Комплексные соединения

Комплексные соединения (лат. complexus — сочетание, обхват) или координационные соединения (лат. co — «вместе» и ordinatio — «упорядочение») — это соединения (нейтральные молекулы или ионы), которые образуются в результате присоединения к данному иону (или атому), называемому комплексообразователем, нейтральных молекул или других ионов, называемых лигандами.

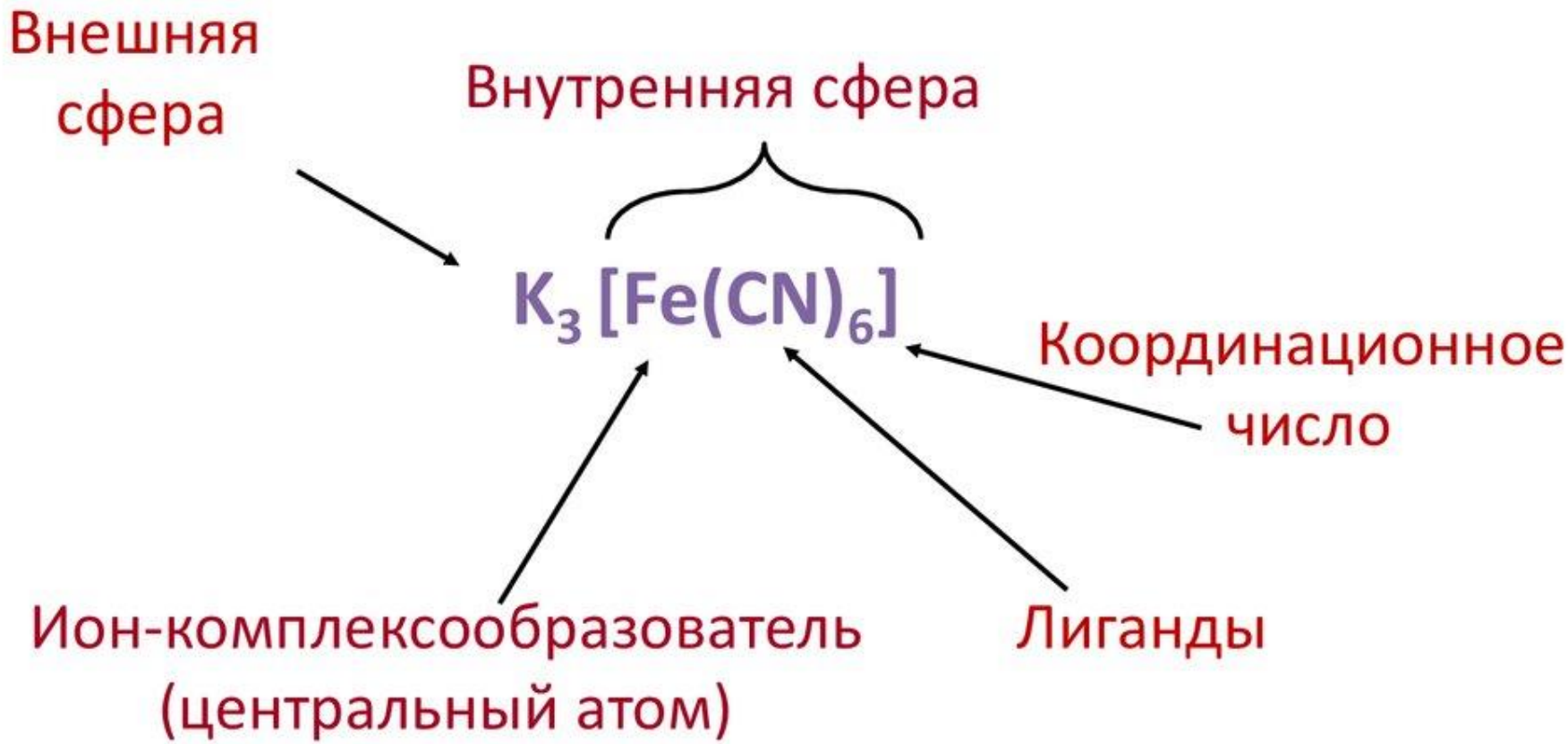
Альфред Вернер – швейцарский химик, создатель координационной теории, которая легла в основу химии комплексных соединений, лауреат Нобелевской премии по химии (1913).

