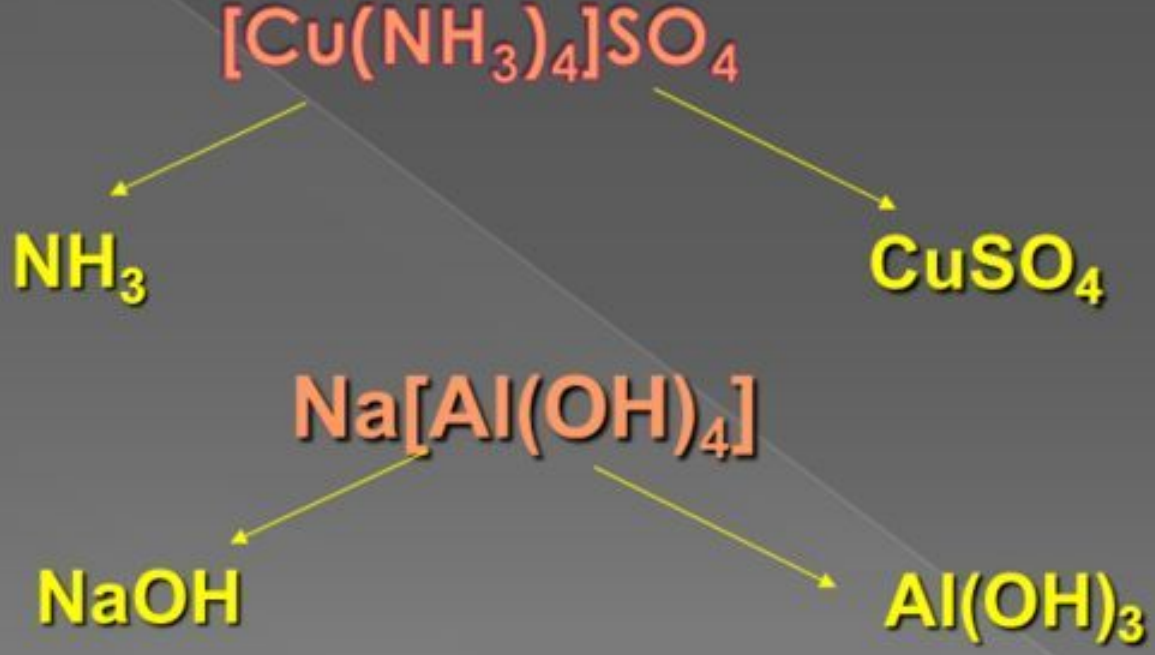
КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Комплексным соединением называют сложное соединение, образующееся при взаимодействии более простых неизменных частиц (атомов, ионов или молекул), каждая из которых способна существовать независимо в обычных условиях.



Комплексными соединениями, или просто **комплексами**, мы будем называть и комплексные ионы, и комплексные молекулы.

MyShared

Наиболее удачно строение и свойства таких соединений объясняет координационная теория.

Предложена в 1893 г. швейцарским химиком, лауреатом Нобелевской премии, профессором Цюрихского университета Альфредом Вернером (1866 – 1919) и дополненная русскими учёными Л.А Чугаевым, И.Л.Черняевым и А.А.Гринбергом.

MyShared

Большой вклад в развитие теории К.С. внесли российские ученые:

Л.А.Чугаев

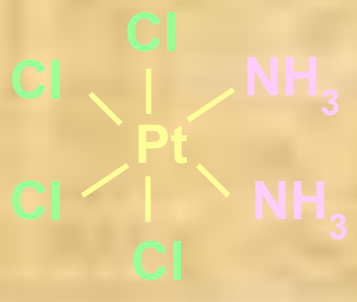
И.И.Черняев

А.А. Гринберг

Комплексные называют соединения, содержащие сложные ионы и молекулы, способные к существованию как а кристаллическом виде, так и в растворе.

Главная и побочная валентности

$PtCl_4 \cdot 2NH_3$

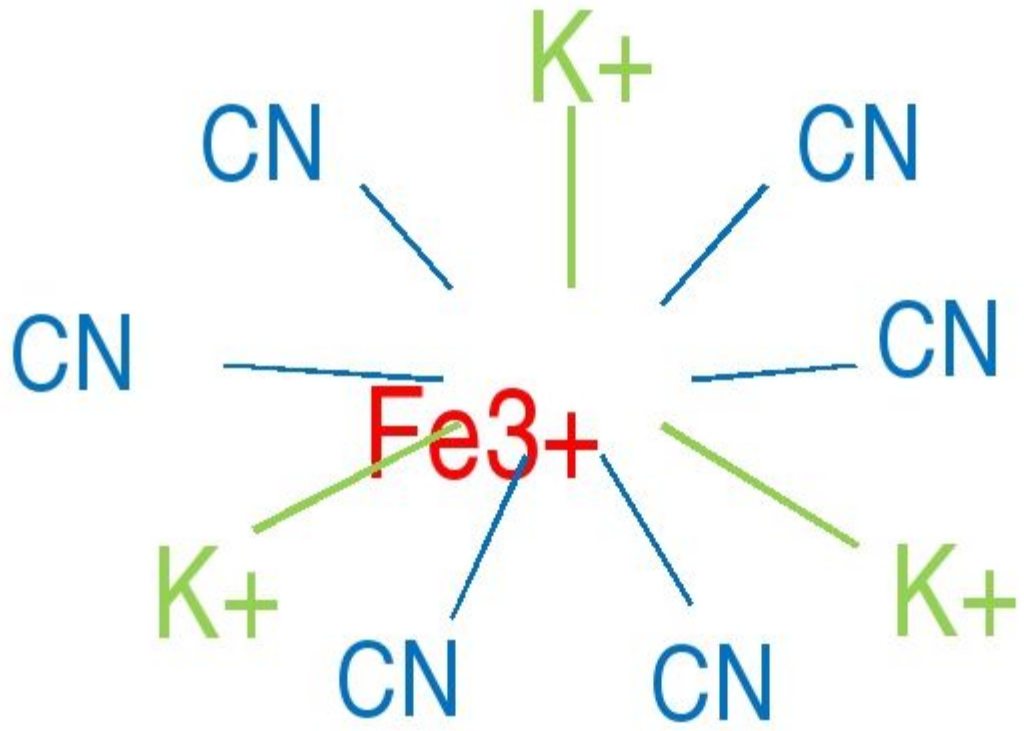


$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$

Главная валентность соответствует обычной валентности элемента, закономерности которой находят отражение в ПСХЭ

Побочная валентность – дополнительная, остаточная валентность, которую атомы проявляют после насыщения главной

Строение комплексного соединения по Вернеру:



CN насыщают побочную валентность

K+ насыщают обычную (главную) валентность

Состав.

- Согласно теории Вернера центральное положение в комплексных соединениях занимает, как правило, ион металла, который называют центральным ионом, или комплексообразователем.

