



Уральский
федеральный
университет

Лекция 1

Тема

Комплексные соединения

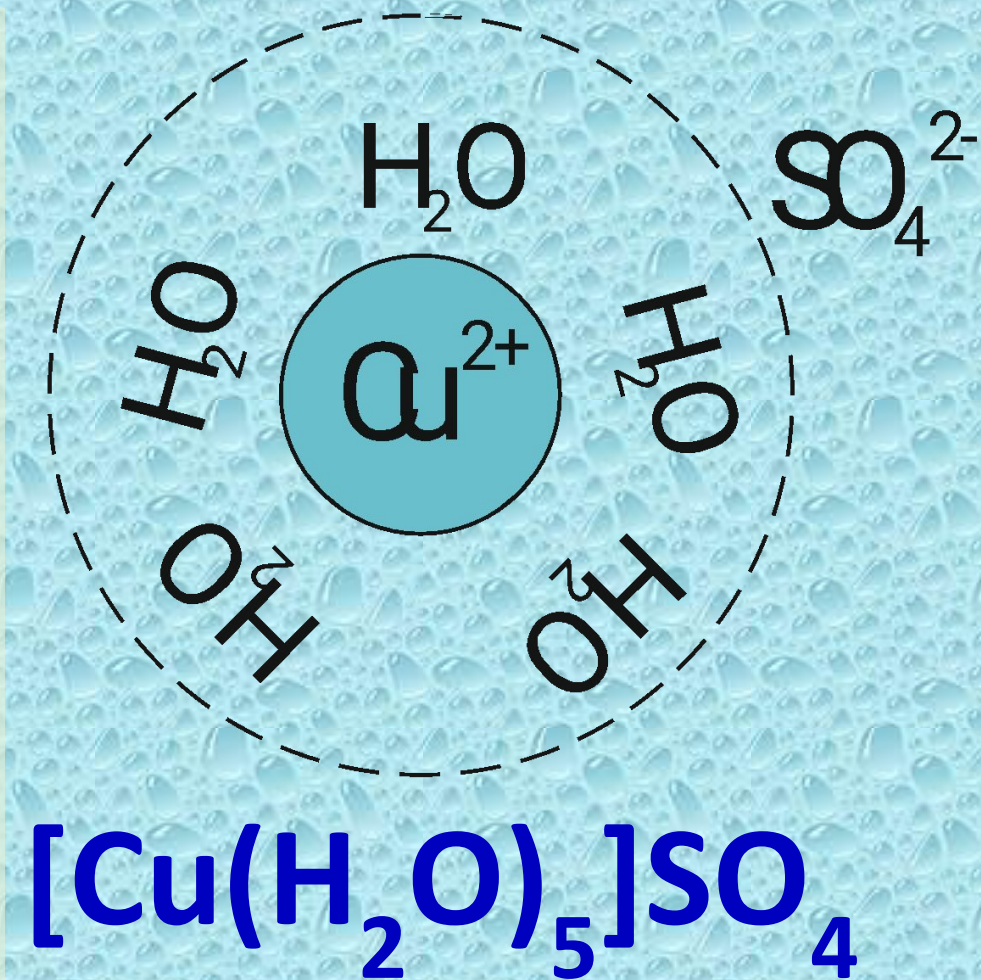
Екатеринбу
рг
2017

Составитель:

**К.т.н., доцент Габдуллин Альфред
Нафитович**

Основные понятия

- Комплексные (координационные) соединения (КС) состоят из центрального атома или иона металла (d- и f-металлы, щелочно-земельные металлы) — комплексообразователя (КО),
- который окружают анионы и полярные или легко поляризуемые нейтральные молекулы — лиганды (Л).
- КО и Л образуют внутреннюю сферу и записываются в квадратных скобках.
- Остальные ионы образуют внешнюю сферу.



• Координационное число (К.Ч.) — количество лигандов, связанных с центральным атомом во внутренней сфере

(К.Ч. = 1—12).

• Значение К.Ч. числа зависит:

✓ От химической природы КО;

✓ От заряда КО: чем выше его заряд, тем выше К.Ч.