Основные положения координационной теории А. Вернера

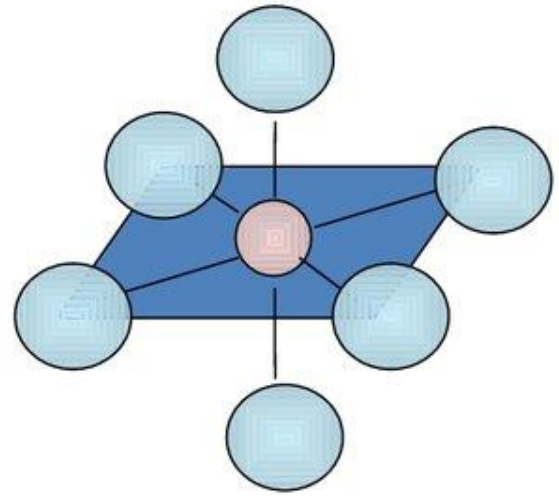
Координационное число как правило определяется валентностью

Валентность центрального атома	Координационное число
1	2
2	**4**, 6
3	**6**, 4
4	**8**, 6

Строение комплексного соединения



Строение комплексного соединения



Внешняя сфера

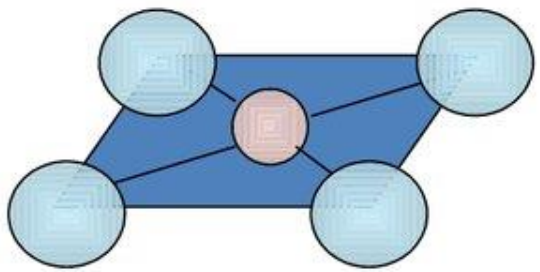
Внутренняя сфера

$K_3[Fe(CN)_6]$

Ион-комплексообразователь

Координационное число

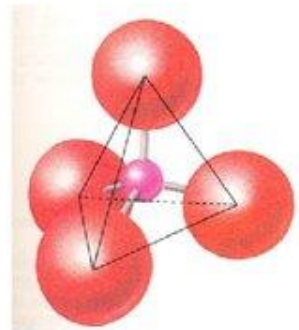
Лиганды



$[Cu(NH_3)_4]Cl_2$

Внутренняя сфера

Внешняя сфера



Химическая связь в комплексных соединениях

- ✓ **Между внешней и внутренней сферой – электростатическое ион-ионное взаимодействие**

- ✓ **Между комплексообразователем и лигандами – ковалентная связь по донорно-акцепторному механизму**

Теория валентных связей (ВС)

- Между комплексообразователем и лигандами возникают ковалентные связи, образованные по **донорно-акцепторному механизму**.
- **Донор – лиганд** (поставщик пары электронов)
- **Акцептор – комплексообразователь** (наличие свободных АО)
- Все вакантные орбитали комплексообразователя, принимающие участие в образовании связи, одинаковы по энергии и по форме, т.е. они **гибридизованы.**

Примеры:

$[Fe(CN)_6]^{3-}$ – гексацианоферрат(III)-ион

$[Ag(CN)_2]^-$ – дицианоаргентат(I)-ион

$K_2[HgI_4]$ – тетраиодомеркурат(II) калия

$K_2[PtCl_6]$ – гексахлороплатинат(IV) калия

Ag – аргент-

Au – аур-

Cu – купр-

Fe – ферр-

Hg – меркур-

Mn – манган-

Ni – никкол-

Pb – плюмб-

Sb – стиб-

Sn – станн-

НОМЕНКЛАТУРА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

ЧИСЛИТЕЛЬНЫЕ:

2- ди-

3- три-

4- тетра-

5- пента-

6- гекса-

НАЗВАНИЯ ЛИГАНДОВ:

H_2O - аква

NH_3 - амин

CO - карбонил

OH^- - гидроксо-

$(CN)^-$ - циано

$(NO_2)^-$ - нитро

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

Латинские цифры (для химии)

Например: CCl_4 — тетрахлорид углерода, PCl_3 — трихлорид фосфора, CO_2 — диоксид углерода.

Количество атомов	Приставка
1	моно-
2	ди-
3	три-
4	тетра-
5	пента-
6	гекса-
7	гепта-
8	окта-
9	нона-
10	дека-

Номенклатура комплексных соединений.

