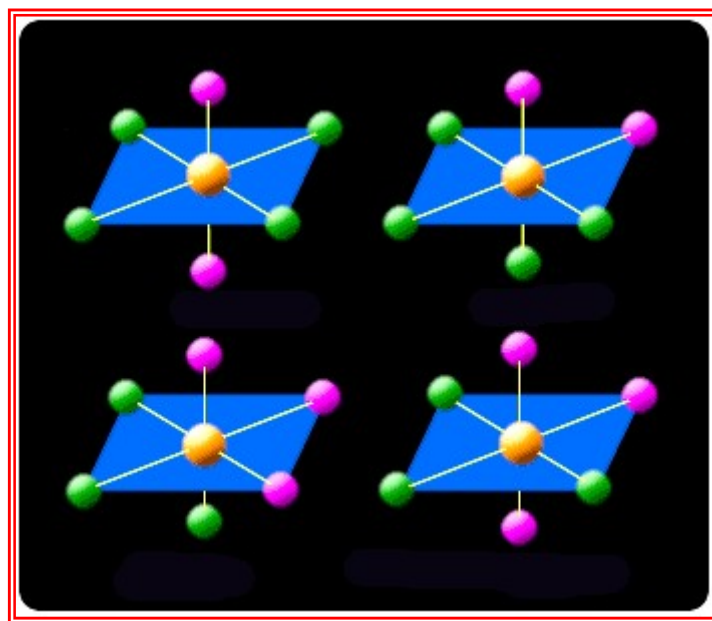


ZWIĄZKI KOMPLEKSOWE



SOLE PODWÓJNE

Sole podwójne - to sole zawierające więcej niż jeden rodzaj kationów lub więcej niż jeden rodzaj anionów.

Należą do nich m. in. aluny, np.

siarczan amonowo-żelazowy(II), tzw. sól Mohra $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



alun glinowo-potasowy $\text{K}_2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$



alun żelazowo(III)-potasowy $\text{K}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$



Sole podwójne dysocjują w roztworze wodnym na jony, które można wykryć prostymi reakcjami analitycznymi.

ZWIĄZKI KOMPLEKSOWE

Związki kompleksowe w roztworach zachowują się inaczej, dysocjują z utworzeniem prostego kationu i złożonego anionu lub prostego anionu i złożonego kationu.

Przykłady:

kationy kompleksowe



aniony kompleksowe



obojętne zw. kompleksowe



np. **tetrajodortęcian(II) potasu**



dysocjacja soli

$(\alpha = 1)$



dysocjacja jonu kompleksowego

$(\alpha \ll 1)$

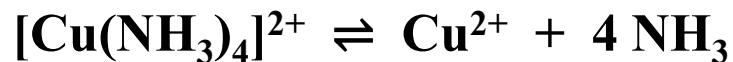
$$K = 1,6 \cdot 10^{-30}$$

np. **siarczan(VI) tetraaminamiedzi(II)**



dysocjacja soli

$(\alpha = 1)$



dysocjacja jonu kompleksowego

$(\alpha \ll 1)$

$$K = 2,5 \cdot 10^{-13}$$

Związek kompleksowy - to zespół jednego lub więcej **centralnych atomów (jon kompleksowy)** ze związanymi z nim **ligandami**.

Ligandy to cząsteczki obojętne (np. **CO**, **H₂O**, **NH₃**, jony proste (np. **Cl⁻**, **F⁻**, **I⁻**) lub jony złożone (np. **SCN⁻**, **CN⁻**, **C₂O₄²⁻**), które dysponują wolną parą elektronową zdolną do utworzenia wiązania koordynacyjnego z **atomem** lub **jonem centralnym**.



Ligandy zawierające więcej niż jeden atom donorowy nazywane są **ligandami wielokleszczowymi** (np. **anion kwasu szczawiowego C₂O₄²⁻**; **etylenodiamina H₂N-CH₂-CH₂-NH₂**; **α-aminokwasy**, np. **glicyna H₂N-CH₂-COOH**; **EDTA [CH₂N(CH₂COOH)₂]₂**), a związki kompleksowe, w skład których wchodzi takie ligandy to **kompleksy chelatowe** lub **chelaty**.

Atom (jon) centralny to atom lub jon o strukturze elektronowej umożliwiającej akceptację par elektronowych.

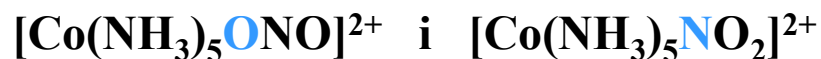
Liczba koordynacyjna (LK) to liczba przyłączonych do atomu/ionu centralnego atomów ligandowych.

LK = 2 ÷ 12, a najczęściej **LK = 4** lub **6**.

NOMENKLATURA ZWIĄZKÓW KOMPLEKSOWYCH

Wzór	Nazwa
OH^-	hydrokso
I^-	jodo
Br^-	bromo
Cl^-	chloro
F^-	fluoro
CN^-	cyjano
SCN^-	tiocyjaniano
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	tiosiarczano
NO_2^-	nitrito- <i>N</i>
NO_2^-	nitrito- <i>O</i>
NO_3^-	azotano

Wzór	Nazwa
NH_3	amina
H_2O	akwa
CO	karbonyl
NO	nitrozyl
$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	etylenodiamina
$-\text{OOC}-\text{COO}^-$ ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$)	anion kwasu szczawowego

