



Уральский
федеральный
университет

Лекция 1

Тема

Комплексные соединения

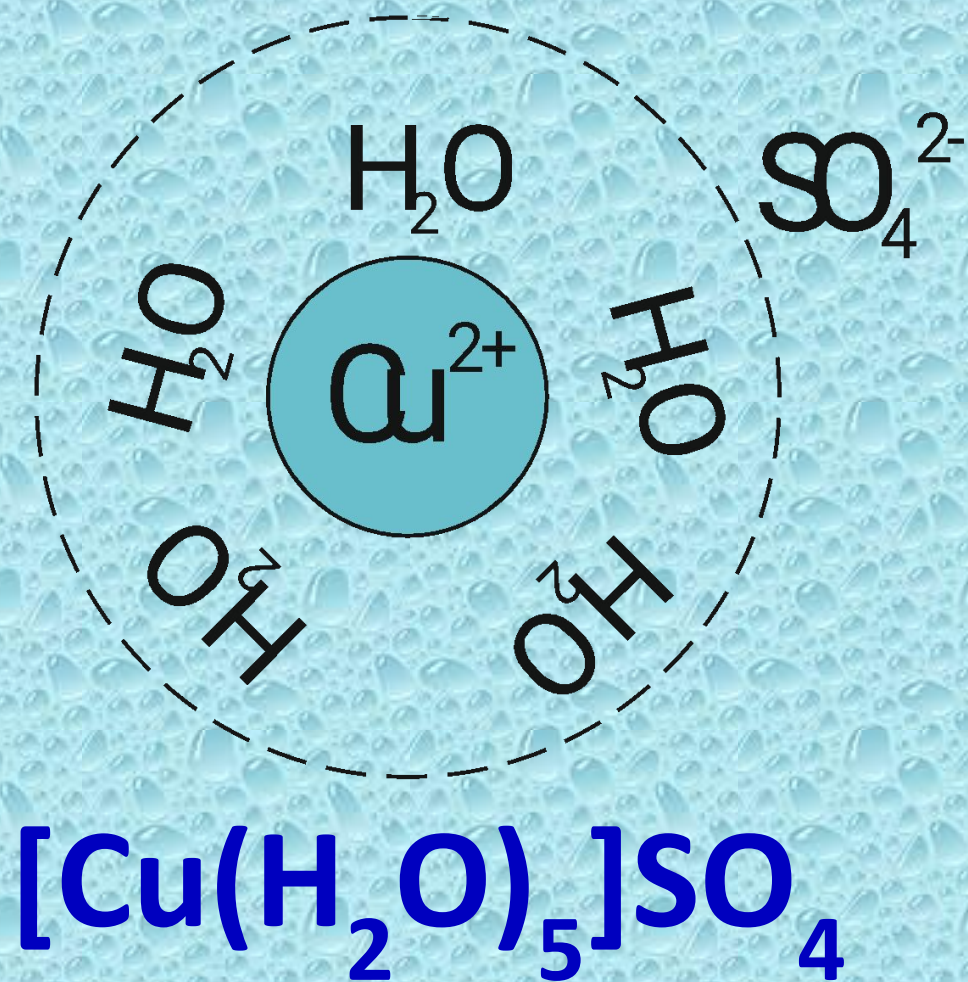
Екатеринбу
рг
2017

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 поляризующиеся 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:

