liczba wolnych par elektronowych w cząsteczce. Przy czym suma $m + n$ (nazywana **liczbą steryczną**) jest wyznacznikiem ilości orbitali biorących udział w hybrydyzacji (geometrii cząsteczki).
Różnica w rozmieszczeniu elektronów i geometrii cząsteczek (wybrane przypadki):

Typ cząsteczki	Kształt	Rozmieszczenie elektronów (hybrydyzacja)	Geometria cząsteczki	Przykłady
AX_2E_1	V-typ			NO_2^- , SO_2 , O_3
AX_2E_2	V-typ			H_2O , OF_2
AX_3E_1	Piramida trygonalna			NH_3 , PCl_3
AX_4E_2	Kwadrat			XeF_4

1. Izomeria polimeryzacyjna – związki mają identyczny wzór sumaryczny, ale różną masę cząsteczkową, np.: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ i $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4] \cdot [\text{PtCl}_4]$. Izomeria ta może być też związana z różną liczbą atomów centralnych w kompleksie:



2. Izomeria jonowa – jest wynikiem wymiany ligandów między jonem kompleksowym a jego otoczeniem, np.: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$ (związek o barwie czerwono-fioletowej) i $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$ (związek o barwie czerwonej),
3. Izomeria hydratacyjna – cząsteczki wody w charakterze ligandu bądź jako woda krystalizacyjna, np.: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ (fioletowy), $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (zielony) i $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ciemnozielony),
4. Izomeria wiązaniowa – ligandy zawierające kilka atomów zdolnych do oddania pary elektronowej, mogą łączyć się z atomem centralnym przez różne atomy, np. w jonie NO_2^- donorem elektronów może być tlen (ONO^-) lub azot (NO_2^-), dlatego izomerami są np.: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{Cl}_2$ (kation (nitrito-O)pentaaminakobaltu(III), czerwony) i $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$ (kation (nitrito-N)pentaaminakobaltu(III), żółty).

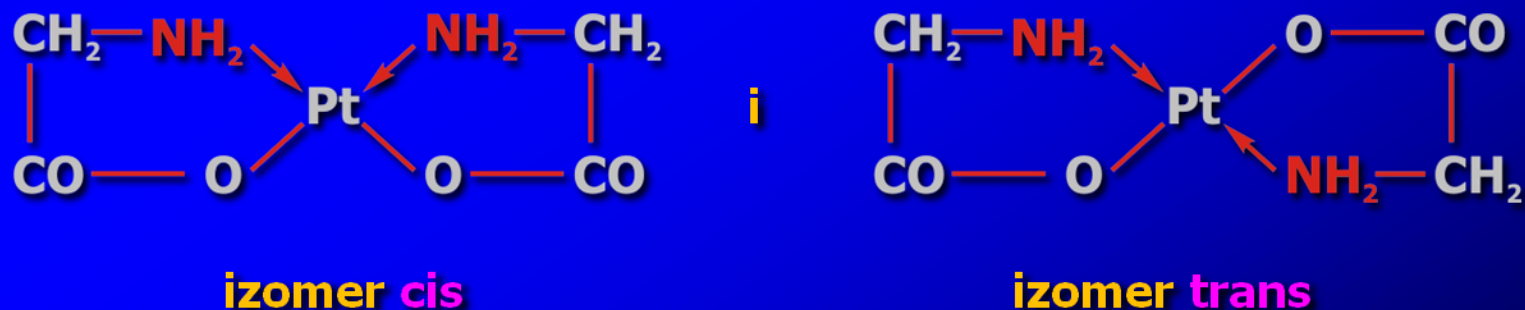
Izomeria kompleksów – część 2

5. Izomeria koordynacyjna – jest wynikiem wymiany ligandów między jonami kompleksowymi w parach jonowych, np.: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \cdot [\text{Cr}(\text{CN})_6]$ i $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6] \cdot [\text{Co}(\text{CN})_6]$,

6. Izomeria położeniowa – związana z wymianą ligandów między dwoma atomami centralnymi w kompleksach wielordzeniowych, np.:



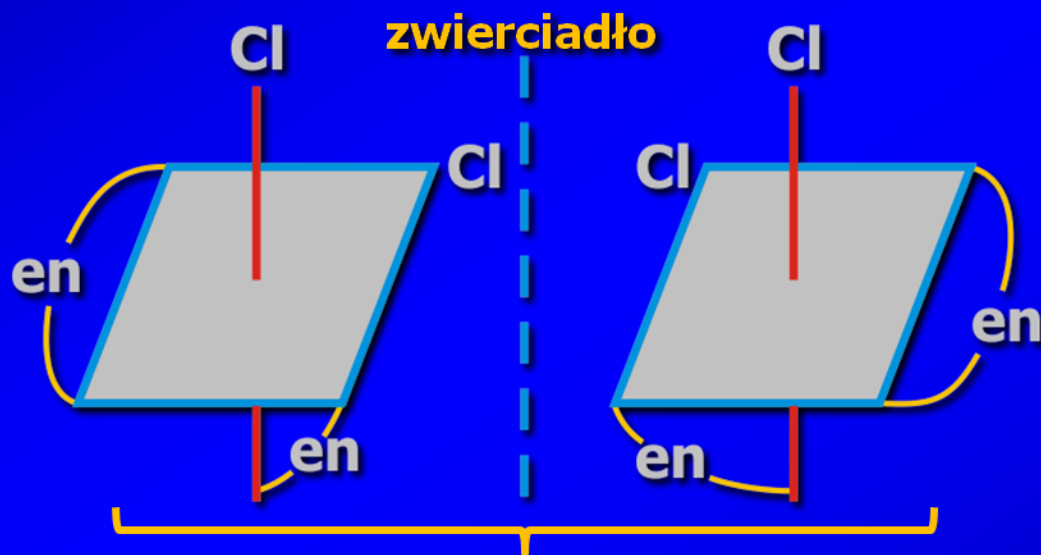
7. Izomeria geometryczna (stereoizomeria) – w kompleksach dwupodstawionych (kwadratowych płaskich lub oktaedrycznych) jednakowe ligandy mogą sąsiadować ze sobą (izomer **cis**) lub być naprzeciwko siebie (izomer **trans**), np.:



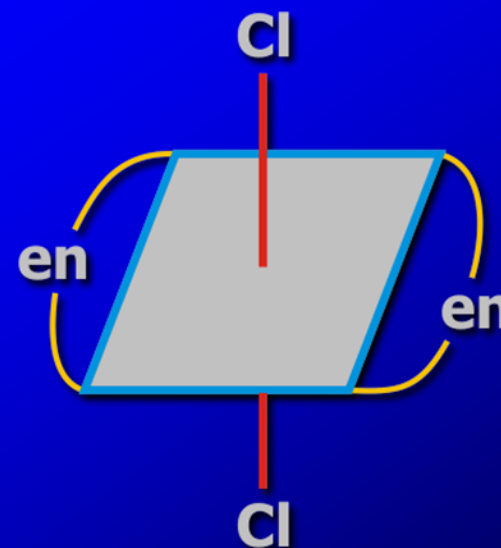
Izomeria kompleksów – część 3

8. Izomeria optyczna – dotyczy cząsteczek asymetrycznych, będących względem siebie obrazem zwierciadlanym (tzw. enancjomerów) i dlatego wykazujących czynność optyczną.