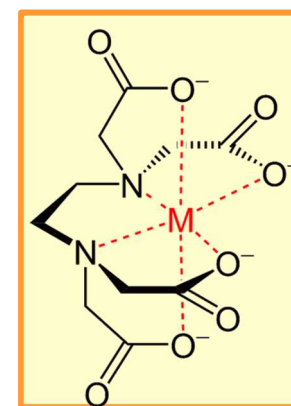
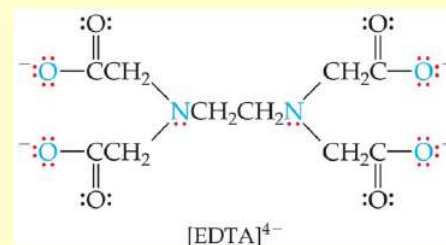
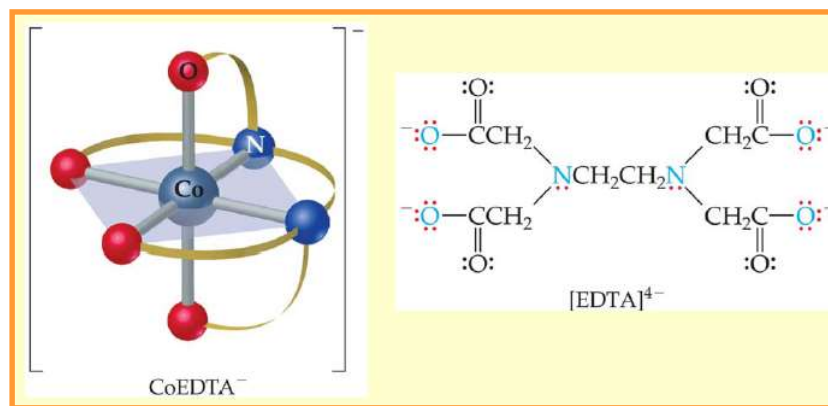
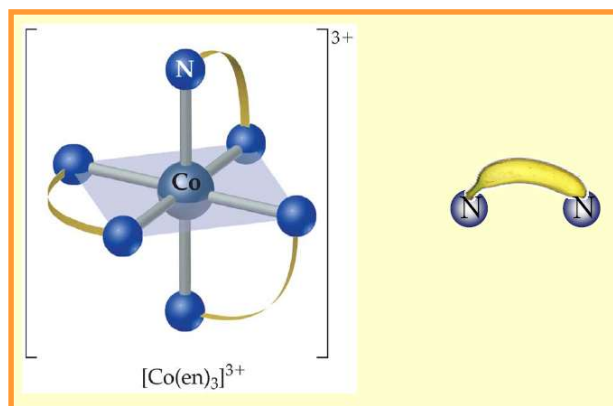
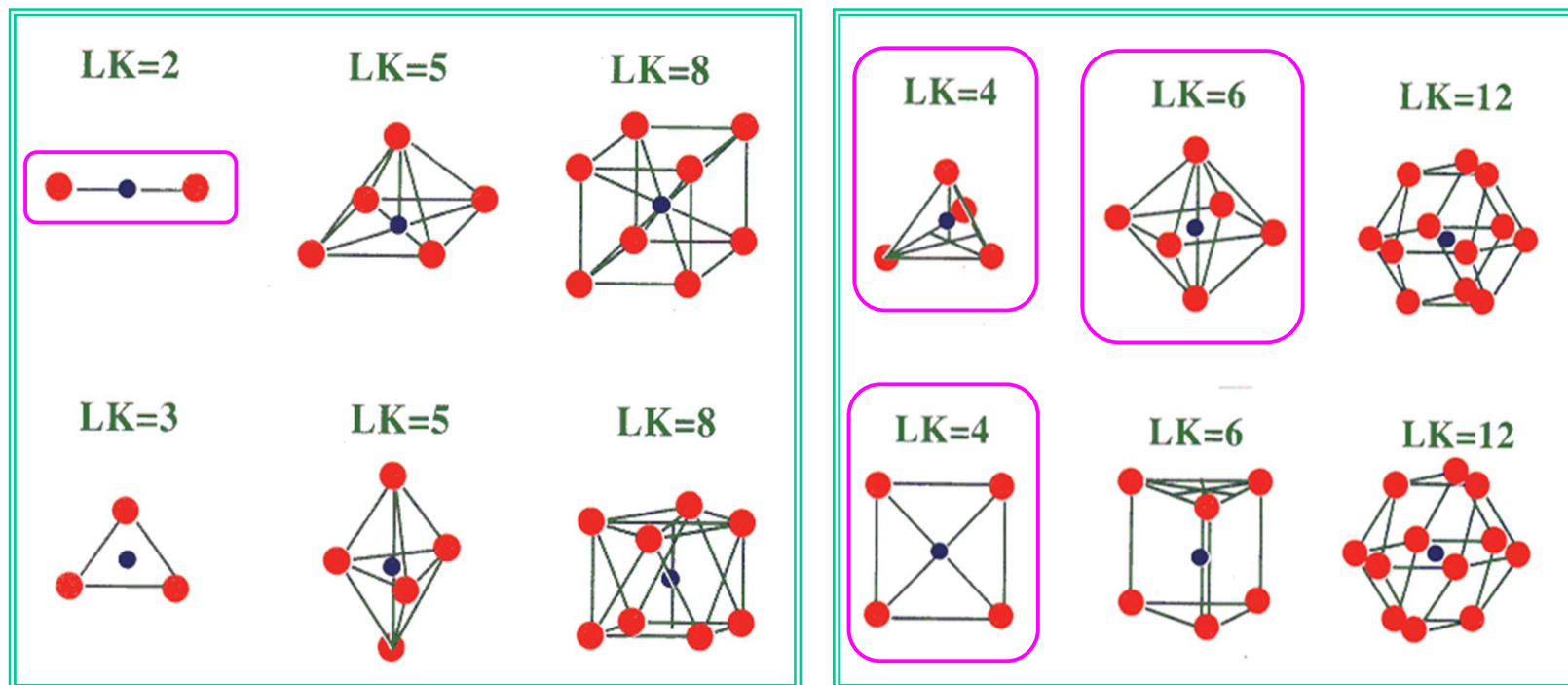


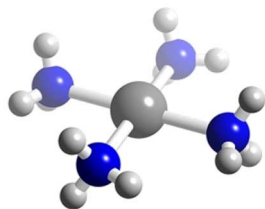


- atom centralny zapisuje się jako pierwszy
- ligandy anionowe w porządku alfabetycznym wg pierwszych liter symboli ich wzorów
- ligandy obojętne także w porządku alfabetycznym
- ładunek jonu zapisuje się na zewnątrz klamry w indeksie górnym

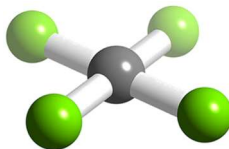
NAZWA kation tetraaminadichlorochromu(III)

- ligandy wymienia się przed nazwą atomu centralnego, w porządku alfabetycznym wg pierwszych liter ich nazw, bez względu na ładunek liganda
- przy określaniu kolejności nie uwzględnia się przedrostków liczbowych wskazujących ich liczbę, np. di-, tetra-
- kompleksy anionowe przybierają końcówkę **-an** lub **-ian**
- dla kompleksów kationowych lub obojętnych nie stosuje się żadnych końcówek wyróżniających
- nazwy kompleksów obojętnych występują w *mianowniku*, a kompleksów kationowych w *dopełniaczu*
- stopień utlenienia atomu centralnego zapisuje się w nawiasie zwykłym (), po tej części nazwy, która odnosi się do atomu centralnego

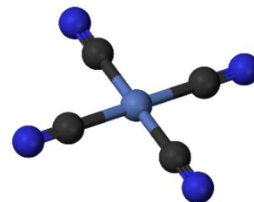




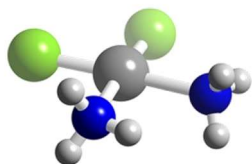
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$



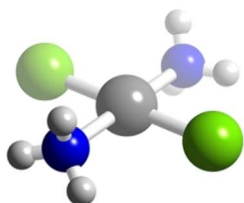
$[\text{PdCl}_4]^{2-}$



$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$

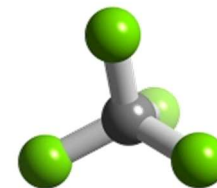


cis- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$

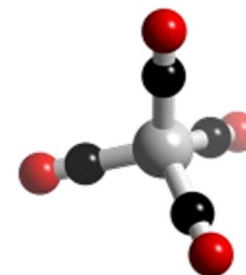


trans- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$

Kompleksy		
oktaedryczne	kwadratowe	tetraedryczne
$[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	$[\text{FeCl}_4]^-$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$[\text{PdCl}_4]^{2-}$	$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$
$[\text{FeF}_6]^{3-}$	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$	$[\text{AuCl}_4]^-$	$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$		$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$
$[\text{PtCl}_6]^{2-}$		$[\text{HgI}_4]^{2-}$

