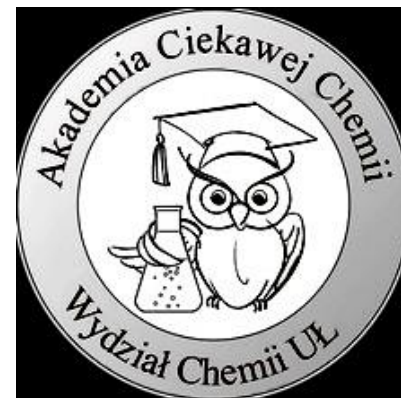




WYDZIAŁ
CHEMII

Uniwersytet Łódzki



O kompleksach bez kompleksów

dr Paweł Urbaniak

Łódź, 24.03.2021

Plan prezentacji

1. Czym są związki kompleksowe?
2. Trwałość związków kompleksowych.
3. Gdzie znajduje zastosowanie wiedza o trwałości związków kompleksowych?
4. Pokaz kilku doświadczeń z zastosowaniem związków kompleksowych.

Związki kompleksowe - definicja

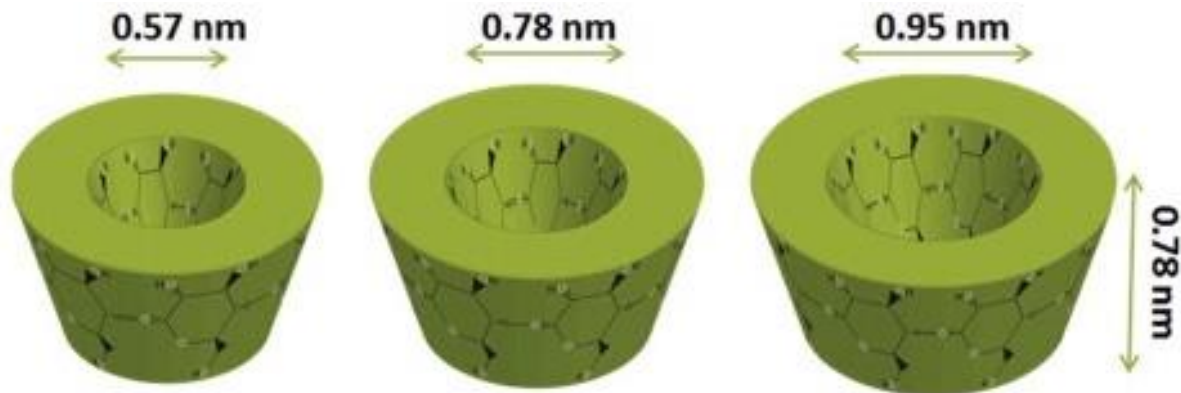
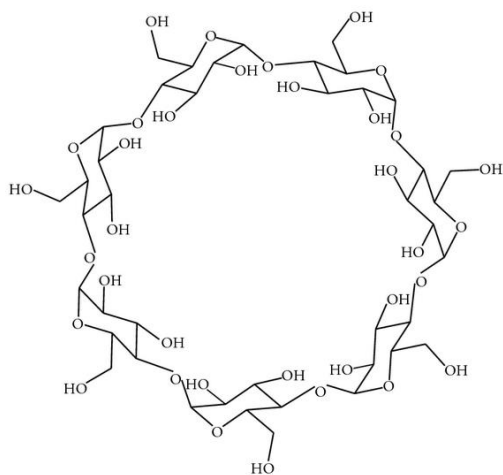
- CrCl_3 jest trwałym związkiem, podobnie jak amoniak NH_3 . Oba związki mogą występować oddzielnie, ale...można je połączyć.
- Powstaje nowy, trwały związek:
$$\text{CrCl}_3 + 6\text{NH}_3 \rightarrow [\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3.$$

- chlorek heksaaminachromu(III)

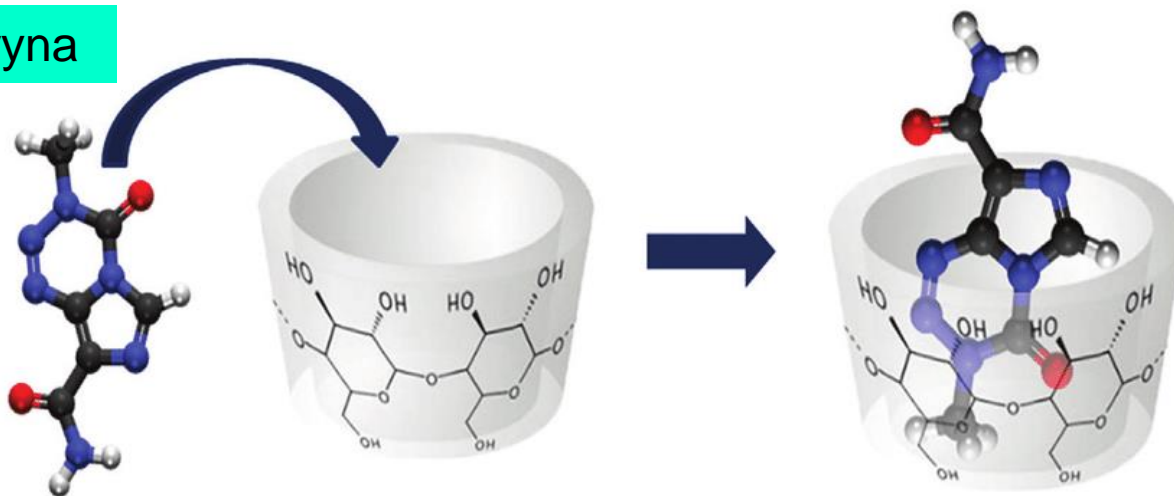
Związki kompleksowe - definicja

- Cząsteczka utworzona przez połączenie dwóch lub więcej składników molekularnych (jonów lub molekuł nie posiadających ładunku).
- Łączone składniki mogą występować rozłącznie jako trwałe, stabilne cząsteczki.

Związki kompleksowe - przykłady



β -cyklodekstryna



Temolozomid

β -cyklodekstryna

Kompleks inkluzyjny

Związki kompleksowe - definicja

Zawężamy definicję:

- Kompleks - związek zbudowany z atomu (jonu) metalu i powiązanych z nim innych cząsteczek (jonów lub cząsteczek elektrycznie obojętnych).
- Atom (jon) metalu zajmuje centralne miejsce w cząsteczce – atom (jon) centralny.
- Cząsteczki otaczające go - ligandy.

TEORIE KWASÓW i ZASAD

Teorie definiujące pojęcia kwasu i zasady:

- Arrheniusa,
- Bronsteda – Lowry'ego,
- Lewisa,
- Pearsona.

Pojęcie kompleksu mocno związane jest z teorią kwasów i zasad Lewisa!

TEORIA LEWISA

- 1923 - teoria kwasów i zasad Gilberta N. Lewisa (1875-1946).
- kwasem jest każda cząsteczką bądź jon, który może przyjąć parę elektronową
- zasadą jest cząsteczką bądź jon, który dysponuje parą elektronową i tę parę może udostępnić kwasowi.



TEORIA LEWISA

- KWAS - cząsteczka zdolna do przyjęcia pary elektronowej: H^+ , BF_3 , Ag^+ , Cr^{3+} , inne kationy metali, $Ni(0)$.

UWAGA: Kwasem nie jest NH_4^+ .

- ZASADA - cząsteczka zdolna do oddania pary elektronowej: F^- , OH^- , NH_3 , CH_3O^- , pirydyna, $(C_2H_5)_2O$, H_2O , CN^- .

UWAGA: Zasadą nie jest BH_4^- .

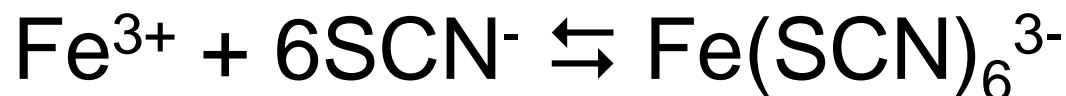
TEORIA LEWISA - REAKCJE

- Przykładowe reakcje



ZASADA KWAS

- Produktami reakcji pomiędzy kwasem a zasadą są związki kompleksowe.



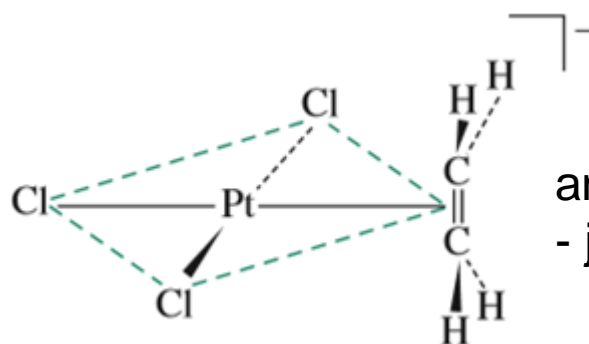
jon heksatiocyjanianożelazianowy(III)

TEORIA LEWISA - REAKCJE

- Zasadami mogącymi tworzyć kompleksy, (czyli posiadać właściwości ligandowe) będą związki posiadające atomy o wolnych, dostępnych parach elektronowych.
- Związki te mogą być jonami (anionami), ale nie jest to konieczne!