- ***Комплексообразователь*** *– части ца (атом, ион или молекула), координирующая (располагающая) вокруг себя другие ионы или молекулы.*

Строение комплексного соединения

- Комплексообразователь обычно имеет положительный заряд, является *d*-элементом, проявляет амфотерные свойства, имеет координационное число 4 или 6. Вокруг комплексообразователя располагаются (координируются) молекулы или кислотные остатки – лиганды (адденды).

- ***Лиганды*** *– частицы (молекулы и ионы), координируемые комплексообразователем и имеющие с ним непосредственно химические связи (например, ионы:* OH, Cl–, I–, NO3– *нейтральные молекулы:* NH3, H2O, C

$$[N^{-3}H^{+1}_{4}]Cl^{-1}$$

ВНУТРЕННЯЯ СФЕРА:

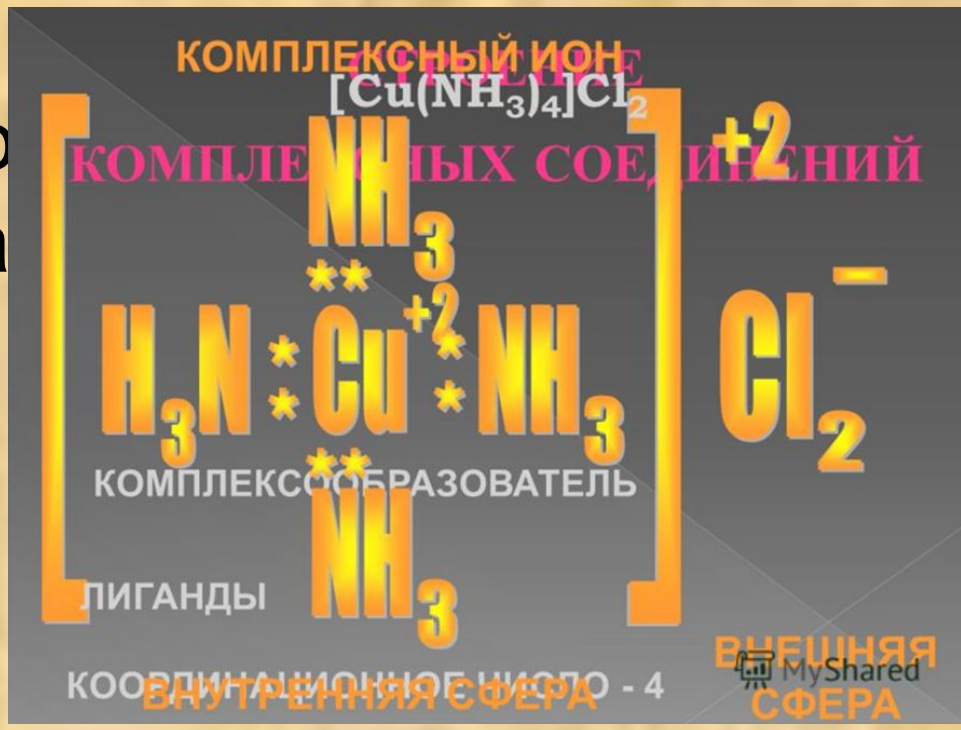
КОМПЛЕКСНЫЙ ИОН $[NH_4]^+$

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЬ N^{-3}

ЛИГАНДЫ H^+

ВНЕШНЯЯ СФЕРА АНИОН Cl^-

- Лиганды не связаны друг с другом, так как между ними действуют силы отталкивания. Когда лигандами являются молекулы, между ними возможно молекулярное взаимодействие.
- Координация лиганд около комплексообразователя является характерной чертой комплексных соединений.



Строение комплексных соединений

- Координационные соединения образованы металлами побочных подгрупп, имеющими, как правило, незавершенный d - уровень.
- Метод валентных связей (ВС) принимает во внимание донорно-акцепторное происхождение связей в комплексных соединениях. Образование комплексного иона можно объяснить наличием у катионов d-металлов вакантных орбиталей на s-, p-, d- и f- подуровнях:

Co^0

Co^{3+}

MyShared

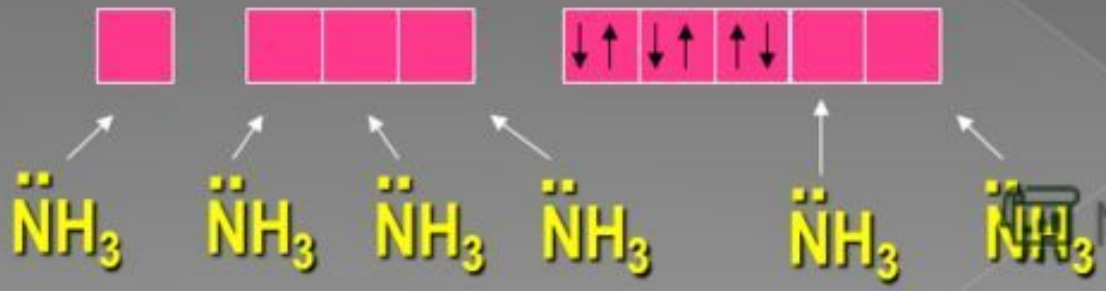
Строение комплексных соединений

- Для образования прочных связей внутри комплексного соединения энергетически выгодно освободить две d-орбитали спариванием электронов:

Co^{3+}

- Свободные орбитали атомов кобальта, в свою очередь, являются вакансиями для неподелённой электронной пары азота в молекуле аммиака. Так происходит образование внутренней координационной сферы комплексного соединения:

Co^{3+}



MyShared

Классификация комплексных соединений

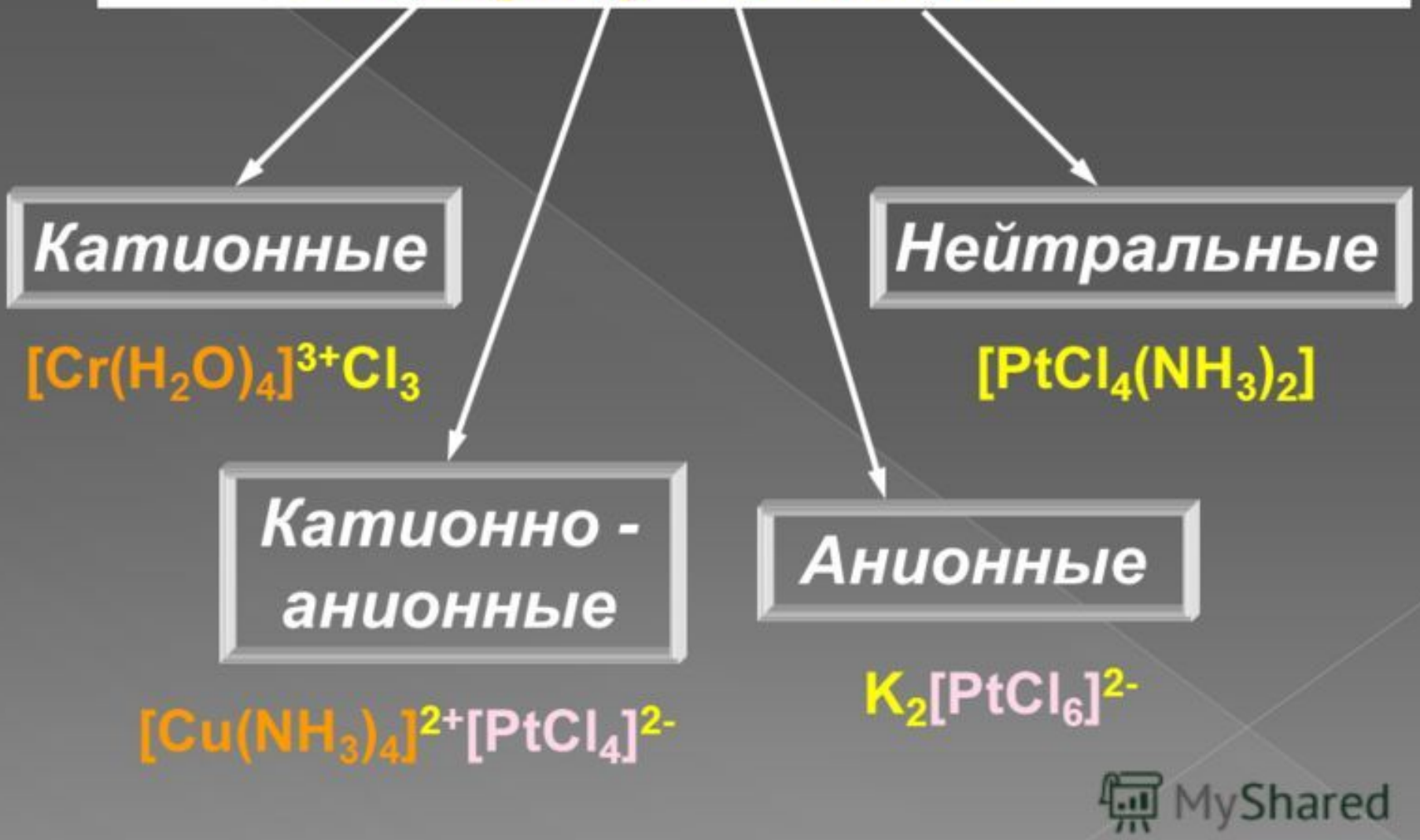
Комплексные соединения классифицируют

- по заряду комплекса
- по виду лигандов
- по составу внешней сферы

MyShared

Классификация

По заряду комплекса



MyShared

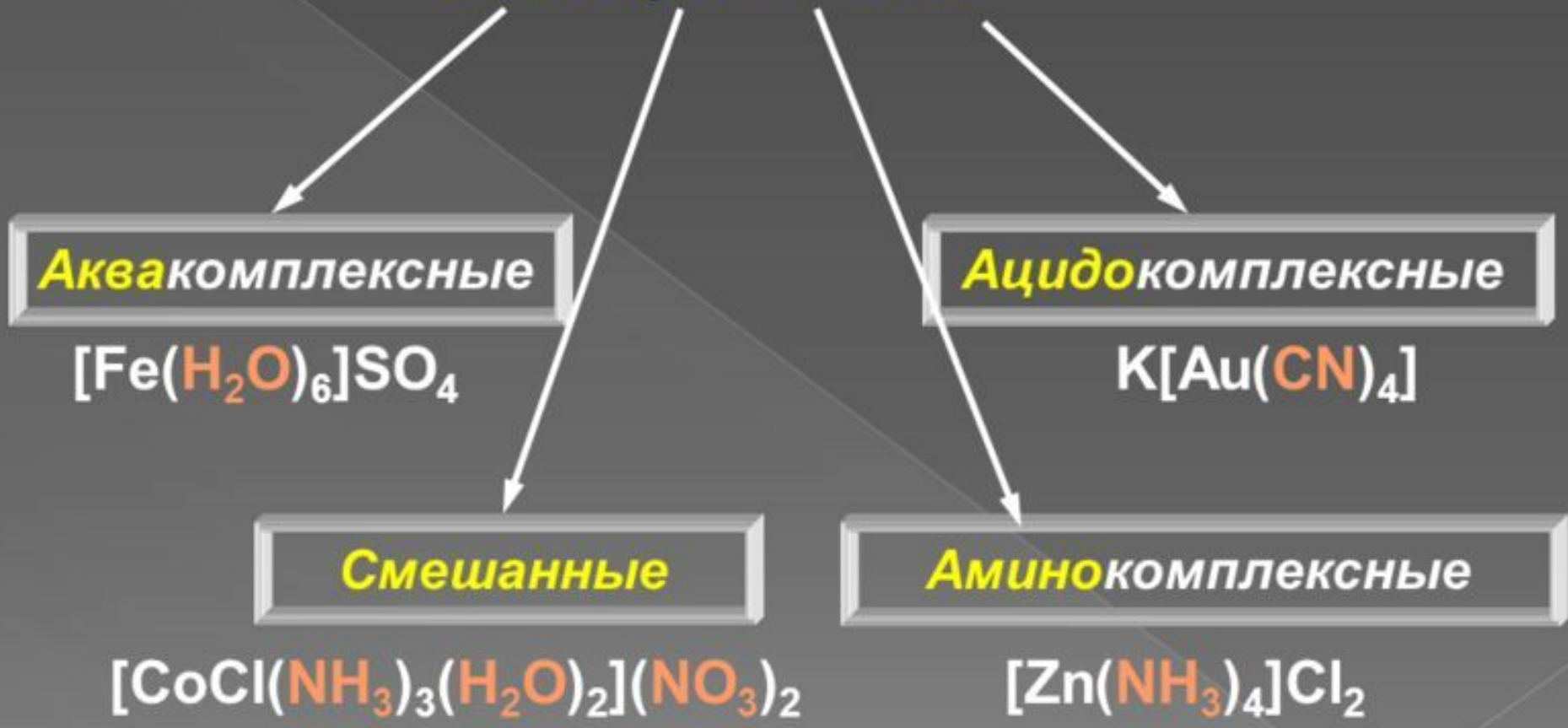
Классификация

По составу внешней сферы

MyShared

Классификация

По виду лигандов



MyShared

Номенклатура комплексных соединений

Правила названия комплексных соединений:

1. Первым называют анион, затем катион. Название комплекса пишут в одно слово.
2. В названии комплекса сначала перечисляют лиганды (по первым буквам русского алфавита), затем центральный атом.
3. Нейтральные лиганды называют без изменения; к названиям отрицательно заряженных лигандов прибавляют окончание «о».
4. Если одинаковых лигандов в комплексе несколько, перед их названием употребляют соответствующее греческое числительное.
5. Название комплексообразователя зависит от заряда комплекса.

5.1. Для нейтрального и катионного – именительный падеж (рус. яз.)

