

Комплексные соединения

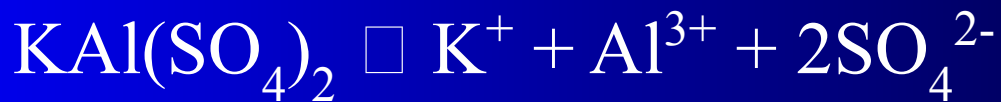
«Жизнь в квадратных скобках»

План лекции

- Общие понятия
- Строение комплексных соединений
- Характер химической связи
- Номенклатура
- Классификация

Диссоциация солей

Наряду с соединениями обычного типа (КСI, $Al_2(SO_4)_3$), встречаются и более сложные соединения – двойные, комплексные соли. Подобные соединения относят к соединениям высшего порядка



Комплексные соединения

- Молекулярные соединения, содержащие в своем составе комплексные ионы, способные к существованию как в растворе, так и в кристалле $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

Комплексообразование объясняет координационная теория, предложенная в 1893 году А. Вернером и развитая в 1906 году Л.А. Чугаевым

Основные положения теории

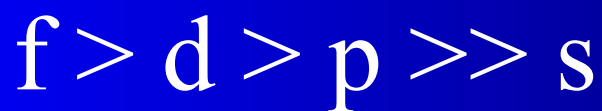
- Центральное место в комплексном соединении занимает комплексообразователь Fe^{3+}
- С комплексообразователем координированы лиганды CN^-
- Комплексообразователь + лиганды – внутренняя сфера комплексного соединения $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$
- Обычно присутствует внешняя сфера (когда комплексный ион имеет заряд)

Комплексообразователь

- Положительно заряженный ион (чаще всего металл)
- Нейтральный атом
- Неметалл (редко)

Является акцептором электронных пар, предоставляя свободные атомные орбитали; занимает центральное положение в комплексном соединении

Наибольшей способностью к
комплексобразованию обладают
атомы f и d-элементов



Комплексообразователями могут быть
также неметаллы в положительной
степени окисления: Si^{4+} , B^{3+} , P^{5+} , S^{6+} , I^{7+} ;
реже – в отрицательной: I^- , S^{2-} , N^{3-}

Лиганды

- Ионы противоположного знака
 CN^- , NO_2^- , NO_3^- , Cl^- , Br^- , I^- , OH^- , CO_3^{2-}
- Нейтральные полярные молекулы
 NH_3 , H_2O , NO , CO
- неполярные молекулы, которые могут поляризоваться в электрическом поле иона-комплексобразователя

Являются донорами электронных пар и непосредственно соединены с комплексобразователем

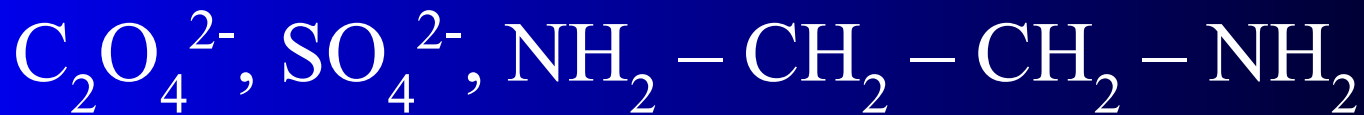
Характеристики лигандов

Дентантность – количество мест, которые занимает лиганд вокруг центрального атома