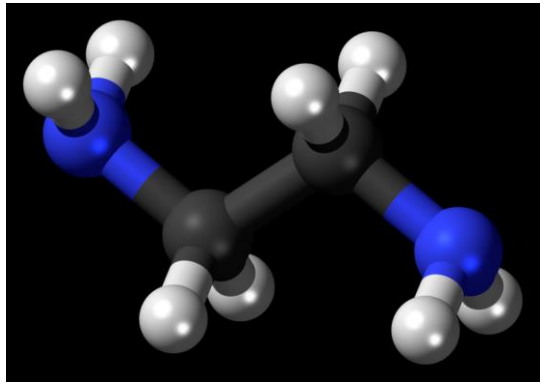
1. Названия лигандов

L^- : окончание «о»	
F^-	фторо-
Cl^-	хлоро-
O^{2-}	оксо-
S^{2-}	тио-
OH^-	гидроксо-
SO_4^{2-}	сульфато-
CN^-	циано-
NO_2^-	нитро-
H^-	гидридо-
(H^+)	(гидро-)

L^0 : название	
H_2O	аква
NH_3	аммин
CO	карбонил
NO	нитрозил
py	пиридин C_5H_5N
en	этилендиамин $NH_2CH_2CH_2NH_2$

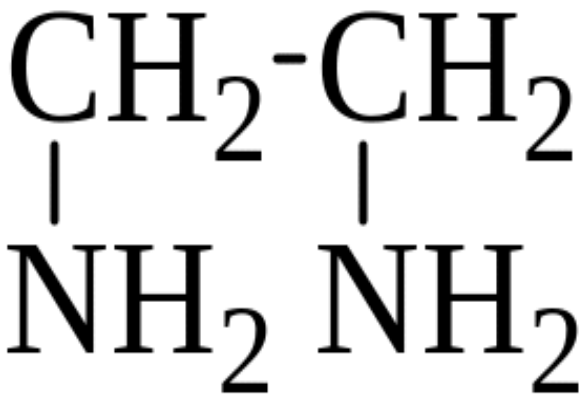
L^+ : окончание «ий»	
$N_2H_5^+$	гидразиний
H^+	гидро-

Этилендиамин (1,2-диаминоэтан) $H_2NCH_2CH_2NH_2$ — органическое соединение класса аминов. Это широко используемый строительный блок в химическом синтезе, так что уже 1998 году его производство составляло 500 млн кг.