Wśród izomerów optycznych rozróżnia się odmianę prawoskrętną **d** (łac. dekstro) i lewoskrętną **l** (łac. laevo), w zależności od kierunku skręcania płaszczyzny światła spolaryzowanego. Często izomerię optyczną wykazują kompleksy oktaedryczne z ligandami dwukleszczowymi, np. $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$, których izomery geometryczne **cis** są optycznie czynne i występują w odmianach **d** oraz **l** (zatem wraz z nieczynnym optycznie izomerem geometrycznym **trans**, takie kompleksy mają aż trzy izomery):



para enancjomorficzna
jony D i L cis-dichlorobis
(etylenodiamina) kobaltu (III)



jon trans dichlorobis
(etylenodiamina) kobaltu (III)

Dysocjacja kompleksów w roztworach wodnych

Kompleksy proste bardzo dobrze rozpuszczają się w wodzie. Rozpuszczać mogą się też liczne kompleksy chelatowe i wielordzeniowe. Część kompleksu rozpuszczona najpierw molekularnie, podlega silnej solwatacji przez polarne cząsteczki wody, częściowo dysocjując na jony. Można powiedzieć, że dysocjacja na jony składowe jest specyficznym procesem oddawania przez kompleks ligandu do rozpuszczalnika:

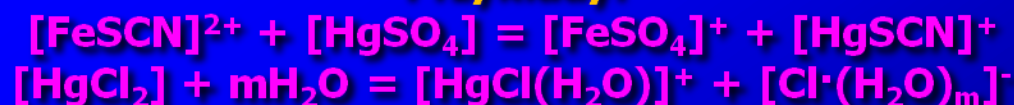
Kompleks = Atom centralny + Ligand
(donor ligandu) (akceptor ligandu)

Uwzględnienie, że praktycznie nigdy ligandy nie istnieją w stanie wolnym, prowadzi do wniosku, że aby donor mógł oddać ligand, musi w roztworze obok niego znaleźć się akceptor tego ligandu.

Czyli w roztworach wodnych kompleksów występują – przez analogię do roztworów kwasów – sprzężone pary donor ligandu-akceptor ligandu. Często akceptorem ligandu jest sama woda – gdy w roztworze nie ma innych zdolnych do tego jonów lub cząsteczek. Tworzenie kompleksów polega więc na wymianie ligandów w sferze koordynacyjnej atomu centralnego – często jest to wymiana cząsteczek wody w akwakompleksach (pierwotna forma jonów metali w wodzie) na inny ligand:

Donor 1 ligandu + Akceptor 2 ligandu = Akceptor 1 ligandu + Donor 2 ligandu

Przykłady:



Uwaga! Woda zazwyczaj nie może oddawać innych ligandów jak tylko pochodzące z jej dysocjacji (H^+ , OH^- i O^{2-}) lub ze względu na jej bardzo wysokie stężenie w roztworze, może spełniać rolę donora ligandu w formie niezdisocjowanej cząsteczki H_2O (akwakompleksy).

Stała dysocjacji kompleksów



Zasadniczo wszystkie jony w roztworze wodnym są uwodnione – także HgCl^+ - ale przyjmując upraszczające założenie o rezygnacji z pisanie wody hydratującej, otrzymujemy:



Dla tej reakcji, w stanie równowagi, obowiązuje prawo działania mas (prawo Guldberga-Waagego), zgodnie z którym można napisać:

$$K_c = \frac{[\text{HgCl}^+] \cdot [\text{Cl}^-]}{[\text{HgCl}_2]}$$

Wielkość K_c nosi nazwę stałej dysocjacji kompleksu (stałej nietrwałości kompleksu). Za jej pomocą charakteryzuje się moc pary akceptor ligandu-donor ligandu. Im większe K_c (mniejsze pK_c), tym donor mocniejszy, czyli kompleks mniej trwały – łatwo oddaje ligandy.

W ujęciu ogólnym można zapisać równanie dysocjacji kompleksu $[\text{ML}]$:

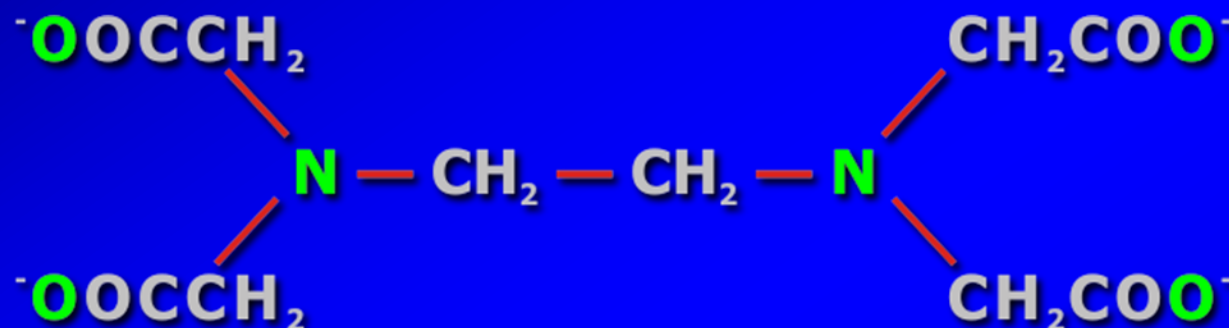


$$\text{dla którego: } K_c = \frac{[\text{M}] \cdot [\text{L}]}{[\text{ML}]} \quad \text{oraz } \beta = \frac{[\text{ML}]}{[\text{M}] \cdot [\text{L}]} \quad \text{i} \quad K_c = \frac{1}{\beta}$$

gdzie: K_c – stała nietrwałości kompleksu; β – stała trwałości kompleksu oraz $pK_c = -\log K_c$

Kierunek wymiany ligandów a wartości stałych nietrwałości kompleksów – część 1

Ligand chelatowy – anion etylenodiaminotetraoctanowy
(EDTA, zapisywany też jako Y^{4-} , sześć atomów ligandowych wyróżniono kolorem):



tworzy kompleksy z kationami metali, o zróżnicowanych wartościach stałej nietrwałości:

Donor ligandu	Akceptor ligandu	pK_c
LiY^{3-}	Li^+	2.8
AgY^{3-}	Ag^+	7.3
MgY^{2-}	Mg^{2+}	8.6
CaY^{2-}	Ca^{2+}	11.0
ZnY^{2-}	Zn^{2+}	16.7
CuY^{2-}	Cu^{2+}	17.8
FeY^-	Fe^{3+}	24.2

