

# 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 ( $\text{KCl}$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ), 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  $\text{Fe}^{3+}$
- С комплексообразователем координированы лиганды  $\text{CN}^-$
- 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

$$f > d > p \gg s$$

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

# Лиганды

- Ионы противоположного знака  
 $\text{CN}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$
- Нейтральные полярные молекулы  
 $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{CO}$
- неполярные молекулы, которые могут поляризоваться в электрическом поле иона-комплексобразователя

Являются донорами электронных пар и непосредственно соединены с комплексобразователем

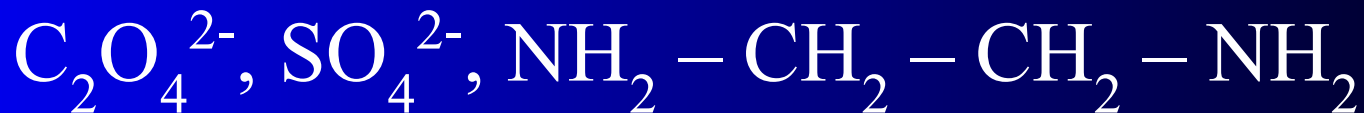
# Характеристики лигандов

Дентантность — количество мест, которые занимает лиганд вокруг центрального атома

- Монодентантные

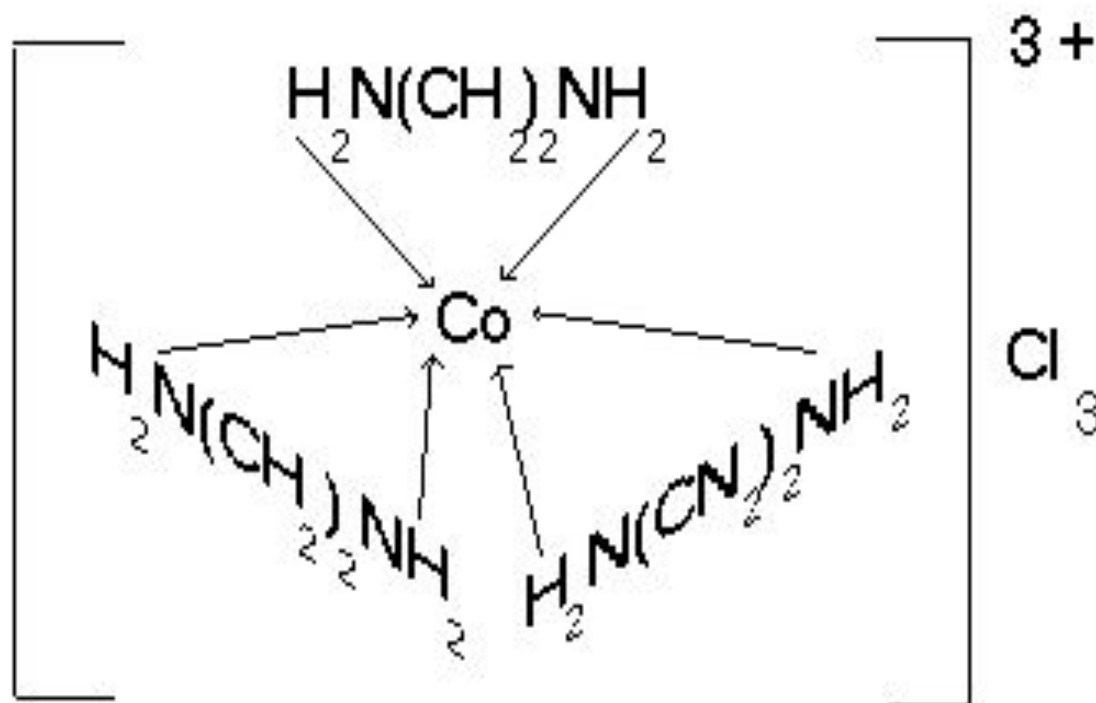
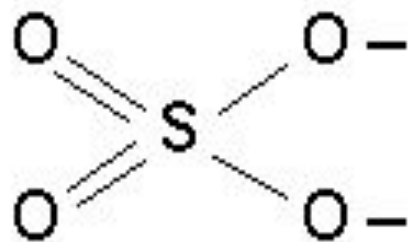
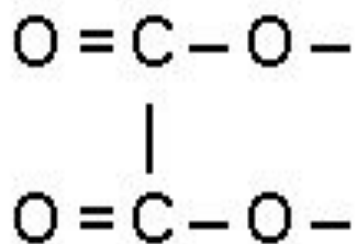