Химическая формула: $C_2H_8N_2$

Состояние: бесцветная жидкость



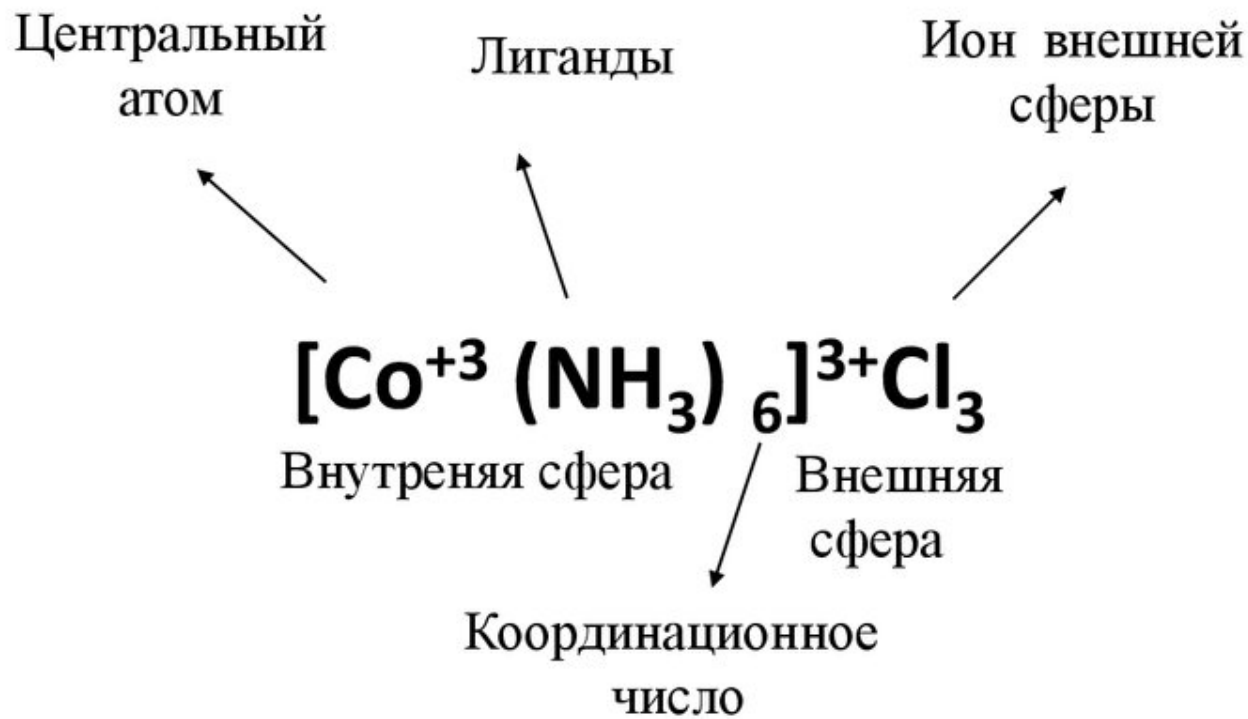
этилендиамин

КООРДИНАЦИОННОЕ ЧИСЛО

- Координационное число (к.ч.) – это число свободных атомных орбиталей, предоставляемых комплексообразователем.
- Обычно к.ч. равно удвоенному заряду иона комплексообразователя.
- Наиболее характерные координационные числа – 2,4,6.

Комплекообразователь	Координационное число
Ag^{+}	2
Cu^{2+}, Zn^{2+}	4
Fe^{3+}, Co^{3+}	6

Составные части комплексных соединений





Пример: **Заряд внутренней сферы комплексного соединения Z равен алгебраической сумме зарядов комплексообразователя и лигандов.**

$$+2 + 4(0) = +2$$

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

Химические свойства

Комплексные соединения можно условно разделить на две большие группы: **электролиты** и **неэлектролиты.**

К неэлектролитам относят нейтральные комплексы.

1. Отщепление ионов внешней сферы

Комплексы, имеющие ионную внешнюю сферу, в растворе подвергаются **диссоциации** на **комплексный ион** и **ионы внешней сферы** и ведут себя в разбавленных растворах как **сильные электролиты.**

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

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

Комплексные соединения

Классификация

По заряду комплекса

1) **Катионные комплексы** образованы в результате координации вокруг положительного иона нейтральных молекул (H_2O, NH_3 и др.).
$[Zn(NH_3)_4]Cl_2$ — хлорид тетраамминцинка(II)
$[Co(NH_3)_6]Cl_2$ — хлорид гексаамминкобальта(II)

2) **Анионные комплексы:** в роли комплексообразователя выступает атом с положительной степенью окисления, а лигандами являются простые или сложные анионы.
$K_2[BeF_4]$ — тетрафтороберриллат(II) калия
$Li[AlH_4]$ — тетрагидридоалюминат(III) лития
$K_3[Fe(CN)_6]$ — гексацианоферрат(III) калия

3) **Нейтральные комплексы** образуются при координации молекул вокруг нейтрального атома, а также при одновременной координации вокруг положительного иона — комплексообразователя отрицательных ионов и молекул.
$[Ni(CO)_4]$ — тетракарбонилникель

Устойчивость комплексных соединений в водных растворах

Комплексные соединения с заряженной координационной сферой — сильные электролиты:

$$K_4[Fe(CN)_6] \rightarrow 4K^+ + [Fe(CN)_6]^{4-}$$

Координационная сфера диссоциирует как слабый электролит:

1) $[Fe(CN)_6]^{4-} \leftrightarrow [Fe(CN)_5]^{3-} + CN^-$
2) $[Fe(CN)_5]^{3-} \leftrightarrow [Fe(CN)_4]^{2-} + CN^-$
3) $[Fe(CN)_4]^{2-} \leftrightarrow [Fe(CN)_3]^- + CN^-$
4) $[Fe(CN)_3]^- \leftrightarrow [Fe(CN)_2] + CN^-$
5) $[Fe(CN)_2] \leftrightarrow [Fe(CN)]^+ + CN^-$
6) $[Fe(CN)]^+ \leftrightarrow [Fe]^{2+} + CN^-$

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Лабораторный опыт.

Получение тетрагидроксоалюмината натрия

$$AlCl_3 + 3NaOH = Al(OH)_3\downarrow + 3NaCl$$

$$Al(OH)_3 + NaOH = Na[Al(OH)_4]$$

Лабораторный опыт.