- Монодентантные

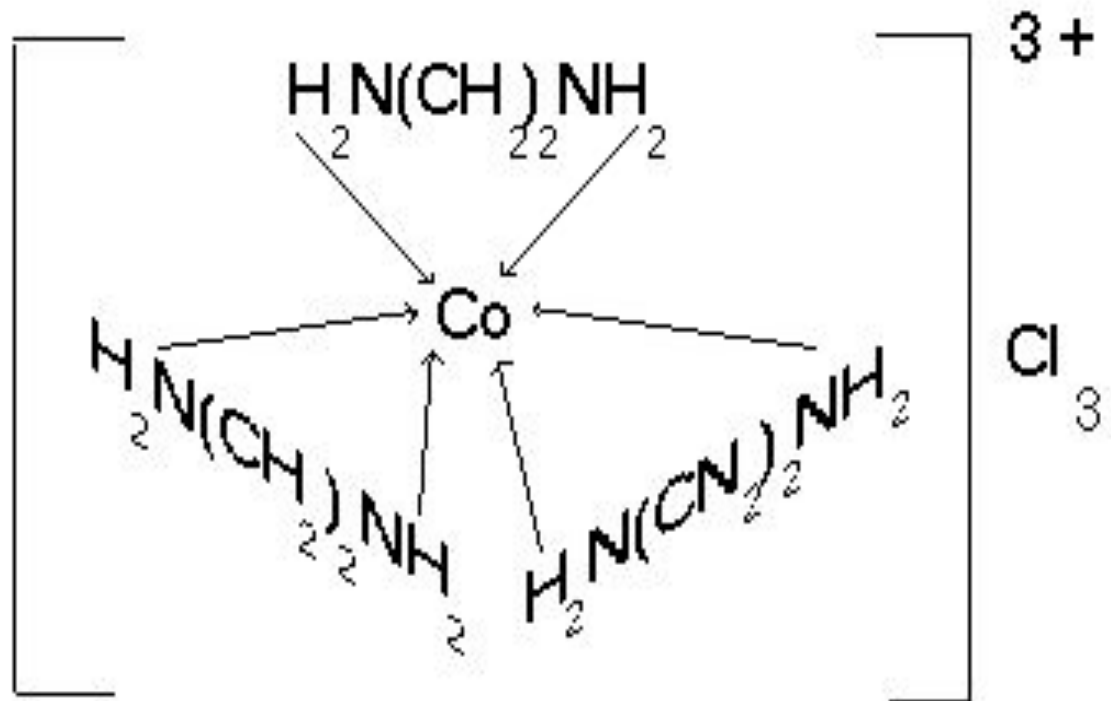
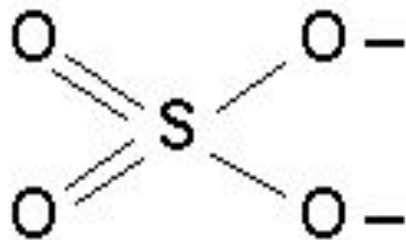
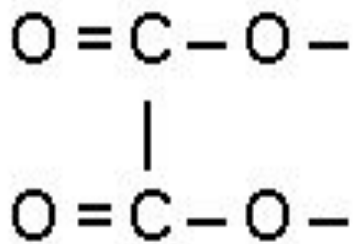


- Бидентантные



- Полидентантные

Пример



Внутренняя сфера

- Заключается в квадратные скобки [].
Остается стабильной при растворении

В соответствии с зарядом внутренней сферы комплексные соединения подразделяются на:

Анионные

Катионные

Нейтральные комплексы

Внешняя сфера

Состоит из:

- Положительно заряженных ионов, если комплексный ион заряжен отрицательно



- Отрицательно заряженных ионов, если комплексный ион заряжен положительно



- Может отсутствовать, если заряд комплекса равен 0



Координационное число

- Количество лигандов (монодентантных), связанных с комплексообразователем

Заряд центрального иона – основной фактор, влияющий на его координационное число

Заряд комплексообразователя	Координационное число
1^+	2
2^+	4, 6
3^+	6, 4
4^+	6, 8