TEORIA LEWISA - REAKCJE

- *Właściwości takie mają też związki, w których występują wiązania π , np. eten $H_2C=CH_2$.*



anion soli Zeise'go
- jon trichloro(η^2 -eten)platynianowy(II)

- *Elektrony tworzące wiązanie π pełnią wtedy rolę analogiczną jak wolna para elektronowa.*
- *Takie związki nazywamy kompleksami π .*

Związki kompleksowe

- Budowę związków kompleksowych rozszyfrował i stworzył podwaliny pod współczesną chemię koordynacyjną: Alfred Werner (1866-1919),
- Za swoje odkrycie uzyskał w 1913 roku Nagrodę Nobla w dziedzinie chemii,
- Jest także autorem tzw. długiej tablicy układu okresowego.



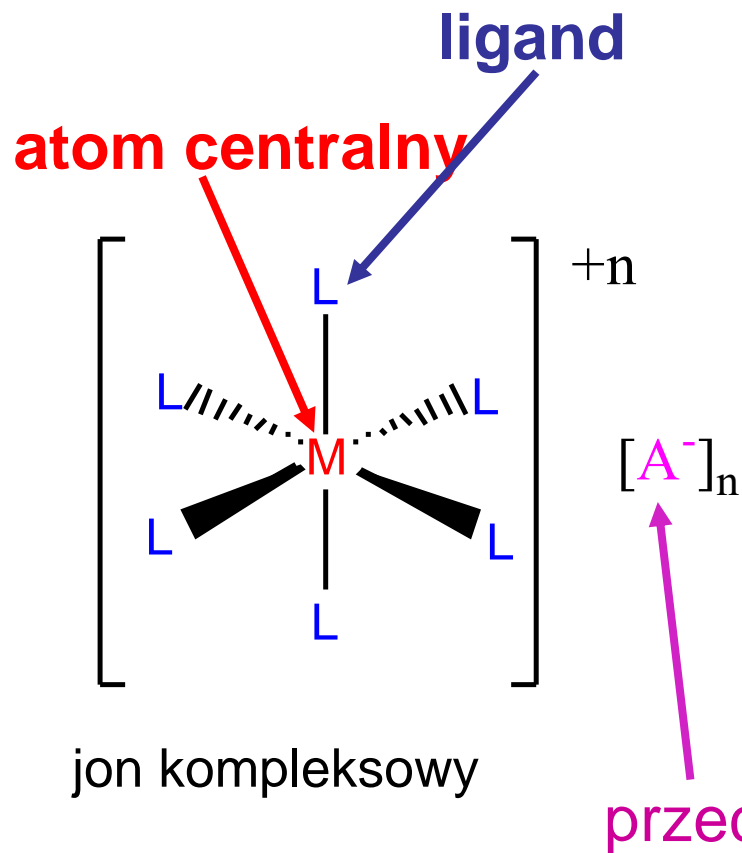
Układ okresowy pierwiastków – współczesna wersja „długa”

Periodic Table of the Elements

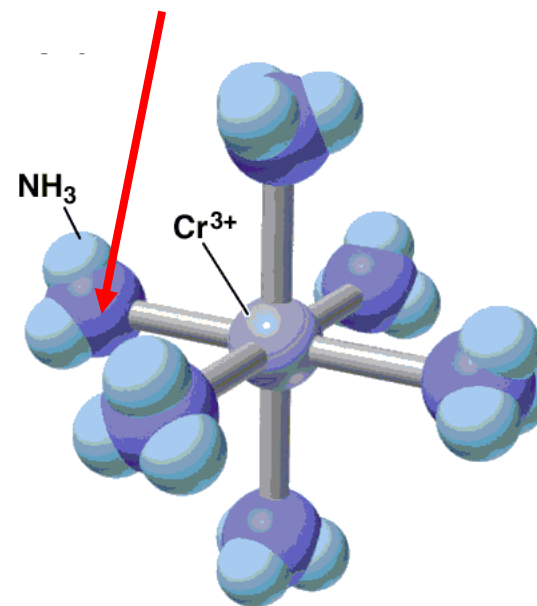
		Number Symbol Name Mass																									
1	18																										
1	2											5	6	7	8	9	10										
3	4											13	14	15	16	17	18										
11	12											31	32	33	34	35	36										
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36										
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54										
55	56	57-71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86										
87	88	89-103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118										
Lanthanide Series		57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71											
Actinide Series		89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103											
		Alkali Metal	Alkaline Earth	Transition Metal	Basic Metal	Metalloid	Nonmetal	Halogen	Noble Gas	Lanthanide	Actinide																

© 2018 Todd Helmenstein
www.ck12.org
throughout.com

Związki kompleksowe

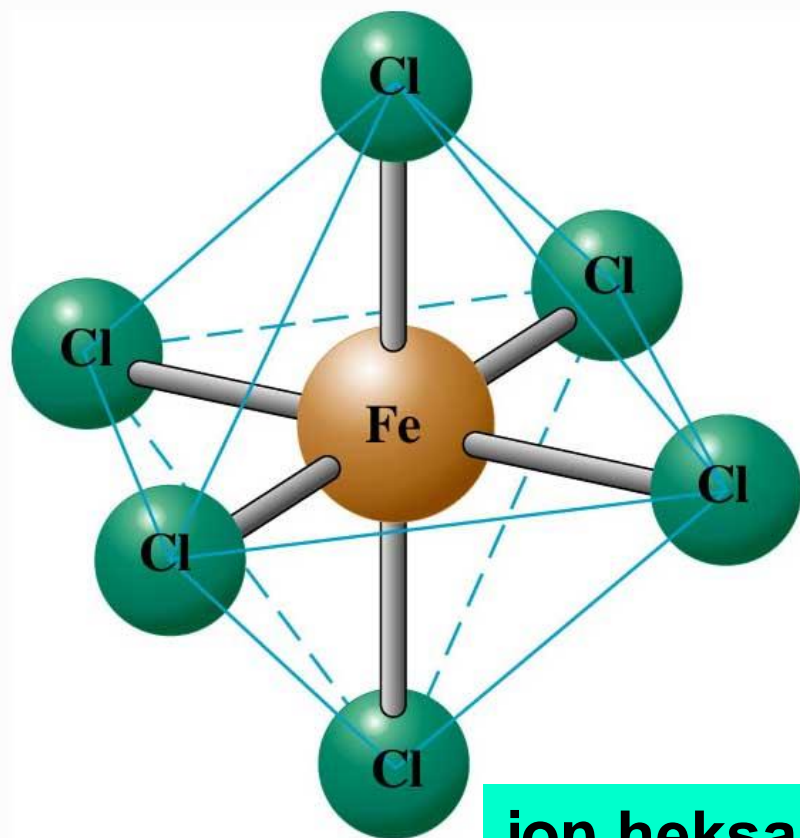


donorowy atom ligandowy

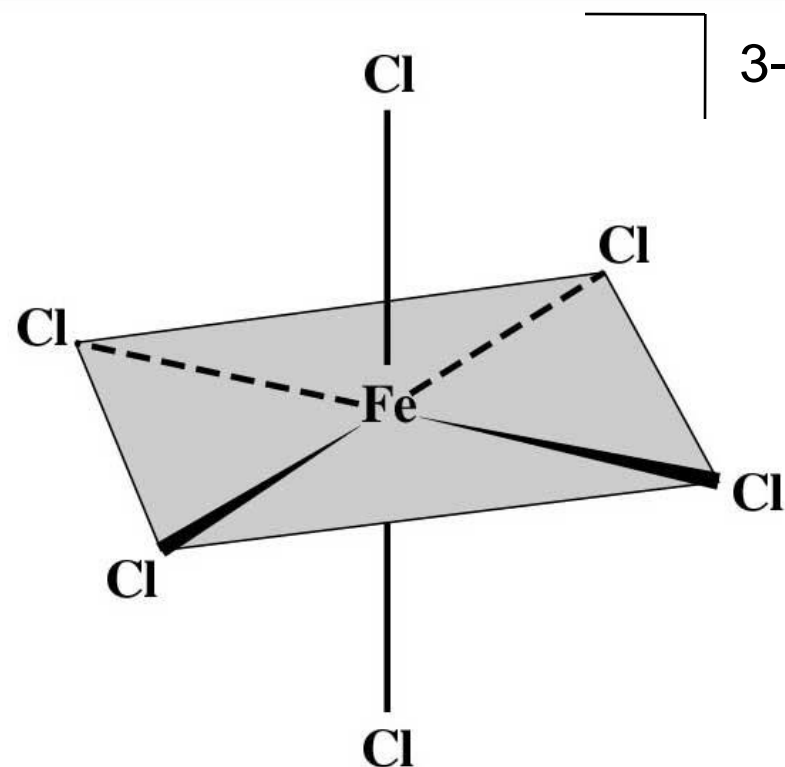


Atom (jon) centralny jest kwasem Lewisa, zaś ligandy są zasadami Lewisa.