Kierunek wymiany ligandów a wartości stałych nietrwałości kompleksów – część 2

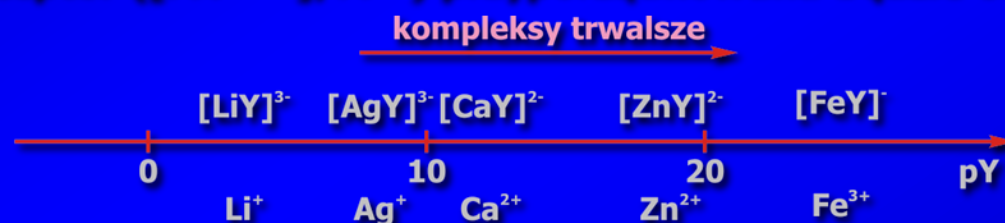
Dla każdej sprzężonej pary donor-akceptor (tabela, slajd 24) można zapisać odpowiednie reakcje dysocjacji kompleksu i wyrażenie na stałą nietrwałości kompleksu:



Po wprowadzeniu pojęcia wykładnika stężenia ligandu ($pY = -\log [Y^{4-}]$, analogia do pH) można napisać następujące wyrażenie:

$$pY = pK_c + \log \frac{[M^{n+}]}{[MY^{-4+n}]}$$

Na podstawie powyższego równania można zbudować skalę liczbową pY (analogia do skali pH), na której każdej parze donor-akceptor ($[MY^{-4+n}]/M^{n+}$) przyporządkowana będzie odpowiednia wartość pK_c :



Dowolny z akceptorów ligandów (jon metalu) może reagować z każdym donorem ligandów, który jest położony na skali pY na lewo od niego, np.:



Stałą K można obliczyć z wartości stałych nietrwałości kompleksów $[MgY]^{2-}$ i $[FeY]^{-}$:

$$K = K_{cMg}/K_{cFe} \quad \text{albo} \quad pK = pK_{cMg} - pK_{cFe}$$

Ostatecznie wartość $pK = 8.6 - 24.2 = -15.6$ - jest graficznie symbolizowana odległością na skali pY pomiędzy obydwooma sprzężonymi parami donor-akceptor. Kompleks $[MgY]^{2-}$ ulega zatem rozpadowi z utworzeniem trwalszego kompleksu $[FeY]^{-}$, a stała równowagi tej reakcji ma wartość $K = 10^{15.6}$.

Charakterystyczne stężenia ligandu w roztworach związków kompleksowych

Zagadnienie w sensie ogólnym dotyczy każdego typu kompleksów (dowolny atom centralny i ligandy) w roztworze wodnym i ukazuje analogie w podejściu do roztworów wodnych kwasów i zasad oraz związków kompleksowych. Przykładowo, w roztworze zawierającym kompleks kationu glinu z jonami etylenodiaminotetraoctanowymi (wersenianowymi, Y^{4-}), równowagę dysocjacji tego kompleksu na jony składowe można opisać następująco:



Jeżeli oznaczymy $c = [AlY^-]$ - całkowite stężenie kompleksu w roztworze i $c' = [Al^{3+}]$ - całkowite stężenie jonu centralnego w roztworze, to:

$$[Y^{4-}] = K_c \frac{c - [Y^{4-}]}{c' + [Y^{4-}]}$$

Z tej zależności można wyprowadzić uproszczone wzory na wykładnik stężenia ligandu:

1. w roztworze buforującym stężenie Y^{4-} (zawiera on $[AlY]^-$ i Al^{3+})

$$pY = pK_c + \log (c'/c)$$

2. w roztworze kompleksu $[AlY]^-$

$$pY = (pK_c - \log c)/2$$

3. w roztworze, w którym następuje wymiana ligandu (donor 1 + akceptor 2):
mamy $[AlY]^- + Fe^{3+} = Al^{3+} + [FeY]^-$ ze stałymi nietrwałości kompleksów K_{c1} (K_{cAl})
oraz K_{c2} (K_{cFe}), i zależnością w punkcie równoważnikowym:

$$pY = (pK_{c1} + pK_{c2})/2$$

Stopniowe tworzenie się kompleksów w roztworze

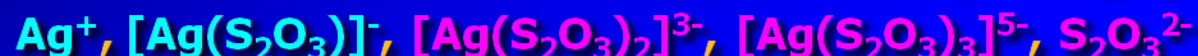
Jeżeli jon centralny reaguje z kilkoma ligandami, to w wyniku stopniowego (następczego) tworzenia się kompleksów, powstaje mieszanina wszystkich możliwych w tym układzie form – od wolnego jonu centralnego (akwakompleksu) i ligandu, poprzez kompleks z jednym ligandem, do kompleksu koordynacyjnie wysyczonego (z maksymalną liczbą ligandów). Dla stopniowego tworzenia kompleksów tiosiarczanosrebrzanowych(I) otrzymuje się:

Reakcja następczego tworzenia kompleksów	Cząstkowe stałe nietrwałości dla kolejnych kompleksów	Wykładniki cząstkowych stałych nietrwałości
$\text{Ag}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} = [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^-$	$k_1 = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]}{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)^-]}$	$\text{pk}_1=7.4$
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^- + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} = [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$	$k_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)^-] \cdot [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]}{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}]}$	$\text{pk}_2=5.4$
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} = [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$	$k_3 = \frac{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}] \cdot [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]}{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}]}$	$\text{pk}_3=0.8$
Sumarycznie		
$\text{Ag}^+ + 3\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$	$K_{c3} = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^3}{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}]}$ czyli $K_{c3} = k_1 \cdot k_2 \cdot k_3$	$\text{pK}_{c3} = \text{pk}_1 + \text{pk}_2 + \text{pk}_3$

Wykładniki kolejnych stałych nietrwałości są coraz mniejsze. Oznacza to, że najsilniej z atomem centralnym jest związany pierwszy ligand.

Inwersja ładunku podczas stopniowego tworzenia się kompleksów

W roztworze tiosiarczanosrebrzanów(I) obecne są następujące jony:



Już pierwszy przyłączony ligand tiosiarczanowy powoduje tzw. **inwersję ładunku** (tzn. jon, w którego skład wchodzi atom centralny, zmienia po przyłączeniu ligandu anionowego ładunek z dodatniego na ujemny – czasami tworząc przejściowo cząsteczkę obojętną). Przypadki inwersji ładunku już po przyłączeniu do jonu centralnego jednego ligandu anionowego, nie są częste i typowe. Najczęściej jon centralny ma wyższy ładunek (2+, 3+, 4+ a nawet 5+), a najpospolitsze ligandy anionowe są jednofunkcyjne. W takim przypadku inwersja występuje nie pomiędzy jonem centralnym a kompleksem z jednym ligandem, ale pomiędzy dwoma kompleksami o niepełnym wysyceniu sfery koordynacyjnej atomu centralnego, jak dla kompleksów cyjanokadmianowych(II):



Uwaga!