Формулу комплексного соединения определяют

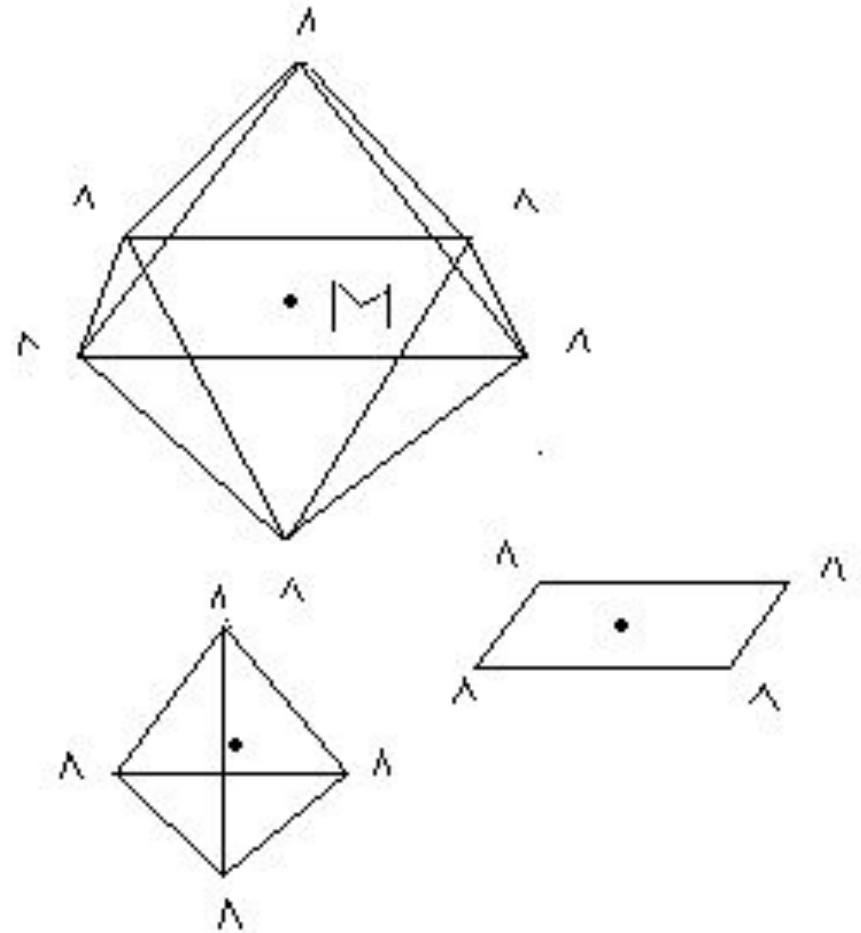
- Заряд (степень окисления) комплексообразователя
- Заряд лигандов
- Координационное число
- Ионы внешней сферы

Заряд комплексного иона равен алгебраической сумме зарядов комплексообразователя и лигандов



Пространственное строение КОМПЛЕКСНОГО ИОНА

- К. чи
лине
- К. чи
квад
тетр
- К. чи
окта



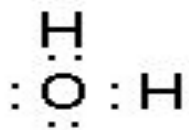
Характер химической связи

Образование комплексных соединений происходит в том случае, когда один из компонентов представляет неподеленную пару электронов (донор), а другой – свободную орбиталь (акцептор). Такая связь – донорно-акцепторная или координационная

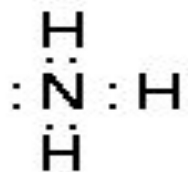
- Комплексные соединения – соединения высшего порядка, характеризующиеся наличием хотя бы 1 донорно-акцепторной связи. Внутренняя и внешняя сферы соединены между собой ионной связью

Пример

При образовании комплексного иона аммония NH_4^+ неподеленная электронная пара атома азота в аммиаке перешла в общее владение с ионом водорода, а положительный заряд



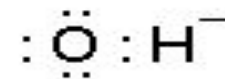
молекула
воды



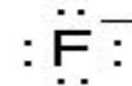
молекула
аммиака



молекула
монооксида
углерода



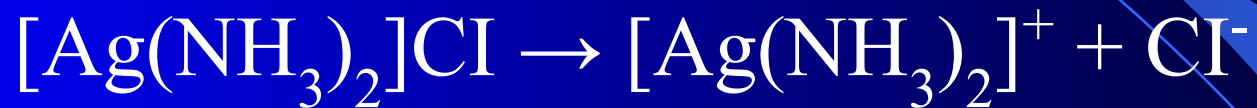
ион
гидроксила



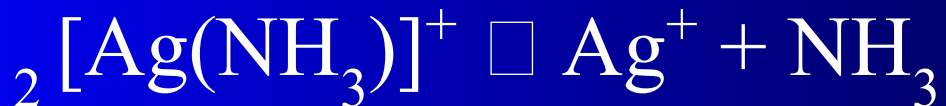
фтор-ион

Диссоциация КС

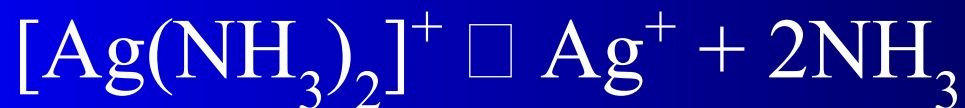
- Первичная – практически нацело на комплексный ион и ионы внешней сферы



