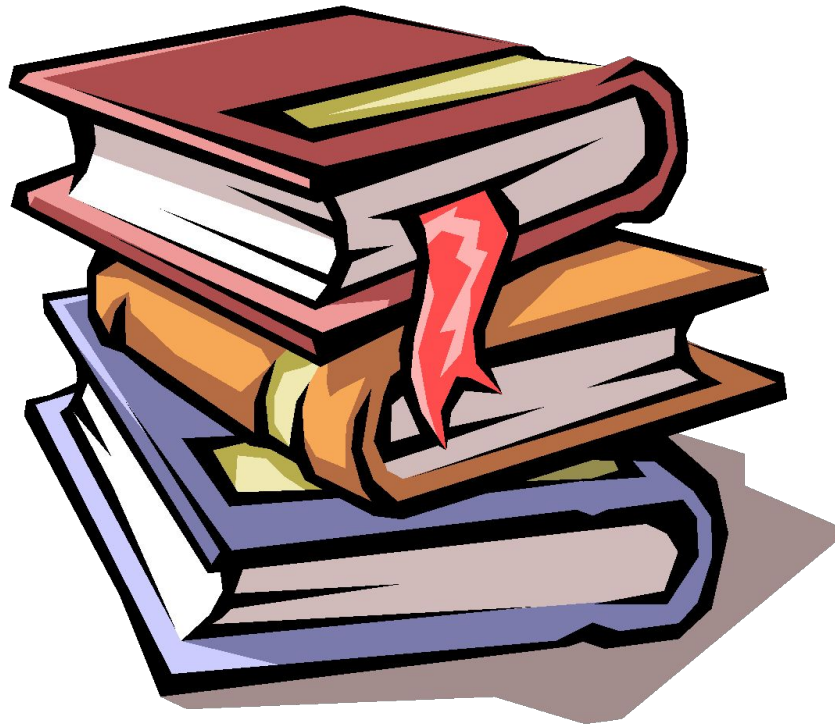


лекция 12.

Комплексные соединения



Чугаев Л.А.

Комплексные соединения (КС) – это продукт сочетания простых соединений, способных к самостоятельному существованию

КС– это такие соединения, в узлах кристаллической решётки которых находятся комплексы или комплексные ионы, способные к самостоятельному существованию

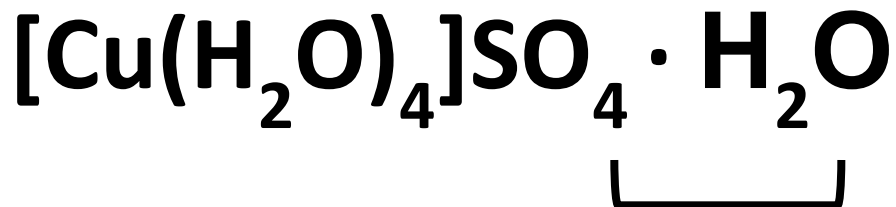
Примеры реакций комплексобразования

- $\text{HgI}_2 + 2\text{KI} = \text{K}_2[\text{HgI}_4]$
- $\text{KF} + \text{BF}_3 = \text{K}[\text{BF}_4]$
- $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{NaOH} = \text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$
- $\text{AgCl} + 2\text{NH}_3 = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$

Примеры нейтральных комплексных соединений



- Кристаллогидраты: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

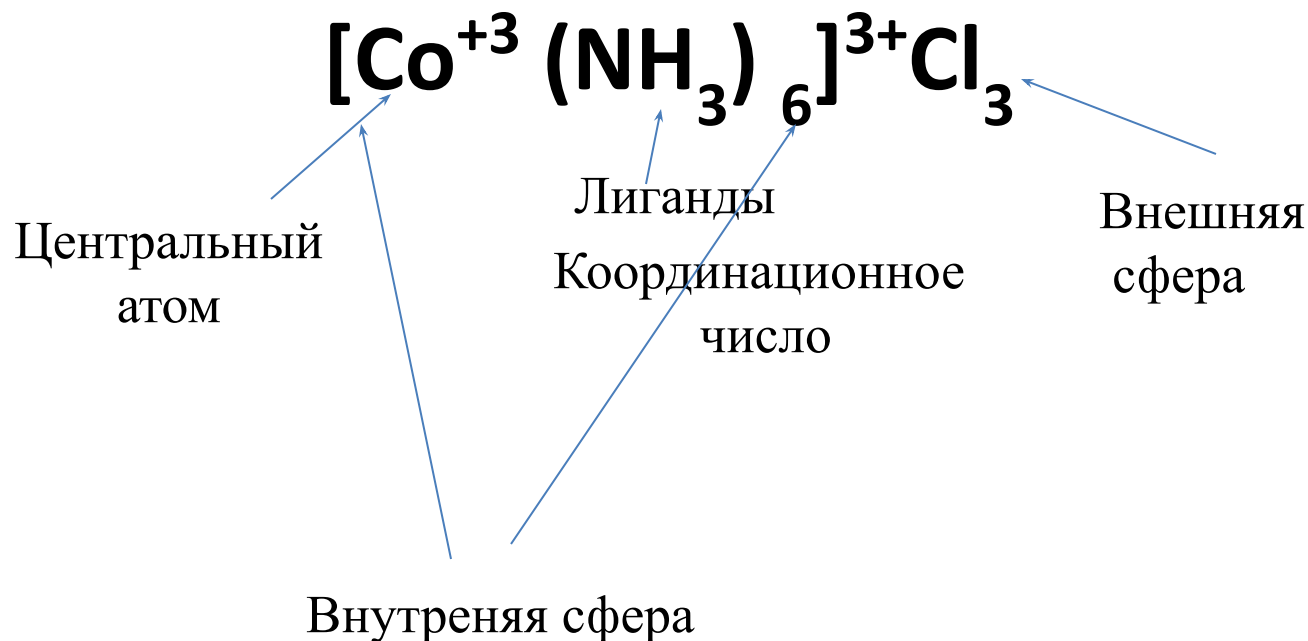


Н - СВЯЗЬ

Альфред Вернер

Швейцарский химик,
1893г

Составные части комплексных соединений



Характеристика центрального атома

**Комплексообразующая способность
элементов**

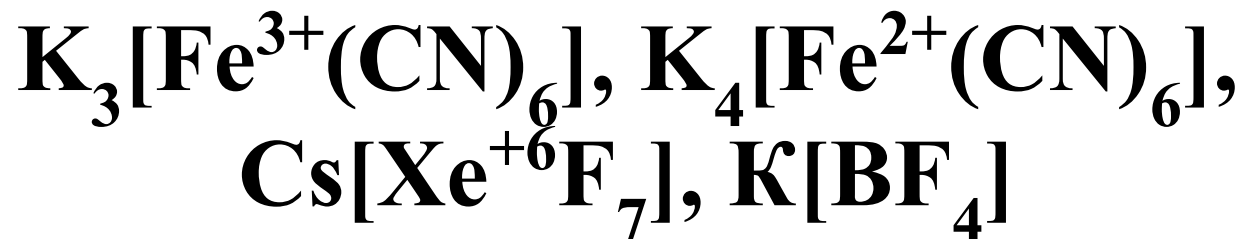
$$\mathbf{f > d > p > s}$$

Важнейшие характеристики центрального атома :

- Степень окисления
- Координационное число
- Ионный потенциал

Степень окисления

Положительная



Отрицательная



Нулевая



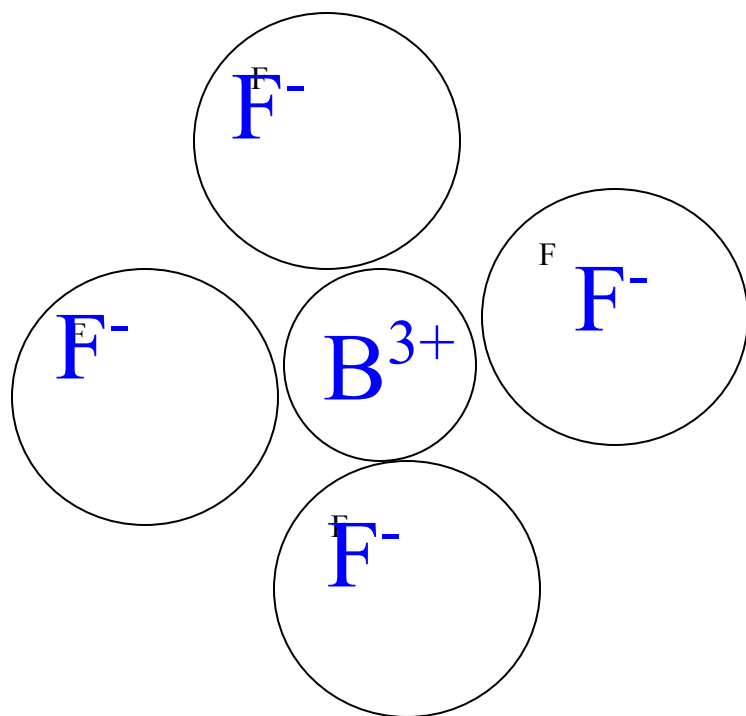
Координационное число (КЧ)