Inwersja ładunku występuje tylko w kompleksach z ligandami anionowymi, lub w kompleksach mieszanych, zawierających cząsteczki obojętne i aniony jako ligandy.

Wpływ pH na reakcje kompleksowania

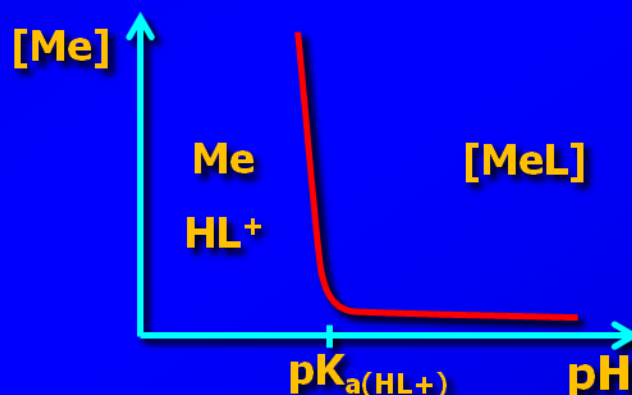
W roztworze wodnym, w którym zachodzi reakcja tworzenia kompleksu:



może jednocześnie zachodzić konkurencyjna reakcja tworzenia niezdisocjowanego słabego kwasu od którego pochodzi ligand:



Granicznym pH przy którym kompleks przestaje istnieć w roztworze, jest $\text{pH} = \text{p}K_{\text{a}(\text{HL}^+)}$



Przykład:

Co^{2+} z tiocyjanianami (rodankami) – SCN^- - tworzy czerwono-różowy kompleks:



Jon rodankowy – jako zasada – może też w roztworze wodnym przyłączyć proton:



Kompleks nie może istnieć w takich roztworach, w których $\text{pH} < 0.8$.

Podział kompleksów ze względu na ich trwałość w roztworze wodnym

1. Kompleksy trwałe (tzw. kompleksy doskonałe) – praktycznie nie odszczepiają ligandów w roztworze; do najtrwalszych należą kompleksy cyjankowe, np.:



2. Kompleksy nietrwałe (tzw. asocjacje jonów) – tego typu kompleksy praktycznie nie istnieją w roztworze (np. kompleksy jonów Na^+ , K^+ , NH_4^+) lub są do tego stopnia zdysocjowane, że wykazują właściwości jonów składowych (np. kompleksy jonów



Do bardzo nietrwałych należą także akwakompleksy ($[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_m]^{n+}$, gdzie $n=1,2,3,4$ oraz $m=4,6$). Ze względu jednak na duże stężenie wody jako rozpuszczalnika w którym tworzą się akwakompleksy, stwierdzono ich występowanie praktycznie dla wszystkich metali (wątpliwe jest tworzenie akwakompleksów przez metale alkaliczne o najwyższych masach atomowych).

Podział kompleksów ze względu na szybkość wymiany ligandów

1. Kompleksy labilne – w roztworze szybko wymieniają ligandy w sferze koordynacyjnej jonu centralnego,
2. Kompleksy bierne – w roztworze wolno wymieniają ligandy w sferze koordynacyjnej jonu centralnego.

Kompleksy większości metali są labilne. Labilność bądź bierność nie jest bezpośrednio związana z trwałością kompleksów, np. kompleksy Hg^{2+} i Ag^+ są bardzo labilne, a jednocześnie należą do wyjątkowo trwałych. Chrom, kobalt, nikiel, platyna – tworzą często kompleksy bierne.

Najczęściej labilne są kompleksy z atomem centralnym o liczbie koordynacyjnej 4, zaś bierne – z atomem centralnym o liczbie koordynacyjnej 6.

Kompleksy z przewagą jonowego charakteru wiązań pomiędzy atomem centralnym i ligandami, są bardziej labilne, niż kompleksy z przewagą kowalencyjnego charakteru wiązań.

Kationy metali i kation amonowy jako kwasy

Pierwotnymi formami występowania kationów metali w roztworach wodnych są akwakompleksy $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_m]^{n+}$, gdzie $n=1,2,3,4$ oraz $m=4,6$).

Występowaniem w roztworze w takiej właśnie postaci tłumaczy się kwasowe właściwości kationów metali (dla uproszczenia wystarczy zaznaczyć jedną cząsteczkę wody w akwakompleksie), np.:



Kation amonowy (NH_4^+) ze swojej natury ma budowę kompleksową (kompleks amoniaku z protonem, czyli można jego wzór zapisać $[\text{NH}_3 \rightarrow \text{H}]^+$):



Amfoteryczność a tworzenie kompleksów

W ujęciu współczesnej chemii nieorganicznej, właściwości amfoteryczne niektórych pierwiastków metalicznych i ich związków, wynikają z ich zdolności do tworzenia hydroksykompleksów. W trakcie stopniowego tworzenia się hydroksykompleksów następuje inwersja ładunku i przejście metalu w formę trwałego anionu kompleksowego (dla podkreślenia, że w tej formie metal wykazuje cechy kwasotwórcze, często zamiast zapisywać ją w postaci hydroksykompleksu, zapisuje się ją w formie anionu odwodnionego, przypominającego budową typowe formy anionów kwasów tlenowych):



Do pierwiastków amfoterycznych należą między innymi: beryl, glin, gal, ind, cyna, ołów, antymon, cynk, kadm.

Wpływ kompleksowania na rozpuszczanie osadów

Wiele kationów metali tworzy bardzo dużo kompleksów z różnorodnymi ligandami, w tym także z anionami pochodzącymi od mocnych kwasów protonowych (np. chlorki – Cl^- , bromki – Br^- , jodki – I^-). Metale amfoteryczne zdolne są także do tworzenia kompleksów z jonami wodorotlenowymi – OH^- .



Stała równowagi takich reakcji zależy od wartości iloczynu rozpuszczalności trudno rozpuszczalnego związku i stałej nietrwałości powstającego kompleksu:

$$K = f(I_r, K_c)$$

Dla podanego przykładu: $pI_r(\text{AgBr}\downarrow) = 12.7$, $pK_{c2}([\text{AgBr}_2]^-) = 7.7$ ($pK_1 = 4.7$, $pK_2 = 3.0$).

Zastosowania związków kompleksowych

1. W chemii analitycznej (np. w analizie wagowej jonów Ni^{2+} stosowany jest **dimetyloglioksym**, dający z tym kationem kompleks trudno rozpuszczalny w wodzie).