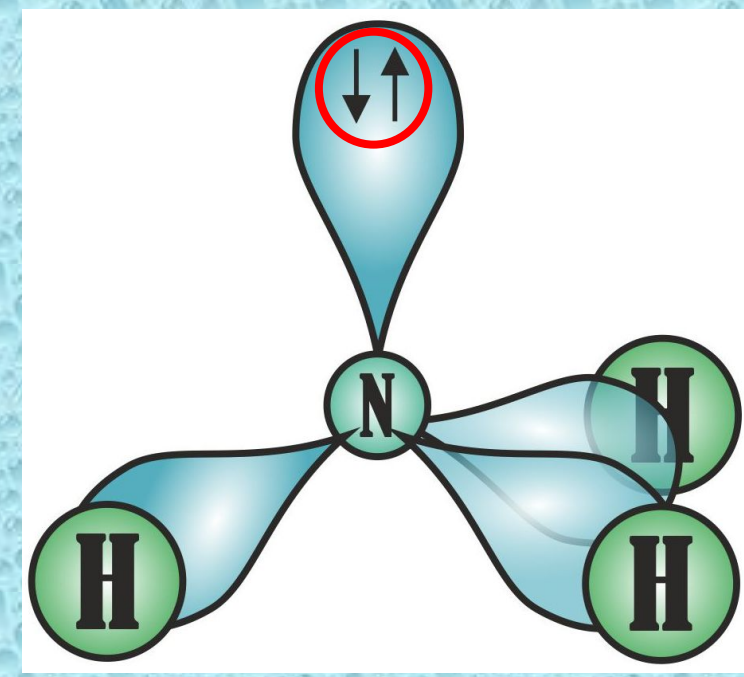
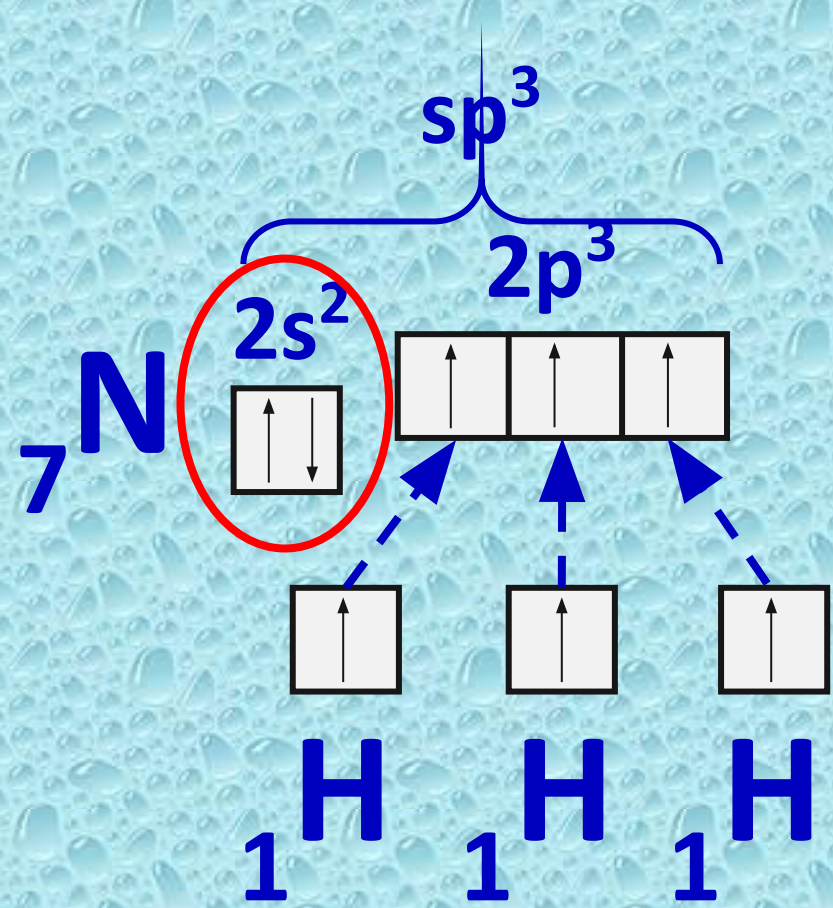
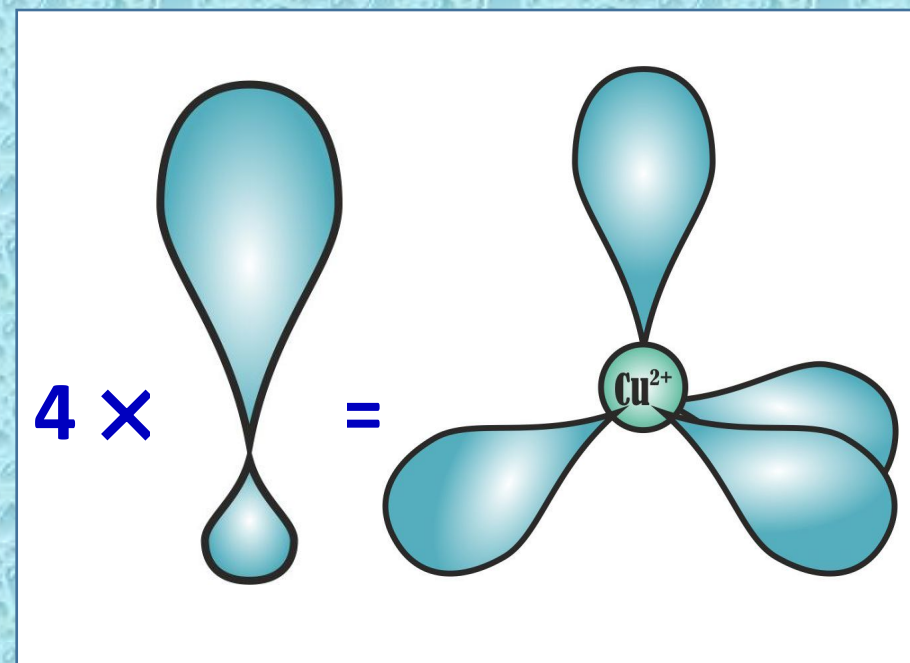
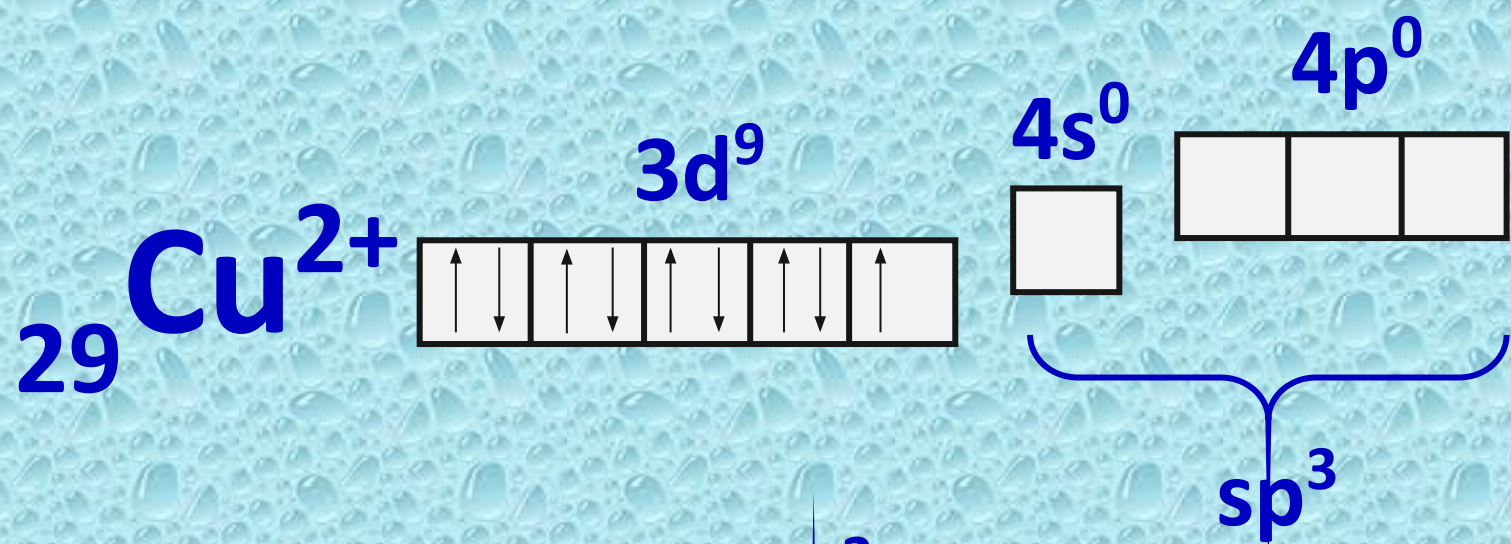
- ✓ От химической природы КО;
- ✓ От заряда КО: чем выше его заряд, тем выше К.Ч.