Это число атомов или групп атомов, непосредственно связанных с центральным атомом

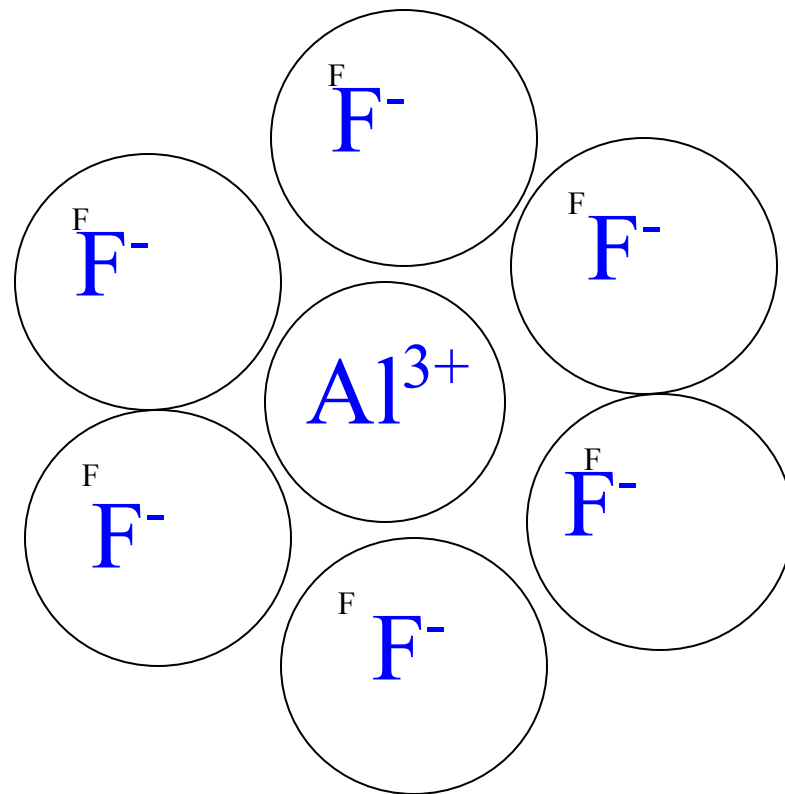
КЧ зависит:

- от размеров центрального атома и лигандов.**

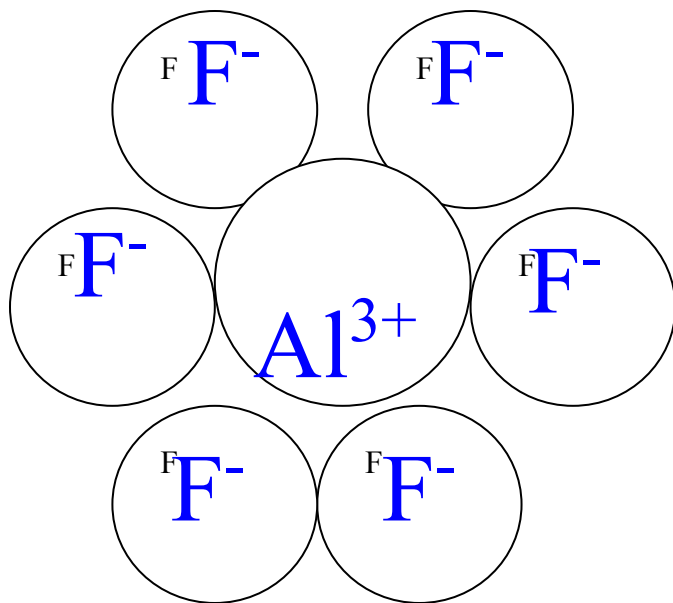
Лат. **liganda** -то, что должно быть связано



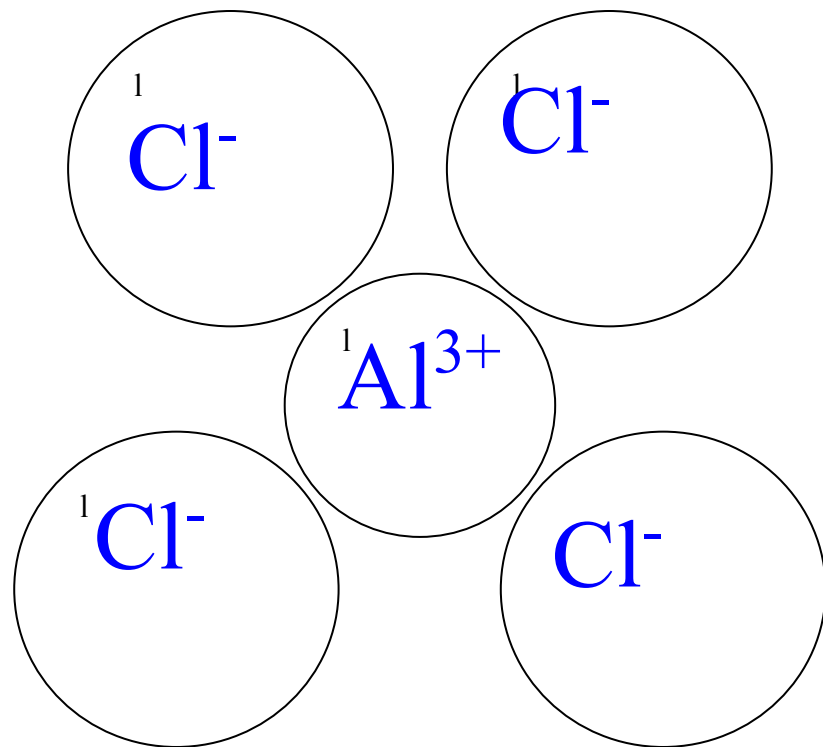
$$r_{\text{B}}^{3+} = 0,02 \text{ HM}$$



$$r_{\text{Al}}^{3+} = 0,057 \text{ HM}$$



$$r_{\text{F}^-} = 0,133 \text{ HM}$$



$$r_{\text{Cl}^-} = 0,181 \text{ HM}$$

- от степени окисления
центрального атома:

Степень окисления ц.а.	КЧ (подчеркнуто характерное)	Примеры
+1	<u>2</u> , 3	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$
+2	3, <u>4</u> , 6	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$
+3	4, 5, <u>6</u>	$\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$
+4	<u>6</u> , 8	$\text{H}_2[\text{SnCl}_6]$

Эмпирическое правило:

***К.ч. устойчивого
комплекса, как правило, в
два раза больше степени
окисления ц.а.***

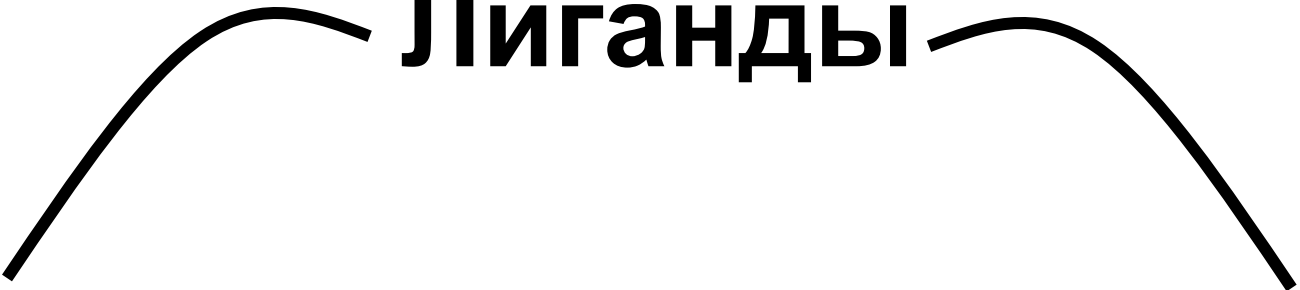
$$KЧ = 2Z$$

- концентрации исходных
компонентов :



Характеристика лигандов

Лиганды



Нейтральные
молекулы

NH_3 , H_2O , CO ,
 NO , N_2 , O_2
и др.

Анионы

Cl^- , Br^- , I^- , OH^- ,
 SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
и др.