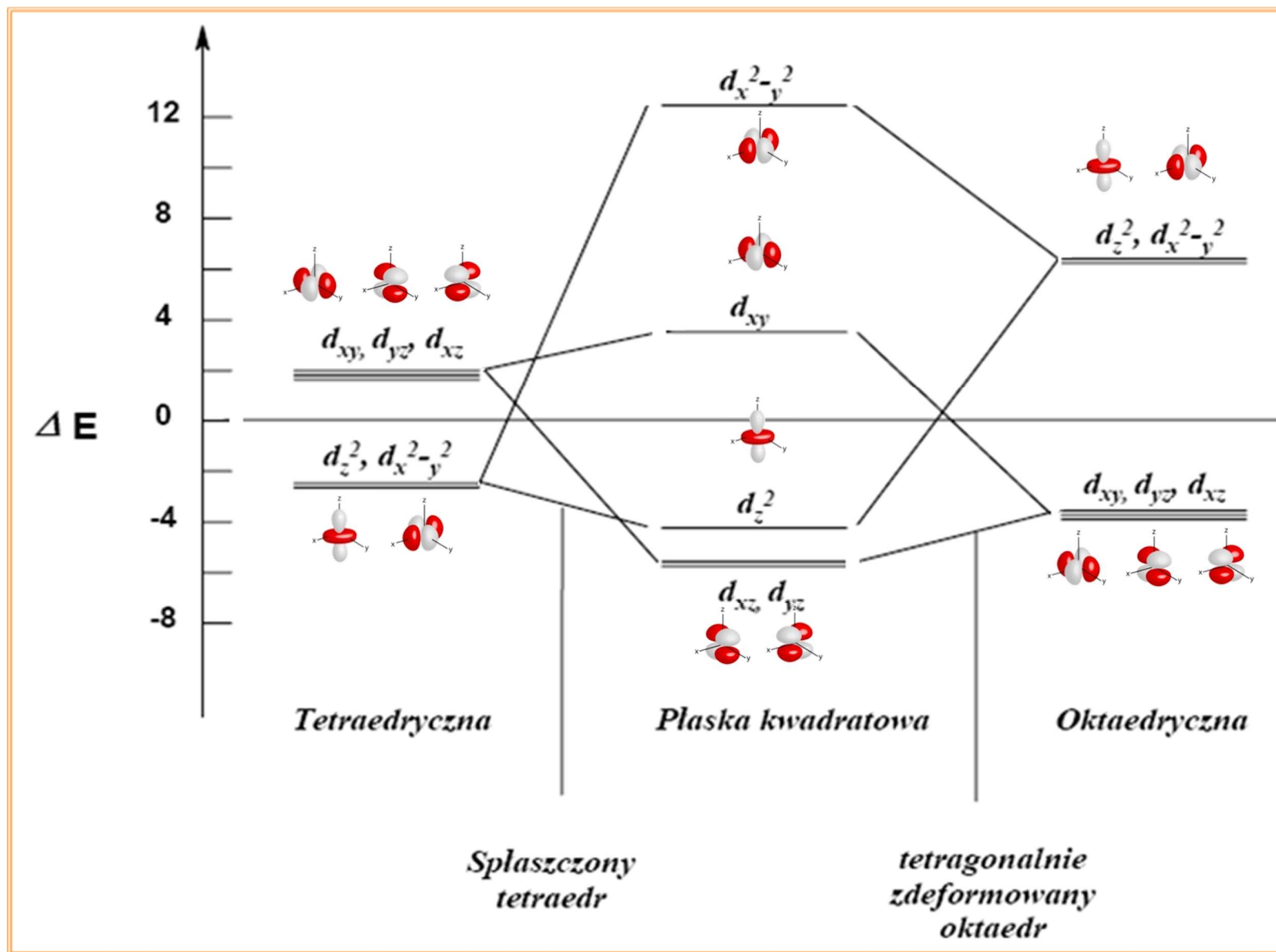


$[\text{FeCl}_4]^-$



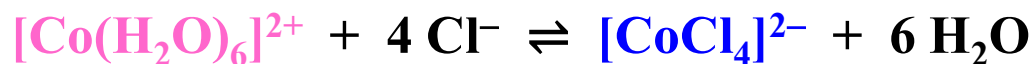
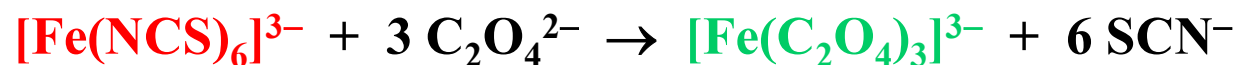
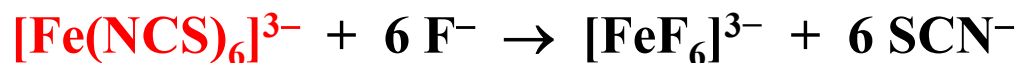
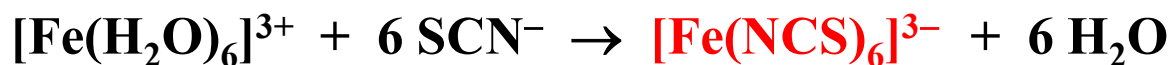
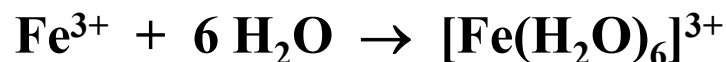
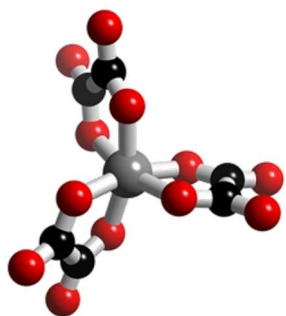
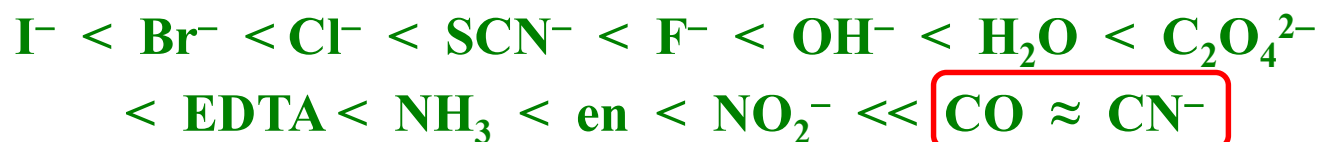
$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$

Schemat poziomów energetycznych w kompleksach według Teorii Pola Krystalicznego.



Reguła efektywnej liczby atomowej stwierdza, że podczas tworzenia kompleksu ligandy przyłączają się dopóty, dopóki suma całkowitej liczby elektronów centralnego atomu lub jonu i elektronów par oddanych przez ligandy nie stanie się równa liczbie elektronów najbliższego gazu szlachetnego.

SZEREG SPEKTROCHEMICZNY LIGANDÓW



Ligandy powodujące tylko niewielkie rozszczepienie nazywa się słabymi, a powodujące duże rozszczepienie – *silnymi* ligandami.

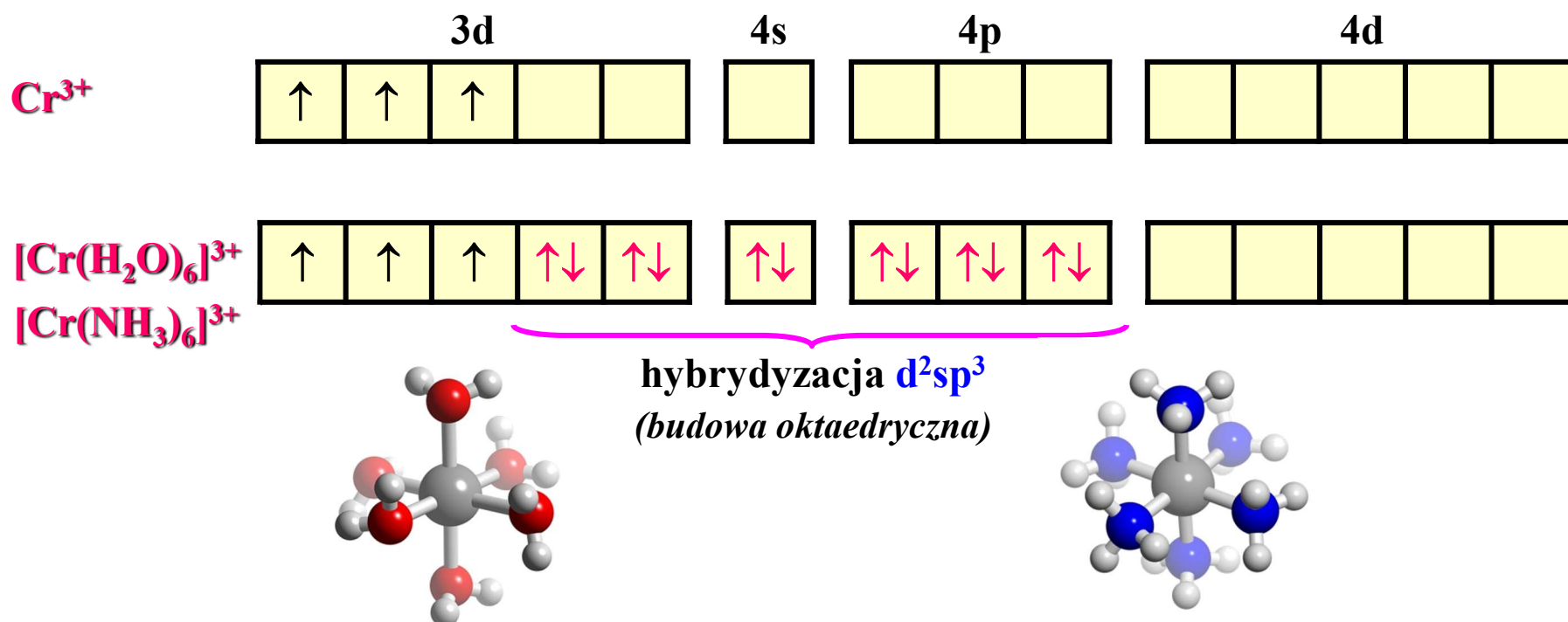
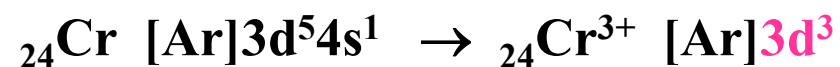
Elektrony walencyjne w atomach metali czwartego okresu