5.2. Для анионного комплекса - латинский язык (суффикс «ат»)

MyShared

НОМЕНКЛАТУРА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

ЧИСЛИТЕЛЬНЫЕ:

2- ди-

3- три-

4- тетра-

5- пента-

6- гекса-

НАЗВАНИЯ ЛИГАНДОВ:

H_2O – аква-

NH_3 – аммин-

OH^- - гидроксо-

$(CN)^-$ - циано-

$(NO_2)^-$ - нитро-

F^-, Cl^-, Br^-, I^- - фторо-, хлоро-, бромо-, йодо-

MyShared

Номенклатура комплексных соединений

1 – моно
2 – ди
3 – три
4 – тетра
5 – пента
6 – гекса

$K_3[\overset{+3}{Fe}(CN)_6]$

- Гексацианоферрат(III) калия

$[\overset{+2}{Cu}(NH_3)_4]Cl_2$

- Хлорид тетраамминмеди(II)

H_2O – аква
NH_3 – аммин
Cl^- – хлоро-
NO_2^- - нитро
CN^- - циано-
SCN^- - родано-

Порядок перечисления лиганд:

1. Анионные: H^-, O^{2-}, OH^-, простые анионы, многоатомные анионы, органические в алфавитном порядке
1. Нейтральные: NH_3, H_2O и т.д.
2. Катионные: $N_2H_5^+$ и т.д.

- -о
+ -иум

НОМЕНКЛАТУРА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

$Na^{+}_{2}[Zn^{+2}(OH)^{-}_{4}]$

гидроксо натрия

$[Cr^{+3}(H_2O)^{0}_{6}]\,Cl^{-}_{3}$

хлорид гексааквахрома (III)

$K^{+}_{2}\,[Hg^{+2}\,I^{-}_{4}]$

тетрайодомеркурат (II) калия

MyShared

НАЗОВИТЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

$Na_3[AlF_6]$

Гексафтороалюминат натрия

$Na[Al(OH)_4]$

Тетрагидроксоалюминат натрия

$K_4[Fe(CN)_6]$

Гексацианоферрат (II) калия

MyShared

НАЗОВИТЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

$[Cu(NH_3)_4]SO_4$

Сульфат тетрааммминмеди (II)

$[Ag(NH_3)_2]Cl$

Хлорид диамминсеребра

$[Cr(H_2O)_6]Cl_3$

Хлорид гексааквахрома (III)

MyShared

СОСТАВЬТЕ ФОРМУЛЫ ВЕЩЕСТВ

Гексахлороплатинат (IV) калия

Ответ: $K_2[PtCl_6]$

Нитрат гексааквааалюминия

Ответ: $[Al(H_2O)_6](NO_3)_3$

Гексагидроксохромат (III) натрия

Ответ: $Na_3[Cr(OH)_6]$

Нитрат гексаамминникеля (II)

Ответ: $[Ni(NH_3)_6](NO_3)_2$

MyShared

$$Na^{+}_{2}[Zn^{+x}(OH)^{-}_{4}]$$

$$(+1)\cdot 2 + x + (-1)\cdot 4 = 0$$

$$x = 0-2+4$$

$$x = +2$$

$$Na^{+}[Zn^{+2}(OH)^{-}_{4}]$$

РАССТАВЬТЕ СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ ИОНА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЯ:

$Na_3[AlF_6]$ Ответ: $Na^+_3[Al^{+3}F^-_6]$

$K[MgCl_3]$ Ответ: $K^+[Mg^{+2}Cl^-_3]$

$Na[Al(OH)_4]$ Ответ: $Na^+[Al^{+3}(OH)^-_4]$

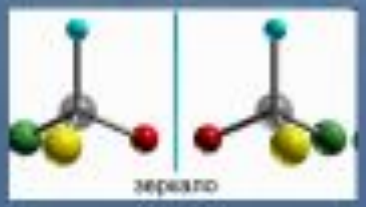
$Na_4[Fe(CN)_6]$ Ответ:$Na^+_4[Fe^{+2}(CN)^-_6]$

Рождение стереохимии

Якоб Вант-Гофф
(1852 — 1912)

1874 г.

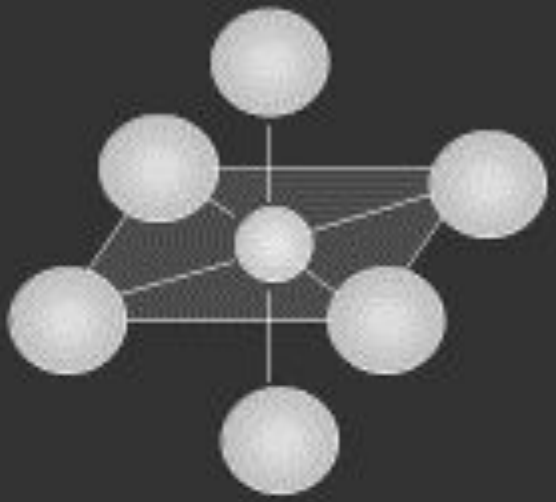
«Предложение применять в пространстве современные структурно-химические формулы вместе с примечанием об отношении между оптической вращательной способностью и химической конструкцией органических соединений»



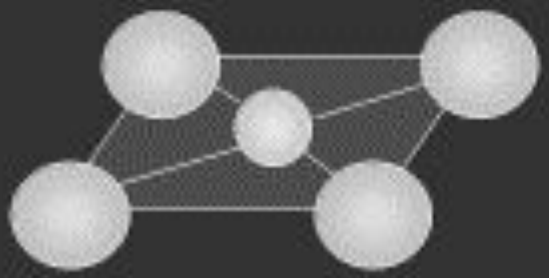
«Фантастическая чепуха,
напрочь лишенная какого бы то ни было
фактического основания и
совершенно непонятная серьезному исследователю»