Крайне редко лигандами могут быть катионы

Классификация КС по природе лигандов

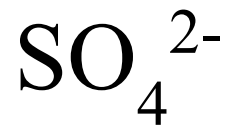
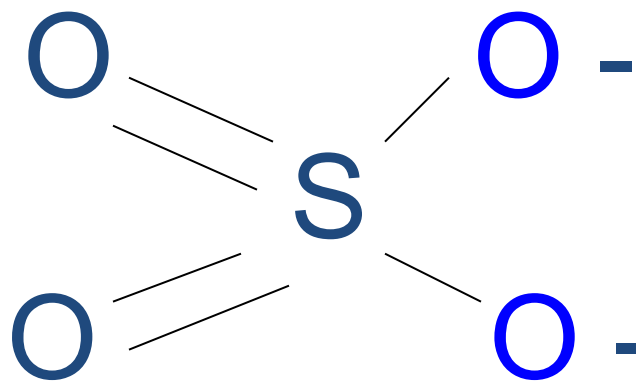
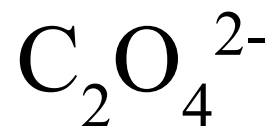
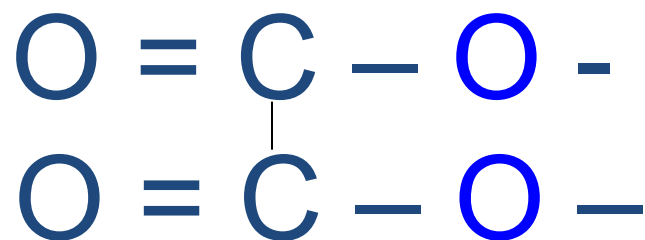
Лиганды	Название	Примеры
ОН⁻	Гидроксокомплексы	Na₃[Al(OH)₆], Na₂[Zn(OH)₄]
Анионы кислотных остатков: Cl⁻, Br⁻, SO₄²⁻, CO₃²⁻ и др.	Ацидокомплексы	K₂[HgI₄], K₄[Fe(CN)₆]
Нейтральные молекулы: NH₃, H₂O, и др.	Аммиакаты, аквакомплексы	[Zn (NH₃)₄]Cl₂ [Al(H₂O)₆]Cl₃

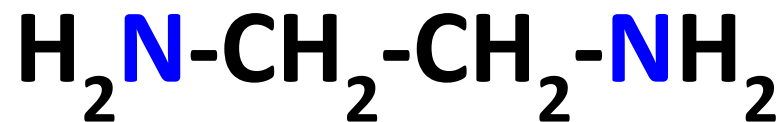
**Число донорных атомов в лиганде
характеризует его координационную ёмкость –
*дентатность***

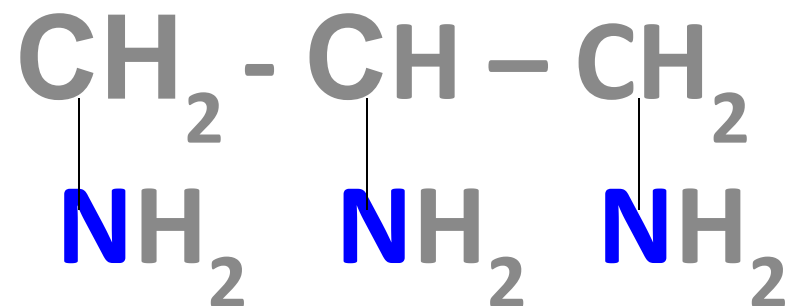
Лат. dentalus – имеющий зубы

**-МОНОДЕНТАТНЫЕ ЛИГАНДЫ,
содержат 1 донорный атом
(H_2O , NH_3 , OH^- , Cl^- , Br^-)**

-бидентатные лиганды, содержат
2 донорных атома и занимают два
координационных места:



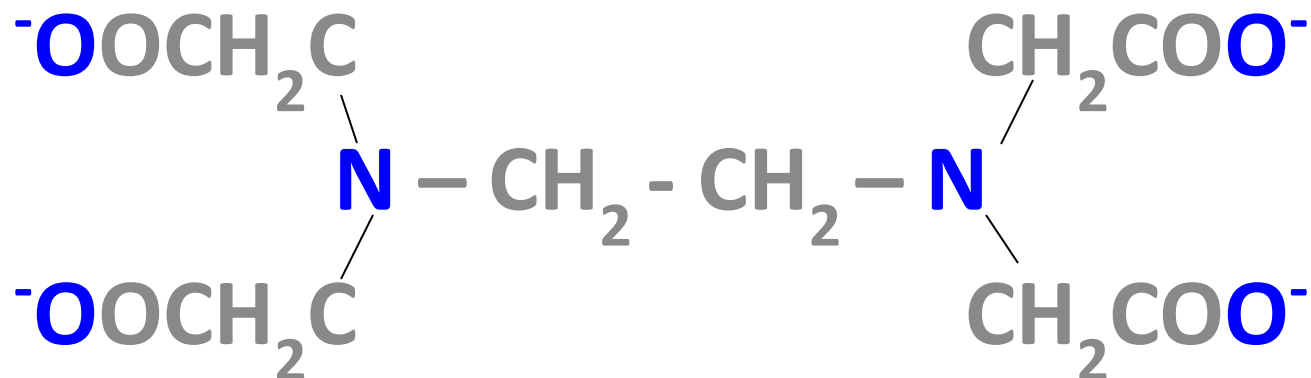




-полидентатные лиганды:

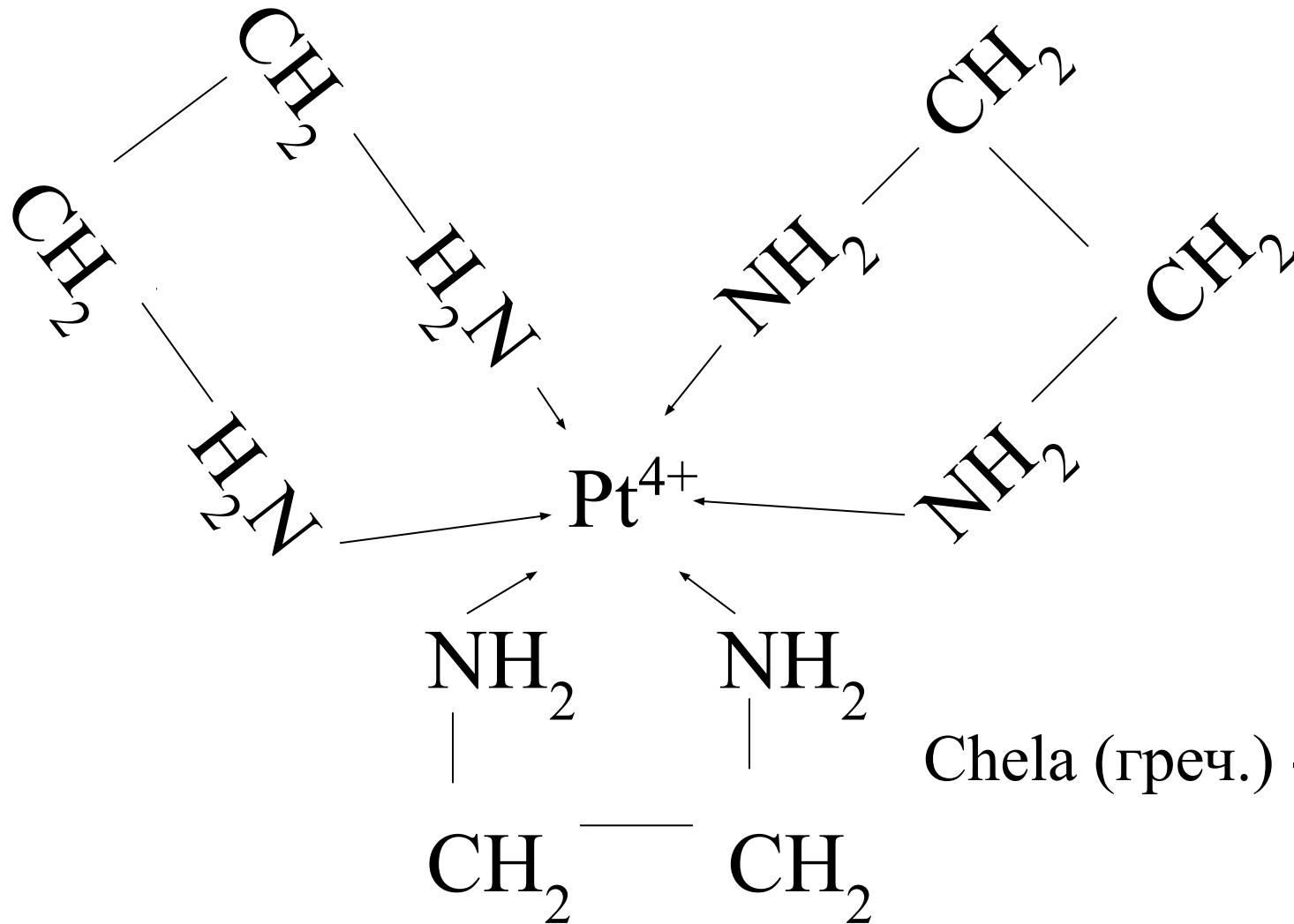
триаминопропан

ЭДТА (этилендиаминтетраацетат – анион)