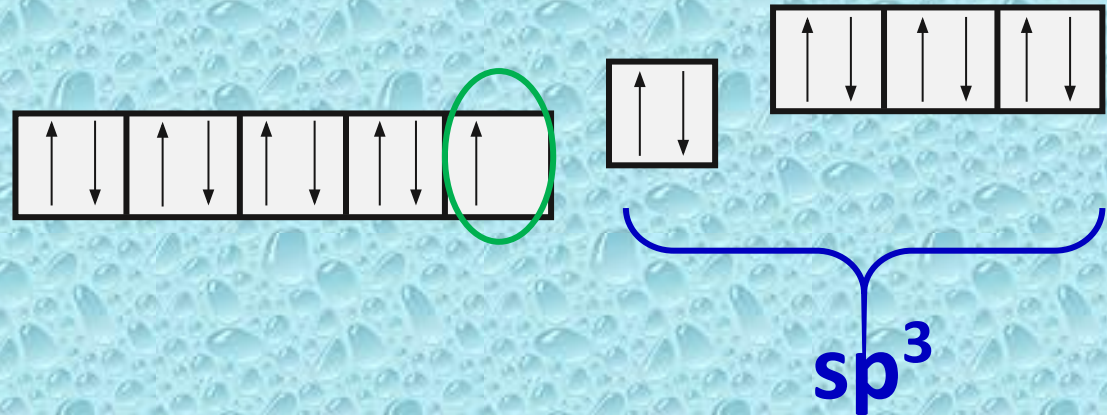
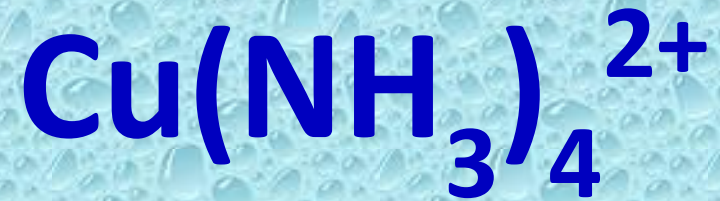
Например, $[\text{Pt}^{2+}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Pt}^{4+}(\text{NH}_3)_6]^{4+}$