Do kompleksometrycznego oznaczania jonów metali stosowane są kompleksy organiczne, np. **EDTA**. Kompleksy organiczne stosowane są też do tworzenia barwnych kompleksów w spektrofotometrii jonów metali.

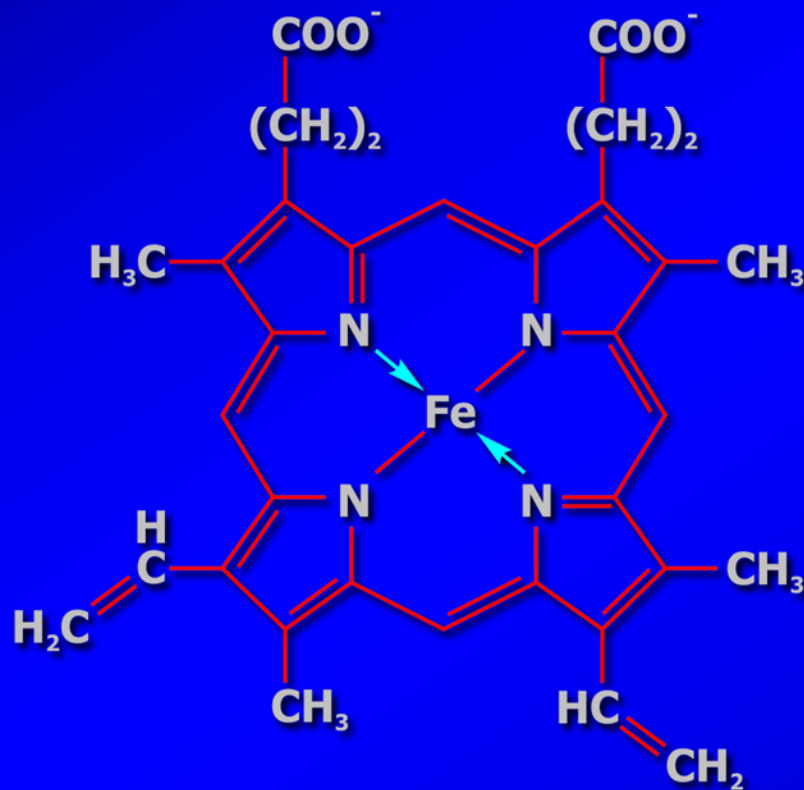
W praktyce laboratoryjnej stosuje się kompleksowanie do maskowania jonów metali (np. obecność Fe^{3+} tworzącego z jonami SCN^- krwistoczerwone kompleksy, maskuje się jonami F^- w postaci bezbarwnego kompleksu fluorkowego, przed oznaczaniem jonów Co^{2+} w postaci różowych kompleksów rodankowych).

2. W galwanotechnice – liczne metaliczne powłoki ochronne i ozdobne, nakładane są z roztworów soli kompleksowych (np. chromowanie z roztworów fluorokrzemianowych, cynkowanie z kąpeli cynkanowych lub cyjankowych, cynowanie z kąpeli cynianowych, złocenie i pokrywanie innymi metalami szlachetnymi z kąpeli cyjankowych).

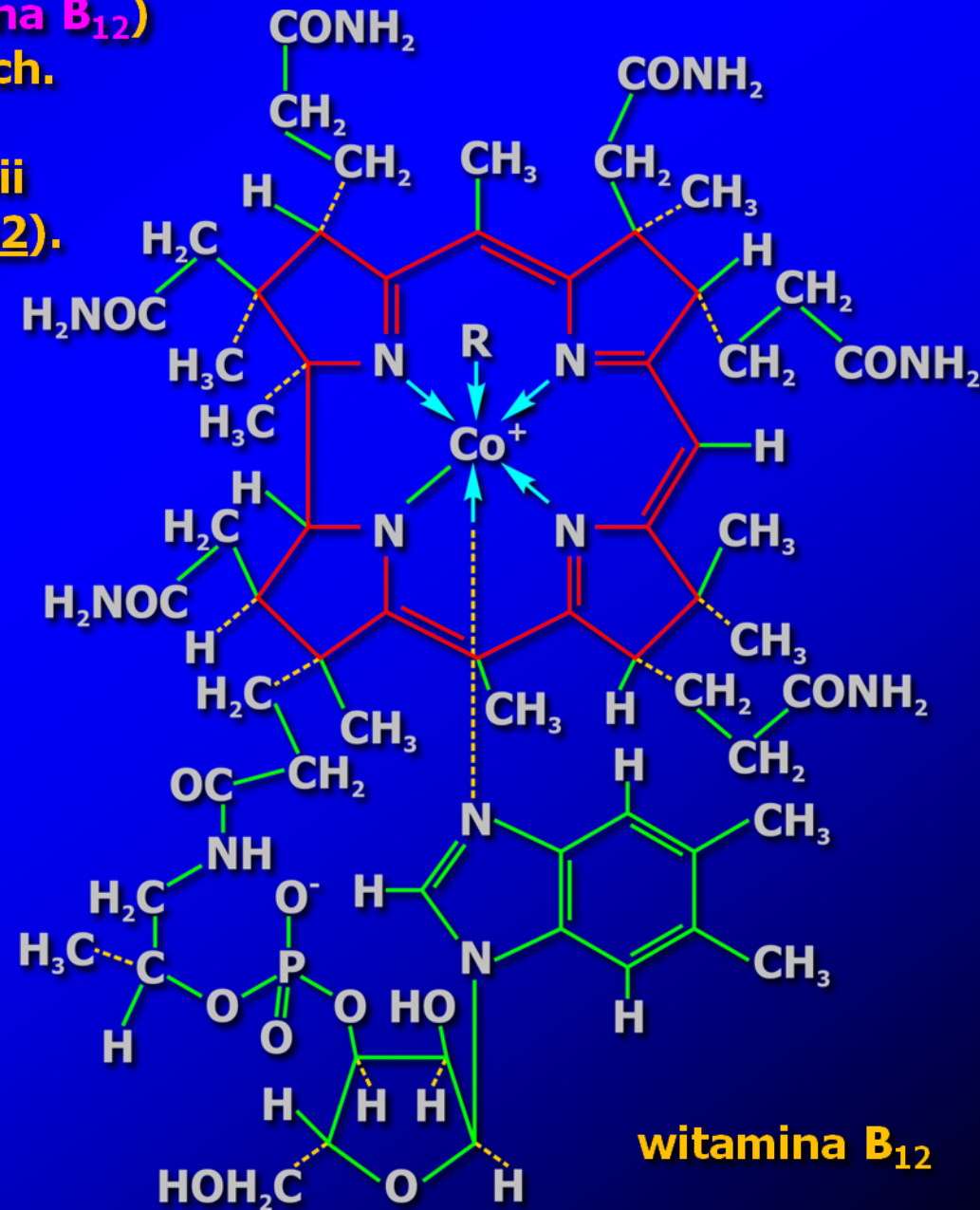
3. W metalurgii metali szlachetnych (także niektórych innych, np. miedzi). Ubogie w miedź rudy przerabia się hydrometalurgicznie, gdzie na etapie wzbogacania prowadzi się ługowanie jonów Cu^{2+} np. w postaci kompleksów z **hydroksyoksymami**. Z ubogich rud metali szlachetnych ługowanie prowadzi się roztworami cyjanków lub chlorków, a dalej prowadzi się elektrolizę tych roztworów (np. zawierających kompleksy $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ lub $[\text{Pt}(\text{CN})_6]^{2-}$).