Związki kompleksowe



jon heksachlorożelazianowy(III)



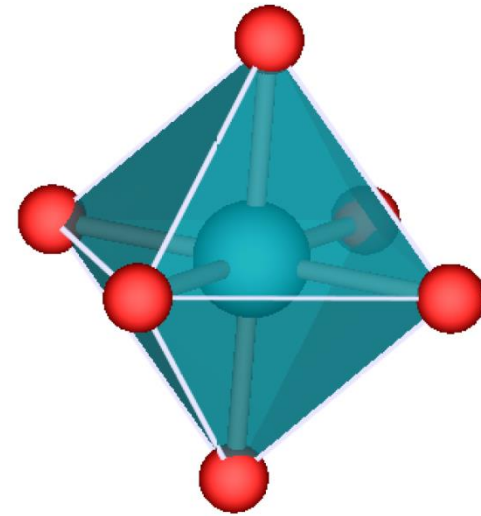
Kompleks oktaedryczny - najczęściej spotykana struktura kompleksów wśród metali przejściowych IV okresu.

Związki kompleksowe

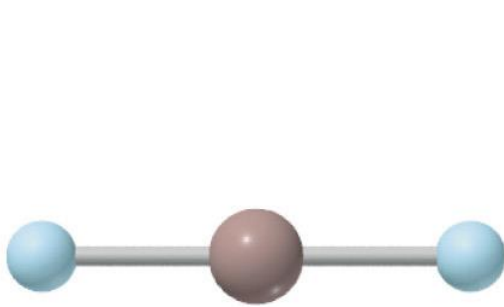
- Liczba koordynacyjna - ilość donorowych atomów ligandowych bezpośrednio połączonych z atomem centralnym
- Nie ma ona bezpośredniego związku z wartościowością jonu centralnego –
przykład: jon Fe^{3+} - stopień utlenienia +III, liczba koordynacyjna – L.K. = 4 lub 6.

Związki kompleksowe

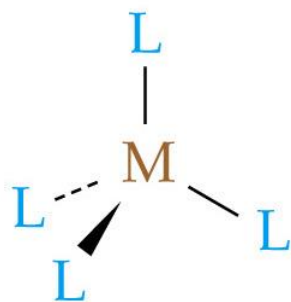
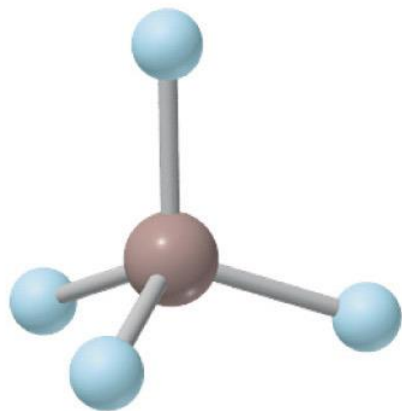
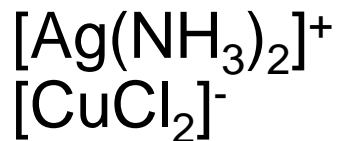
- Gdy połączy się środki donorowych atomów ligandowych otrzyma się krawędzie brył geometrycznych, np. dla 6 – oktaedr, dla 4 – tetraedr (czworościan foremny), stąd mówi się o kompleksach oktaedrycznych, tetraedrycznych.



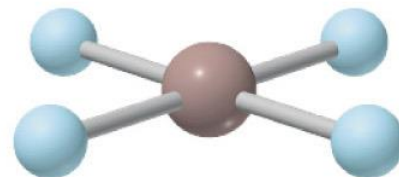
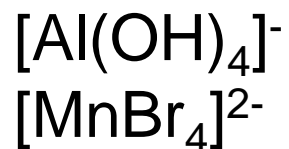
Najczęstsze geometrie koordynacyjne



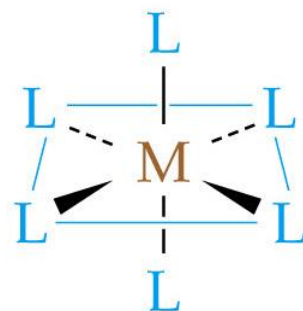
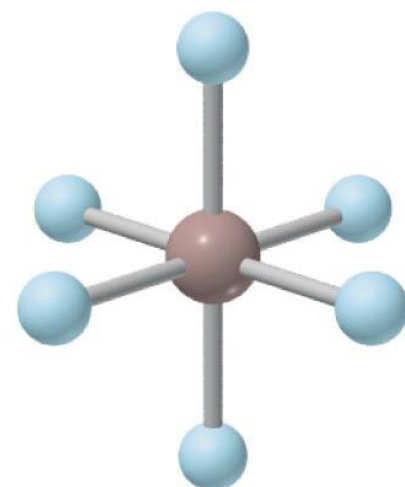
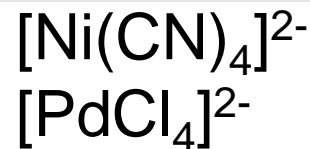
liniowy



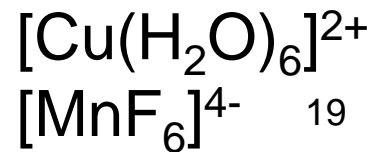
tetraedryczny



**kwadratowy
płaski**



oktaedryczny



Związki kompleksowe

- Odpowiednio ustawione donorowe atomy ligandowe tworzą wokół siebie pole elektrostatyczne. Mówimy więc o np. oktaedrycznym czy tetraedrycznym polu ligandów.
- Pole to oddziałuje z elektronami atomu centralnego, wpływając na właściwości powstałego kompleksu.



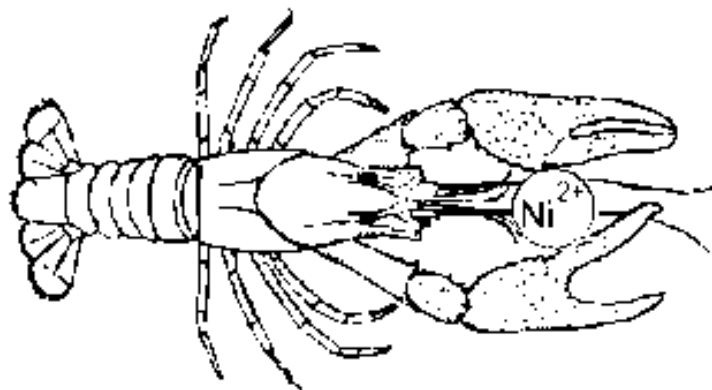
TEORIA POLA KRYSTALICZNEGO

Związki kompleksowe - ligandy

- Ligandy: jon Cl^- , jon S^{2-} , amoniak NH_3 , woda H_2O – są to ligandy **monodentne**.
- Cząsteczki ligandów mogą posiadać bardziej złożoną budowę, na przykład więcej niż jeden atom donorowy – ligandy **bi-, tri-, tetra-, polidentne** lub inaczej **chelatuujące**.

Związki kompleksowe - ligandy

- Ligandy chelatujące posiadają co najmniej dwa atomy donorowe jednocześnie połączone z jednym jonem centralnym.