Г. Кольбе

Строение комплексного соединения

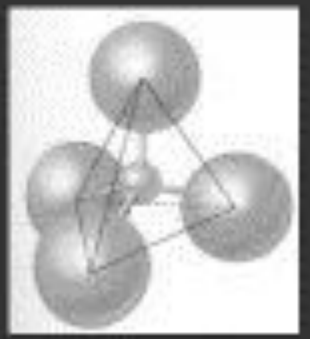


$K_3[Fe(CN)_6]$



$[Cu(NH_3)_4]Cl_2$

$[Zn(NH_3)_4]Cl_2$



Форма комплексного иона

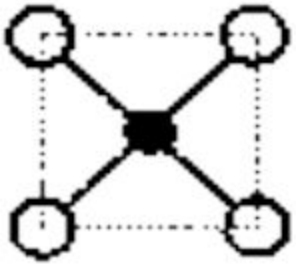
КЧ = 2

Гантель

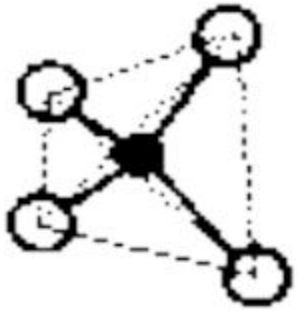
КЧ = 3

Треугольник

КЧ = 4

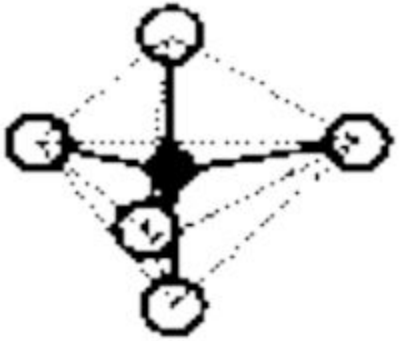


Квадрат



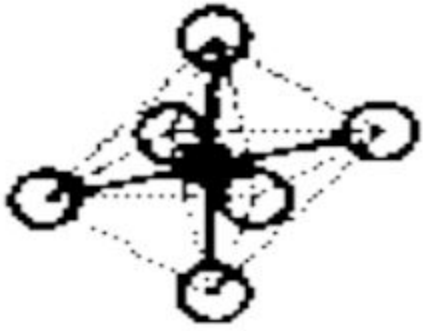
Тетраэдр

КЧ = 5



Тригональная бипирамида

КЧ = 6



Октаэдр

Образец текста
Второй уровень
Третий уровень
Четвертый уровень
Пятый уровень

Изомерия комплексов

$PtCl_2 \cdot 2NH_3$

$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$

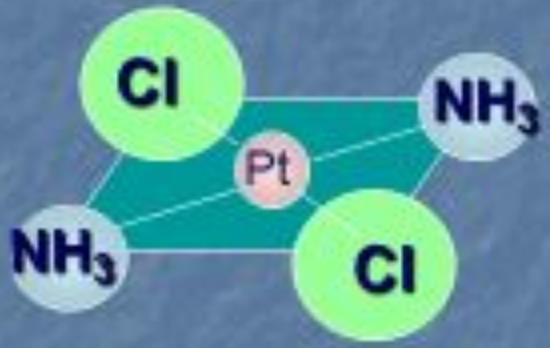
Цис-изомер

Соль Пейроне

1844 г. М. Пейроне

Оранжево-желтый

Транс-изомер



Хлорид второго основания Рейзе

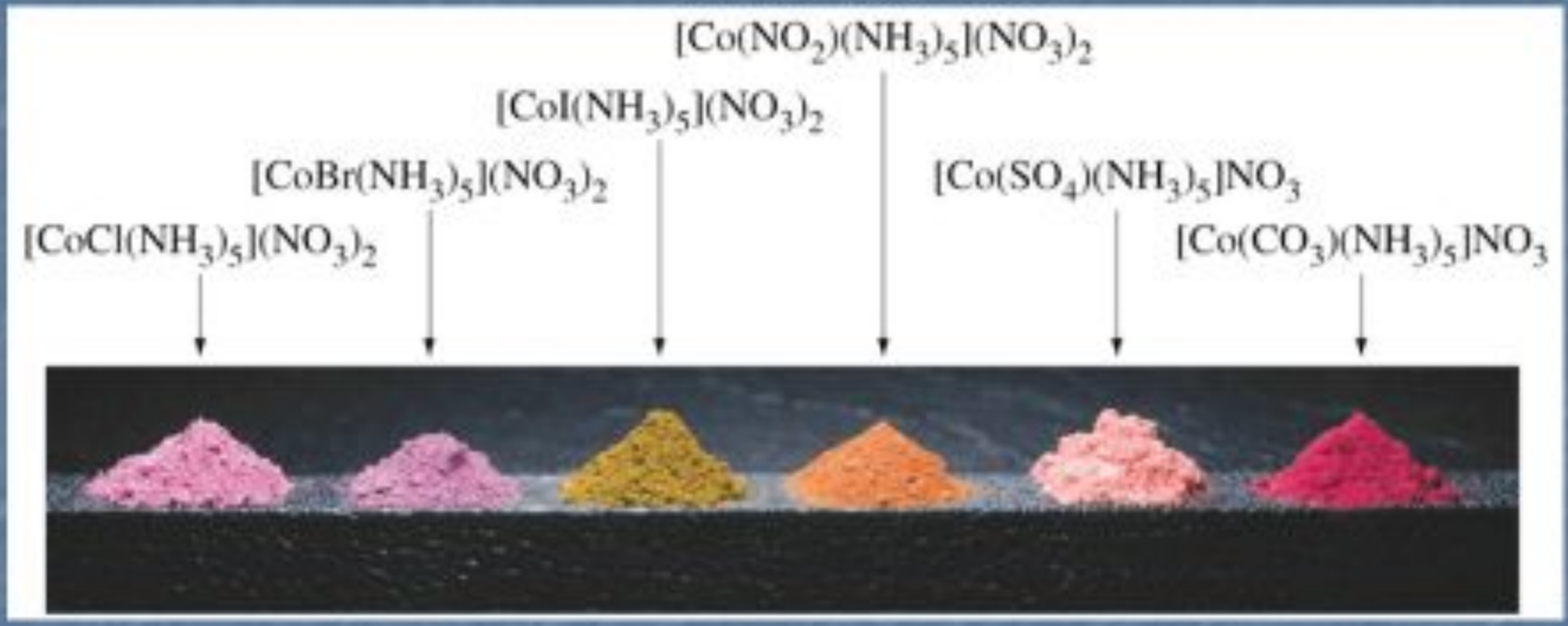
ветло-желтый

Противоопухолевая активность!

Мичиганский ун-т, д-р Барнетт Розенберг

Сольватная изомерия

$[Cr(H_2O)_6]Cl_3$	Фиолетовый
$[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2$	Светло-зеленый
$[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl$	Темно-зеленый


[Co(NO2)(NH3)5](NO3)2
[CoI(NH3)5](NO3)2
[CoBr(NH3)5](NO3)2
[Co(SO4)(NH3)5]NO3
[CoCl(NH3)5](NO3)2
[Co(CO3)(NH3)5]NO3

Комплексные соединения в растворах

Первичная диссоциация комплексных соединений

$K_3[Fe(CN)_6] = 3K^+ + [Fe(CN)_6]^{3-}$

$[Cu(NH_3)_4]SO_4 = [Cu(NH_3)_4]^{2+} + SO_4^{2-}$

$[Ag(NH_3)_2]Cl = [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$

Вторичная диссоциация комплексов

$[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftharpoons [Ag(NH_3)]^+ + NH_3$

$[Ag(NH_3)]^+ \rightleftharpoons Ag^+ + NH_3$

$[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftharpoons Ag^+ + 2NH_3$

$$K_H = \frac{[Ag^+]\,[NH_3]^2}{[\,[Ag(NH_3)_2]^+\,]} = 9{,}3 \cdot 10^{-8}$$

Диссоциация комплексов (или реакции обмена лигандов на молекулы растворителя) количественно характеризуется константами нестойкости комплексов $K_н$.

Что же такое комплексы?