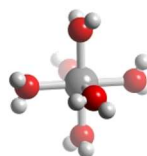
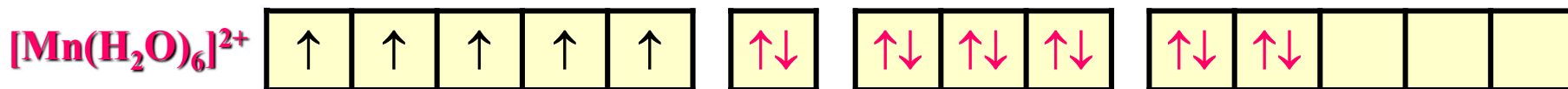
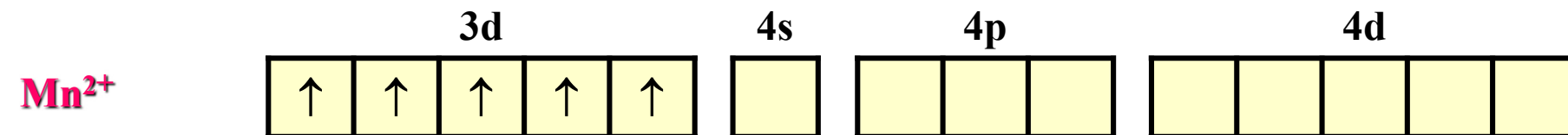
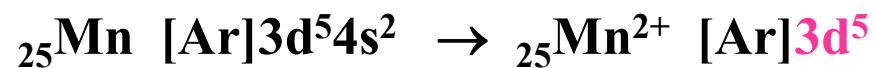
	3d	4s	4p	4d
^{24}Cr	↑ ↑ ↑ ↑ ↑	↑		
^{25}Mn	↑ ↑ ↑ ↑ ↑	↑↓		
^{26}Fe	↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑	↑↓		
^{27}Co	↑↓ ↑↓ ↑ ↑ ↑	↑↓		
^{28}Ni	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑	↑↓		
^{29}Cu	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	↑		
^{30}Zn	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓		

Kationy metali czwartego okresu

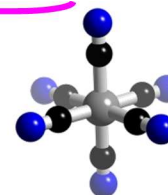
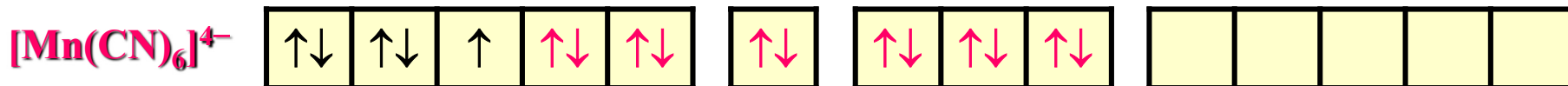
	3d	4s	4p	4d
Cr^{3+}	↑ ↑ ↑			
Mn^{2+}	↑ ↑ ↑ ↑ ↑			
Fe^{2+}	↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑			
Fe^{3+}	↑ ↑ ↑ ↑ ↑			
Co^{2+}	↑↓ ↑↓ ↑ ↑ ↑			
Ni^{2+}	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑			
Cu^{2+}	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑			
Zn^{2+}	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓			

O zdolności kationu do tworzenia wiązania koordynacyjnego decyduje stosunek ładunku kationu do jego promienia (potencjał jonowy).

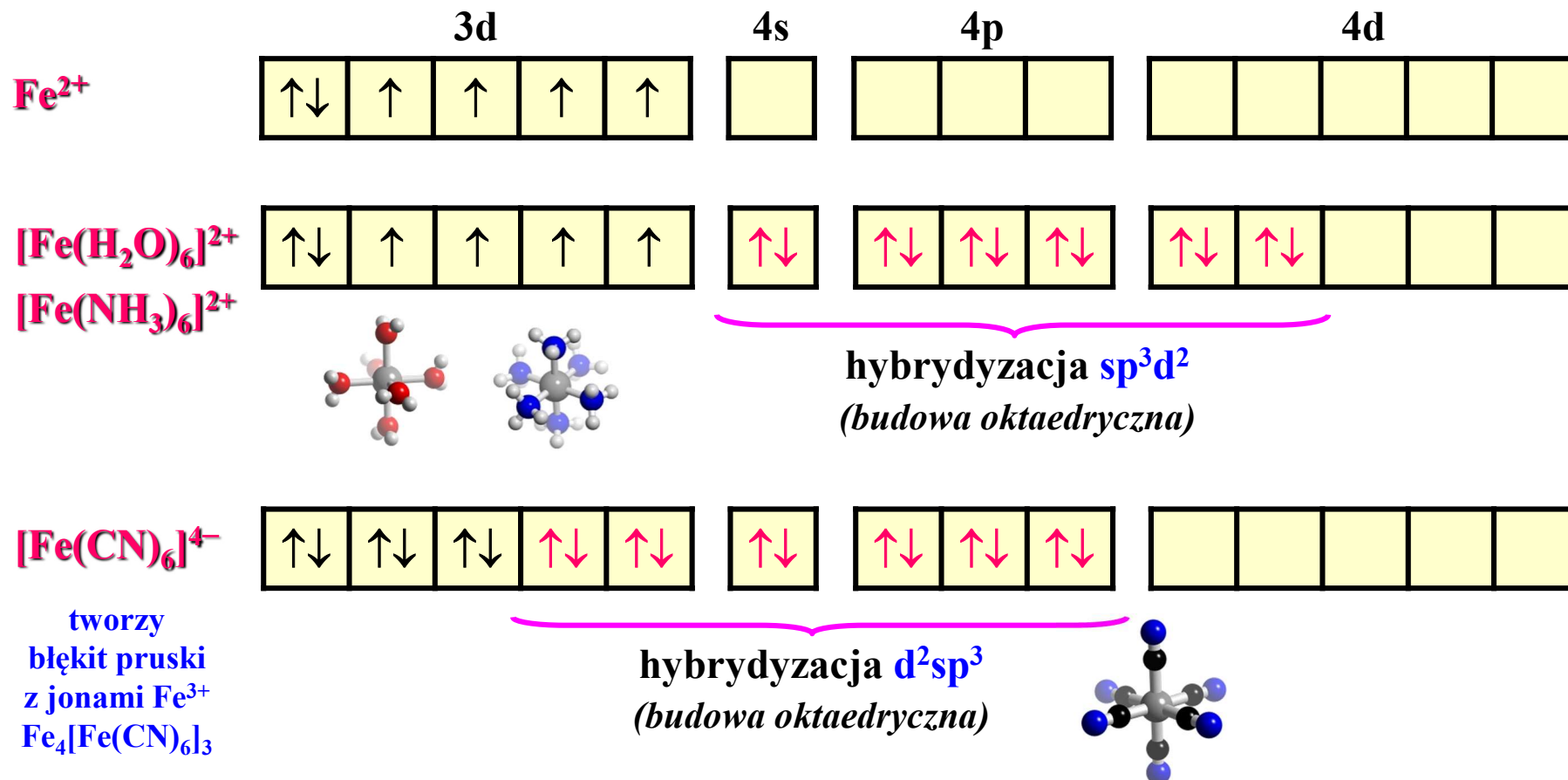
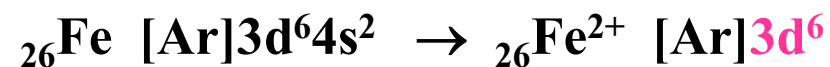