- Бидентантные



- 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  
 $K_3^{1+}[Fe^{3+}(CN)_6]^{3-}$
- Отрицательно заряженных ионов, если комплексный ион заряжен положительно  
 $[Cu^{2+}(NH_3)_4]^{2+}SO_4^{2-}$
- Может отсутствовать, если заряд комплекса равен 0  
 $[Pt^{2+}(NH_3)_4Cl_2]$  или  $[Fe(CO)_5]$

# Координационное число

- Количество лигандов (монодентантных), связанных с комплексообразователем

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

| Заряд<br>комплексообразователя | Координационное<br>число |
|--------------------------------|--------------------------|
| $1^{+}$                        | 2                        |
| $2^{+}$                        | 4 , 6                    |
| $3^{+}$                        | 6 , 4                    |
| $4^{+}$                        | 6 , 8                    |

# Формулу комплексного соединения определяют

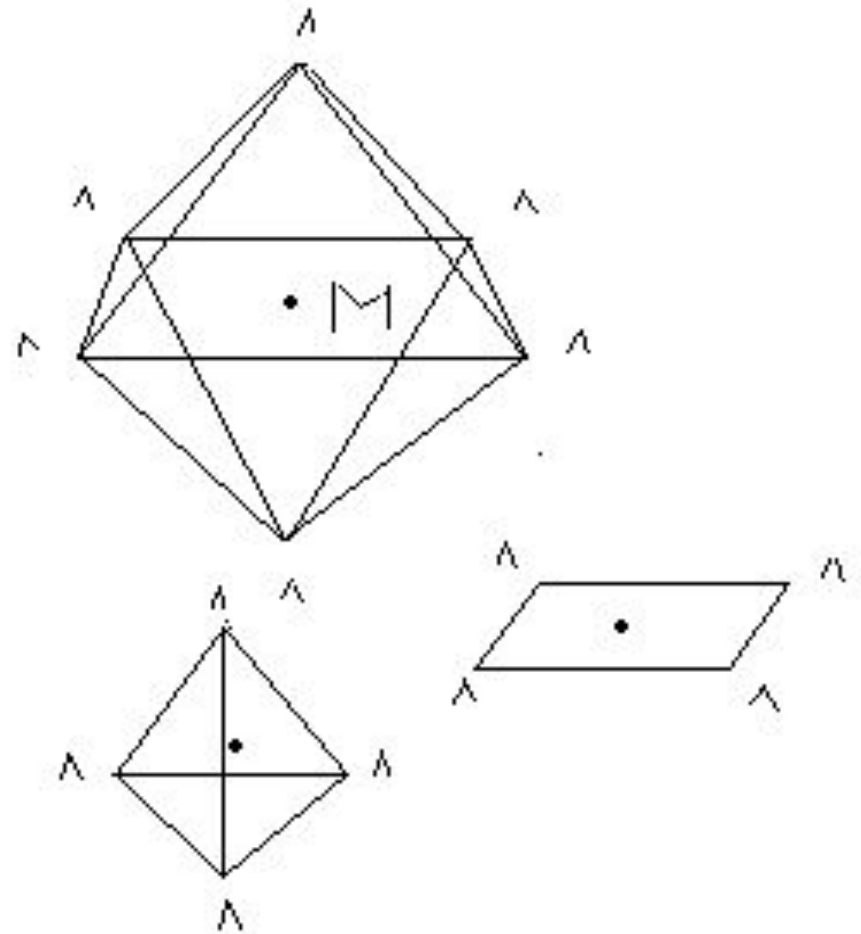
- Заряд (степень окисления) комплексообразователя
- Заряд лигандов
- Координационное число
- Ионы внешней сферы

Заряд комплексного иона равен алгебраической сумме зарядов комплексообразователя и лигандов



# Пространственное строение комплексного иона

- К.ч.и. линей.
- К.ч.и. квад.
- К.ч.и. тетра.
- К.ч.и. окта.