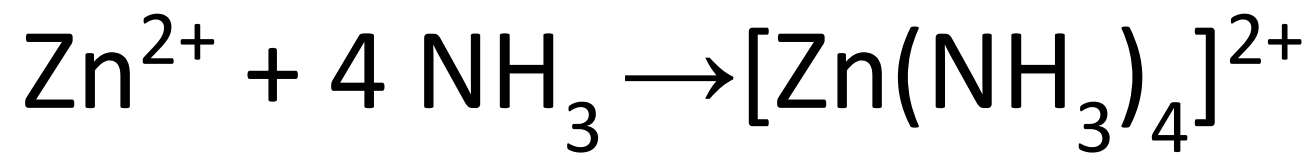
Комплексы с полидентатными лигандами
называют **хелатными**

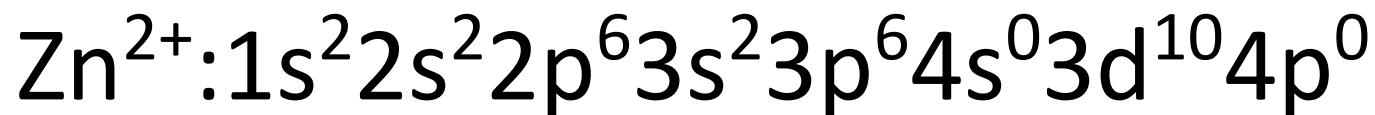
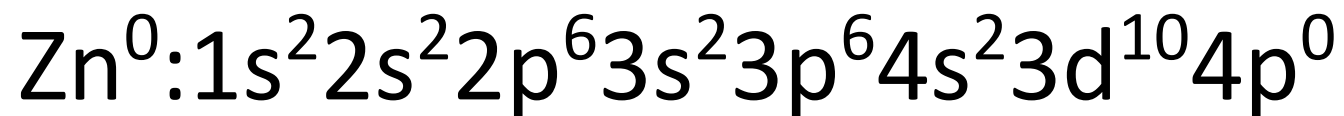
Этилендиаминовый комплекс платины (IV):



Chela (греч.) - клешня

Природа химической связи в комплексных соединениях



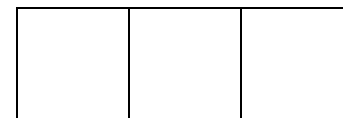
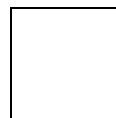
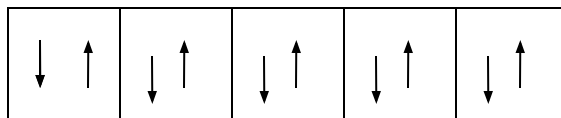


3d

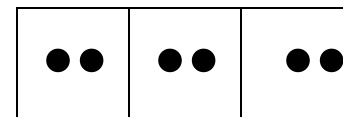
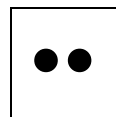
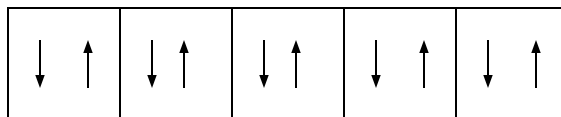
4s

4p

Zn²⁺:



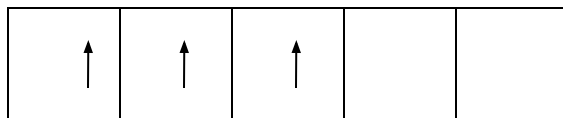
[Zn (NH₃)₄]²⁺



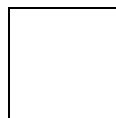
sp³

Cr³⁺:

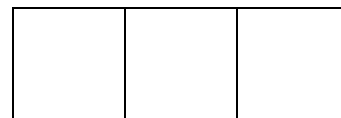
3d



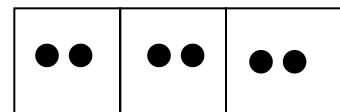
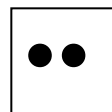
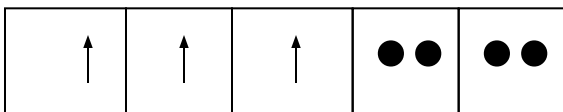
4s



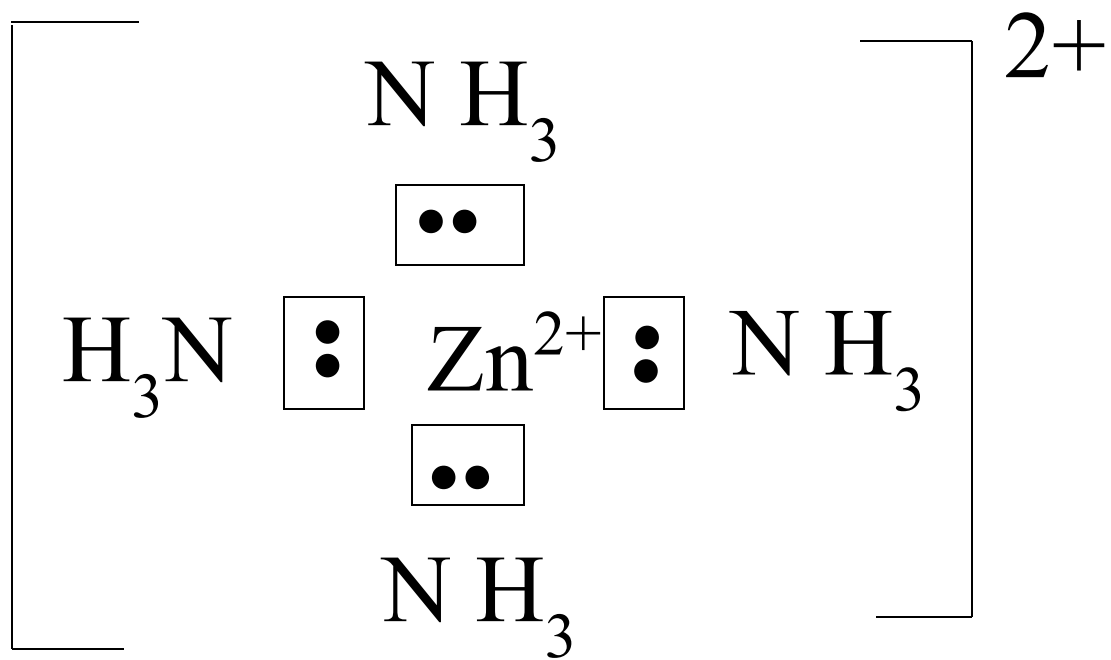
4p



[Cr(H₂O)₆]³⁺



d²sp³



Классификация комплексных соединений

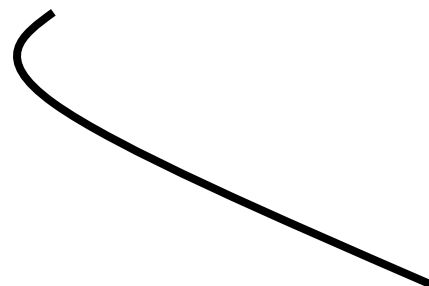
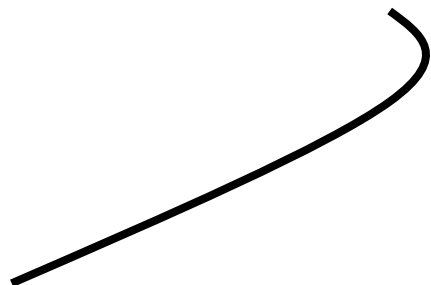
1. По заряду внутренней сферы