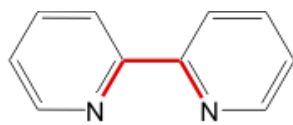
- Greckie słowo chele = kleszcze

Związki kompleksowe - ligandy

Ligandy chelatujące – przykłady:



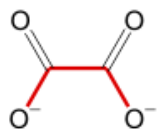
en



bpy



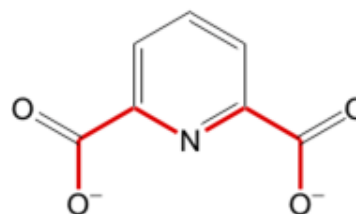
dien



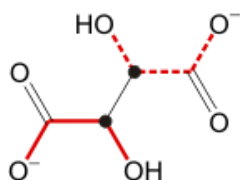
ox



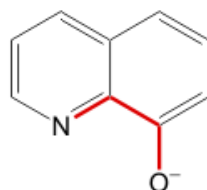
phen



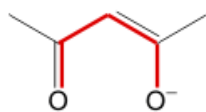
dipic



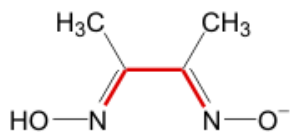
D-tart



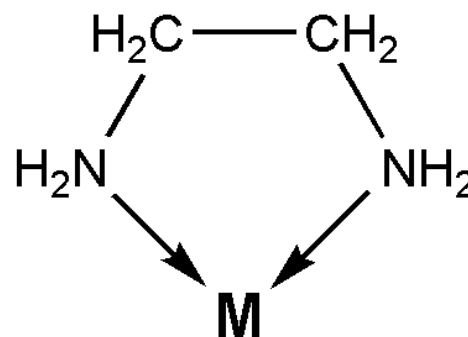
quin



acac

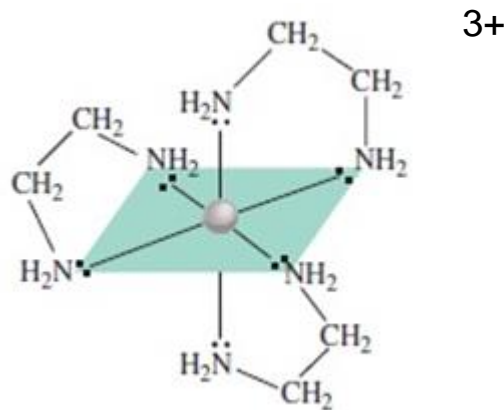


dmg



Związki kompleksowe - ligandy

en - etylenodiamina (1,2-diaminoetan) – ligand dwukoordynacyjny: $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$



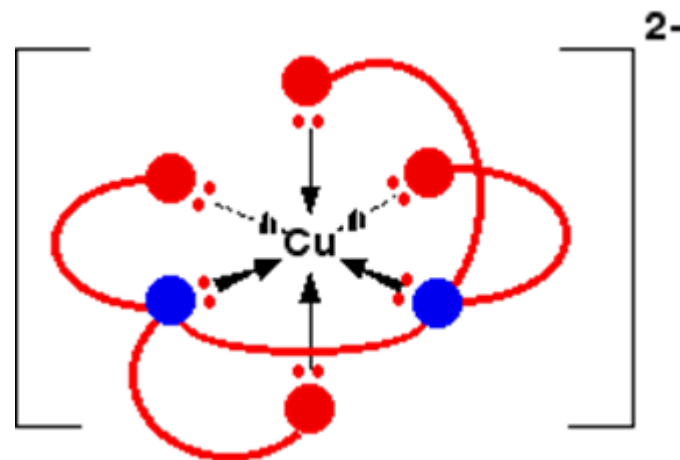
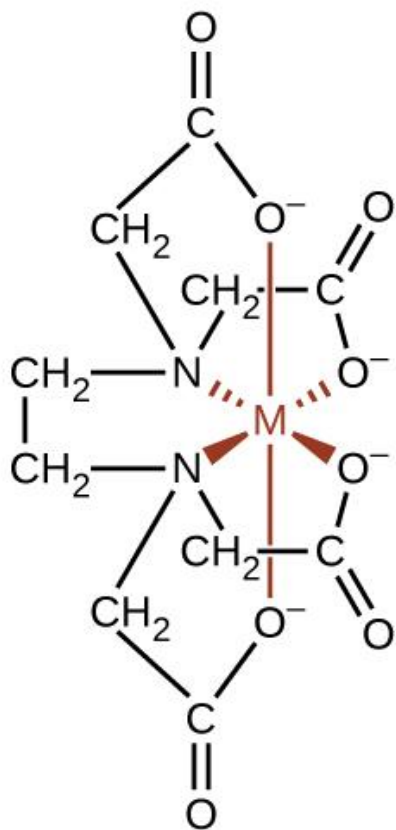
Do atomu centralnego o L.K.=6 przyłączyć się dwukoordynacyjnie mogą maksymalnie 3 ligandy,

$$6 : 2 = 3$$

Powstaje jon trietylenodiaminakobaltu(III).

Związki kompleksowe - ligandy

ligand EDTA - jon etylenodiaminatetraoctowy (wersenianowy)
– sześciokoordynacyjny:

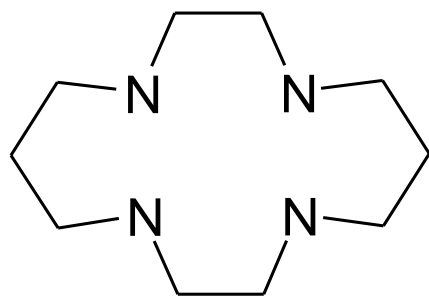


Schemat pokazujący układ donorowych atomów w jonie $\text{Cu}(\text{EDTA})^{2-}$ (czerwone kulki – atomy tlenu, niebieskie – azotu).

kompleks $\text{Me}(\text{II})$ z EDTA

Związki kompleksowe - ligandy

Ligandy makrocykliczne

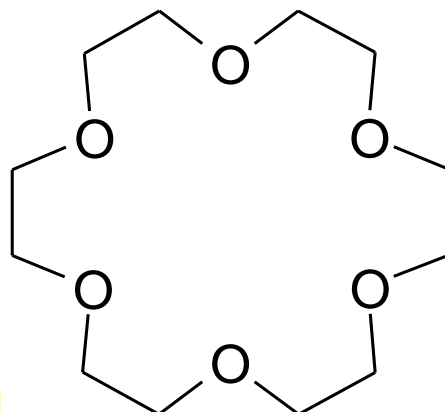


cyklam -

1,4,7,11 -

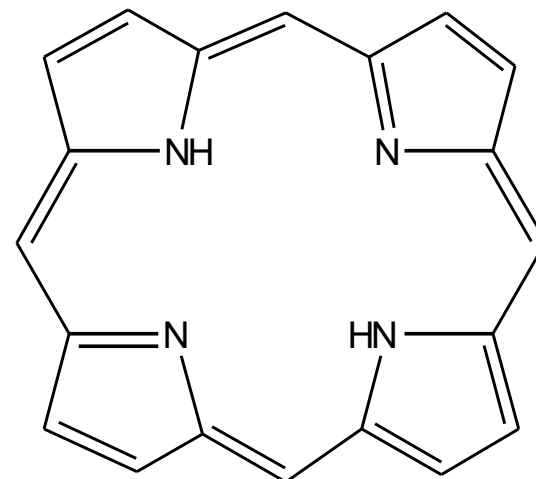
tetrazacyklotetradekan

cykliczna amina



18-korona-6 -

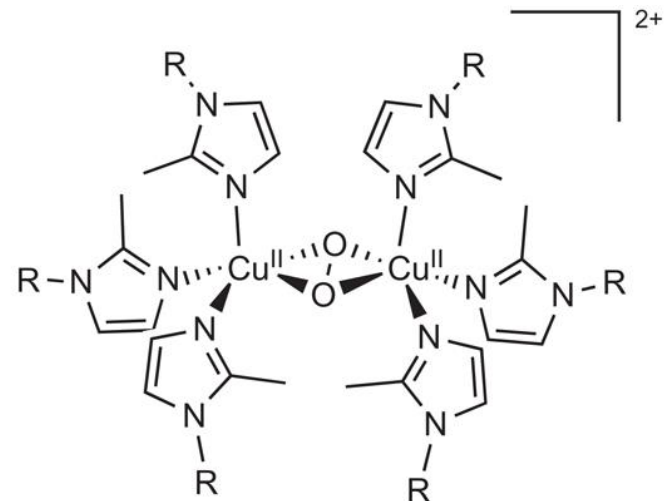
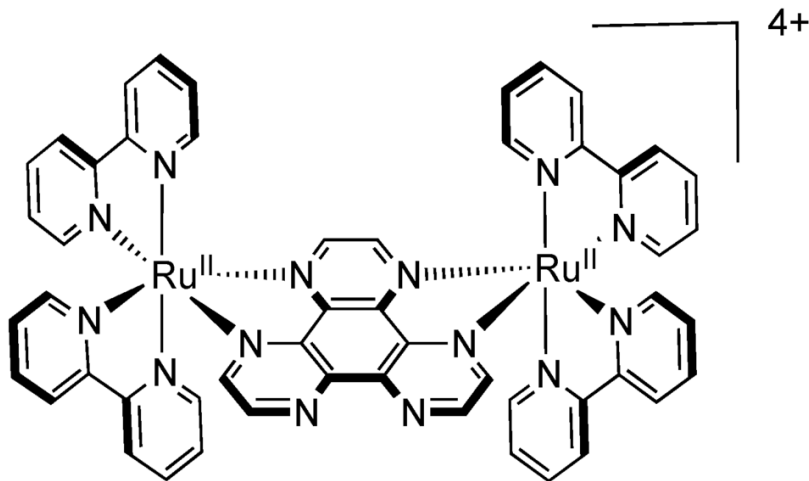
przykład eteru
koronowego



porfiryna

Związki kompleksowe

- Cząsteczki kompleksów mogą posiadać kilka atomów metali – nie można wskazać atomu centralnego.
- Są to kompleksy wielordzeniowe