- ✓ 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 поляризующиеся (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)

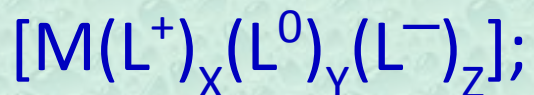
ИЮПАК —

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:

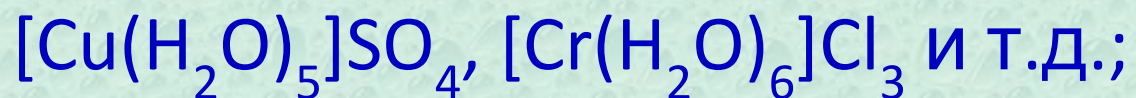
✓ По мере уменьшения заряда:



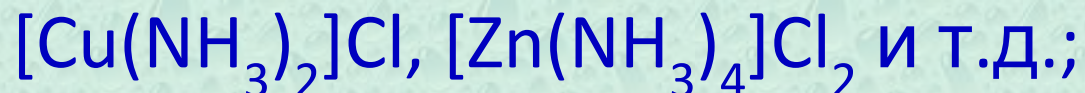
✓ При равенстве зарядов учитывается место элементов в Периодической системе:

В зависимости от природы лигандов различают:

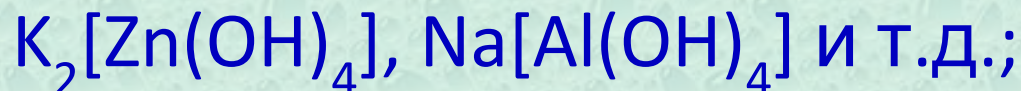
• Аквакомплексы:



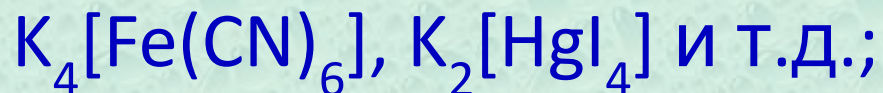
• Амминокомплексы:



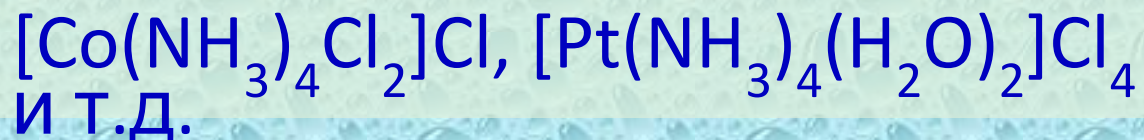
• Гидроксокомплексы:



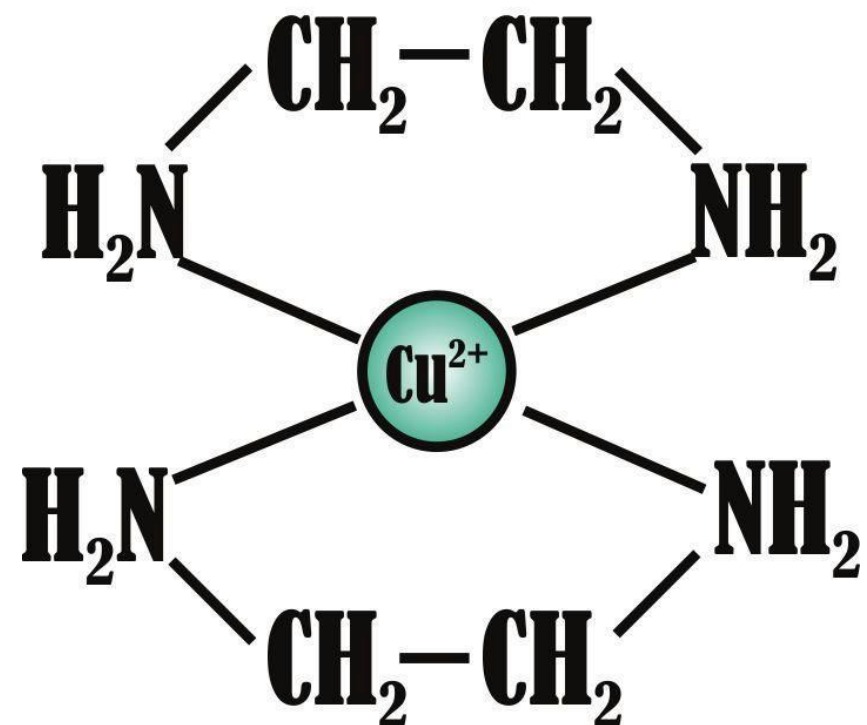
• Ацидокомплексы:

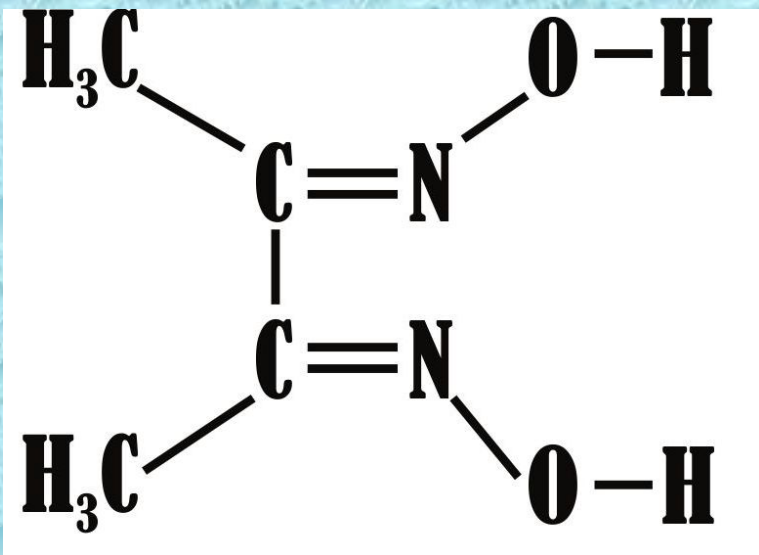


• Комплексы смешанного типа:

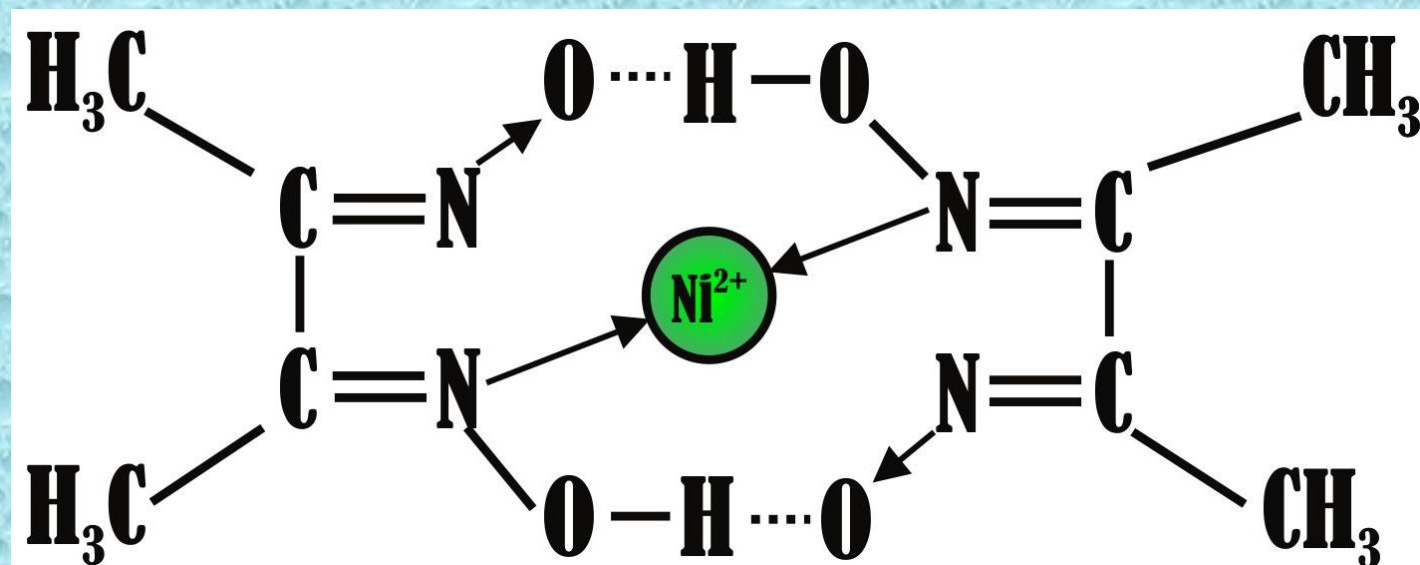


- **Дентатность** — число мест, занимаемых лигандом во внутренней сфере комплекса.
- Монодентатные лиганды: NH_3 , H_2O , Cl^- , F^- , CN^- .
- Бидентатные лиганды: CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, этилендиамин (en).
- **Хелатные комплексы** содержат би- и полидентатные лиганды, связанные с центральным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