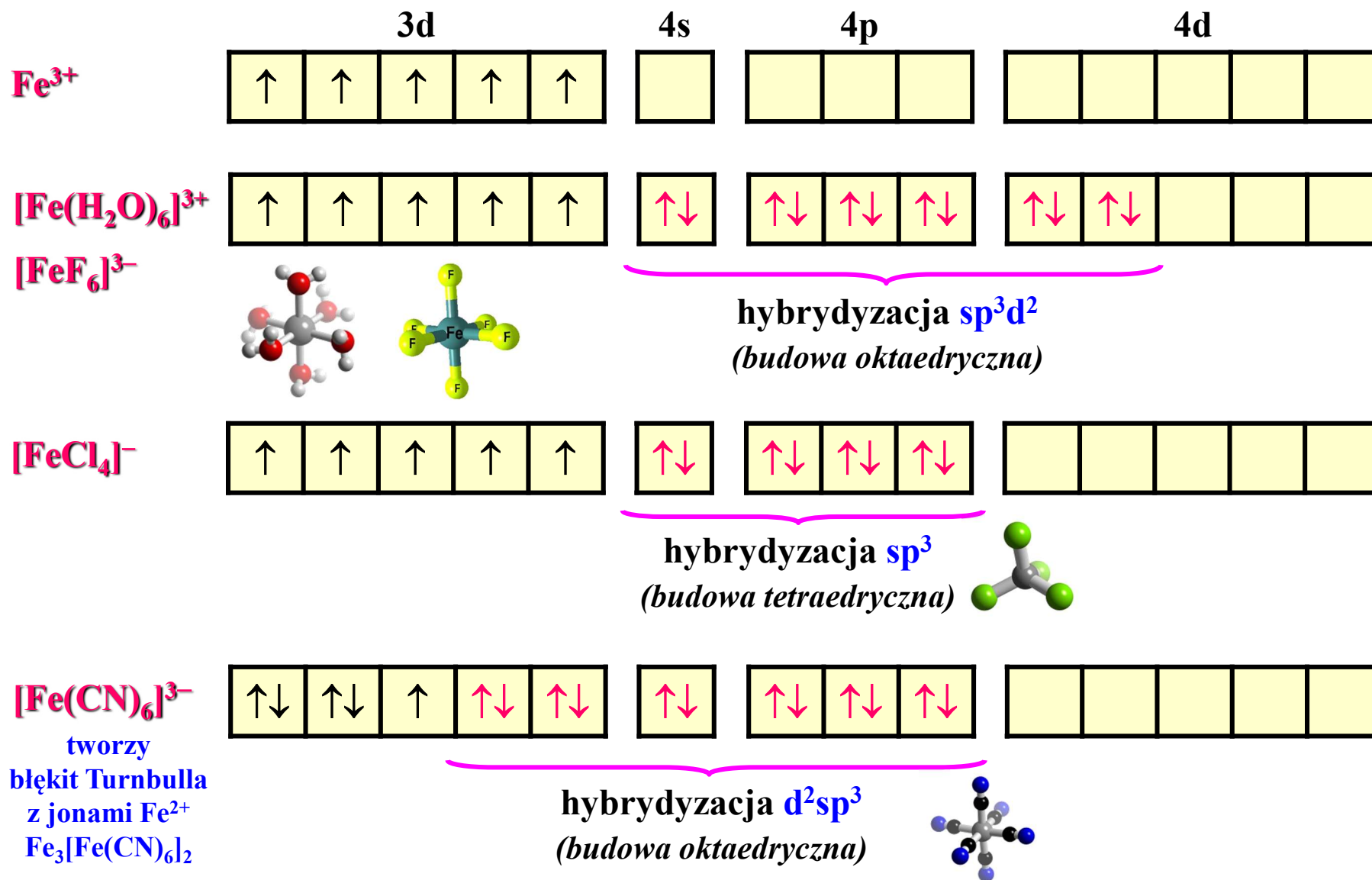
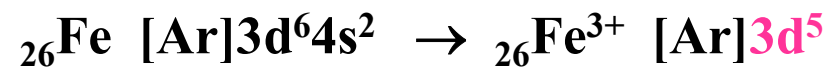


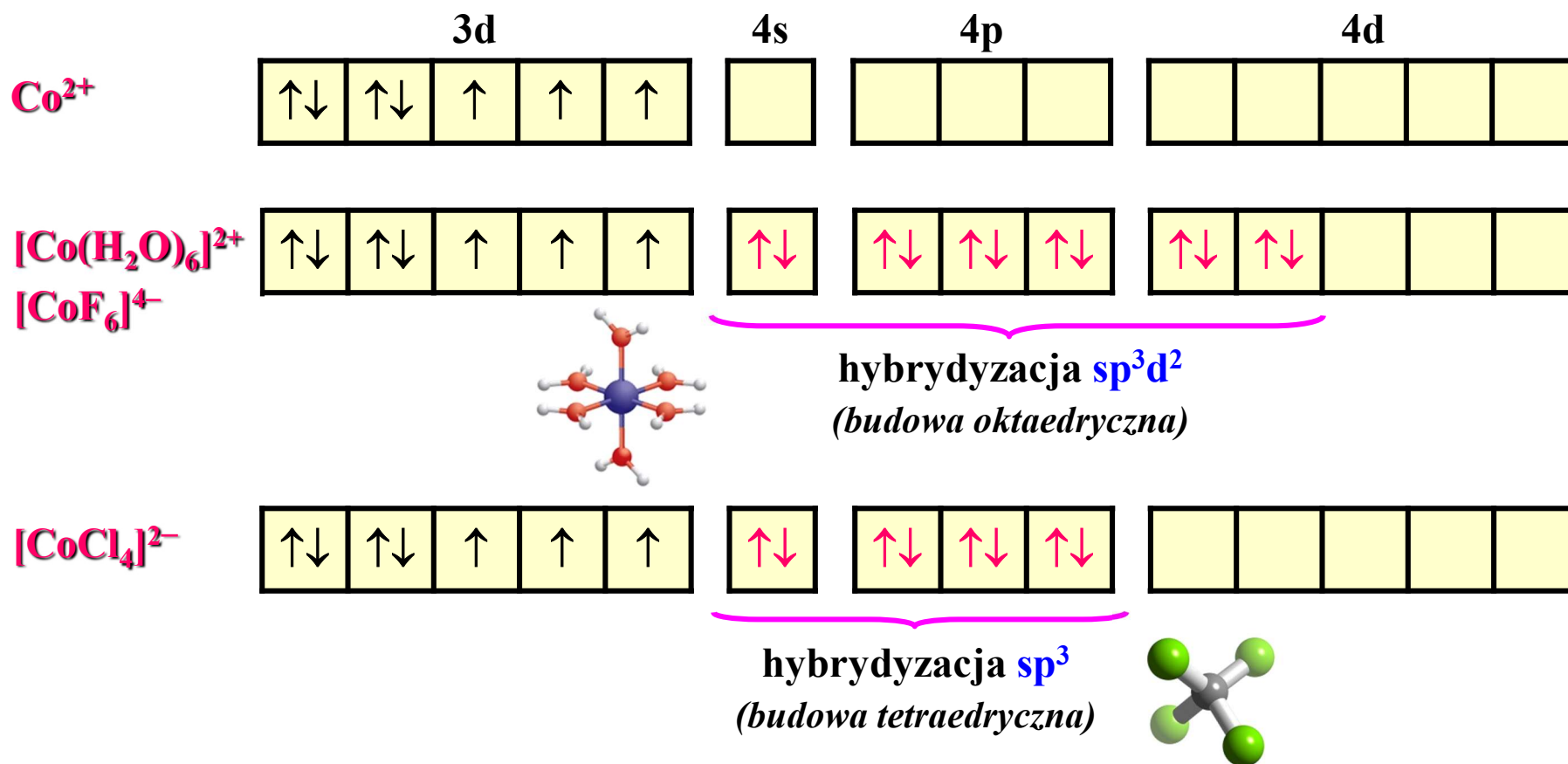
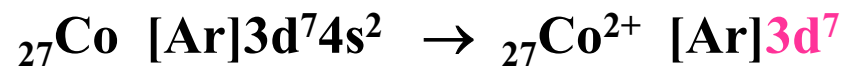
hybrydyzacja **sp³d²**
(budowa oktaedryczna)