- Вторичная – частичная на центральный ион и лиганды



- Суммарная



Константа нестойкости (K_H)

Применяя закон действующих масс к обратимым процессам, можно получить выражение K_H комплексного иона:

$$K_H = K_D = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2]^+}$$

K_H могут служить мерой устойчивости комплекса. Чем больше величина K_H , тем сильнее комплексный ион диссоциирует

Константы нестойкости некоторых комплексных ионов

Комплексный ион	K_H
NH_4^+	$5,4 \cdot 10^{-10}$
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$1 \cdot 10^{-8}$
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$1 \cdot 10^{-21}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$1 \cdot 10^{-31}$
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$5 \cdot 10^{-34}$

Константа устойчивости

В растворах имеет место ступенчатая диссоциация комплексов; между K_H имеется соотношение

$$K_{H1} > K_{H2} > K_{H3} > K_{H4}$$

так как затрудняется последовательный отрыв лиганд

$$K_{\text{ОБЩ}} = K_{H1} \cdot K_{H2} \dots K_{Hn}$$

- Величина, обратная константе нестойкости комплексного иона – K_y

$$K_y = \frac{1}{K_H}$$

Номенклатура

- Вначале называют катион, затем анион
- Отрицательно заряженные ионы с окончанием «о»:

CN^- – циано

OH^- – гидроксо

- Нейтральные молекулы:

NH_3 – аммин

CO – карбонил

H_2O – аква

- Перед названием лигандов ставится их число (греческие числительные би, тетра, пента, гекса)
- В комплексном анионе комплексообразователь имеет окончание «ат» (феррат, цинкат); в катионе он называется в родительном падеже, в нейтральном – в именительном
- Степень окисления комплексообразователя указывается римской цифрой (исключение – нейтральное комплексное соединение)

Примеры

- $K[Al(OH)_4(H_2O)_2]$ – калия тетрагидроксодиакваалюминат (III)
- $K_3[Fe(CN)_6]$ – калия гексацианоферрат (III)
- $[Co(NH_3)_5Cl]SO_4$ – хлоропентаамминкобальта (III) сульфат
- $[Co(NH_3)_3Cl_3]$ – трихлоротриамминкобальт

Классификация

А. По составу

- Ацидокомплексы: лигандами являются отрицательно заряженные анионы кислот
- Гидроксиокомплексы
- Аммиакаты, аквакомплексы, карбонилы – полярные молекулы различных веществ (H_2O , CO , NH_3)



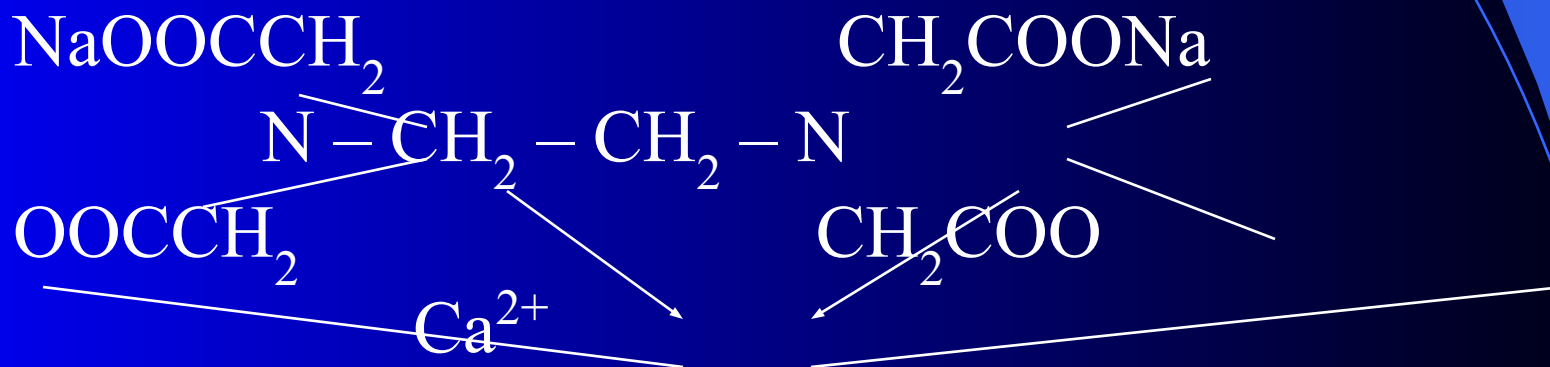
Б. По строению

- Многоядерные:



цитохромоксидаза

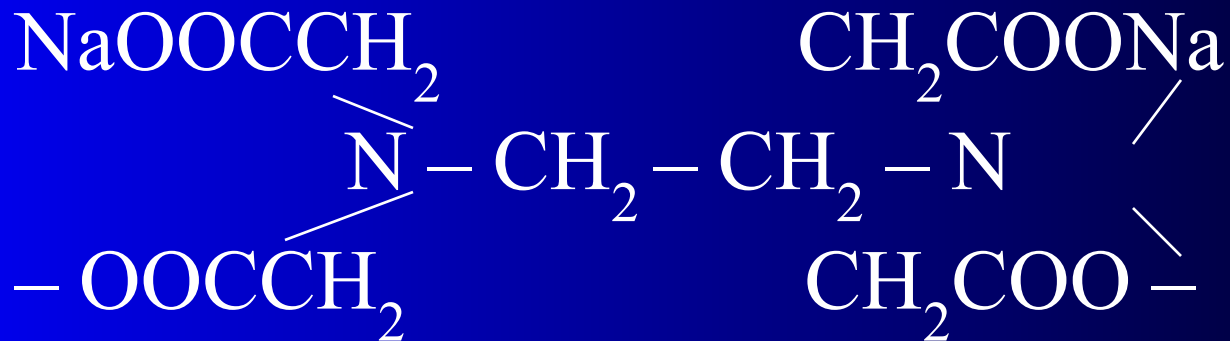
- Циклические (хелатные): устойчивые комплексные соединения металлов с полидентатными лигандами, в которых центральный атом является компонентом циклической структуры



- **Внутрикомплексные соединения** – одна из разновидностей циклических комплексных соединений, отличающаяся тем, что один из концевых атомов полидентантного лиганда связан с центральным атомом-комплексобразователем ковалентной или ионной связью и донорно-акцепторной

Комплексоны

- Полидентантные лиганды, способные образовывать устойчивые хелатные комплексные соединения (Трилон Б)



Применение комплексонов

- Трилон Б – в аналитической химии для титриметрического (количественного) определения многих катионов и анионов (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-})
- Комплексонометрическим методом определяют жесткость воды (содержание Ca^{2+} , Mg^{2+}), содержание металлов в различных фармацевтических препаратах и других материалах