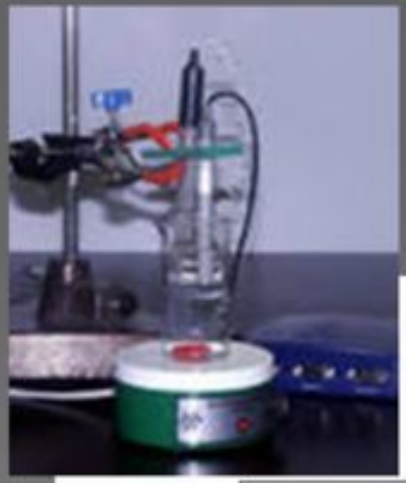
- **Комплексные соединения** – вещества, существующие как в кристаллическом состоянии, так и в растворе,

особенностью которых является наличие центрального атома (акцептора электронов), окруженного лигандами (донорами электронов).

В растворе лиганды способны ступенчато и обратимо отщепляться от центрального атома по гетеролитическому типу.

Комплексные соединения используются:

-в аналитической химии



- для разделения некоторых металлов и получения металлов высокой степени чистоты;

-в качестве красителей;

- для устранения жесткости воды;

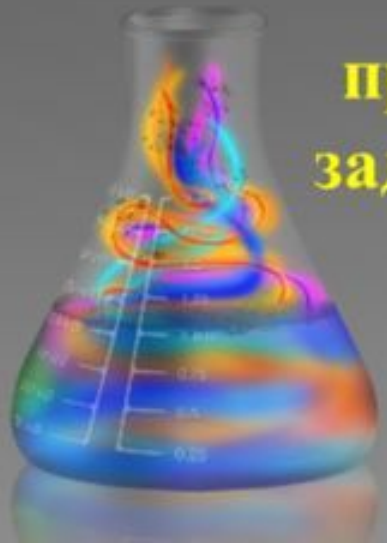
- в качестве катализаторов важных биохимических процессов.

- в гальванотехнике;

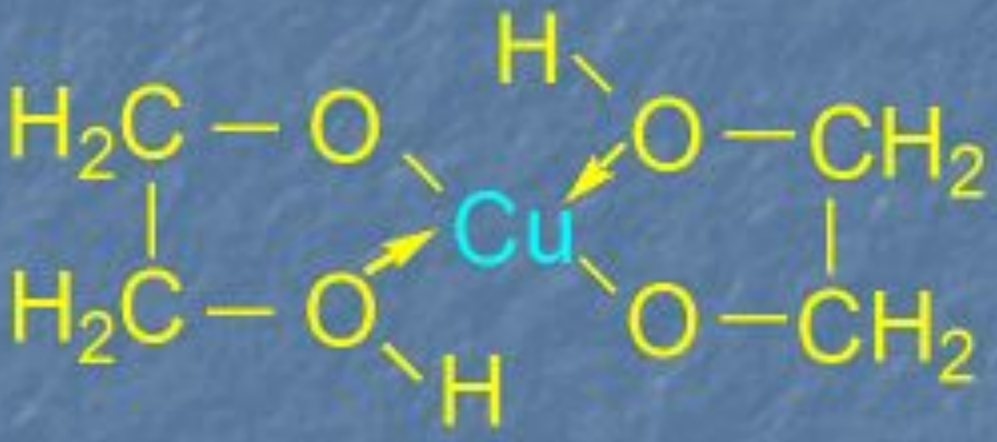
- в борьбе с коррозией металлов;

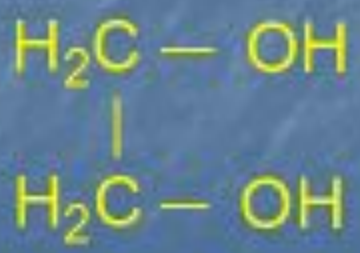
- в практике дезактивации;

при производстве веществ с заранее заданными свойствами в качестве катализаторов и т.д.



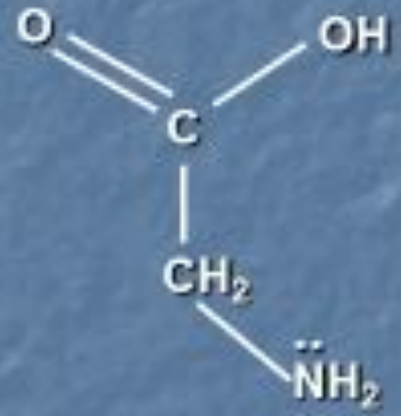
Хелатные комплексные соединения



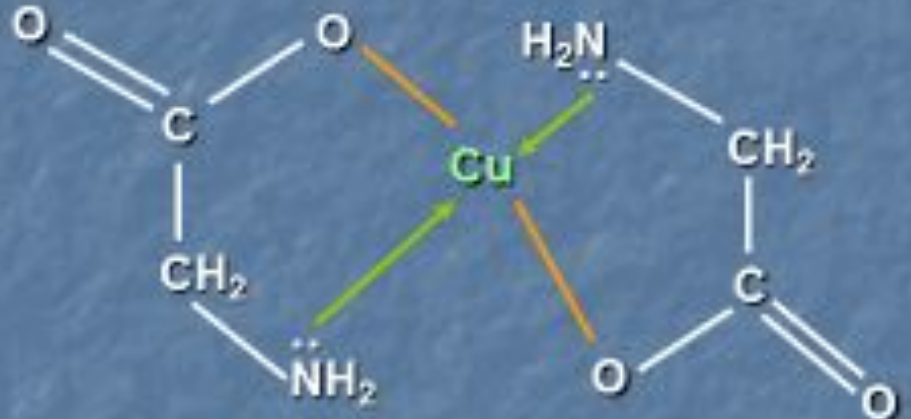


Термин «хелат»
1920 г. Морган и Дрю

Внутрикомплексные соединения (ВКС)



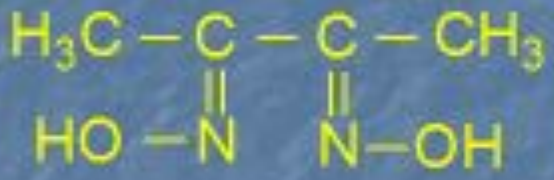
Глицин



Внутрикомплексные соединения
с полидентатными лигандами получаются в тех случаях,
когда ионы металла-комплексообразователя замещают атомы водорода функциональных групп органического соединения и, кроме того, взаимодействуют с какими-либо группами за счет координационной связи