Kompleksy odgrywają ważną rolę w procesach życiowych ludzi (**hemoglobina**) i roślin (**chlorofil**, slajd 42). Wiele leków (miedzy innymi **witamina B₁₂**) opartych jest na związkach kompleksowych.

W zatruciach metalami ciężkimi (np. rtęcią, ołowiem) stosuje się w terapii leki kompleksujące na bazie **EDTA** (slajd 42).



hemoglobina



witamina B₁₂

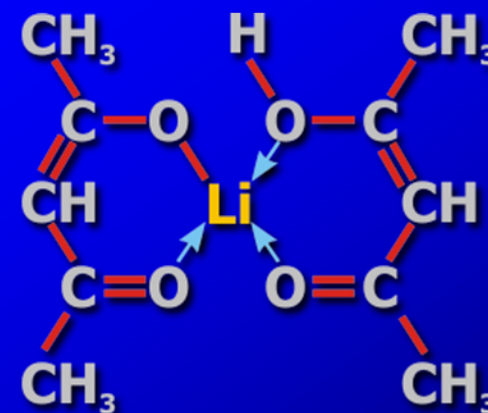
Kompleksy litowców

Jony litowców są zbyt duże aby tworzyć trwałe kompleksy z typowymi ligandami nieorganicznymi, mogą jednak tworzyć kompleksy chelatowe ze związkami organicznymi (np. z aldehydem salicylowym lub acetyloacetonem).

W takich chelatach liczba koordynacyjna litowca wynosi zazwyczaj 4 lub 6:



aldehyd salicylowy – K^+



acetyloaceton – Li^+

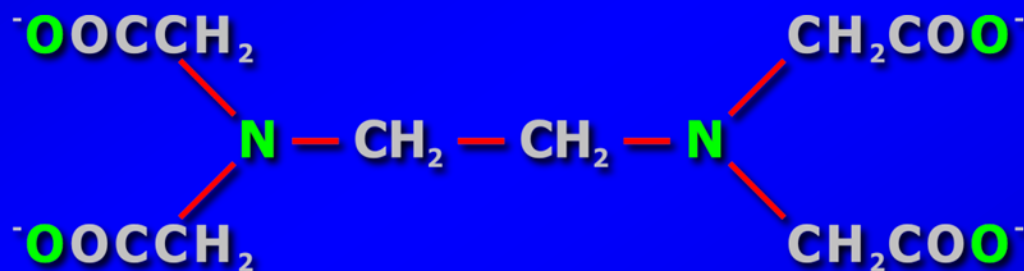
Kompleksy berylowców

Tworzenie kompleksów nie jest cechą charakterystyczną berylowców. Mimo tego berylowce lepiej kompleksują niż odpowiednie litowce, bo mają mniejsze promienie jonowe. Najlepiej z berylowców kompleksuje kation berylu (najmniejszy promień jonowy), najtrudniej zaś kation baru.

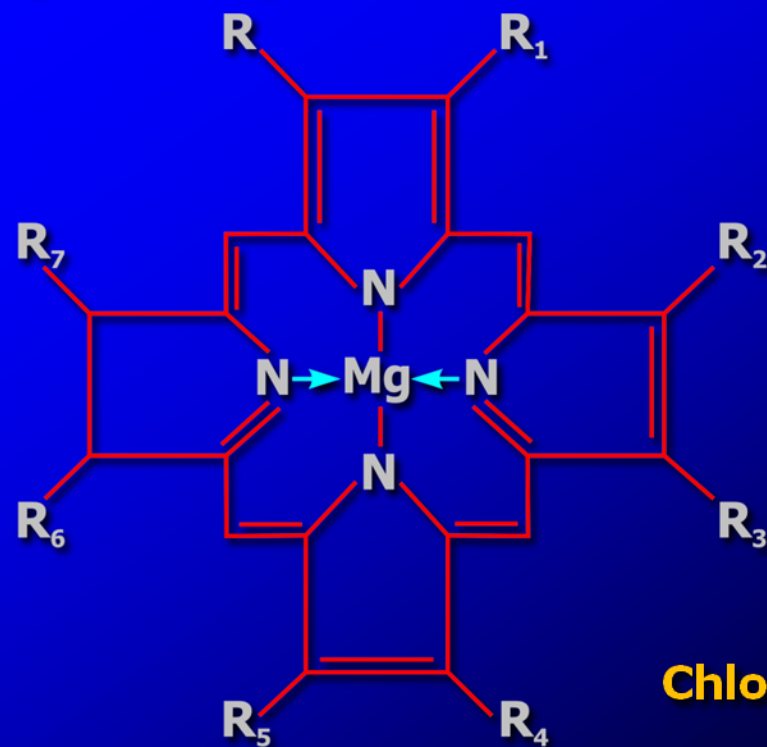
Znane są typowe kompleksy nieorganiczne kationu berylu, np.:



Zarówno beryl jak i pozostałe berylowce chętniej kompleksują z chelatującymi odczynnikami organicznymi, np. z EDTA. Najważniejszym kompleksem magnezu, o kluczowym znaczeniu dla fizjologii roślin, jest chlorofil:



EDTA



Chlorofil

Kompleksy borowców

Jony borowców (nie dotyczy boru!) są mniejsze od jonów litowców i berylowców i mają większy ładunek – dlatego chętniej tworzą połączenia kompleksowe.