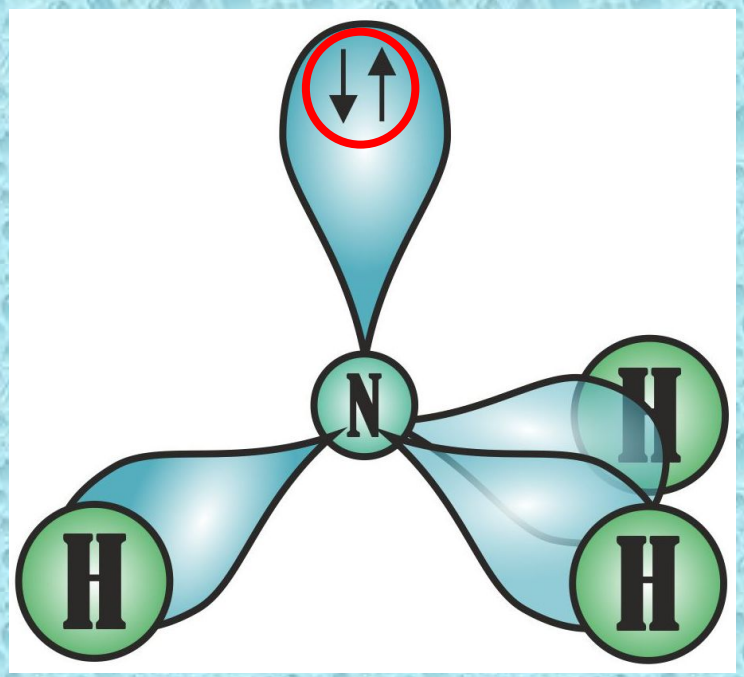
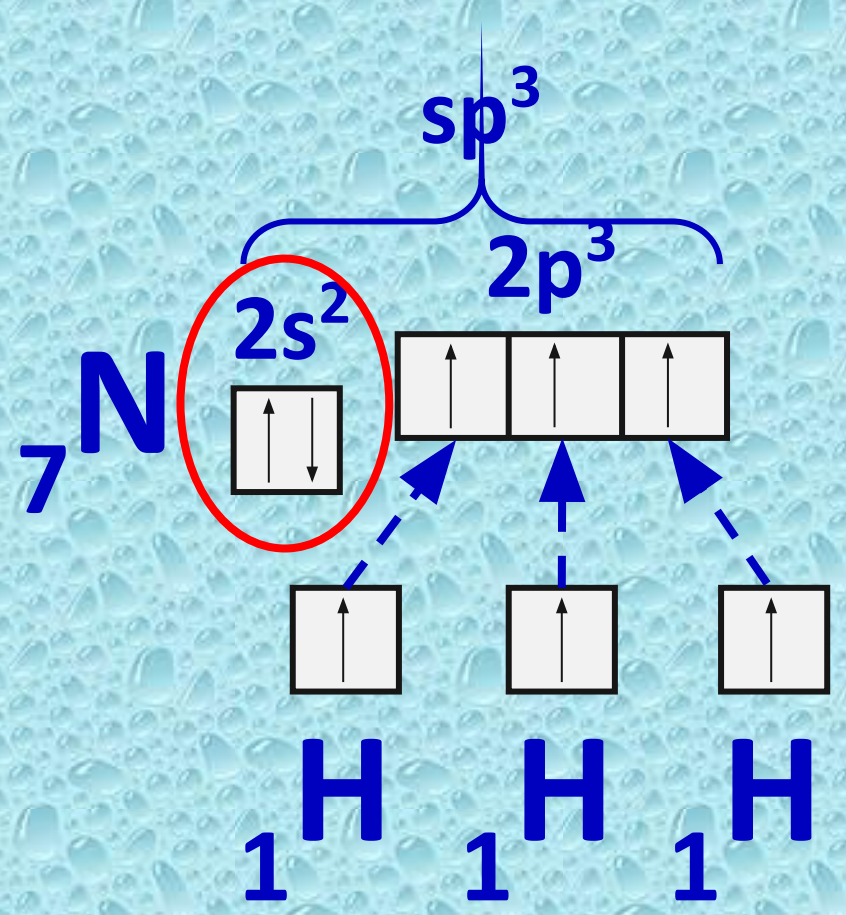
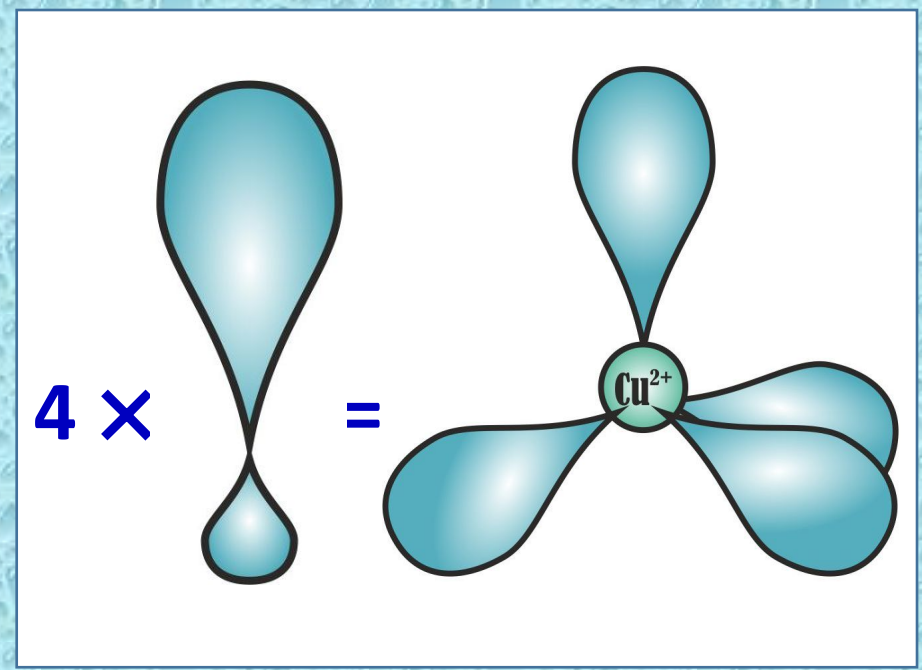
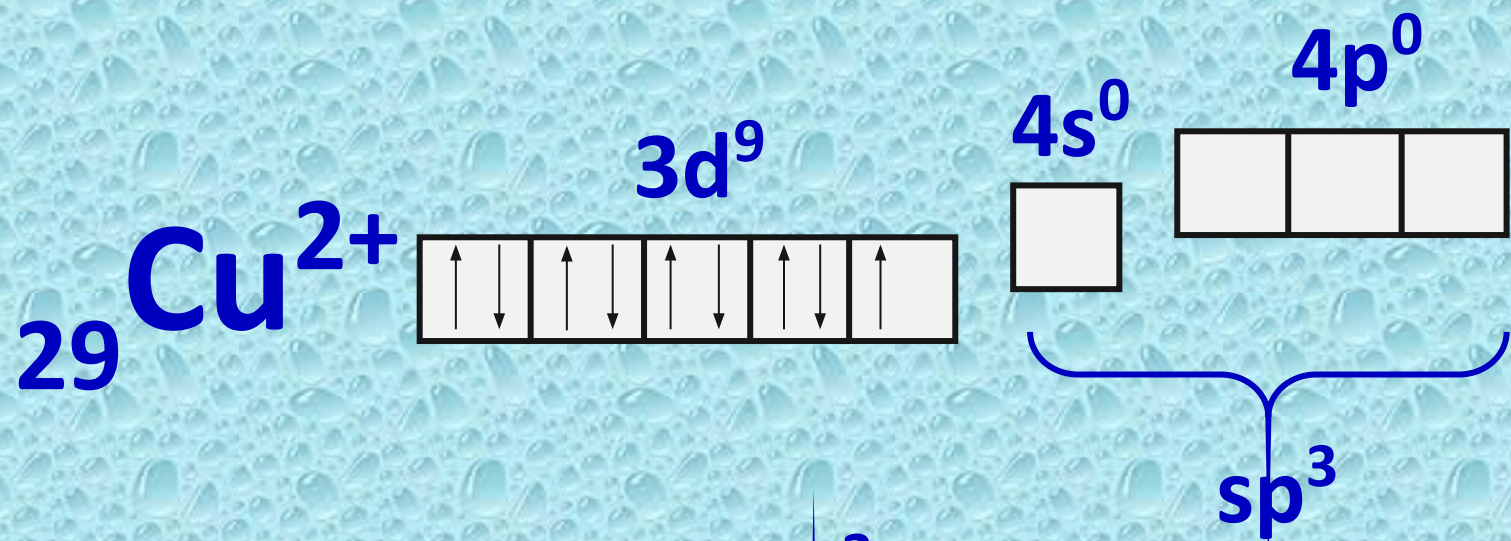
Например, $[\text{Pt}^{2+}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Pt}^{4+}(\text{NH}_3)_6]^{4+}$