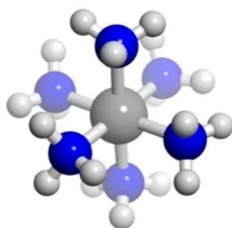
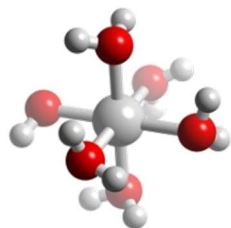
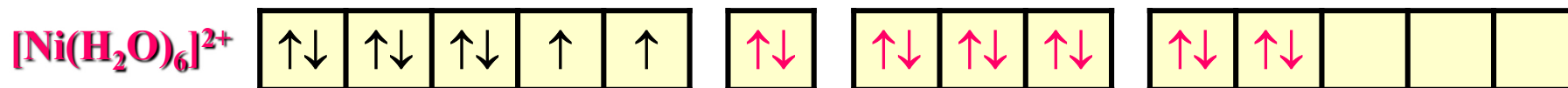
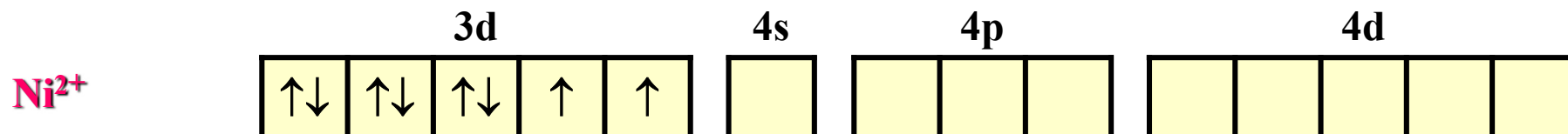
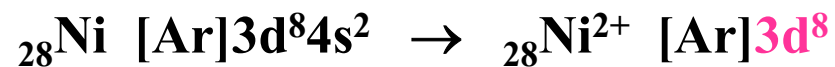


hybrydyzacja **d²sp³**
(budowa oktaedryczna)





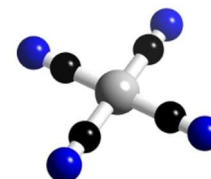


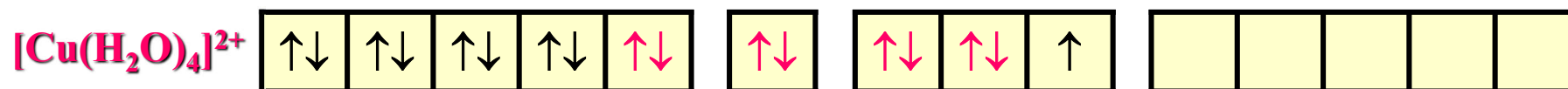
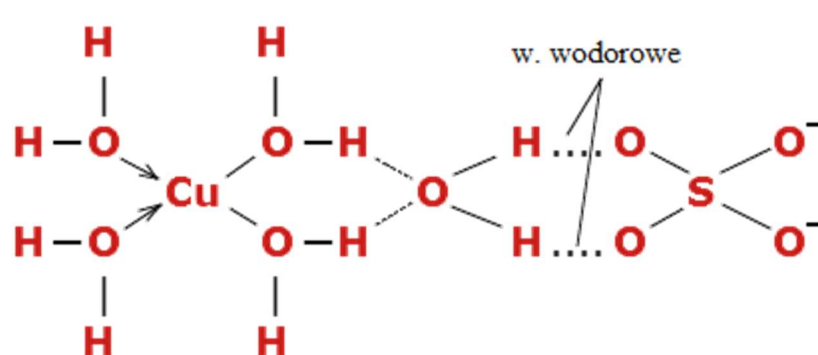
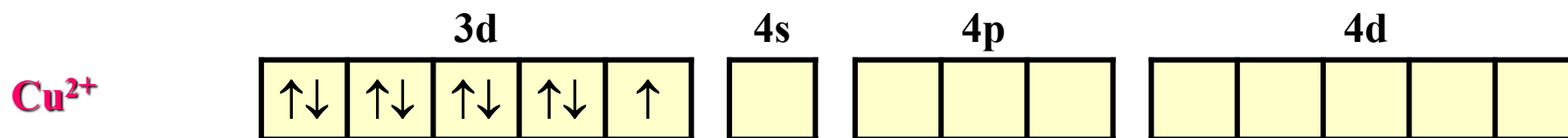
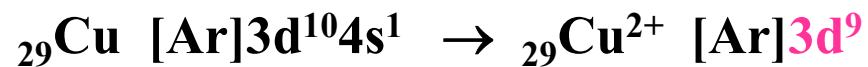


hybrydyzacja **sp³d²**
(budowa oktaedryczna)

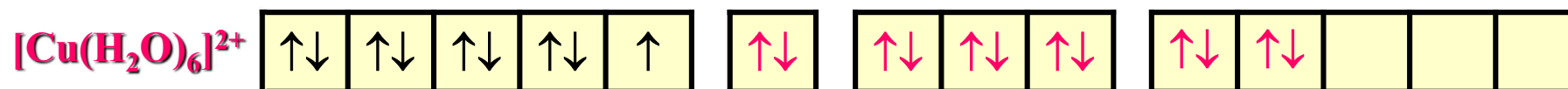


hybrydyzacja **dsp²**
(budowa płaska kwadratowa)

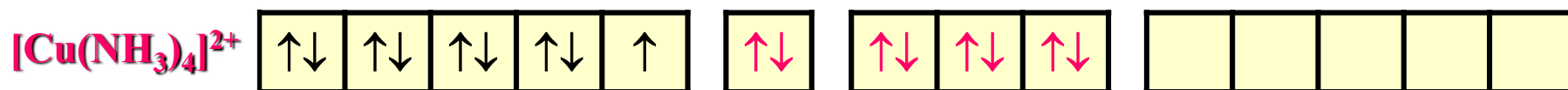
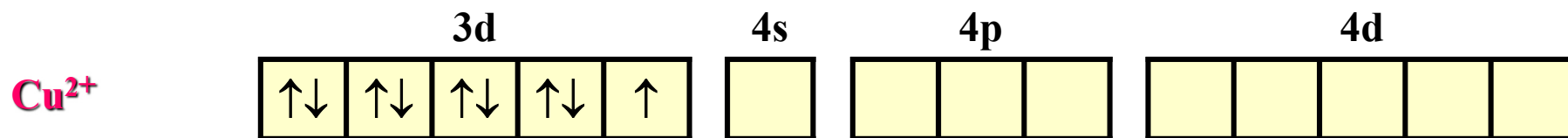




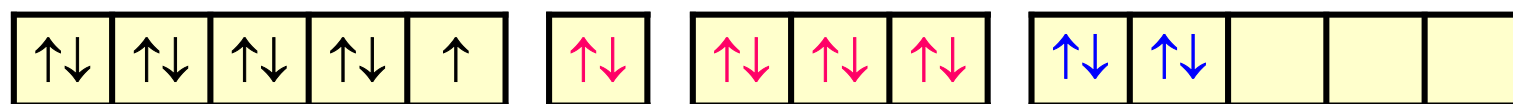
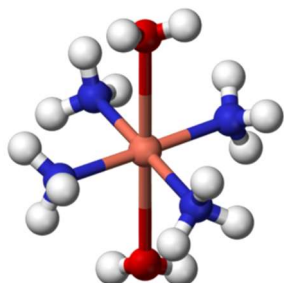
hybrydyzacja **dsp²** (*budowa płaska kwadratowa*)



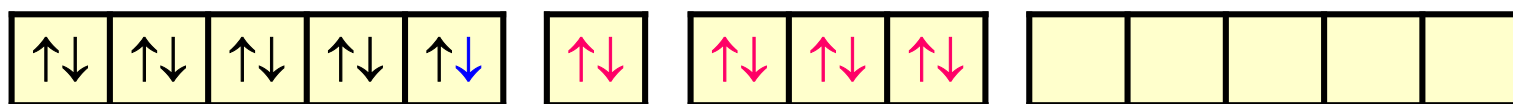
hybrydyzacja **sp³d²** (*budowa oktaedryczna*)



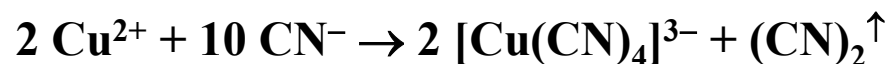
hybrydyzacja **sp³** (*budowa tetraedryczna*)