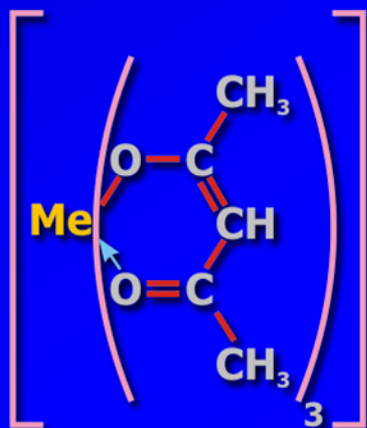
Znane są typowe kompleksy nieorganiczne borowców o budowie tetraedrycznej, np.:



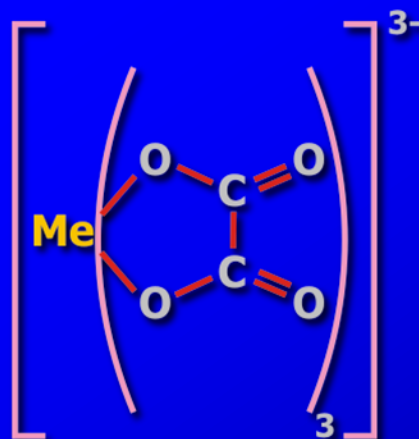
oraz oktaedrycznej, np.: $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (Me=Al, Ga, In, Tl)



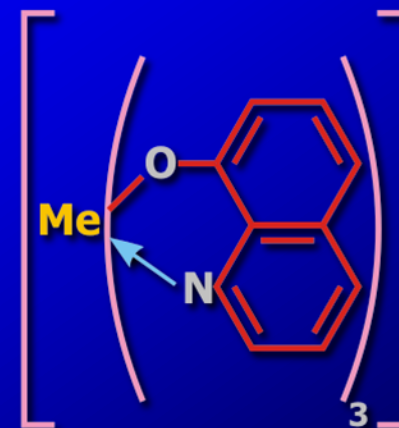
Najważniejszymi kompleksami borowców są oktaedryczne kompleksy chelatowe, m.in. z EDTA, acetyloacetonem, szczawianami i 8-hydroksychinoliną (oksyną):



Kompleks
acetyloacetonianowy



Kompleks
szczawianowy



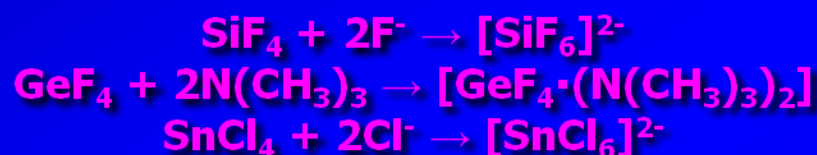
Kompleks
8-hydroksychinolinianowy

Kompleksy węglowców

Powstawaniu związków kompleksowych sprzyja duży ładunek, małe rozmiary atomów i obecność pustych orbitali o odpowiednim poziomie energetycznym.

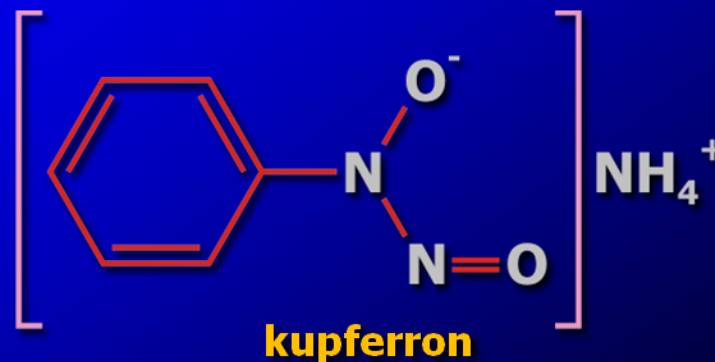
Węgiel nie ma na ostatniej powłoce elektronowej orbitali „d”, dlatego poza czterema wiązaniami kowalencyjnymi nie tworzy więcej wiązań – nie tworzy kompleksów.

Poza węglem, wszystkie węglowce tworzą związki kompleksowe. Liczba koordynacyjna atomu centralnego zazwyczaj wzrasta wtedy do 6 - powstają kompleksy oktaedryczne, np.:



Kationy cyny(II) i ołowiu(II) często tworzą także kompleksy o liczbie koordynacyjnej 4 (tetraedryczne lub płaskie). Sn^{2+} i Pb^{2+} tworzą dość nietrwałe kompleksy halogenkowe (poza cyjankowymi - $\text{pK}_{\text{c}4}([\text{Sn}(\text{CN})_4]^{2-})=4.9$, $\text{pK}_{\text{c}4}([\text{Pb}(\text{CN})_4]^{2-})=10.3$). Trwałe są kompleksy pirofosforanowe i szczawianowe tych kationów oraz tiosiarczanowe kompleksy Pb^{2+} .

Najważniejszymi kompleksami cyny(II) i ołowiu(II) są kompleksy chelatowe, m.in. z EDTA ($\text{pK}_{\text{c}}(\text{Sn}^{2+}/\text{EDTA})=18.3$, $\text{pK}_{\text{c}}(\text{Pb}^{2+}/\text{EDTA})=18.4$), acetyloacetonem, szczawianami i ditizonem ($\text{pK}_{\text{c}}(\text{Sn}^{2+}/\text{ditizon})=15.0$, $\text{pK}_{\text{c}}(\text{Pb}^{2+}/\text{ditizon})=17.7$). Ołów(II) tworzy także bardzo trwały kompleks z trietanoloaminą ($\text{pK}_{\text{c}}=10.3$), natomiast ołów(IV) tworzy najtrudniej rozpuszczalny ze znanych kompleksów jonów metali z kupferronem ($\text{pIr}=34.1$).



Kompleksy azotowców

Azot ma tylko orbitale „s” i „p” - w kompleksach może mieć maksymalnie liczbę koordynacyjną 4 (tetraedryczne, np. $[\text{NH}_4]^+$). Inne azotowce mogą tworzyć nawet sześć wiązań z ligandami (maksymalna liczba koordynacyjna 6, czyli kompleksy oktaedryczne, np. $[\text{PCl}_6]^-$). Trihalogenki azotowców mają silne właściwości donorowe – tworzą kompleksy proste (np. $[\text{SbF}_5]^{2-}$), a także wielordzeniowe (np. $[\text{Sb}_2\text{F}_7]^-$). Kompleksy z pięcioma ligandami (np. $[\text{PCl}_5]$) – o kształcie nieforemnej bipiramidy trygonalnej – łatwo przyłączają kolejny ligand, tworząc kompleksy oktaedryczne (np. $[\text{PCl}_6]^-$).

Jako ligandy mogą występować jony NO_2^- , NO_3^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , cząsteczki NO , NO_2 . Ale najważniejszymi ligandami zawierającymi atom azotowca, są: NH_3 , CN^- i SCN^- . Najtrwalsze kompleksy z tymi trzema ligandami tworzą kationy metali szlachetnych (np. dla Au^+ : $\text{pK}_{\text{c}2}(\text{NH}_3)=27$, $\text{pK}_{\text{c}2}(\text{SCN}^-)=25$, $\text{pK}_{\text{c}2}(\text{CN}^-)=38.2$).

Sb(III) tworzy m.in. trwałe kompleksy chlorkowe, fluorkowe, siarczkowe ($[\text{SbS}_3]^{3-}$, $[\text{SbS}_2]^-$, $[\text{SbOS}]^-$); **Sb(V)** tworzy kompleksy chlorkowe, siarczanowe, bardzo trwałe fluorkowe, siarczkowe ($[\text{SbS}_4]^{3-}$, $[\text{SbO}_3\text{S}]^{3-}$); kationy antymonyłowe (SbO^+ , SbO_2^+) tworzą trwałe kompleksy winianowe i szczawianowe.