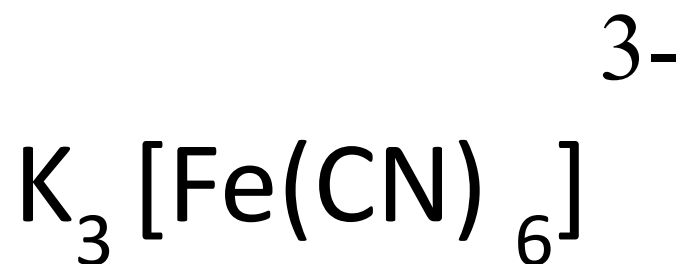
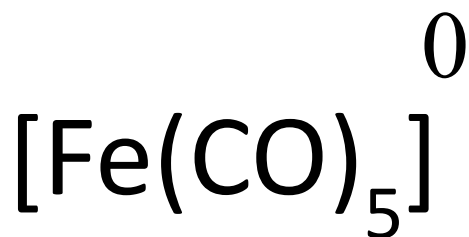
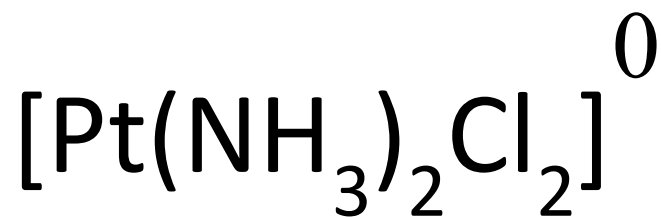
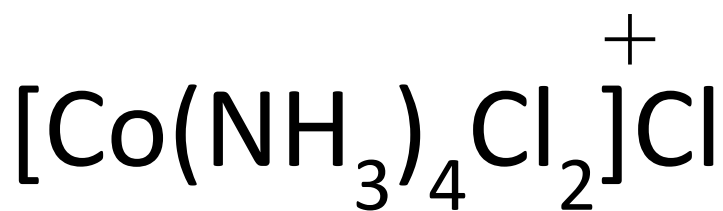
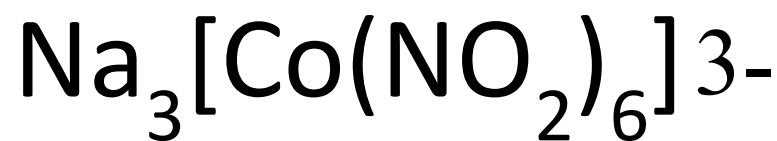
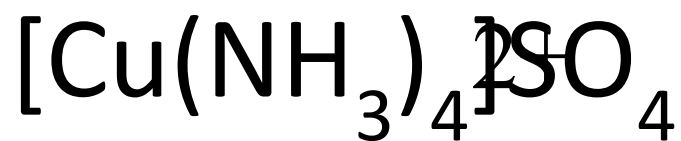
Комплексные соединения

Катионные

Нейтральные

Анионные



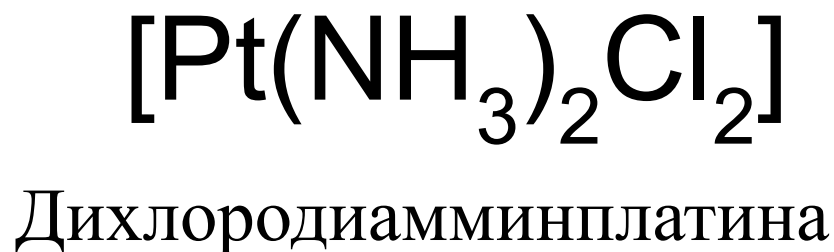
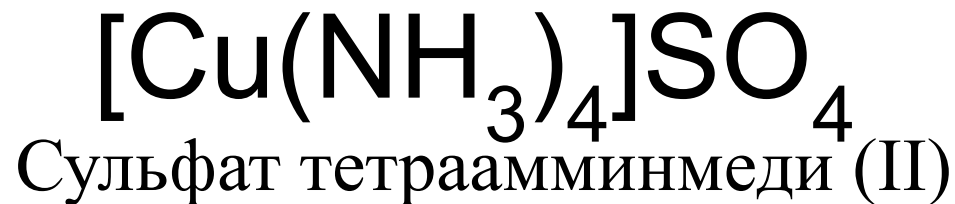


2. По природе лиганда:

- Гидроксокомплексы (OH^-)
- Аквакомплексы (H_2O)
- Аммиакатные комплексы (NH_3)
- Ацидокомплексы (CN^- - циано, CNS^- родано, NO_2^- - нитро, Cl^- - хлоро, SO_4^{2-} сульфато и т.д.)
- Карбонильные (CO)
- И др.

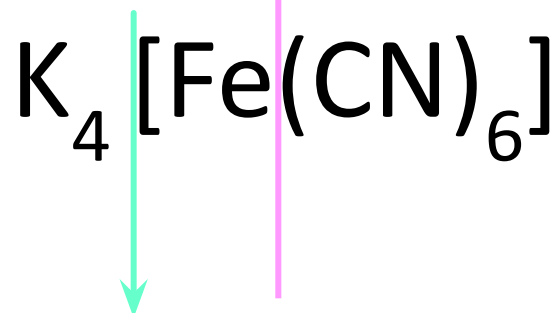
Номенклатура комплексных соединений

Лиганд	Название	Лиганд	Название
F⁻	фторо	:OH⁻	гидроксо
Cl⁻	хлоро	:OH₂	аква
Br⁻	бром	:NH₃	аммин
I⁻	иодо	:CO	карбонил
:NO₂⁻	нитро	:NCS⁻	изотиоцианато
:SCN⁻	тиоцианато	:CN⁻	циано



Диссоциация комплексных соединений

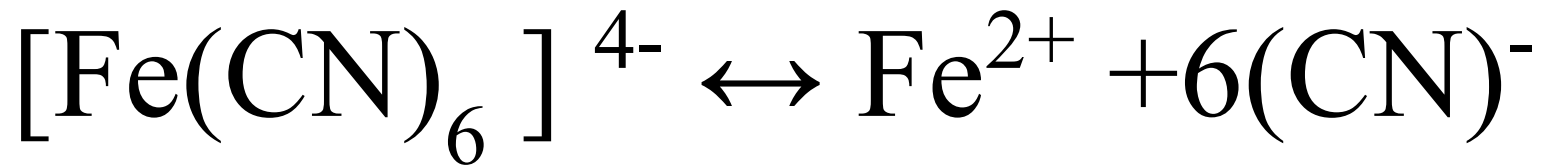
Ковалентная
(диссоциация по типу слабого
электролита)



Ионная связь
(диссоциация по типу
сильного электролита)



первичная диссоциация



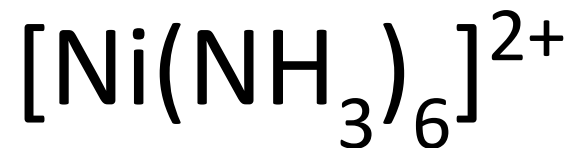
вторичная диссоциация

Константа нестойкости ($K_{\text{н}}$):

$$K_{\text{н}} = \frac{[\text{Fe}^{2+}] [\text{CN}^-]^6}{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}$$

$$K_{\text{н}} = 1 \cdot 10^{-31}$$

(очень прочный комплекс)

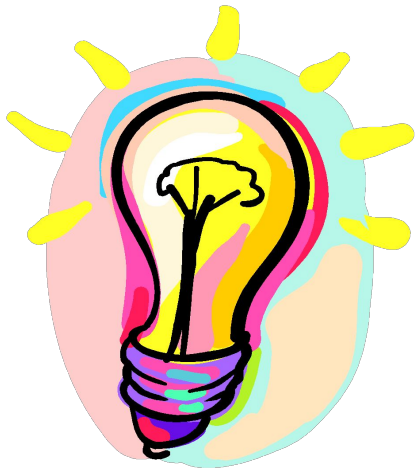


$$K_{\text{H}} = 2 \cdot 10^{-9}$$

(непрочный комплекс)

$$K_{\text{уст.}} = 1 / K_{\text{H}}$$

K_H и K_y относятся только к
комплексному иону!



Не забывайте !