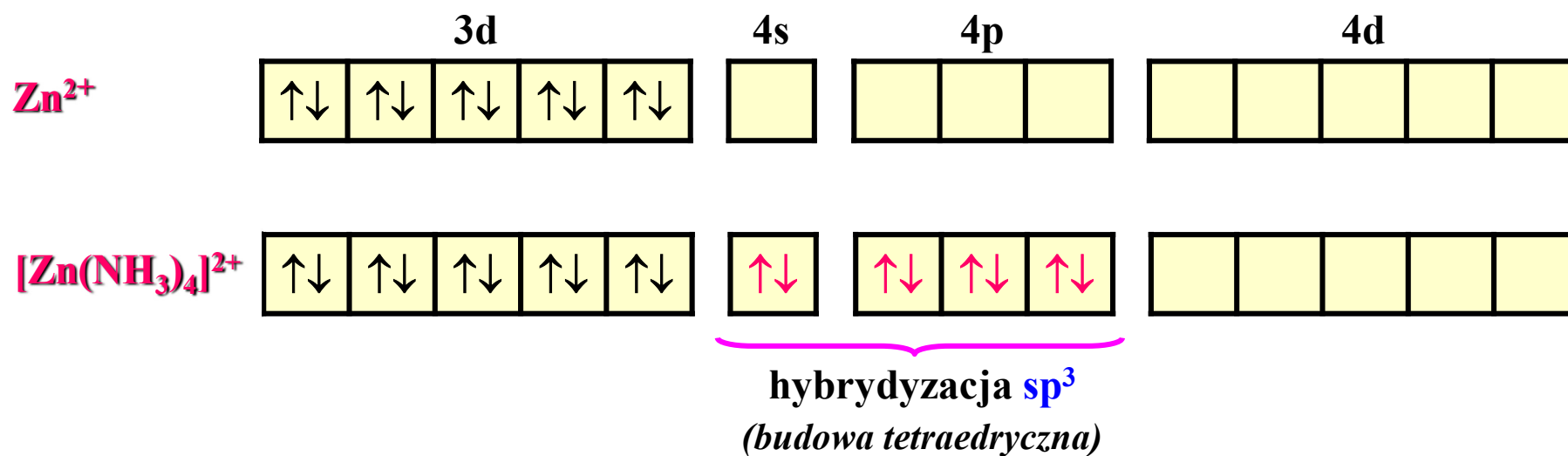


hybrydyzacja **sp³d²** (*budowa oktaedryczna*)



hybrydyzacja **sp³** (*budowa tetraedryczna*)

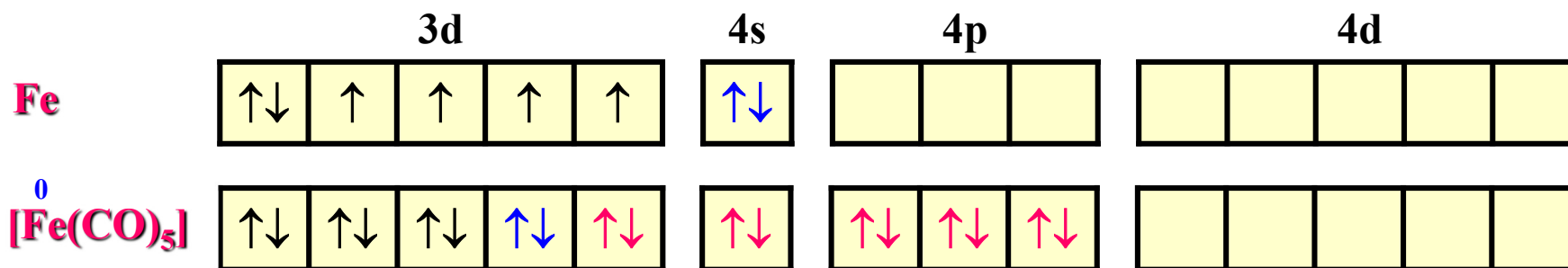




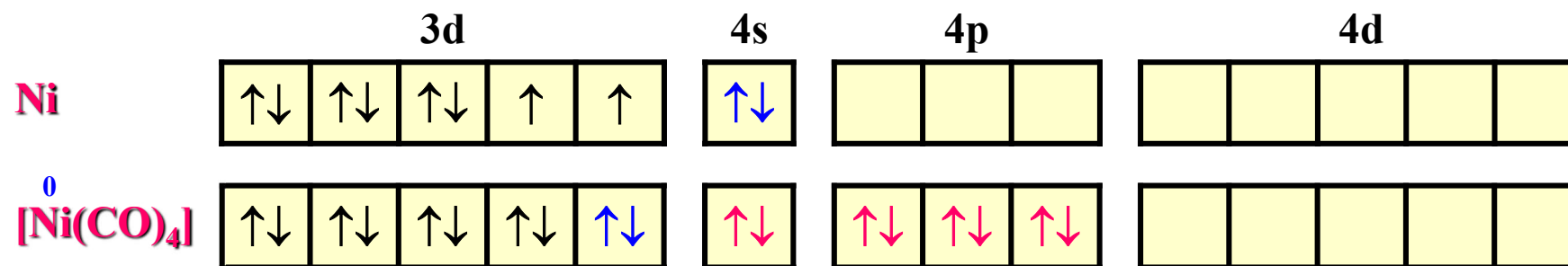
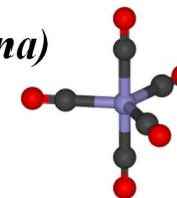
Budowa tetraedryczna: $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ i $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$

Karbonylki metali

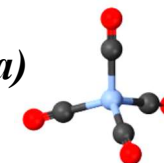
ligandy $\text{C}\equiv\text{O}$



hybrydyzacja dsp^3 (*bipiramida trygonalna*)



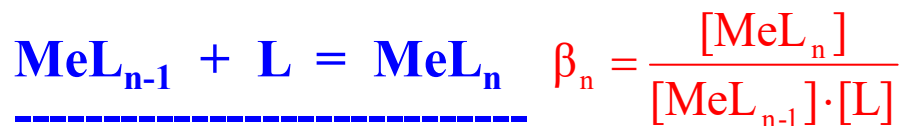
hybrydyzacja sp^3 (*budowa tetraedryczna*)



Tworzenie się jonu kompleksowego w roztworze wodnym

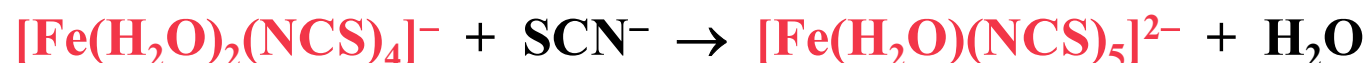
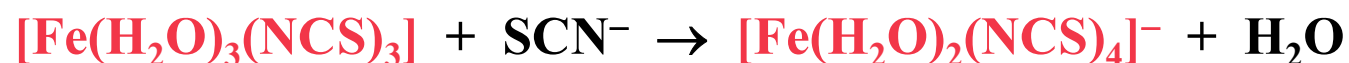
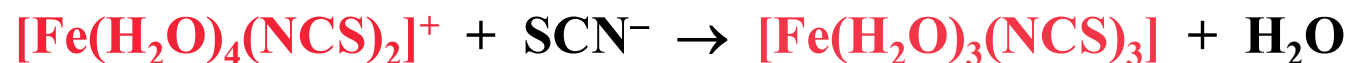
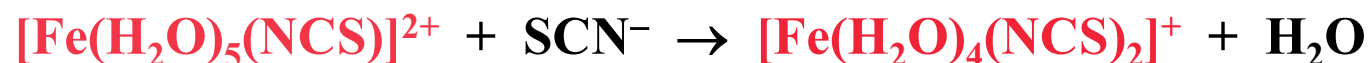
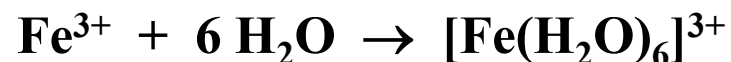
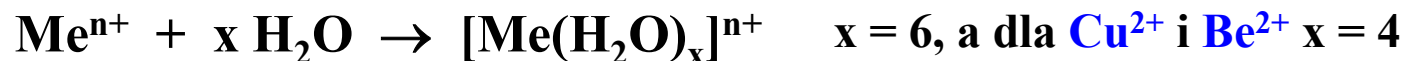


•
•
•

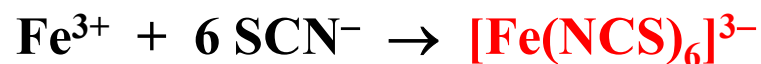


Sumaryczna (ogólna, kumulatywna) stała trwałości: $\beta = \frac{[\text{MeL}_n]}{[\text{Me}] \cdot [\text{L}]^n} = \beta_1 \cdot \beta_2 \cdot \dots \cdot \beta_n$