Bi(III) tworzy trwałe kompleksy jodkowe ($[\text{BiI}_6]^{3-}$, $\text{pK}_{\text{c}6}=19.4$), winianowe, bromkowe, cytrynianowe, szczawianowe, tiosiarczanowe; nietrwałe - chlorkowe, rodankowe.

Kompleksy tlenowców

Tlenowiec jako jon centralny

Znane są kationy telluru i polonu (Te^{4+} , Po^{2+} , Po^{4+}), które tworzą kompleksy – między innymi z halogenkami (najczęściej z chlorkami): $[\text{TeCl}_6]^{2-}$, $[\text{PoCl}_4]^{2-}$, $[\text{PoCl}_6]^{2-}$.

Tlenowiec w ligandzie

Ligandami tlenowymi są ligandy pochodzące od wody (H_2O , OH^- , O^{2-}) i nadtlenu wodoru (H_2O_2 , O_2H^- , O_2^{2-}). Tworzenie akwakompleksów (ligand H_2O) warunkuje kwasowe właściwości kationów metali. Hydroksykompleksy (ligand OH^-) tworzą tylko metale amfoteryczne.

Liczne kompleksy z ligandami tlenowymi tworzą metale przejściowe (np. tytan tworzy serię kompleksów: $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O}_2)]^{4+}$, $[\text{Ti}(\text{O}_2\text{H})]^{3+}$, $[\text{TiO}_2]^{2+}$, $[\text{TiO}_2(\text{OH})]^+$).

Siarczki (S^{2-}) arsenu, antymonu, cyny, germanu, wanadu, molibdenu i wolframu rozpuszczają się w siarczkach alkalicznych tworząc tiosole (np. $[\text{SnS}_2]^{2-}$, $[\text{SbS}_3]^-$). Najtrwalsze są tiokompleksy Ge(IV), potem W(VI) i Mo(VI). Nietrwały jest $[\text{HgS}_2]^{2-}$.

Tiosiarczany ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) tworzą wiele kompleksów (m.in. z Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ag^+ , Bi^{3+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Sb^{3+} , As^{3+}). Najtrwalsze z nich są: $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$ - $\text{p}K_1=8.8$ i $\text{p}K_{c3}=14.1$, $[\text{Cd}(\text{S}_2\text{O}_3)_4]^{6-}$ - $\text{p}K_1=3.9$ i $\text{p}K_{c4}=7.4$, $[\text{Pb}(\text{S}_2\text{O}_3)_4]^{6-}$ - $\text{p}K_{c4}=7.7$.

Siarczany(IV) (SO_3^{2-}) tworzą dość trwałe kompleksy z kationami Ag^+ , Cu^+ , Tl^+ , Hg^{2+} , Cd^{2+} i metali szlachetnych. Najtrwalsze są: $[\text{Hg}(\text{SO}_3)_2]^{2-}$ - $\text{p}K_{c2}=24.1$ i $[\text{Tl}(\text{SO}_3)_4]^{7-}$ - $\text{p}K_{c4}=34$.

Siarczany(VI) (SO_4^{2-}) tworzą dużo kompleksów, ale w większości nietrwałych. Najtrwalsze z nich (Zr^{4+} , Fe^{3+} , Mn^{4+} , Al^{3+} , Sn^{4+}) mają niskie wykładniki stałej nietrwałości $\text{p}K_1=2.3 \div 3.8$.

Ligandy zawierające selen i tellur są analogami ligandów siarki (np. istnieją trwałe kompleksy $[\text{Hg}(\text{SeO}_3)_2]^{2-}$ - $\text{p}K_{c2}=12.5$ i słabe - $[\text{Cd}(\text{SeO}_3)_2]^{2-}$ ($\text{p}K_1=2.3$) oraz $[\text{Zn}(\text{SeO}_3)_2]^{2-}$ ($\text{p}K_1=2.2$)).

Kompleksy fluorowców

Kompleksy wewnątrz-halogenowe

Brom(I) (Br^+), jod(I) (I^+) i astat(I) (At^+) mogą istnieć w postaci kompleksów wewnątrz-halogenowych (np. $[\text{XCl}]$, gdzie $\text{X}=\text{Br}, \text{I}, \text{At}$; $[\text{XCl}_2]^-$, gdzie $\text{X}=\text{I}, \text{At}$; istnieje też $[\text{IBrCl}]^-$).

W środowisku kwasu solnego jod i astat mogą występować też w kompleksach jako kationy I^{3+} i At^{3+} - znane są kompleksy $[\text{KatX}_3]$ i $[\text{KatCl}_4]^-$, gdzie $\text{Kat}=\text{I}, \text{At}$ oraz $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$.

Fluorowiec w ligandzie

Aniony halogenkowe (X^- , gdzie $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ a także At) to jedne z najważniejszych ligandów. Fluorki tworzą najczęściej kompleksy z kationami o wartościowości III+, IV+, V+ i VI+. Najtrwalsze z nich są: $[\text{ZrF}_6]^{2-}$ - $\text{pK}_6=36.1$, $[\text{SnF}_6]^{2-}$ - $\text{pK}_6=25.0$, $[\text{AlF}_6]^{3-}$ - $\text{pK}_6=19.8$, $[\text{FeF}_6]^{3-}$ - $\text{pK}_6=18.0$, a także $[\text{BeF}_4]^{2-}$ - $\text{pK}_4=16.6$. Chlorki (Cl^-), bromki (Br^-) i jodki (I^-) tworzą liczne kompleksy - ich trwałość rośnie w wymienionej kolejności (np. $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ - $\text{pK}_4=15.0$, $[\text{HgBr}_4]^{2-}$ - $\text{pK}_4=20.6$, $[\text{HgI}_4]^{2-}$ - $\text{pK}_4=29.6$).

Chlorany(I) (ClO^-), bromiany(I) (BrO^-) i jodany(I) (IO^-) nie mają tendencji do kompleksowania. Także chlorany(V) (ClO_3^-) nie tworzą kompleksów, a tylko nieco lepiej od nich kompleksują bromiany(V) (BrO_3^-) i jodany(V) (IO_3^-) (w wymienionej kolejności rośnie nieznacznie trwałość kompleksów). Najtrwalszymi kompleksami jodanów(V) są: $[\text{UO}_2(\text{IO}_3)_2]$ - $\text{pK}_2=2.9$ oraz $[\text{Th}(\text{IO}_3)_3]^+$ - $\text{pK}_3=7.2$.

Nie są znane trwałe kompleksy z chloranami(VII) (ClO_4^-) i jodanami(VII) (IO_4^-).

ZWIĄZKI KOMPLEKSOWE



Andrzej
Szymański