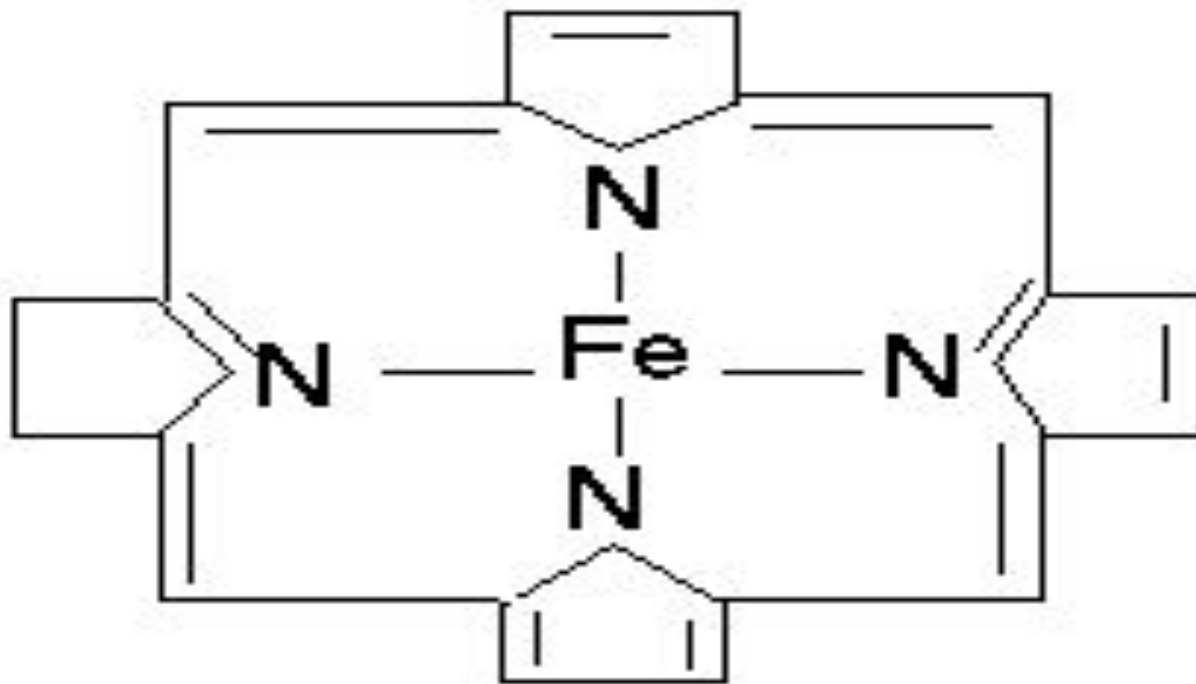
- В лакокрасочной и кинофотопромышленности
- Для разделения редкоземельных элементов
- Для лечения болезней растений
- В медицине для лечения лучевой болезни
- При отравлениях ртутью и свинцом
- При заболеваниях, связанных с отложением в организме малорастворимых солей (камни в печени и почках)

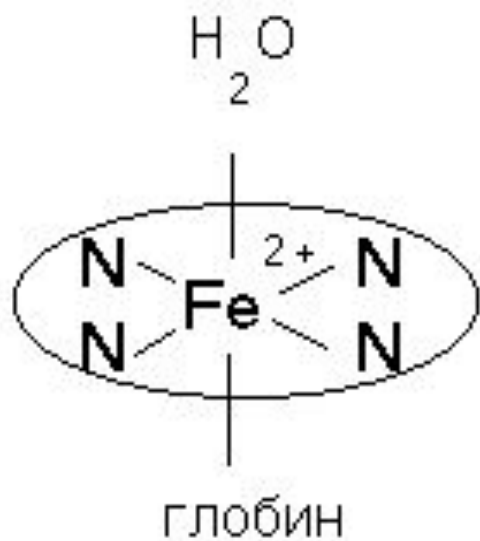
Природные комплексные соединения

- Железо находится в центре плоской порфириновой системы в таких белках, как:
 - Гемоглобин
 - Миоглобин
 - Трансферрин
- в некоторых ферментах:
 - Цитохромы
 - Каталаза
 - Пероксидаза

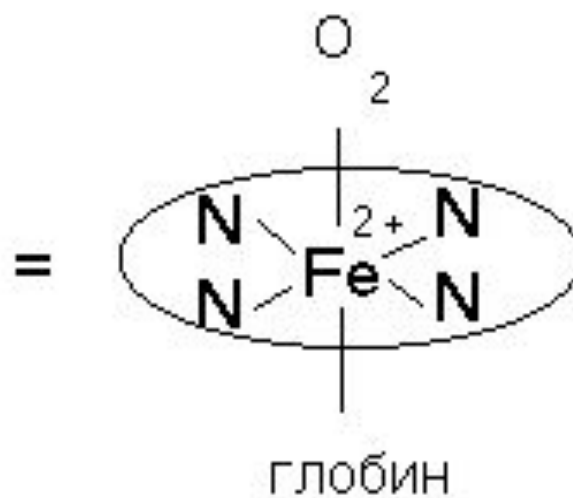
- Кобальт как комплексообразователь содержится в витамине В₁₂
- Цинк – в ферментах:
 - Карбоксипептидаза
 - Карбоангидраза
- Магний – в хлорофилле, участвующем в процессах фотосинтеза в растениях (построен аналогично гемоглобину)

Строение гема





гемоглобин



оксигемоглобин