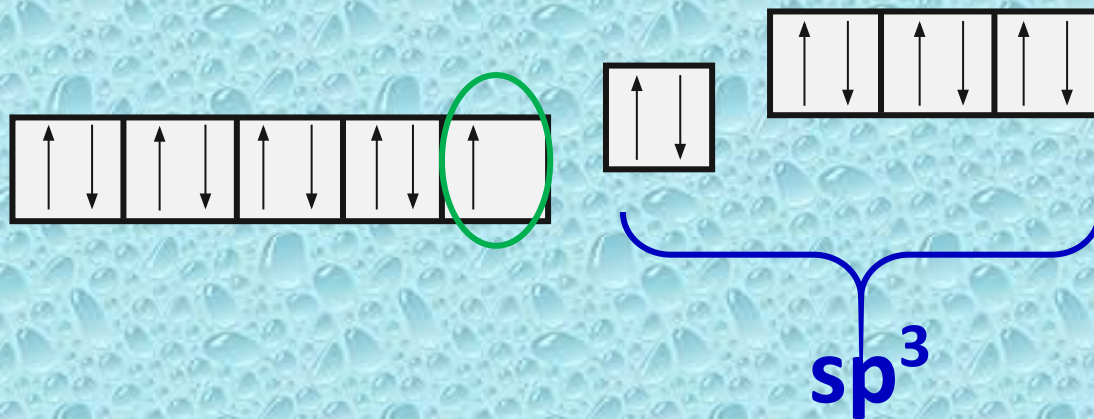
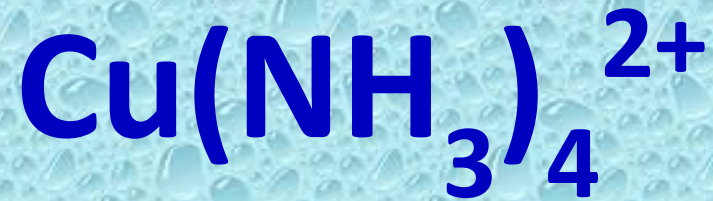
✓ От химической природы Л;

✓ Соотношения радиусов КО и Л.