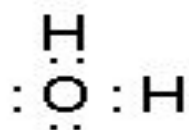
# Характер химической связи

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

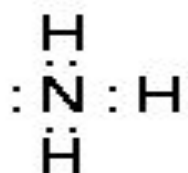
- Комплексные соединения — соединения высшего порядка, характеризующиеся наличием хотя бы 1 донорно-акцепторной связи. Внутренняя и внешняя сферы соединены между собой ионной связью

# Пример

При образовании комплексного иона аммония  $\text{NH}_4^+$  неподеленная электронная пара атома азота в аммиаке перешла в общее владение с ионом водорода, а положительный заряд



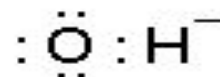
молекула  
воды



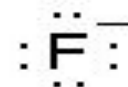
молекула  
аммиака



молекула  
монооксида  
углерода



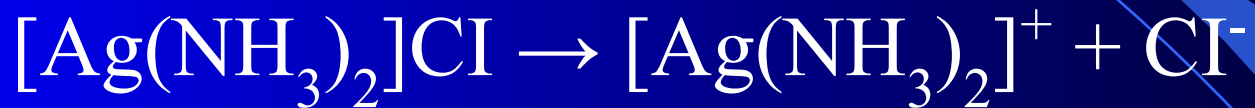
ион  
гидроксила



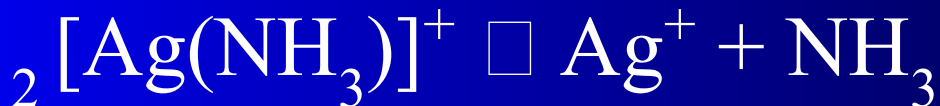
фтор-ион

# Диссоциация КС

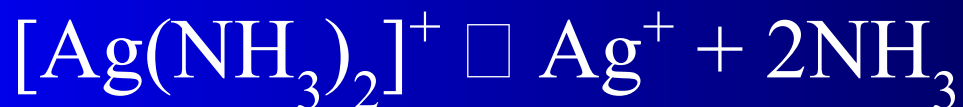
- Первичная – практически нацело на комплексный ион и ионы внешней сферы



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

# 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»:

$\text{CN}^-$  — циано

$\text{OH}^-$  — гидроксо

- Нейтральные молекулы:

$\text{NH}_3$  — аммин

$\text{CO}$  — карбонил

$\text{H}_2\text{O}$  — 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

- $\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  – калия тетрагидроксодиакваалюминат (III)
- $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  – калия гексацианоферрат (III)
- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{SO}_4$  – хлоропентаамминкобальта (III) сульфат
- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$  – трихлоротриамминкобальт

# Классификация

## А. По составу

- Ацидокомплексы: лигандами являются отрицательно заряженные анионы кислот
- Гидроксокомплексы
- Аммиакаты, аквакомплексы, карбонилы – полярные молекулы различных веществ ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NH}_3$ )