1^P, R = Me
2^P, R = H

Trwałość związków kompleksowych

Trwałość związków kompleksowych

- Istnieją dwa opisy tego zagadnienia: termodynamiczny i kinetyczny
- W trakcie prezentowanego wykładu, zajmiemy się pierwszym z nich: trwałością termodynamiczną

Trwałość, w tym ujęciu, wiąże się z przesunięciem stanu równowagi pomiędzy jonem metalu a ligandem w kierunku tworzenia się kompleksu. Opisuje ile powstaje związku kompleksowego w stosunku do użytego atomu centralnego i ligandów

Trwałość związków kompleksowych

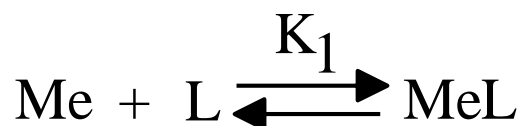


Jannik Bjerrum (1909-1992) – odkrył stopniowe powstawanie kompleksów w roztworach jako wynik następczych reakcji równowagowych

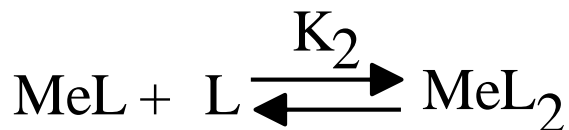
- Jon centralny przyłącza lub wymienia ligandy stopniowo, po kolei.
- Reakcje te są odwracalne, czyli równowagowe. Wobec tego, każdej z nich można przypisać stałą równowagi:

Równowagi w roztworach związków kompleksowych.

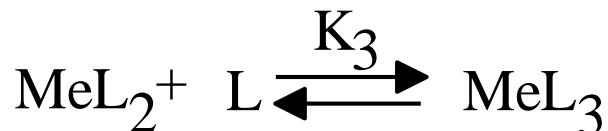
Stałe kolejne (stopniowe) – ładunki pominięto



$$K_1 = \frac{[\text{MeL}]}{[\text{Me}][\text{L}]}$$



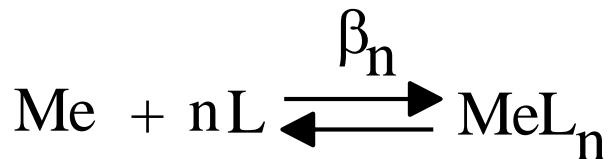
$$K_2 = \frac{[\text{MeL}_2]}{[\text{MeL}][\text{L}]}$$



$$K_3 = \frac{[\text{MeL}_3]}{[\text{MeL}_2][\text{L}]}$$

Stałe sumaryczne

:



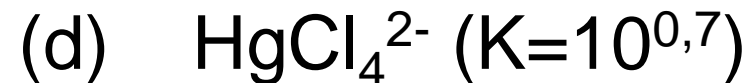
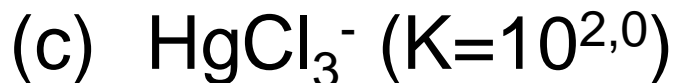
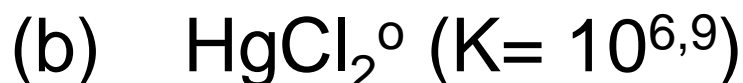
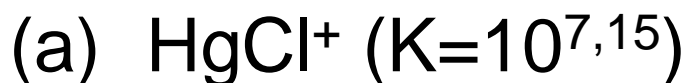
$$\beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_n = \frac{[\text{MeL}_n]}{[\text{Me}][\text{L}]^n}$$

Trwałość związków kompleksowych

- Kolejne (stopniowe) stałe tworzenia (trwałości) (K_n): opisują równowagi wiązania kolejnych, pojedynczych ligandów do jonu centralnego.
- Sumaryczne (skumulowane) stałe tworzenia (β_n): określają sumaryczną równowagę wiązania co najmniej dwóch ligandów do jonu centralnego.

Trwałość związków kompleksowych

- Im większa jest wartość K (stałej tworzenia), tym bardziej trwały jest kompleks.
- Stałe trwałości związane z przyłączaniem kolejnych ligandów – zmniejszają się – przykład: porównanie kolejnych stałych trwałości kompleksów jonów rtęci(II) z jonami chlorkowymi:



$$K_1 > K_2 > K_3 \dots > K_n$$

Czynniki wpływające na trwałość związków kompleksowych – wpływ zmiany metalu.

- Rozpatrujemy jony metali 4 okresu bloku d, jony 1, 2 i 13 grupy układu okresowego oraz jony lantanowców,
- Ligand jest taki sam dla wszystkich porównywanych kompleksów,
- Wtedy: decyduje potencjał jonowy atomu centralnego (iloraz ładunku z_+ i promienia jonu r_+):

Czynniki wpływające na trwałość związków kompleksowych – wpływ zmiany metalu.

$$\Phi_{jon} = \frac{z_+}{r_+}$$

- Im większa wartość potencjału jonowego, tym powstający kompleks jest trwalszy,
- Wynika to bezpośrednio z prawa Coulomba:

$$F = \frac{kq_1q_2}{r^2}$$

Czynniki wpływające na trwałość związków kompleksowych – wpływ zmiany metalu.

- Trwałość kompleksów z tym samym ligandem zmienia się w następujących szeregach:



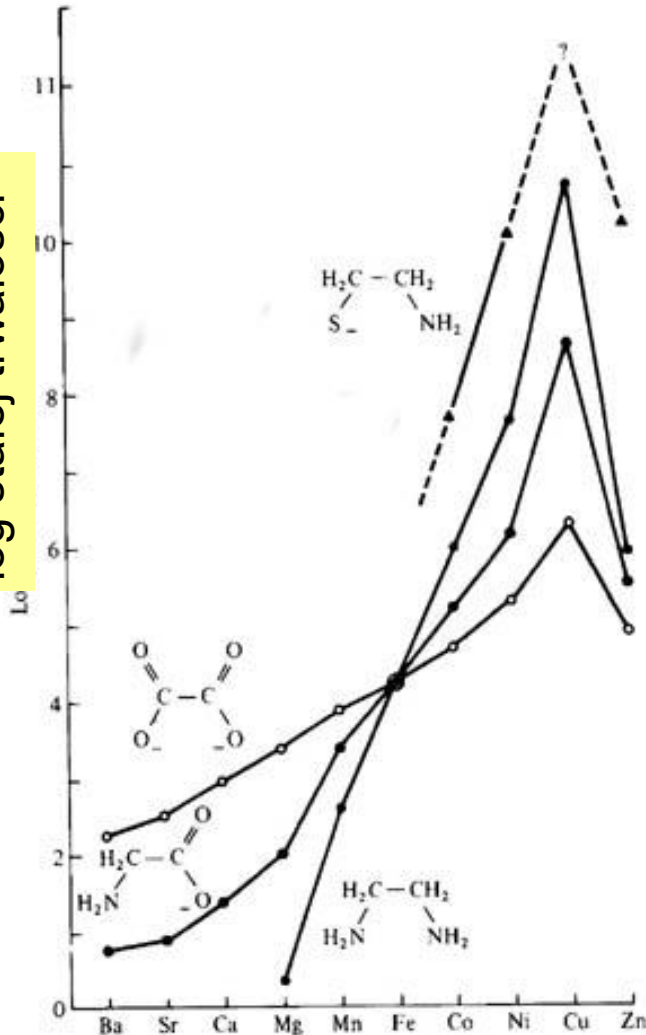
w nawiasach podano wielkości promieni jonowych $1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$

Przykład: Jeśli ligandem jest EDTA, to najtrwalsze kompleksy spośród jonów Ba^{2+} , Ca^{2+} oraz Sr^{2+} tworzy jon wapnia Ca^{2+} , a najmniej trwałe jon baru Ba^{2+} .

Szereg Irvinga-Williamsa



log stałej trwałości



- Ilustracja szeregu Irvinga-Williamsa dla kilku wybranych ligandów. Największą trwałość osiągają kompleksy miedzi(II), zaś najmniejszą kompleksy magnezowców.
- Wśród magnezowców najtrwalsze połączenia tworzy najmniejszy jon Mg^{2+} , a najmniej trwałe największy z nich jon Ba^{2+} .