Природа связи в координационных соединениях

- КС образуются благодаря донорно-акцепторным связям.
- **Лиганд** — донор электронных пар. Это анионы (Cl^- , S^{2-} , NO_2^- и т.д.) и легко поляризуемые (этилендиамин и др.) или полярные молекулы (NH_3 , CO , NO и др.), имеющие электроны на внешней электронной оболочке.
- **Комплексообразователь** — акцептор, должен иметь в своей электронной структуре свободные ячейки.





Имеет плоскую форму из-за наличия неспаренного электрона.

| Тип гибридизации | Форма комплексного иона | Примеры ионов КО |
|------------------|-------------------------|---|
| sp | линейная | Ag^+ , Hg^+ |
| sp^3 | тетраэдрическая | Al^{3+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} |
| sp^2d | плоская квадратная | Pt^{2+} , Pd^{2+} , Cu^{2+} , Au^{3+} |
| sp^3d^2 | октаэдрическая | Co^{3+} , Ni^{2+} , Pd^{4+} , Pt^{4+} |

Номенклатура

• Традиционные названия:

- ✓ $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ – соль Магнуса
- ✓ $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – красная кровяная соль
- ✓ $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ – соль Пейроне

• Название по ИЮПАК:

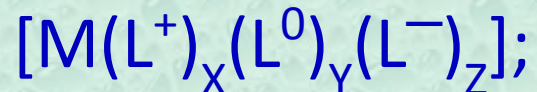
- $\text{Na}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ – дицианоаргентат (I) натрия
 $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ – тетрахлороплатинат (IV) калия
 $\text{K}_3[\text{GaF}_6]$ – гексафторогаллат (III) калия
 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ – сульфат тетрааминмеди
(II)

ИЮПАК —
Международный союз
теоретической и
прикладной химии
(**ИЮПАК**, англ. International
Union of Pure and Applied
Chemistry, **IUPAC**)
международная
неправительственная
организация,
способствующая
прогрессу в области
химии

Правила записи формул комплексов

- На первом месте записывается КО, затем Л
- Если в комплексе несколько лигандов, то они записываются:

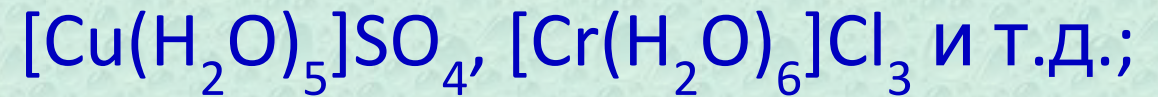
✓ По мере уменьшения заряда:



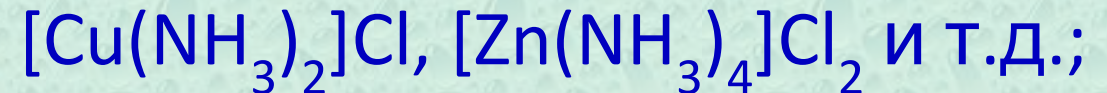
✓ При равенстве зарядов учитывается место элементов в Периодической системе:

В зависимости от природы лигандов различают:

• **Аквакомплексы:**



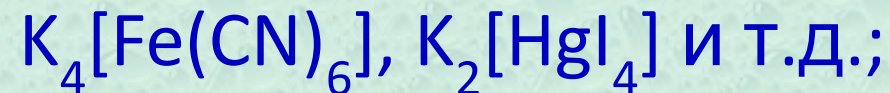
• **Амминокомплексы:**



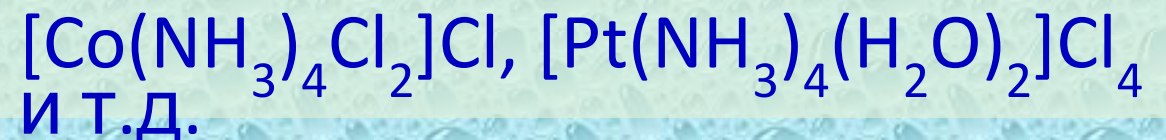
• **Гидроксокомплексы:**



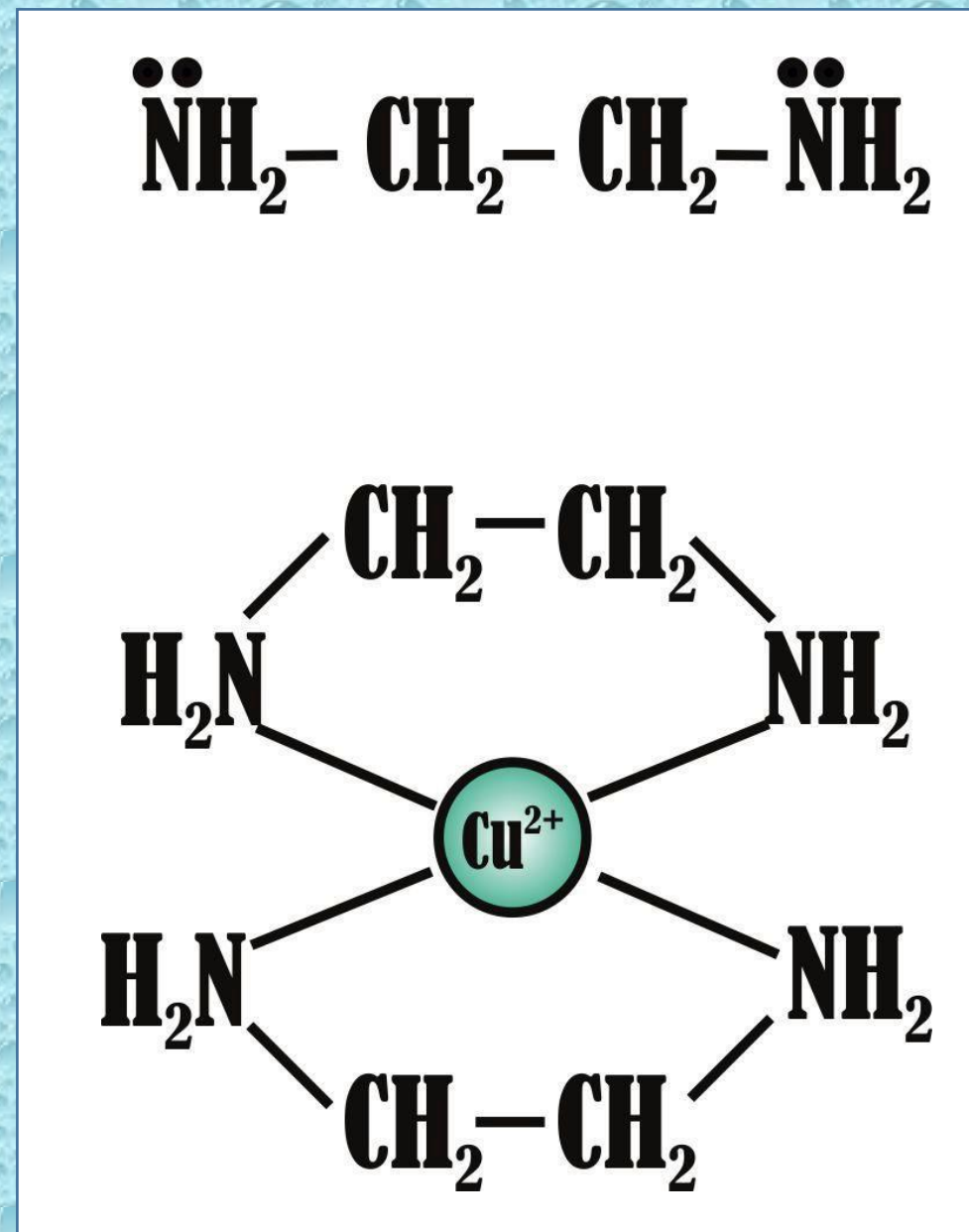
• **Ацидокомплексы:**

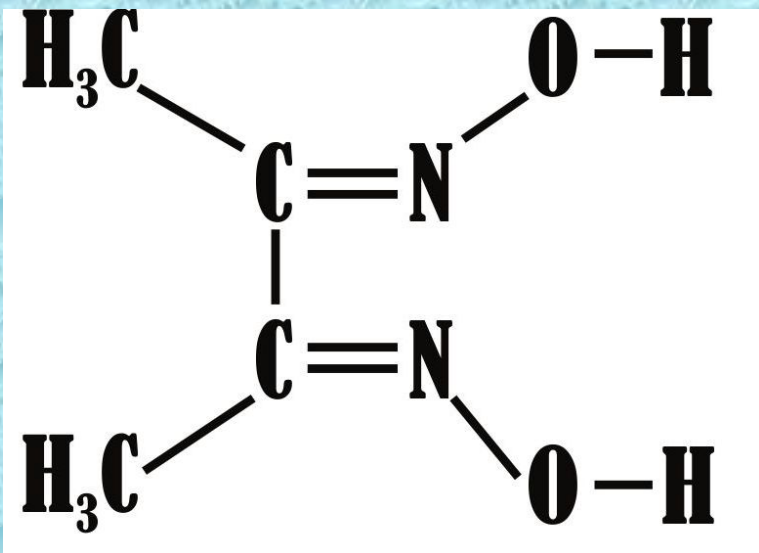


• **Комплексы смешанного типа:**

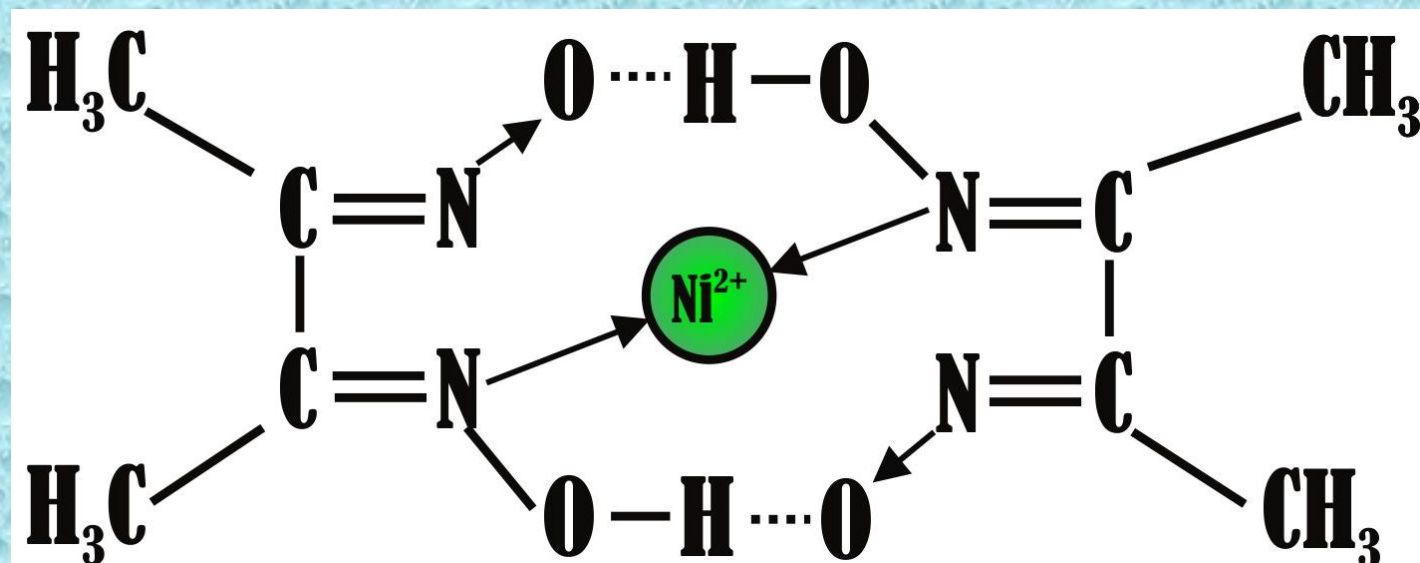


- **Дентатность** — число мест, занимаемых лигандом во внутренней сфере комплекса.
- Монодентатные лиганды: NH_3 , H_2O , Cl^- , F^- , CN^- .
- Бидентатные лиганды: CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, этилендиамин (en).