Разрушение комплексных соединений

Разрушить комплекс  Связать один из ионов

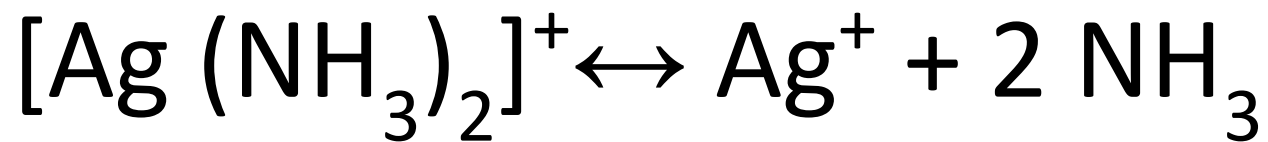
Труднорастворимый осадок

Слабый электролит

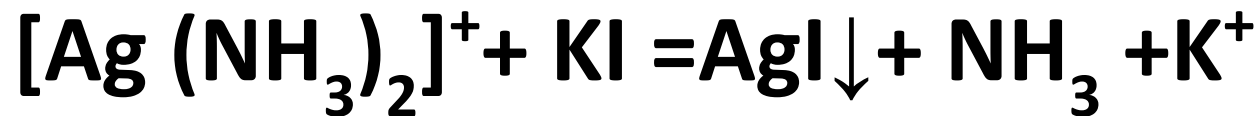
Окислить или восстановить

Выделить в виде газа

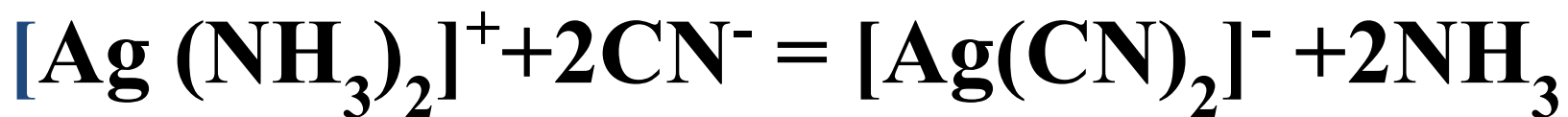
Связать в более прочный комплекс



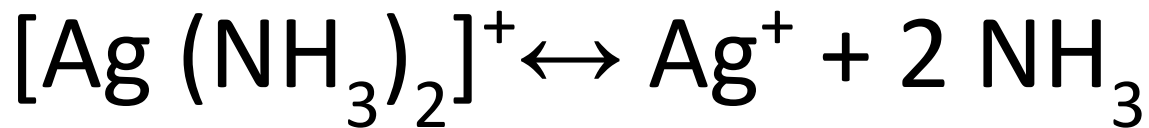
$$K_{\text{H}} = 9,3 \cdot 10^{-8}$$



$$\Pi P_{\text{AgI}} = 1,5 \cdot 10^{-16}$$



$$K_{\text{H}} = 8 \cdot 10^{-22}$$



+ KI

Образование
труднорастворимого
осадка

+ KCN

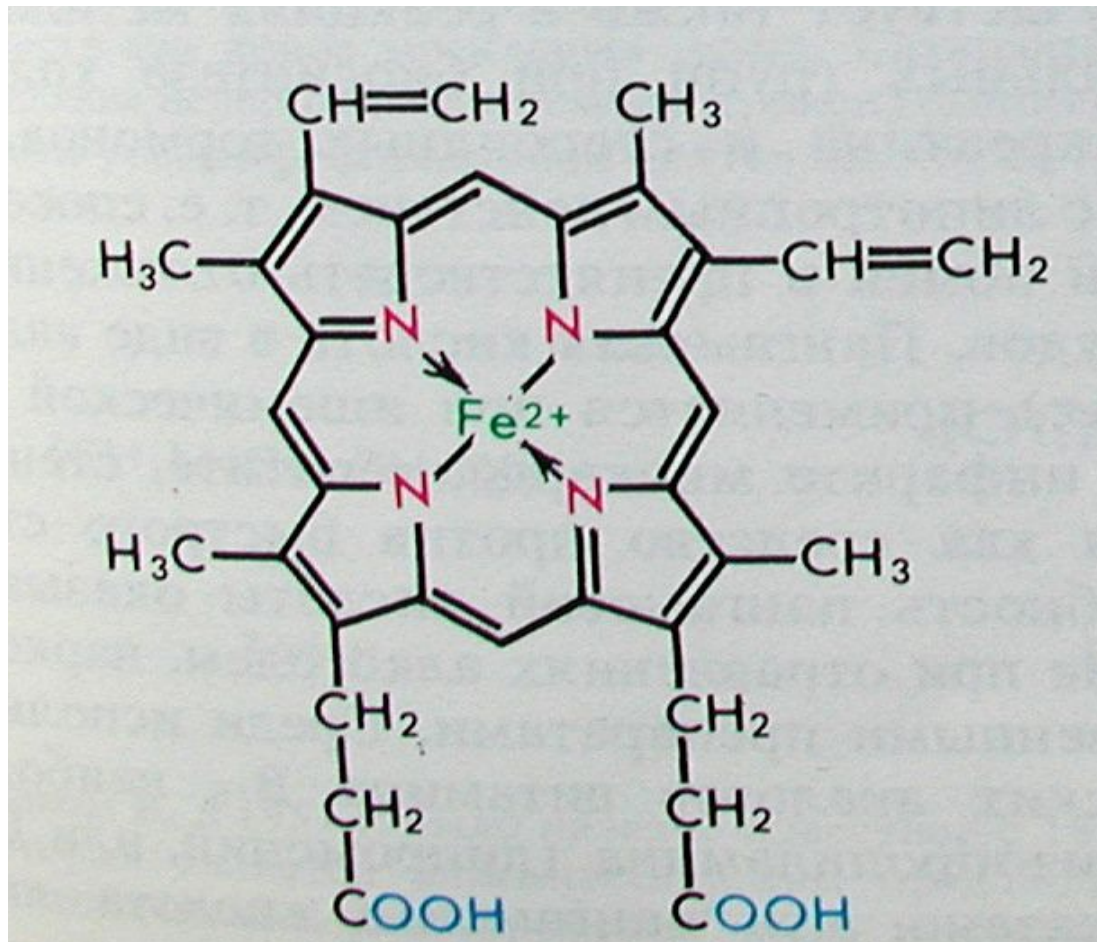
Образование
более прочного комплекса

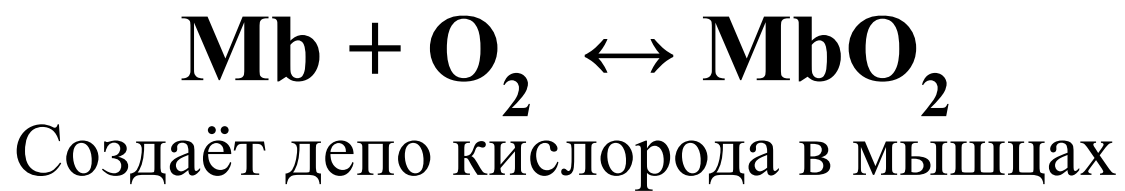
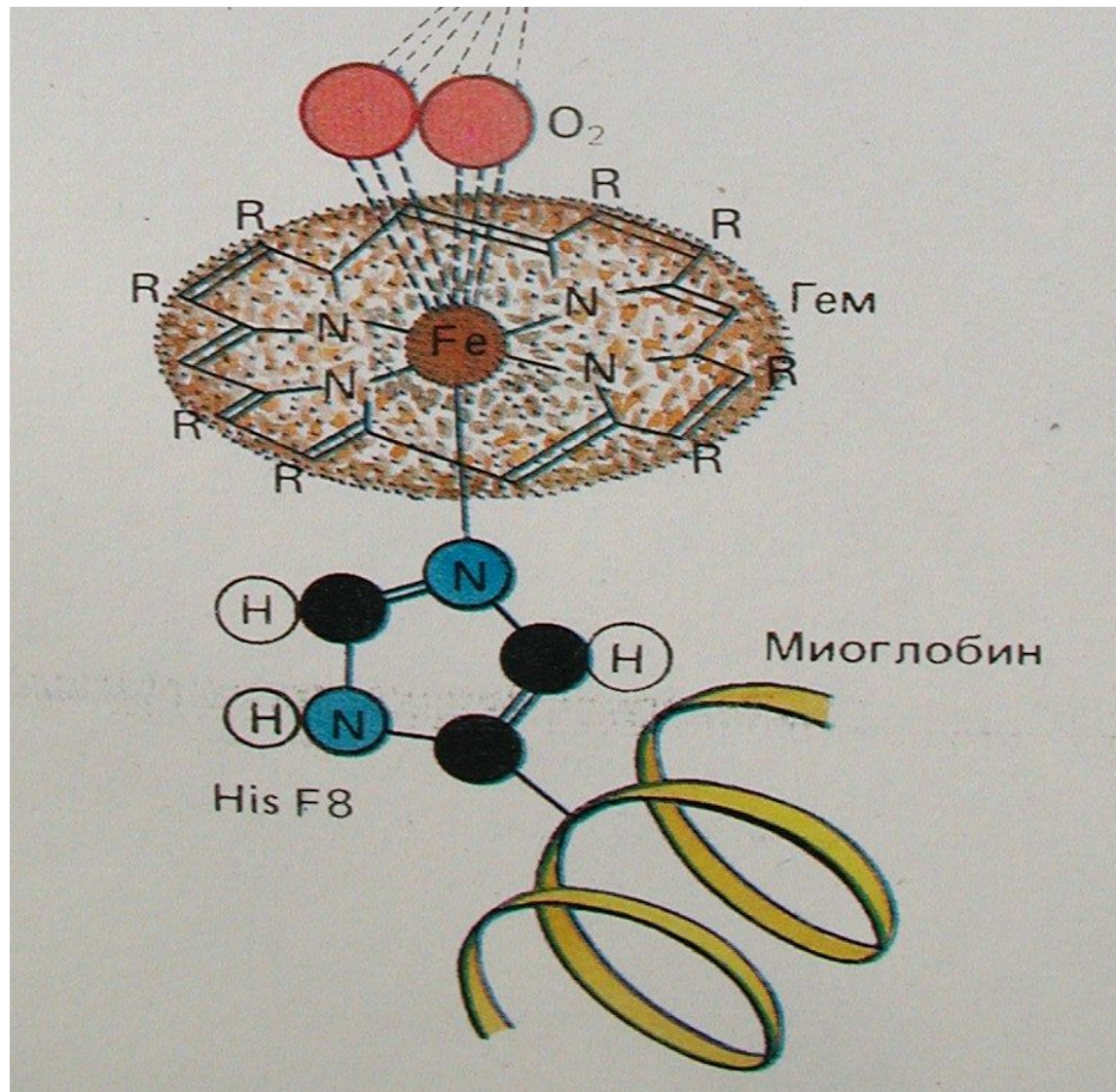
+ HNO₃