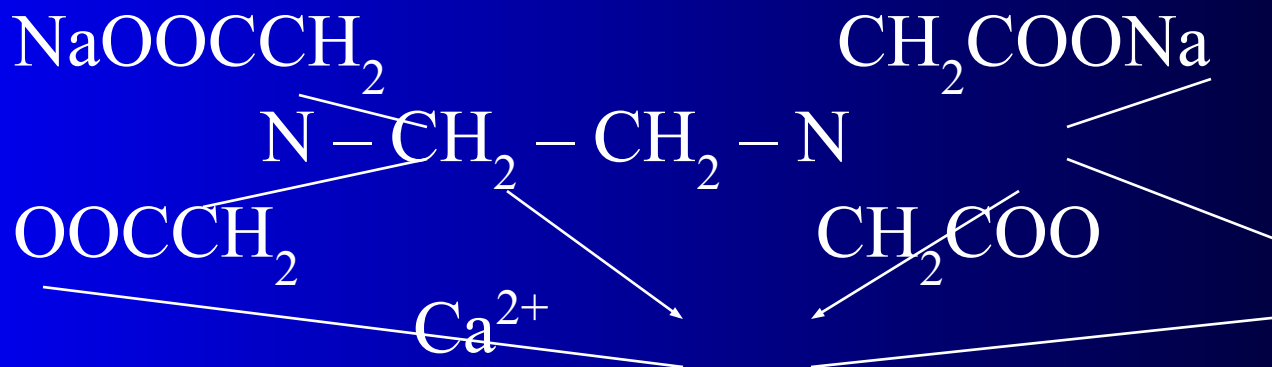
## Б. По строению

- Многоядерные:



цитохромоксидаза

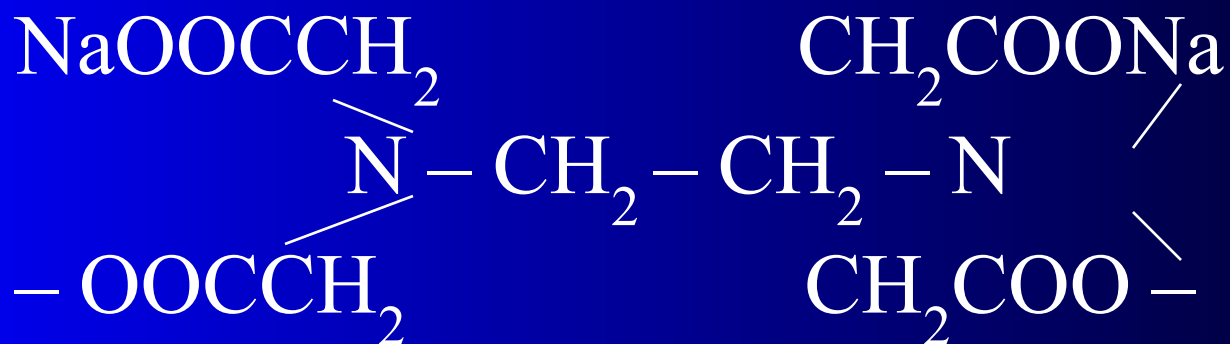
- Циклические (хелатные): устойчивые комплексные соединения металлов с полидентантными лигандами, в которых центральный атом является компонентом циклической структуры



- **Внутрикомплексные соединения** – одна из разновидностей циклических комплексных соединений, отличающаяся тем, что один из концевых атомов полидентантного лиганда связан с центральным атомом-комплексообразователем 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 ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ )
- Комплексонометрическим методом определяют жесткость воды (содержание  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ), содержание металлов в различных фармацевтических препаратах и других материалах