- **Хелатные комплексы** содержат би- и полидентатные лиганды, связанные с центральным атомом несколькими связями.





**Диметилглиокси
м,
или реактив**



**бис-(диметилглиоксимато)
никель (II)**

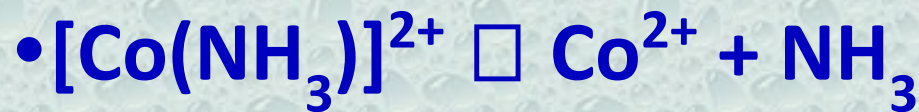
Другими известными хелатами являются хлорофилл (комплекс Mg^{2+}) и гемоглобин (комплекс Fe), комплексы ЭДТА.

Диссоциация комплексов. Константа нестойкости

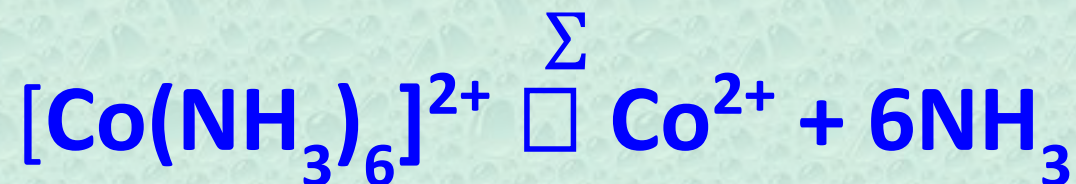
Первичная диссоциация



Вторичная диссоциация



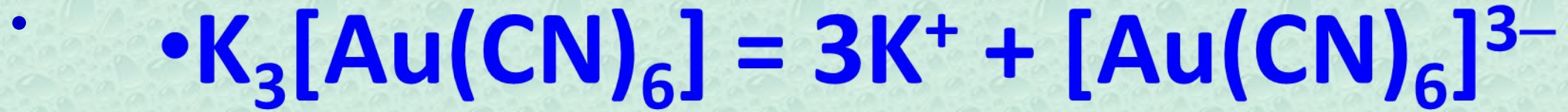
Суммарное уравнение



$$K_H = \frac{[\text{Co}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^6}{[[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}]}$$