Czynniki wpływające na trwałość kompleksów – wpływ zmiany ligandu

Dla rozpatrywanych przez nas kompleksów:

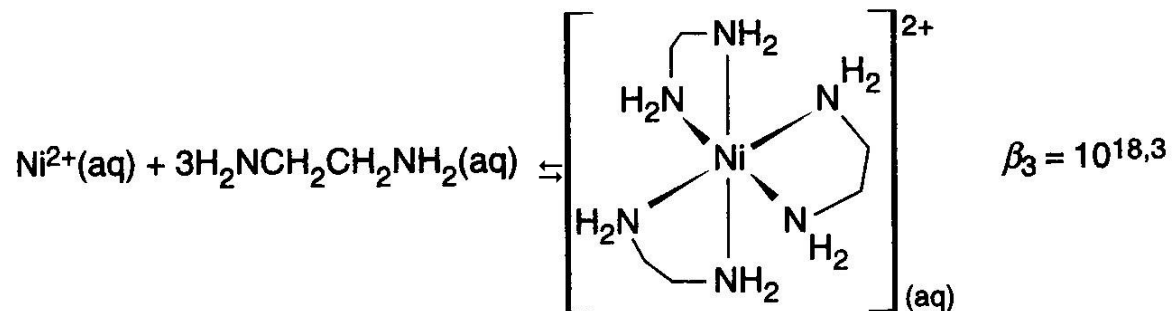
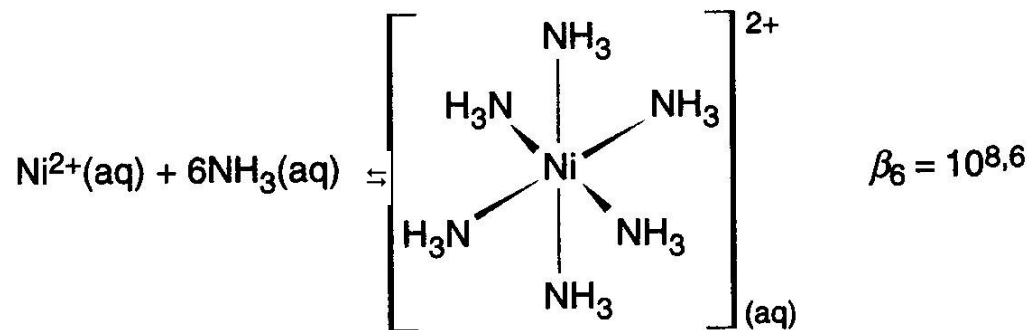
- Im silniejsze elektrostatyczne oddziaływania ligandu z jonem centralnym, tym kompleks jest trwalszy.

$$F = \frac{kq_1q_2}{r^2}$$

		trwałość kompleksów jonów Fe(III) z:			
	ligand	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
promień jonowy anionu [pm]		133	181	196	220
Stałe trwałości kompleksów FeL ²⁺		10 ⁶	10 ^{1,4}	10 ^{0,5}	nie istnieje

Czynniki wpływające na trwałość kompleksów – wpływ zmiany ligandu

- Kompleksy chelatowe są trwalsze od ich niechelatowych odpowiedników – **efekt chelatowy**.



Kompleks chelatowy jest **5 MILIARDÓW** razy trwalszy od jego niechelatowego odpowiednika

Czynniki wpływające na trwałość kompleksów – wpływ zmiany ligandu

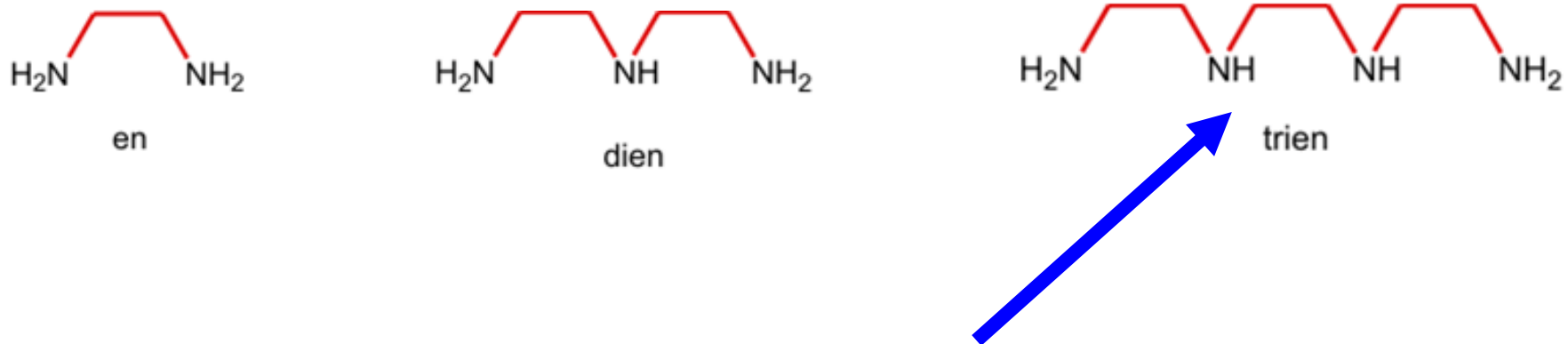
- Porównanie wartości stałych trwałości kompleksów z amoniakiem i ligandem chelatującym - tetraaminą.

jon	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺
ligand						
β_4 NH ₃		$5 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^5$	$6,3 \cdot 10^7$	$4 \cdot 10^{12}$	$1,3 \cdot 10^9$
K ₁ trien	$7,9 \cdot 10^4$	$6,3 \cdot 10^7$	$1 \cdot 10^{11}$	$1,3 \cdot 10^{14}$	$3,2 \cdot 10^{20}$	$1,3 \cdot 10^{12}$



Czynniki wpływające na trwałość kompleksów – wpływ zmiany ligandu

- Efekt chelatowy jest tym większy im więcej donorowych atomów posiada ligand.
- Tym bardziej rośnie trwałość kompleksów

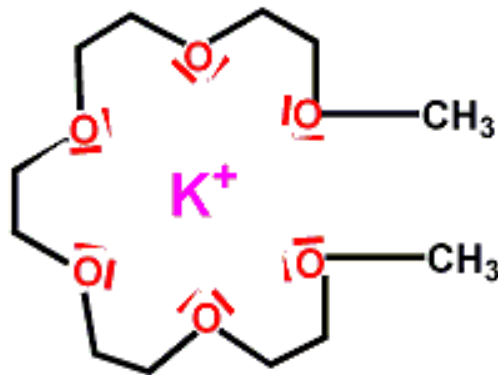


z takim samym jonem metalu (np. Ni²⁺),
tworzy najtrwalsze kompleksy

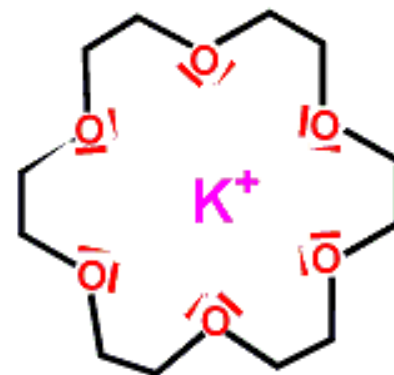
Czynniki wpływające na trwałość kompleksów – wpływ zmiany ligandu

- Kompleksy makrocykliczne są jeszcze trwalsze od swoich chelatowych odpowiedników – **efekt makrocykliczny**.

Stała trwałości kompleksów jonu potasu K^+ (w metanolu CH_3OH)



pentaglim
 $K_1 = 126$



18-korona-6
 $K_1 = 1,3 \cdot 10^6$

Czynniki wpływające na trwałość kompleksów – podsumowanie

Na trwałość kompleksu wpływają:

- Ładunek i promień atomu centralnego - potencjał jonowy:
 większy potencjał = większa trwałość
- Ładunek i promień donorowego atomu ligandu,
- Budowa cząsteczki ligandu:
 - a) Efekt chelatowy – zwiększa trwałość kompleksu
 - b) Efekt makrocycliczny – jeszcze bardziej zwiększa trwałość kompleksu.

Wykorzystanie wiedzy o trwałości kompleksów

Wykorzystanie wiedzy o trwałości kompleksów

LABORATORIUM: Analiza ilościowa:

- spektrofotometryczne wyznaczanie zawartości substancji w badanej próbce – wykorzystujemy zależność absorbancji światła od stężenia kompleksu,

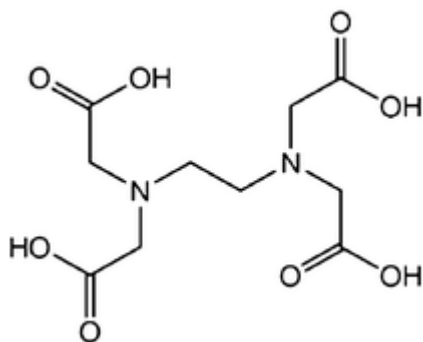
$$A = \varepsilon \cdot l \cdot c$$

A - absorbancja, ε - współczynnik, l - grubość kuwety,
c - stężenie badanej substancji

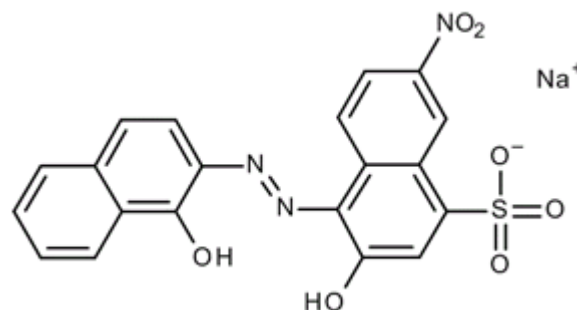
- przykład: oznaczanie zawartości miedzi w próbce przy użyciu amoniaku,
- Tworzy się kompleks $\text{Cu}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ o intensywnie niebieskiej barwie.