NH₄NO₃

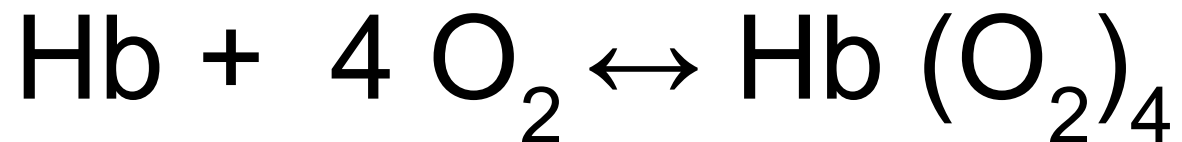
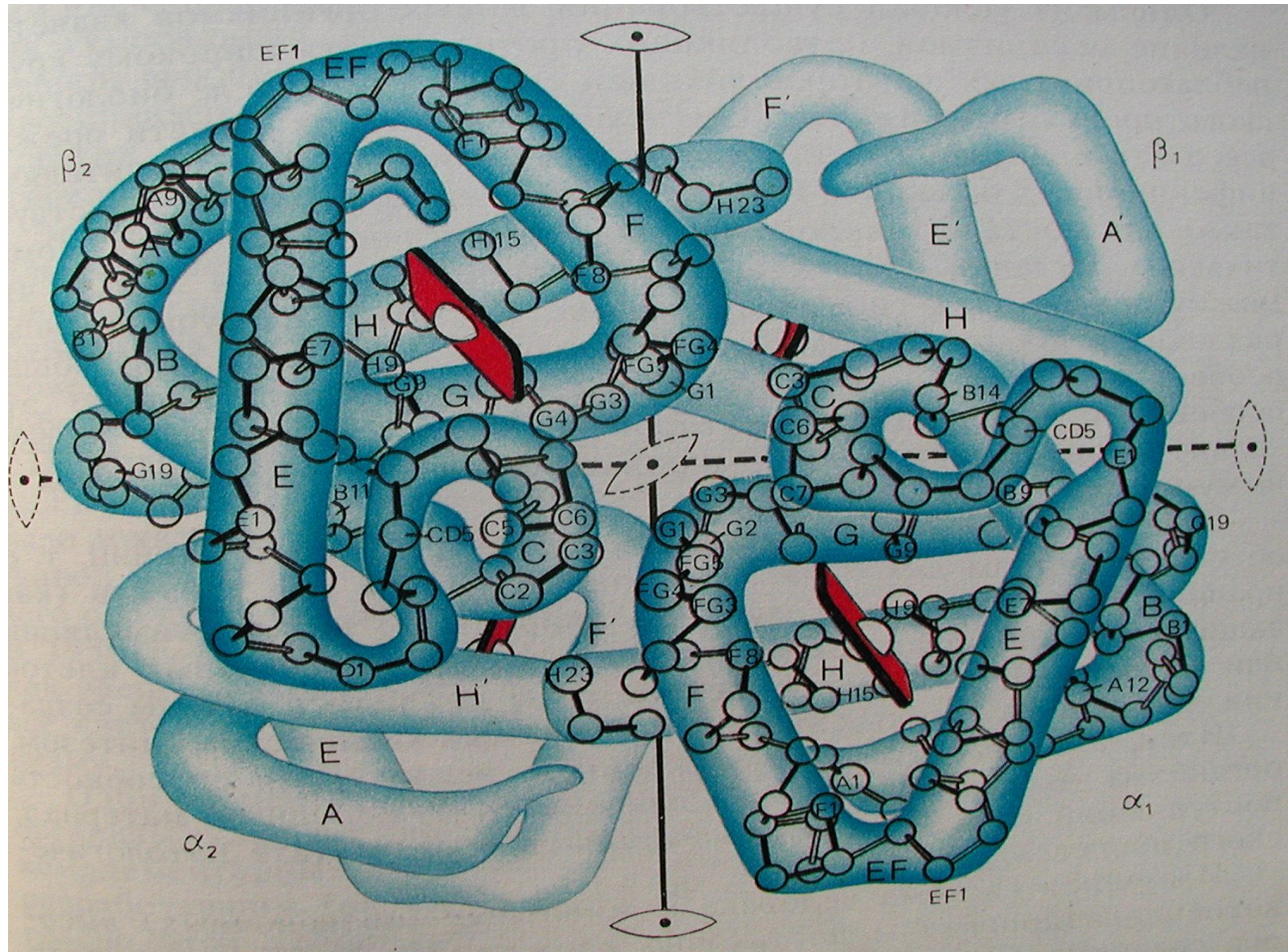
Биологическая роль комплексных соединений