Stała nietrwałości (dysocjacji): $K = \frac{1}{\beta} = \frac{[\text{Me}] \cdot [\text{L}]^n}{[\text{MeL}_n]}$



$$\beta = 1,0 \cdot 10^4$$



Stale trwałości (β) i nietrwałości (K) jonów kompleksowych w roztworze wodnym

Jon	β	$K = 1/\beta$
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$1,5 \cdot 10^7$	$6,7 \cdot 10^{-8}$
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$	$2,5 \cdot 10^{13}$	$4,0 \cdot 10^{-14}$
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$1,0 \cdot 10^{21}$	$1,0 \cdot 10^{-21}$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$4,0 \cdot 10^{12}$	$2,5 \cdot 10^{-13}$
$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$	$2,0 \cdot 10^{27}$	$5,0 \cdot 10^{-28}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$5,0 \cdot 10^{23}$	$2,0 \cdot 10^{-24}$
$[\text{Fe}(\text{NCS})_6]^{3-}$	$1,0 \cdot 10^4$	$1,0 \cdot 10^{-4}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$1,0 \cdot 10^{31}$	$1,0 \cdot 10^{-31}$

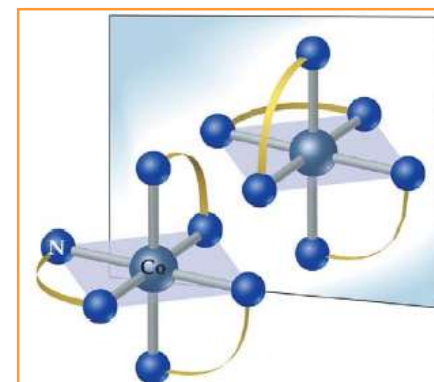
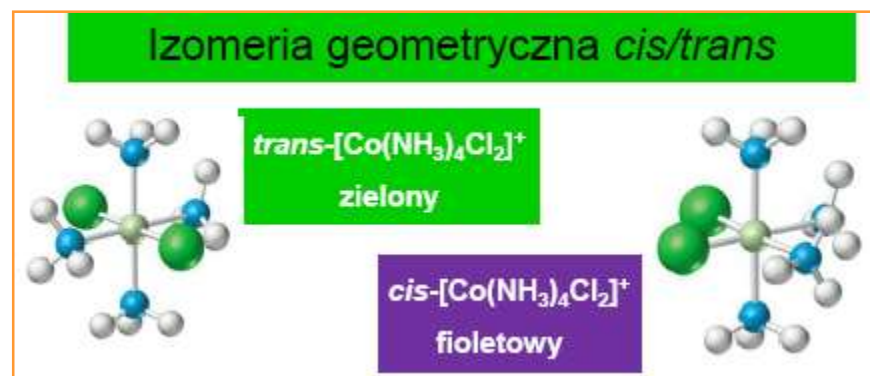
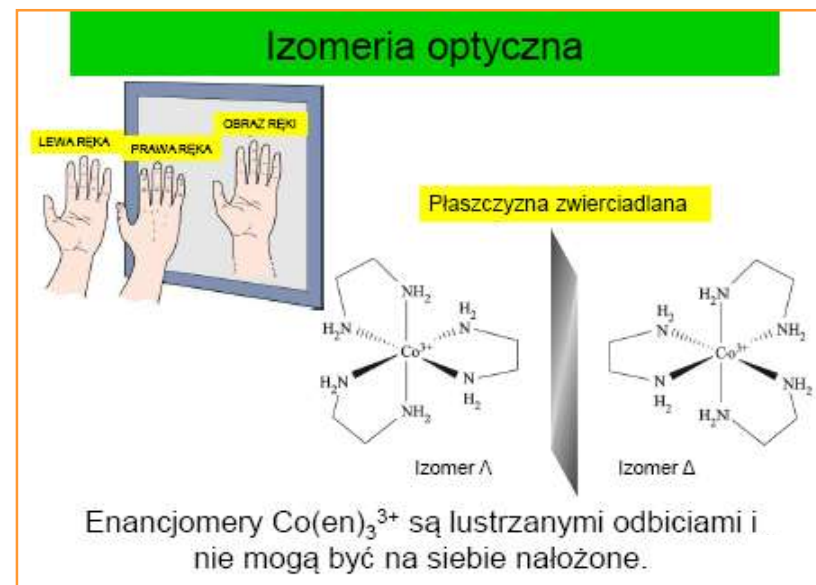
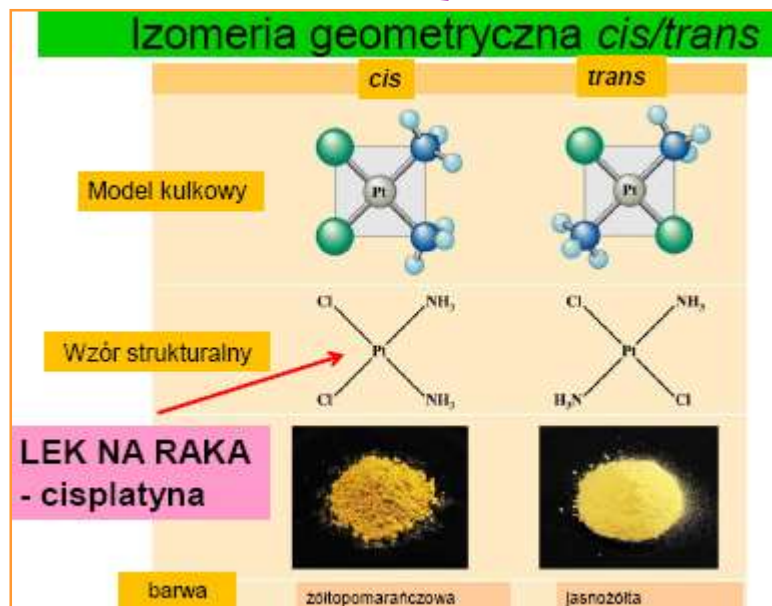
Izomeria związków kompleksowych

Izomeria – to zjawisko występowania cząsteczek mających taki sam skład atomowy, ale różniących się strukturą cząsteczki (budową).

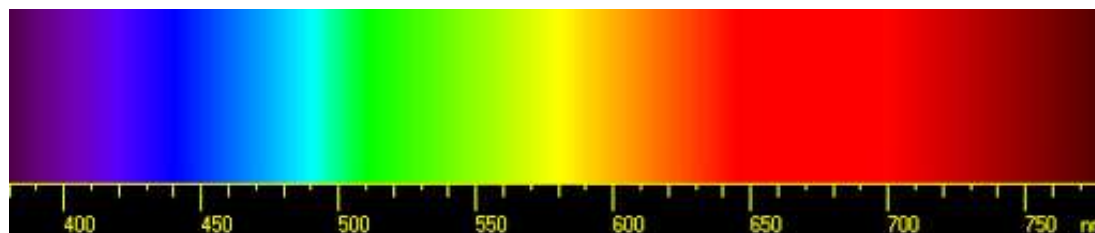
- IZOMERIA**
- ↙ ↘
- IZOMERIA STRUKTURALNA** **STEREOIZOMERIA**
- **izomeria jonowa** – różny skład sfery koordynacyjnej
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$ i $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$
 - **izomeria hydratacyjna** – zamiana wody z innym ligandem
 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ i $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 - **izomeria koordynacyjna** – zamiana atomów centralnych
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$ i $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$
 - **izomeria wiązaniowa** – ligand powiązany na różne sposoby



STEREOIZOMERIA



Kompleksy metali przejściowych absorbują zazwyczaj w obszarze widzialnym na skutek przejścia $d \rightarrow d$



<i>zakres nm</i>	<i>absorbowane światło</i>	<i>barwa związku</i>
400-435	fioletowe	żółto-zielona 
435-480	niebieskie	żółta 
480-490	niebiesko-zielone	pomarańczowa 
490-500	zielono-niebieskie	czerwona 
500-560	zielone	purpurowa 
560-580	żółto-zielone	fioletowa 
580-595	żółte	niebieska 
595-605	pomarańczowe	niebiesko-zielona 
605-750	czerwone	zielono-niebieska 