Wykorzystanie wiedzy o trwałości kompleksów

- kompleksometria – wykorzystujemy zmianę barwy roztworu po dodaniu stechiometrycznej ilości odczynnika, w obecności tzw. wskaźnika,
- dodawany odczynnik oraz wskaźnik są ligandami,
- przykład: oznaczanie twardości wody za pomocą EDTA (kwasu wersenowego), wskaźnik – czerń eriochromowa T.



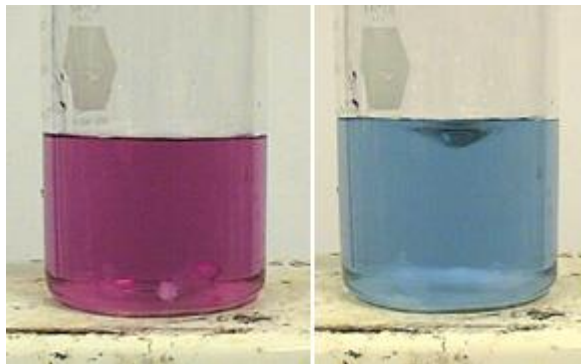
Kwas wersenowy
EDTA



Czerń
eriochromowa T

Wykorzystanie wiedzy o trwałości kompleksów

- Wskaźnik też tworzy barwny kompleks z badanym jonem metalu,
- Kompleks ten musi być mniej trwały od kompleksu tego jonu z czynnikiem oznaczającym (titrantem),
- W przypadku EDTA (tworzy z jonem Ca^{2+} kompleksy bezbarwne) obserwujemy po dodaniu stechiometrycznej ilości titranta, barwę uwolnionego wskaźnika.



Wykorzystanie wiedzy o trwałości kompleksów

- Analiza jakościowa – oznaczanie jonów żelaza przy użyciu jonów tiocyjanianowych (rodankowych) SCN^- ,
- Maskowanie jonów w analizie chemicznej lub syntezie – wykorzystanie różnic w trwałości kompleksów z tym samym ligandem.

Subst. maskująca

Jony maskowane

CN^-	Ag, Au, Cd, Co, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pd, Pt, Zn
SCN^-	Ag, Cd, Co, Cu, Fe, Ni, Pd, Pt, Zn
NH_3	Ag, Co, Cu, Fe, Pd, Pt
F^-	Al, Co, Cr, Mg, Mn, Sn, Zn
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	Au, Cd, Co, Cu, Fe, Pb, Pd, Pt, Sb
tartrate	Al, Ba, Bi, Ca, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Pb, Pd, Pt, Sb, Sn, Zn
oxalate	Al, Fe, Mg, Mn, Sn
thioglycolic acid	Cu, Fe, Sn

Wykorzystanie wiedzy o trwałości kompleksów

- Przykład: w roztworze są obecne jony Fe(III). Jak sprawdzić obecność jonów Co(II) za pomocą reakcji z jonami SCN⁻?



- Wykonanie: Do roztworu wprowadzić jony fluorkowe F⁻. Tworzą trwały kompleks z jonami Fe³⁺ i słaby z jonami Co²⁺. Następnie dodać roztwór zawierający jony SCN⁻.

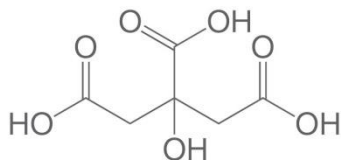


- Zamiast fluorków można zastosować jony HPO₄²⁻.

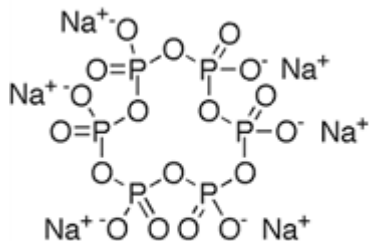
Wykorzystanie wiedzy o trwałości kompleksów

DOM: Środki piorące zawierają ligandy:

- kompleksujące jony Fe^{3+} oraz Mn^{2+} , co zapobiega żółknięciu tkanin,
- kompleksujące jony Ca^{2+} oraz Mg^{2+} , co zmiękcza wodę



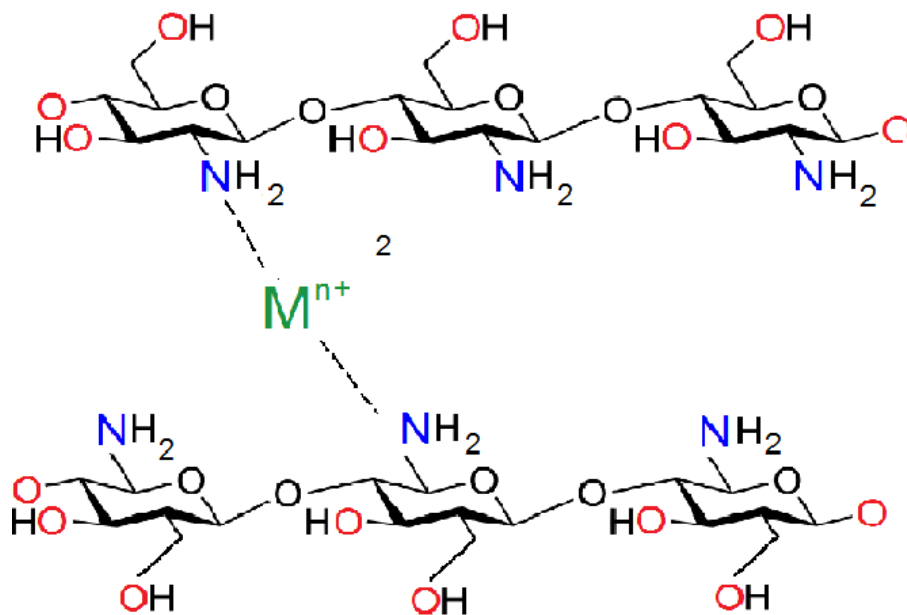
kwasy cytrynowy – często dodawany do tabletek do mycia naczyń w zmywarkach



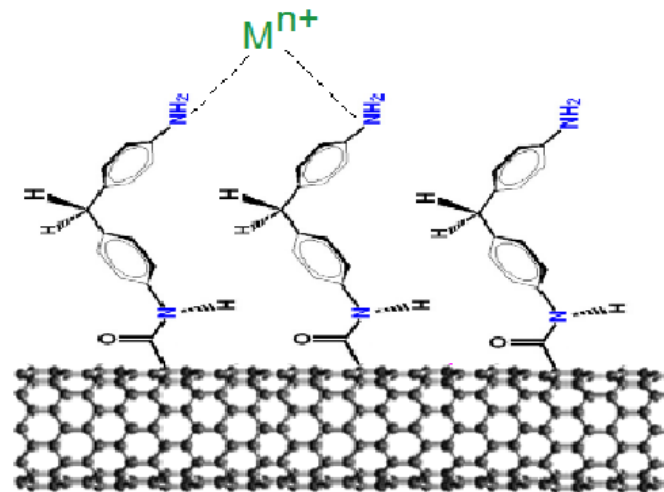
heksametafosforan sodu – środek zmiękczający wodę (oryg. Calgon)

Wykorzystanie wiedzy o trwałości kompleksów

- Jonity – usuwanie z wody, ścieków lub innych roztworów, zawartych w nich jonów metali:



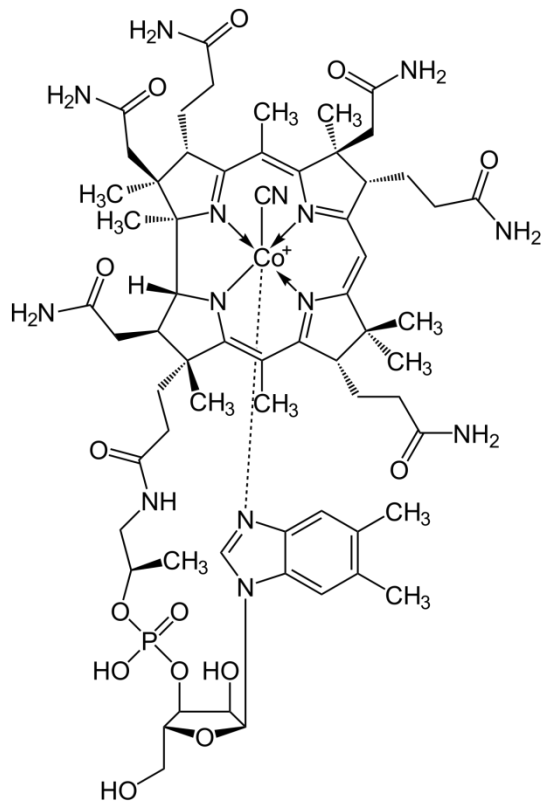
chitozan



funkcjonalizowana nanorurka

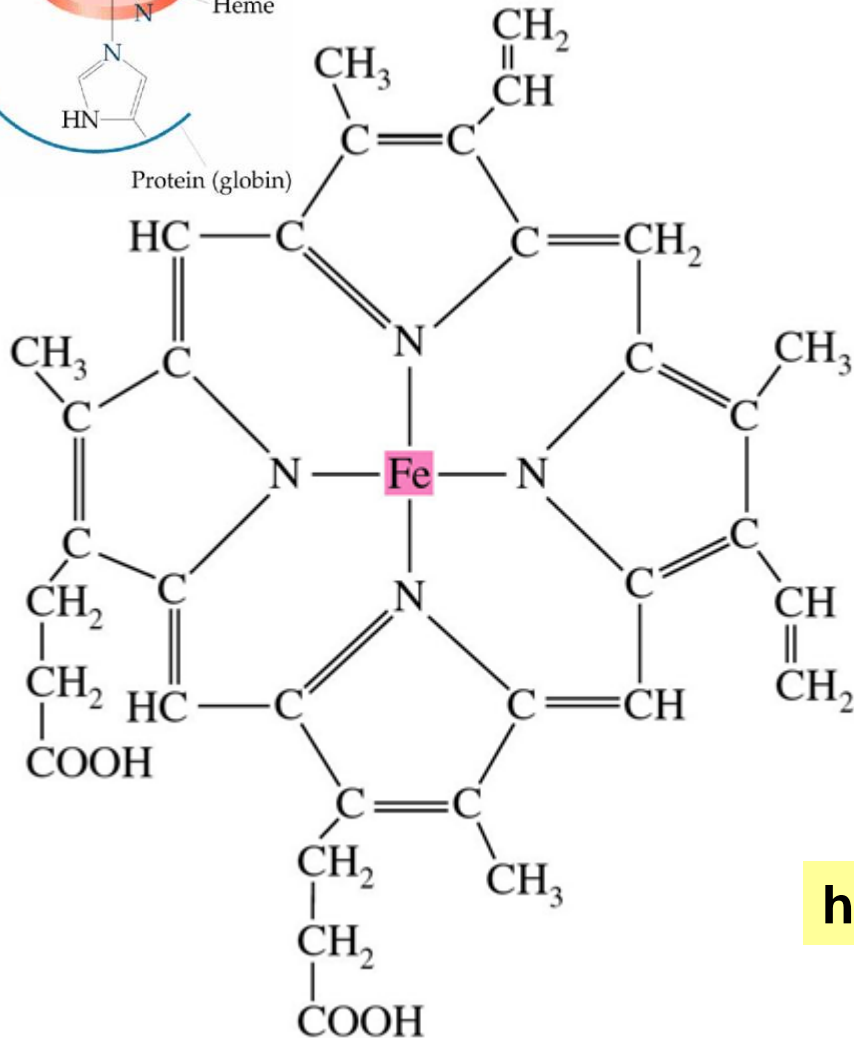
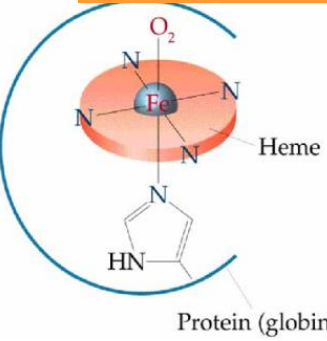
Wykorzystanie wiedzy o trwałości kompleksów

- Lepsze poznanie roli związków kompleksowych w przyrodzie żywej: chlorofil, hemoglobina, witamina B₁₂.

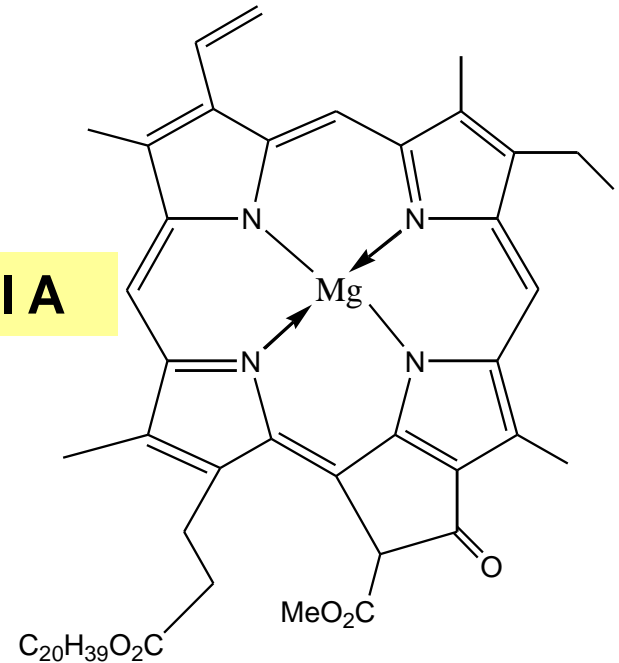


Cyjanokobalamina = witamina B₁₂.

Wykorzystanie wiedzy o trwałości kompleksów



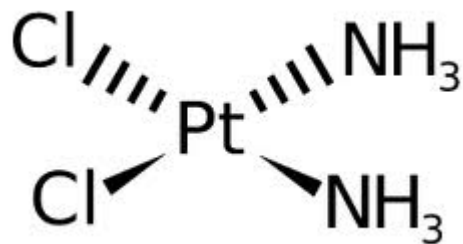
chlorofil A



hem

Wykorzystanie wiedzy o trwałości kompleksów

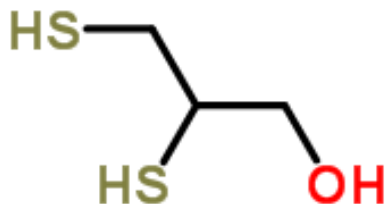
- Cisplatyna – stosowana w leczeniu kilku rodzajów raka: jąder, pęcherza moczowego, jajników, piersi, płuc. Lek stosowany od 1978 roku.



- Uniemożliwia replikację DNA i podział komórki rakowej

Wykorzystanie wiedzy o trwałości kompleksów

- Dimerkaprol (BAL) - antidotum w leczeniu zatruc arsenem, rtęcią i innymi metalami ciężkim.



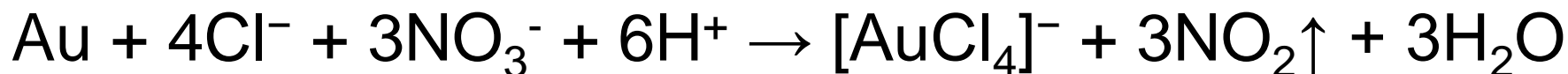
- Poprzez łączenie się siarki S z grup sulfhydrylowych (-SH) z metalami ciężkimi, w organizmie człowieka tworzą się trwałe, nietoksyczne, rozpuszczalne w wodzie związki, które następnie zostają wydalone z moczem.

Wykorzystanie wiedzy o trwałości kompleksów

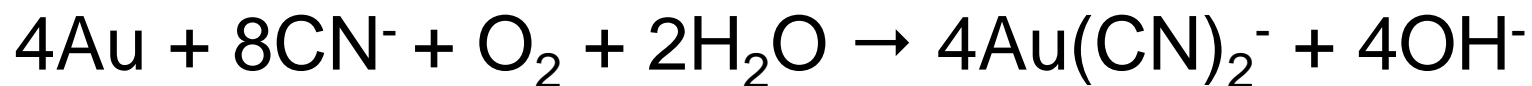
- Inne techniki analityczne – chromatografia powinowactwa, chromatografia jonowa,
- Górnictwo i hutnictwo metali – procesy ekstrakcyjne, flotacyjne,
- Galwanotechnika – sporządzanie kąpeli galwanicznych,
- Przemysł chemiczny – katalizatory w procesach technologicznych.

Jak rozpuścić złoto?

- Woda królewska – mieszanina HCl i HNO₃ w stosunku objętościowym 3:1:



- Wodny roztwór cyjanku potasu KCN w obecności tlenu:



Podsumowanie

- Na wykładzie: podstawowe informacje o związkach kompleksowych i ich trwałości,
- Kolejny krok: teoria pola krystalicznego,
- Dalszy krok: wyjaśnienie właściwości magnetycznych, barwy czy reaktywności związków kompleksowych,
- Gdzie? - A. Bielański „Podstawy chemii nieorganicznej” PWN Warszawa 2012.

DZIĘKUJĘ ZA UWAGĘ!



CZY SĄ PYTANIA?