$$K_H = 1,3 \cdot 10^{-5}$$

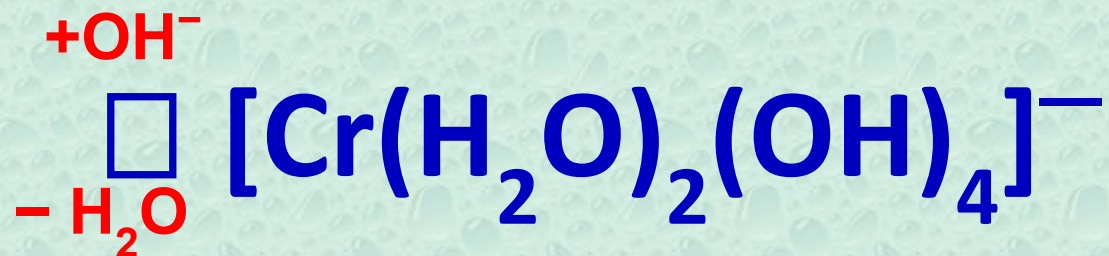
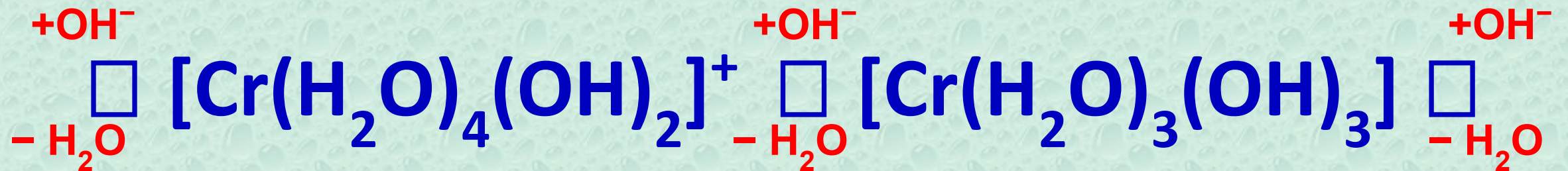
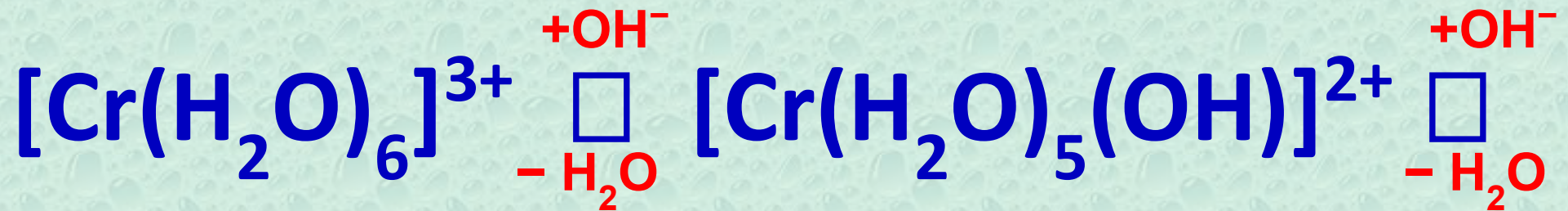
$$K_y = \frac{1}{K_H}$$



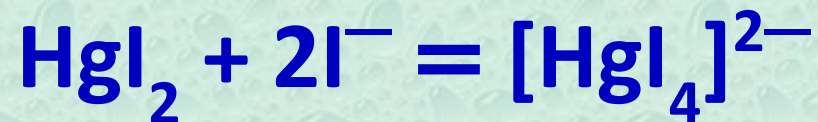
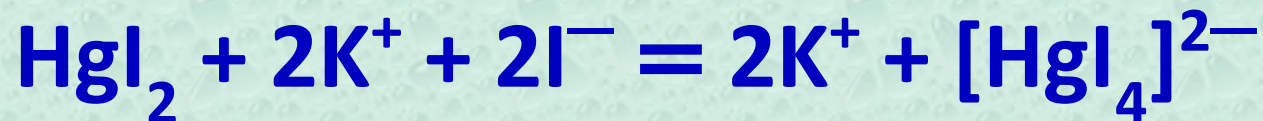
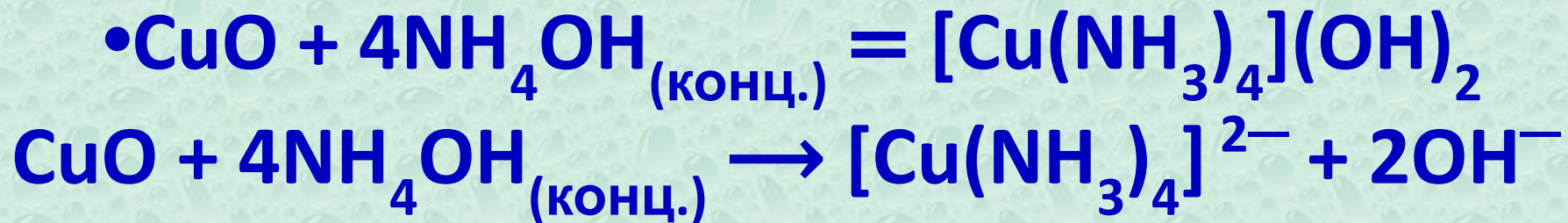
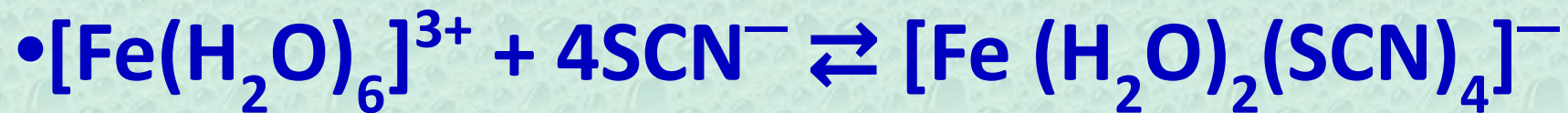
- $K_H = \frac{[\text{Au}^{3+}] \cdot [\text{CN}^-]^6}{[\text{Au}(\text{CN})_6]^{3-}} = 9,1 \cdot 10^{-43}$