Не содержат внешнесферных ионов, комплексы - неэлектролиты

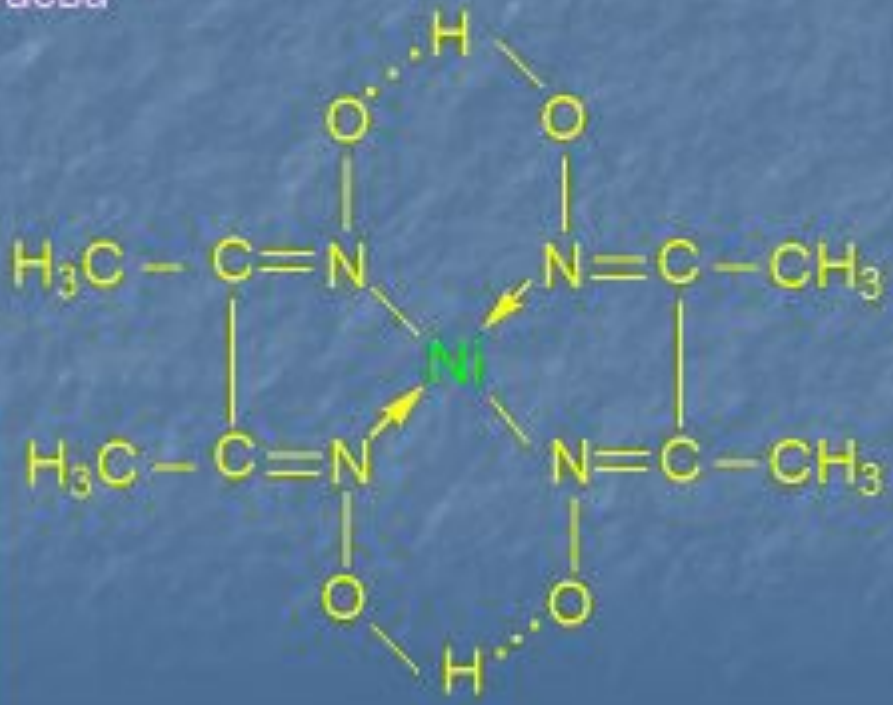
Качественная реакция на Ni^{2+} с диметилглиоксимом



+ $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ →

Реактив Чугаева

Лев Александрович Чугаев (1873-1922)

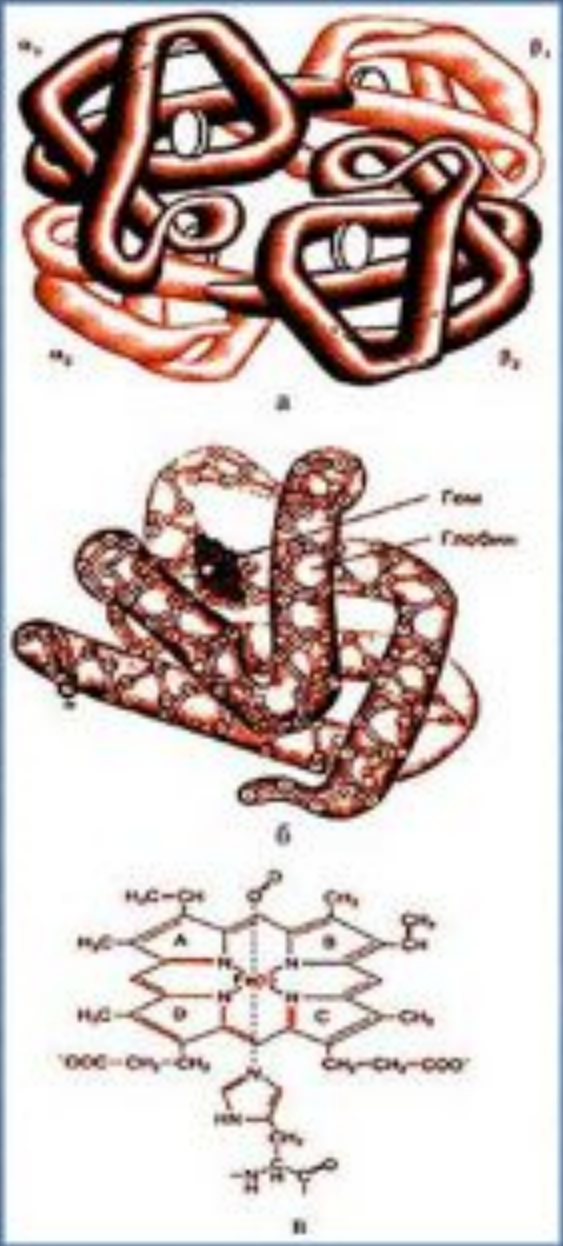


+ $2NH_4^+$ + $4NH_3$

Хлорофилл

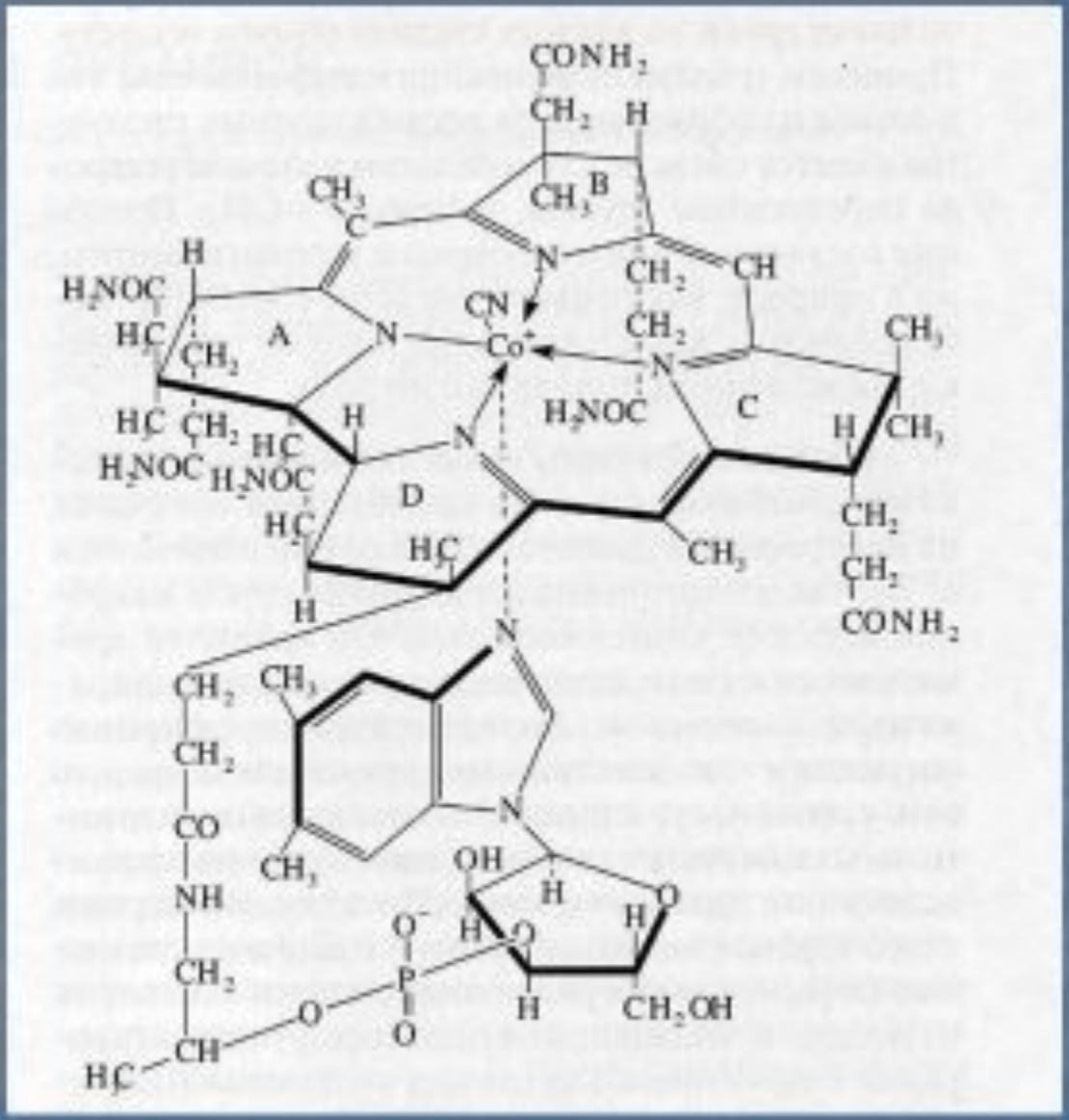
H3C
CH=CH2
N
H3C
CH3
N
Mg
N
CH2-CH3
H2C
N
H2C
O=C
O
CH2
CH
O
C
O-CH3
CH3
H3C—C—(CH2)3—CH—(CH2)3—CH—(CH2)3—CH—CH3
CH3
CH3
CH3