Диметилглиокси
м,
или реактив



бис-(диметилглиоксимато)
никель (II)

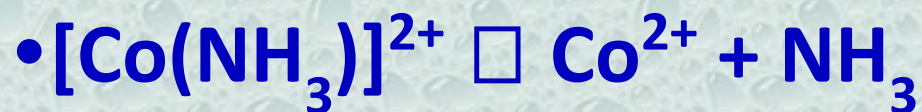
Другими известными хелатами являются хлорофилл (комплекс Mg^{2+}) и гемоглобин (комплекс Fe), комплексы ЭДТА.

Диссоциация комплексов. Константа нестойкости

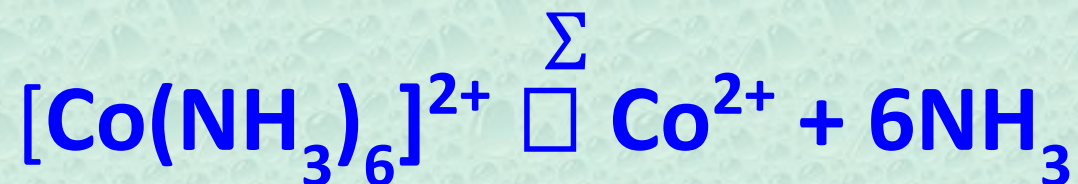
Первичная диссоциация



Вторичная диссоциация



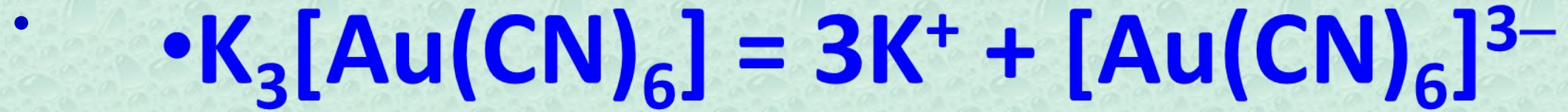
Суммарное уравнение



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

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

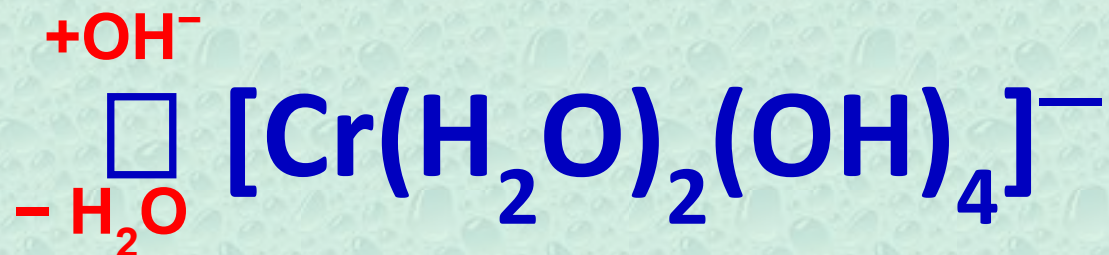
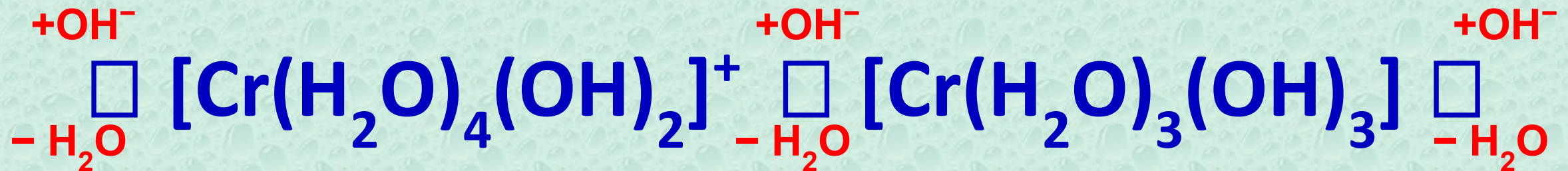
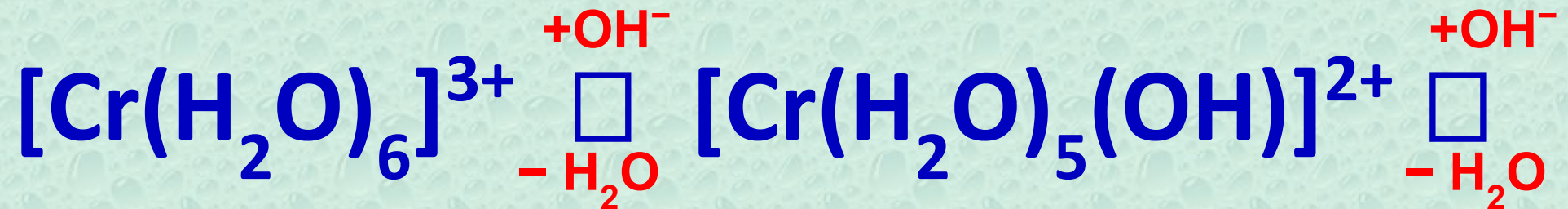
$$K_y = \frac{1}{K_H}$$