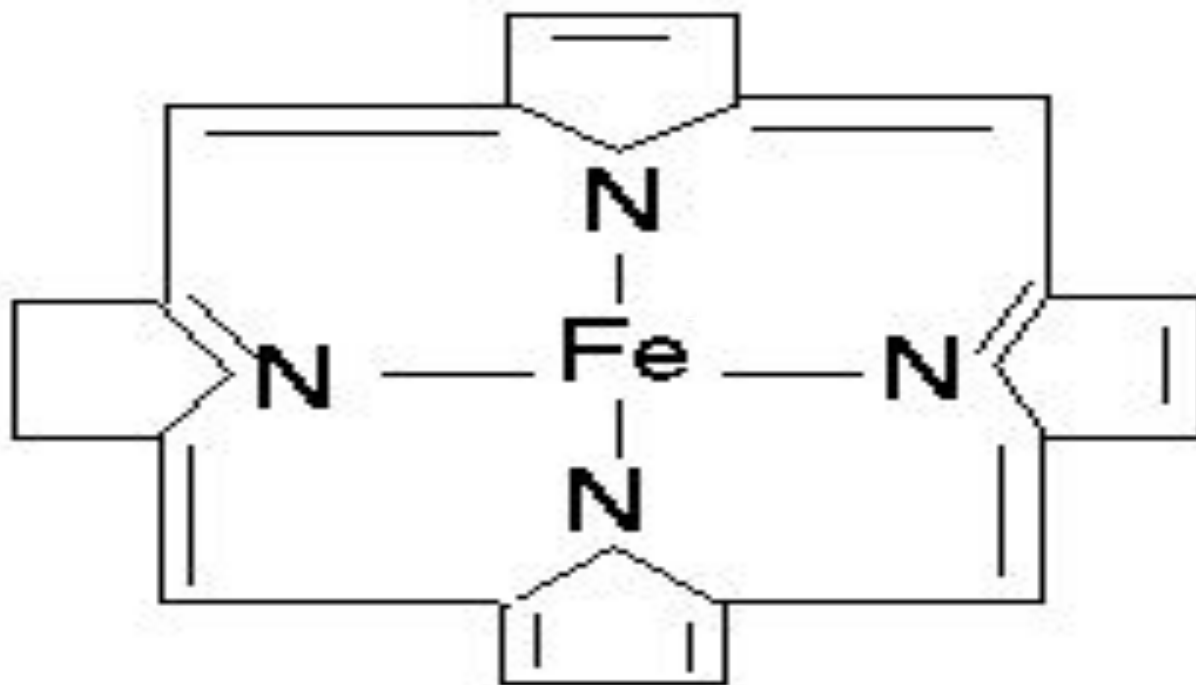
- В лакокрасочной и кинофотопромышленности
- Для разделения редкоземельных элементов
- Для лечения болезней растений
- В медицине для лечения лучевой болезни
- При отравлениях ртутью и свинцом
- При заболеваниях, связанных с отложением в организме малорастворимых солей (камни в печени и почках)

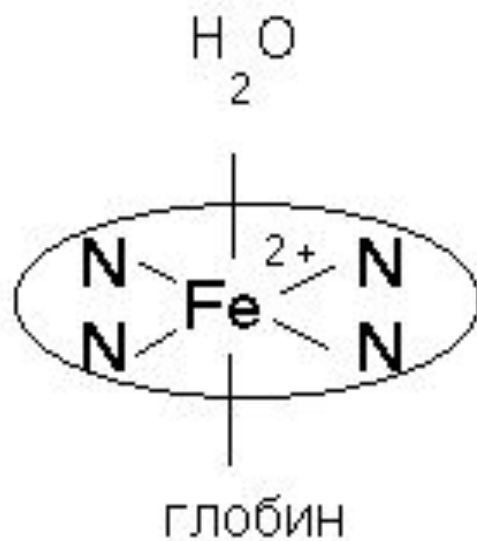
# Природные комплексные соединения

- 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 В<sub>12</sub>
- Цинк – в ферментах:
  - Карбоксипептидаза
  - Карбоангидраза
- Магний – в хлорофилле, участвующем в процессах фотосинтеза в растениях (построен аналогично гемоглобину)

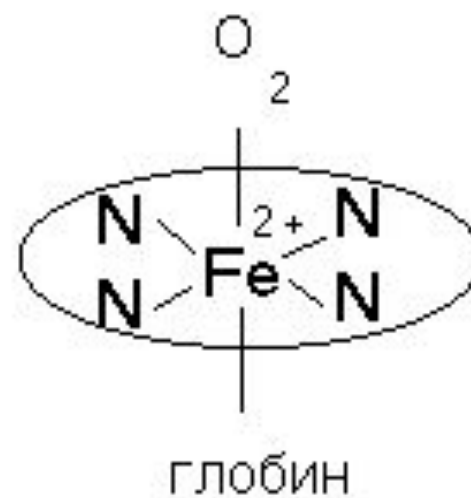
# Строение гема





**гемоглобин**

=



**оксигемоглобин**