Гемоглобин



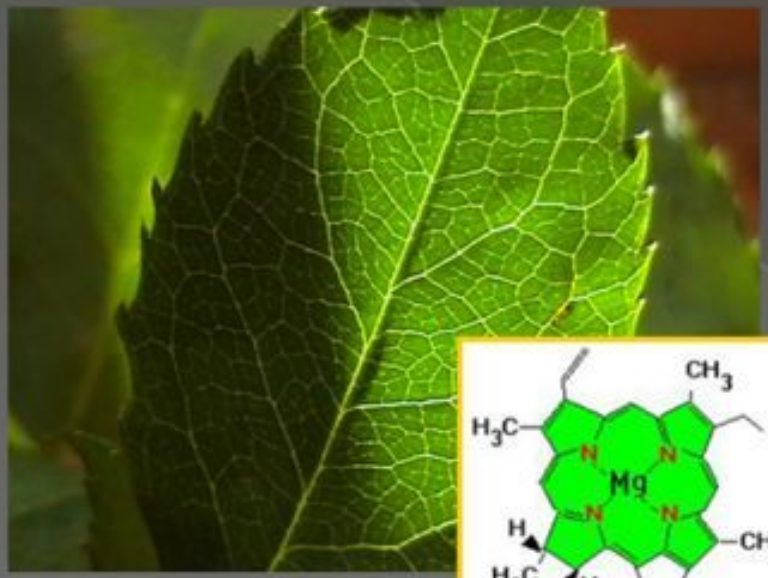
Гем а (формилпорфирин)

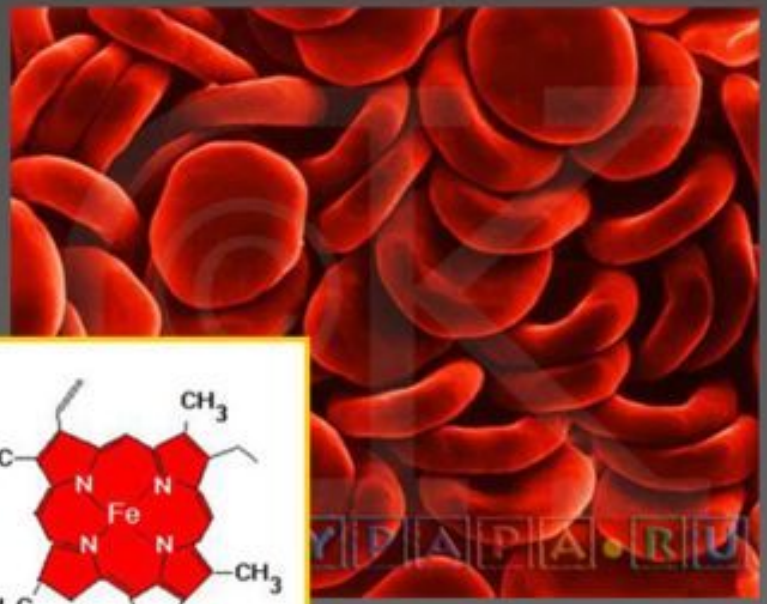
B_{12}

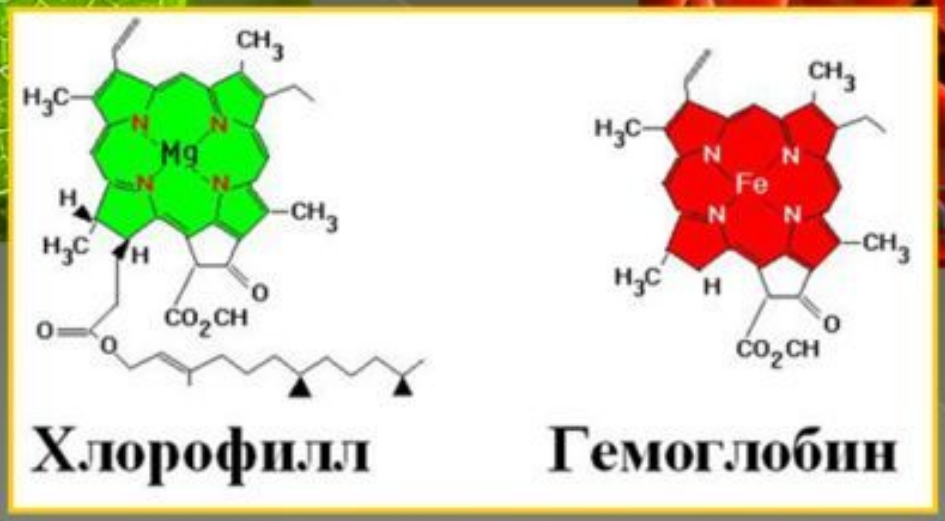


1964 г. – Дороти Ходжкин

Биологическое значение комплексов







Хлорофилл Гемоглобин

Органические вещества, которые выполняют физиологические функции в организме растений и животных: хлорофилл и гемоглобин.

MyShared

Закрепление

- Заполните пропуски в листе рассказа «Комплексные соединения».
- Строение комплексных соединений объясняется с позиций … теории швейцарского ученого Альфреда Вернера.
- Согласно названной теории в комплексном соединении различают две сферы – …
- В комплексных соединениях центральный ион или атом металла, называется …, он удерживает вокруг себя некоторое число ионов или молекул, называемых … (от лат. ligo – «связываю»).
- Совокупность … и … называется … сферой комплекса (комплексным ионом).
- Комплексообразователь связан с лигандами … связями, образованными по … механизму.

Домашнее задание

Напишите формулы следующих соединений:

- 1) сульфат гексаамминхрома (II);
- 2) нитрат гидроксодиамминаквaплатины (II);
- 3) гексацианоферрат (II) калия;
- 4) тетрагидроксокупрат (II) натрия;
- 5) трихлоротриамминкобальт (III).
- Определите: а) заряд внутренней сферы, б) степень окисления комплексообразователя; в) координационное число комплексообразователя;