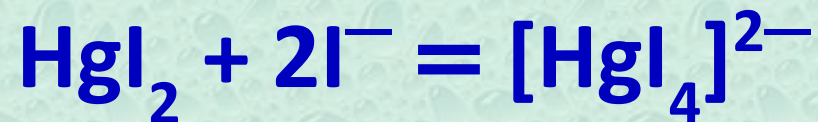
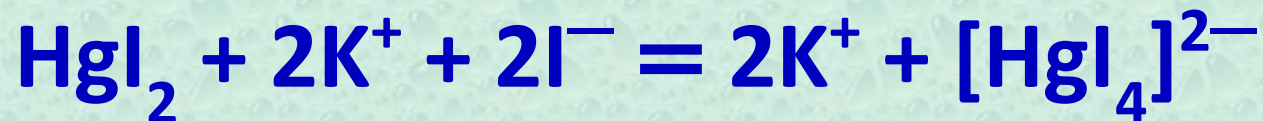
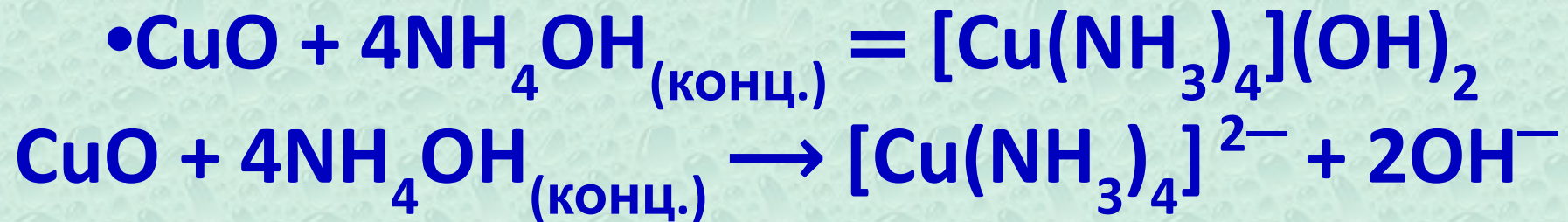
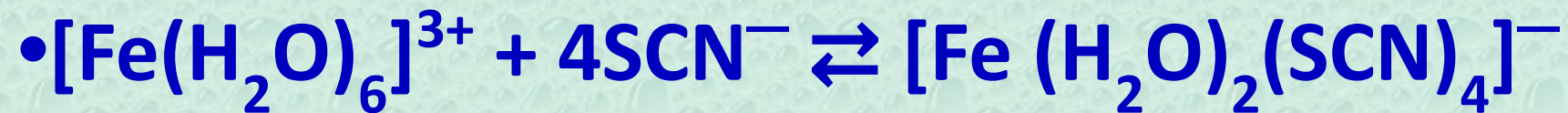
- $K_H = \frac{[\text{Au}^{3+}] \cdot [\text{CN}^-]^6}{[\text{Au}(\text{CN})_6]^{3-}} = 9,1 \cdot 10^{-43}$