Реакции с участием комплексных соединений

1. Реакции ионного обмена

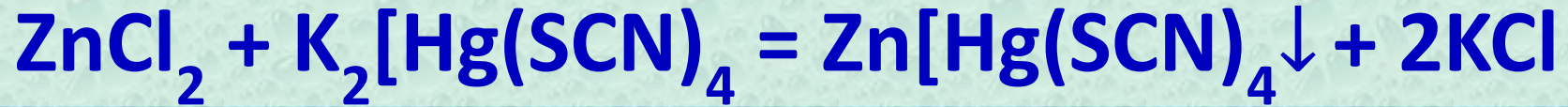
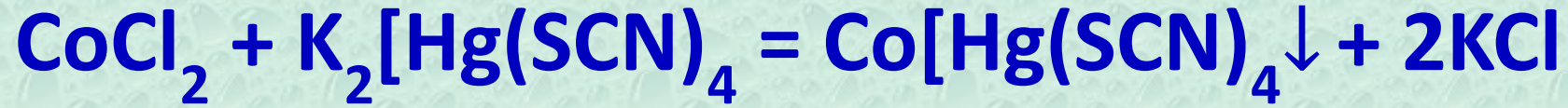


Реакции с участием комплексных соединений



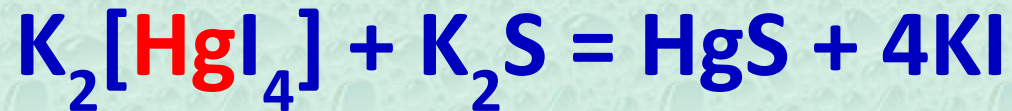
$$\text{ПР}_{\text{HgI}_2} = 4 \cdot 10^{-12} \quad K_{\text{H}} = 2,48 \cdot 10^{-30}$$

Реакции с участием комплексных соединений



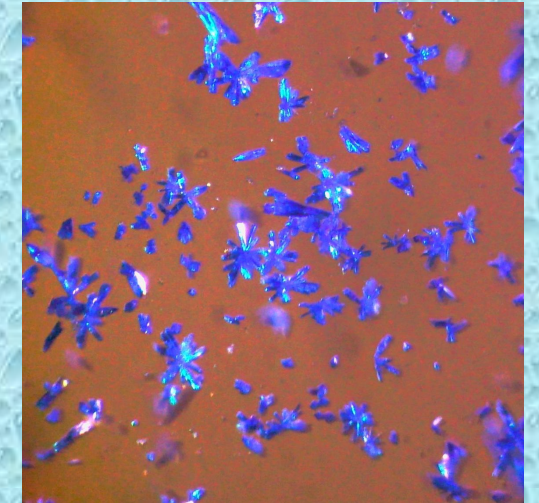
3. Разрушение комплексов

✓ Связывание иона комплексообразователя

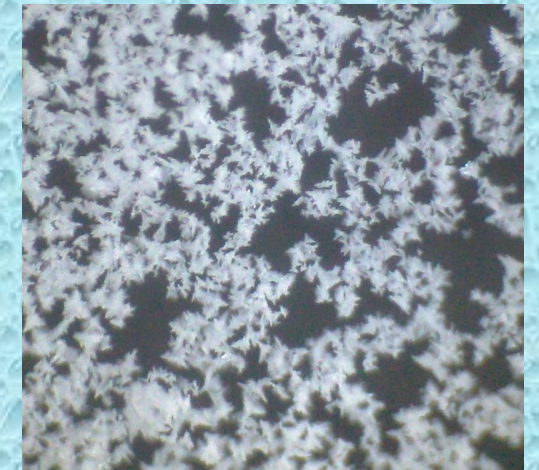


$$K_H = 2,48 \cdot 10^{-30} \quad \text{ПР}_{\text{HgS}} = 4 \cdot 10^{-53}$$

✓ Связывание лиганда



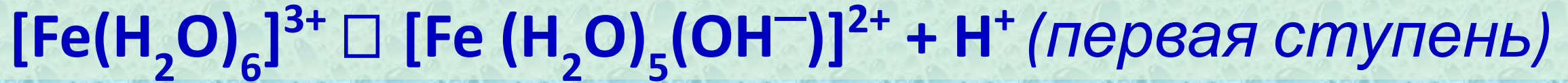
$\text{Co}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$



$\text{Zn}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$

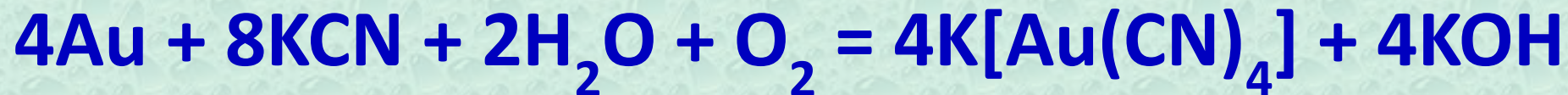
Реакции с участием комплексных соединений

• 4. Гидролиз



• 5. Окислительно-восстановительные реакции

✓ **Цианирование золота:**



✓ **Цементация:**
кат.