Активный центр миоглобина –
макроциклическое соединение – **гем:**

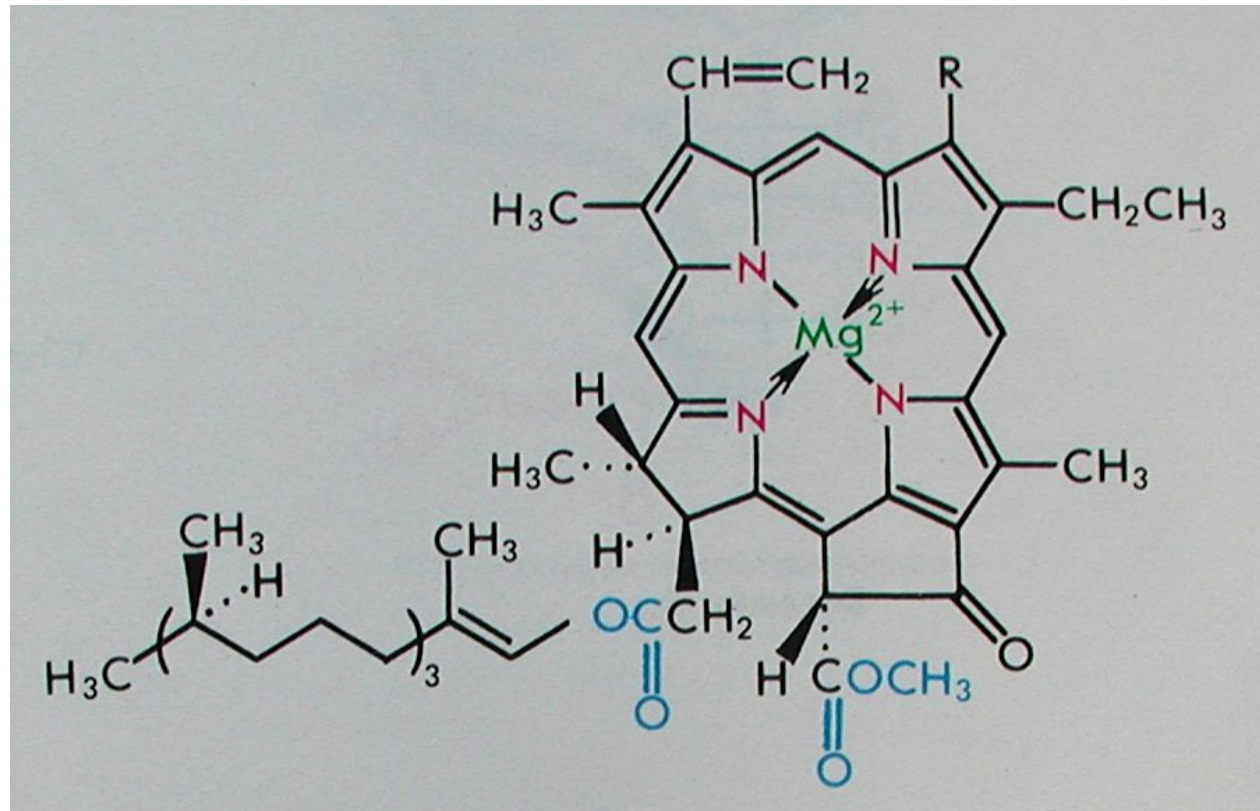




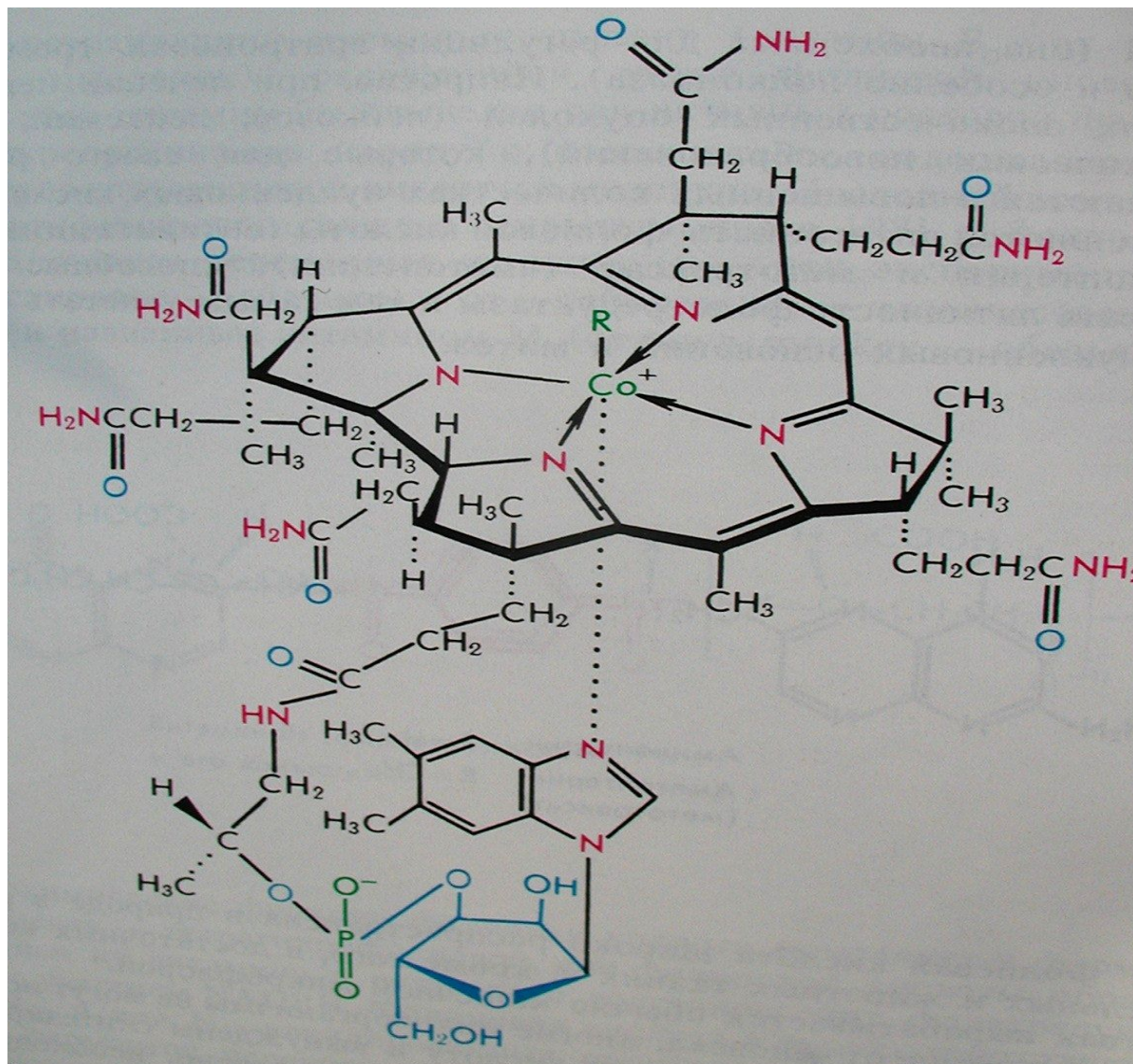
Гемоглобин:



Зеленый пигмент растений – хлорофилл:



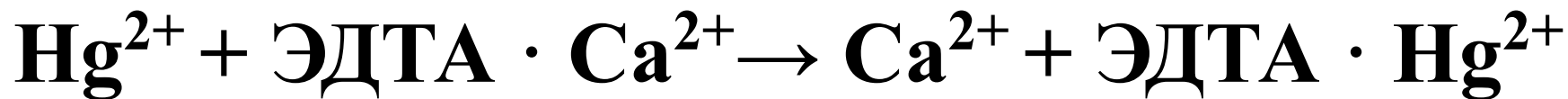
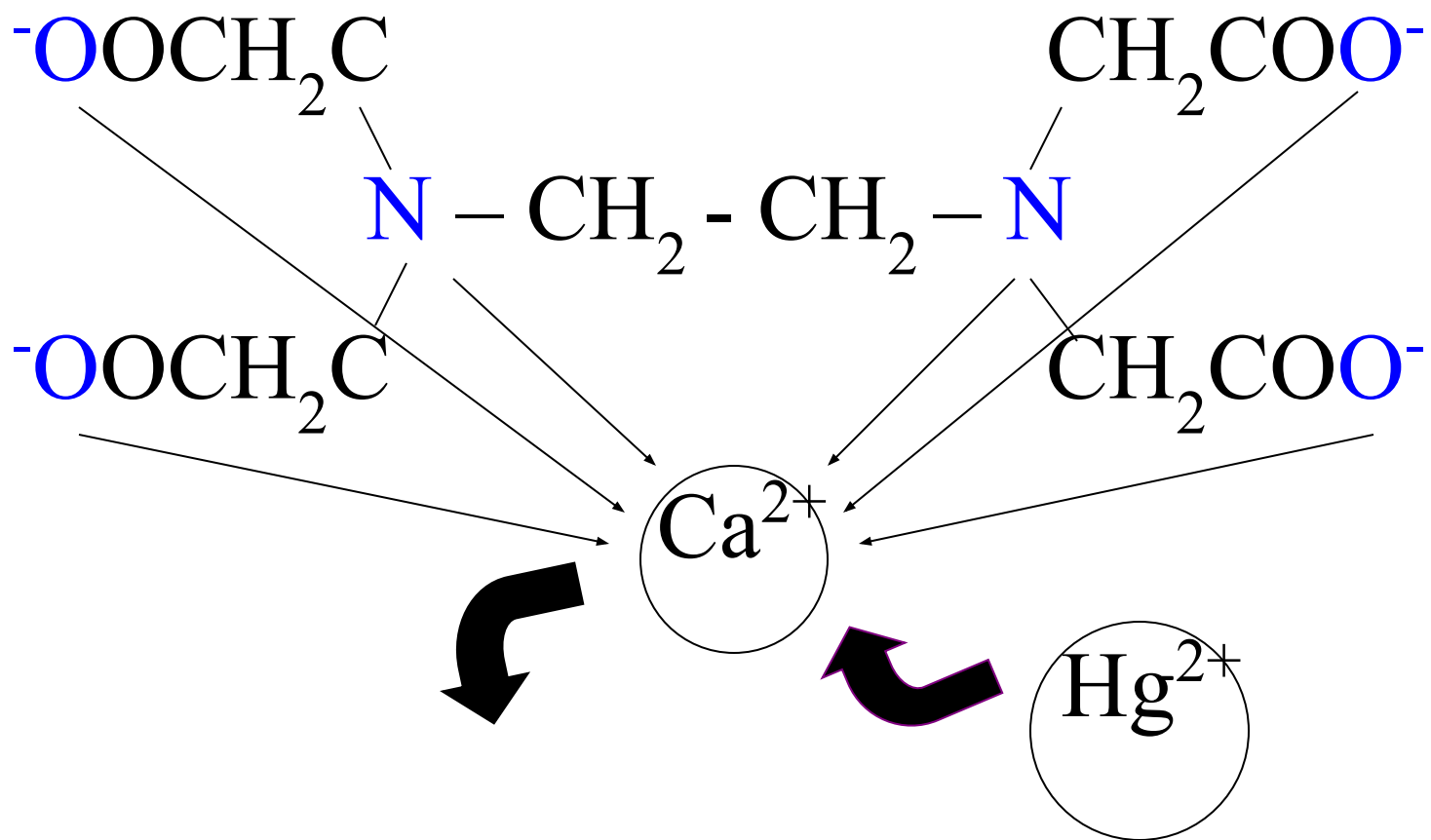
Синтезирует реакцию фотосинтеза



Витамин В₁₂

Применение комплексных соединений в медицине

-КОМПЛЕКСОНЫ: (тетрацин)



**-противоопухолевый препарат: цис-
изомер дихлородиамминплатины
(цис-платин)**