Реакции с участием комплексных соединений

1. Реакции ионного обмена

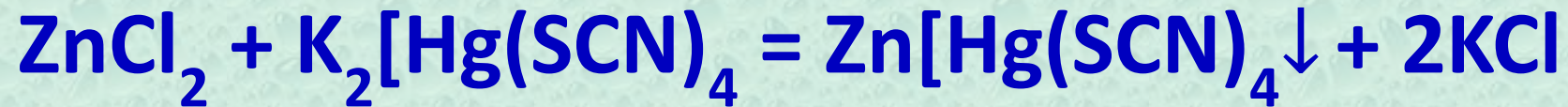
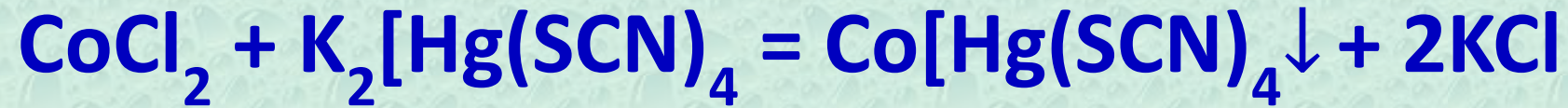


Реакции с участием комплексных соединений



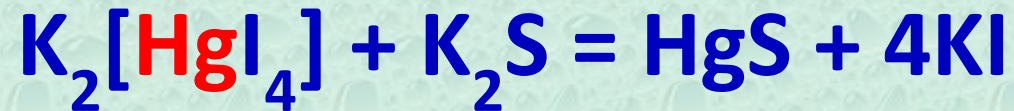
$$\text{ПР}_{\text{HgI}_2} = 4 \cdot 10^{-12} \quad K_{\text{H}} = 2,48 \cdot 10^{-30}$$

Реакции с участием комплексных соединений



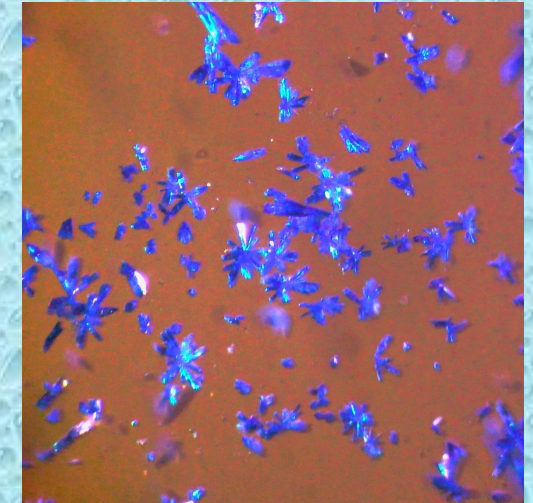
3. Разрушение комплексов

✓ Связывание иона
комплексообразователя

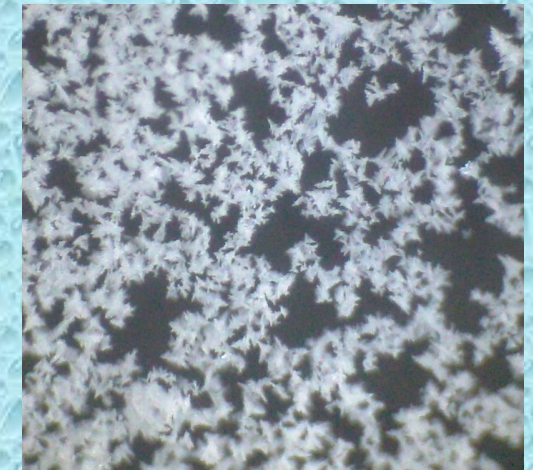


$$K_H = 2,48 \cdot 10^{-30} \quad \text{ПР}_{\text{HgS}} = 4 \cdot 10^{-53}$$

✓ Связывание лиганда



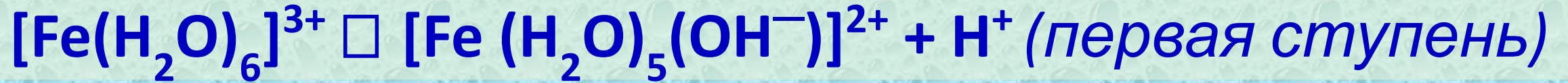
$\text{Co}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$



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

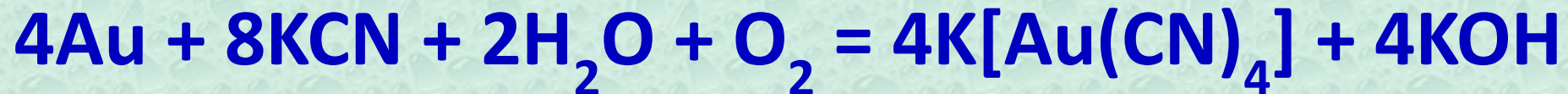
Реакции с участием комплексных соединений

• 4. Гидролиз



• 5. Окислительно-восстановительные реакции

✓ Цианирование золота:



✓ Цементация: _{кат.}