Получение гидроксида тетраамминмеди (II)

$$CuCl_2 + 2NH_3 + 2H_2O = Cu(OH)_2\downarrow + NH_4Cl$$

$$Cu(OH)_2 + 4NH_3 = [Cu(NH_3)_4](OH)_2$$

1. Ионы, находящиеся за пределами координационной сферы, называются:

а) лигандами б) комплексообразователями

в) внешней сферой комплекса г) внутренней сферой комплекса

2. Какое количество ионов образует при первичной диссоциации комплекс $K[CoCl_4(NH_3)_2]$

а) 2 б) 3 в) 7 г) 8

3. Назвать комплексное соединение: $[Co(NH_3)_5Br]SO_4$

а) сульфат пентаамминобромо кобальта (III) б) сульфит пентаамминобромо кобальта (III)

в) сульфат бромопентааммино кобальта (III) г) сульфатоамминобромидокобальт

4. Определить заряд внутренней сферы, комплексообразователь, лиганд, координационное число соединения $[Co(NH_3)_5Br]SO_4$:

а) –2, Br^-, NH_3, 5 б) +2, Co^{2+}, NH_3, 5 в) +2, Co^{3+}, NH_3, Br^-, 6 г) -2, Co^{2+}, NH_3, Br^-, 6

5. Выражение $K_{нест.}$ соединения $[Co(NH_3)_5Br]SO_4$:

а) $\frac{\left[SO_4^{2-}\right]\cdot[Co(NH_3)_5Br]}{[[Co(NH_3)_5Br]SO_4]}$ б) $\frac{[Co^{3+}]\cdot[NH_3]^5\cdot[Br^-]}{[[Co(NH_3)_5Br]^{2+}]}$ в) $\frac{\left[Co^{3+}\right]+[NH_3]^5+[Br^-]}{[[Co(NH_3)_5Br]^{2+}]}$ г) $\frac{\left[Co^{3+}\right]\cdot[NH_3]^5}{[[Co(NH_3)_5Br]^{2+}]}$

Соединения «в квадратных скобках»



$K_3[Fe(CN)_6]$– красная кровяная соль



$K_4[Fe(CN)_6]$ –желтая кровяная соль



$[Ag(NH_3)_2]OH$ –аммиачный раствор оксида серебра

Получение комплексных соединений

1. Образование аммиакатов меди и серебра

1а. Налить в пробирку 5 капель раствора $CuSO_4$ и подействовать на него раствором *NaOH*. К образовавшемуся осадку $Cu(OH)_2$ прибавить избыток раствора аммиака. Происходит растворение осадка и изменение окраски вследствие образования ионов $[Cu(NH_3)_4]^{+2}$.Составить уравнения реакций.

1б. Действием на нитрат серебра (5 капель) соляной кислотой получить осадок хлорида серебра *AgCl*. Слить с отстоявшегося осадка жидкость и прибавить к нему избыток раствора аммиака. Осадок растворяется вследствие образования растворимой комплексной соли $[Ag(NH_3)_2]Cl$.

При добавлении к этому раствору азотной кислоты аммиачный комплекс разрушается. Выпадает белый осадок.

Лабораторный опыт

« Взаимодействие сульфата меди(II) с гидроксидом натрия»



1) Данная реакция протекает при соприкосновении веществ.
2) Признаки реакции: изменение окраски; образование осадка.
3) Тип реакции: реакция обмена.

$$CuSO_4 + 2NaOH = Cu(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4$$

Реакция обмена

Водный раствор аммиака может образовать окрашенные соединение, которое является комплексной солью.

В эту реакцию аммиак вступает за счёт того , что у атома азота есть не поделённая электронная пара. Эта реакция является особенной, так как основание с основанием не должно реагировать.

$$CuSO_4 + 2NaOH \rightarrow Cu(OH)_2 + Na_2SO_4$$

$$4NH_3 + Cu(OH)_2 \rightarrow [Cu(NH_3)_4](OH)_2$$

1б. Действием на нитрат серебра (5 капель) соляной кислотой получить осадок хлорида серебра AgCl. Слить с отстоявшегося осадка жидкость и прибавить к нему избыток раствора аммиака. Осадок растворяется вследствие образования растворимой комплексной соли $[Ag(NH_3)_2]Cl$.

При добавлении к этому раствору азотной кислоты аммиачный комплекс разрушается. Выпадает белый осадок.



Раствор хлорида натрия осаждает катионы серебра в виде белого творожистого осадка AgCl.

Осадок чернеет на свету, растворим в водном растворе аммиака вследствие образования комплексной соли хлорида диаммин серебра $[Ag(NH_3)_2]Cl$.

$$AgNO_3 + NaCl = AgCl\downarrow + NaNO_3$$

$$AgCl + 2NH_3 = [Ag(NH_3)_2]Cl$$

Комплексные соединения в реакциях обмена

К подкисленному раствору $FeCl_3$ добавить равный объем раствора желтой кровяной соли $K_4[Fe(CN)_6]$. Что образуется?

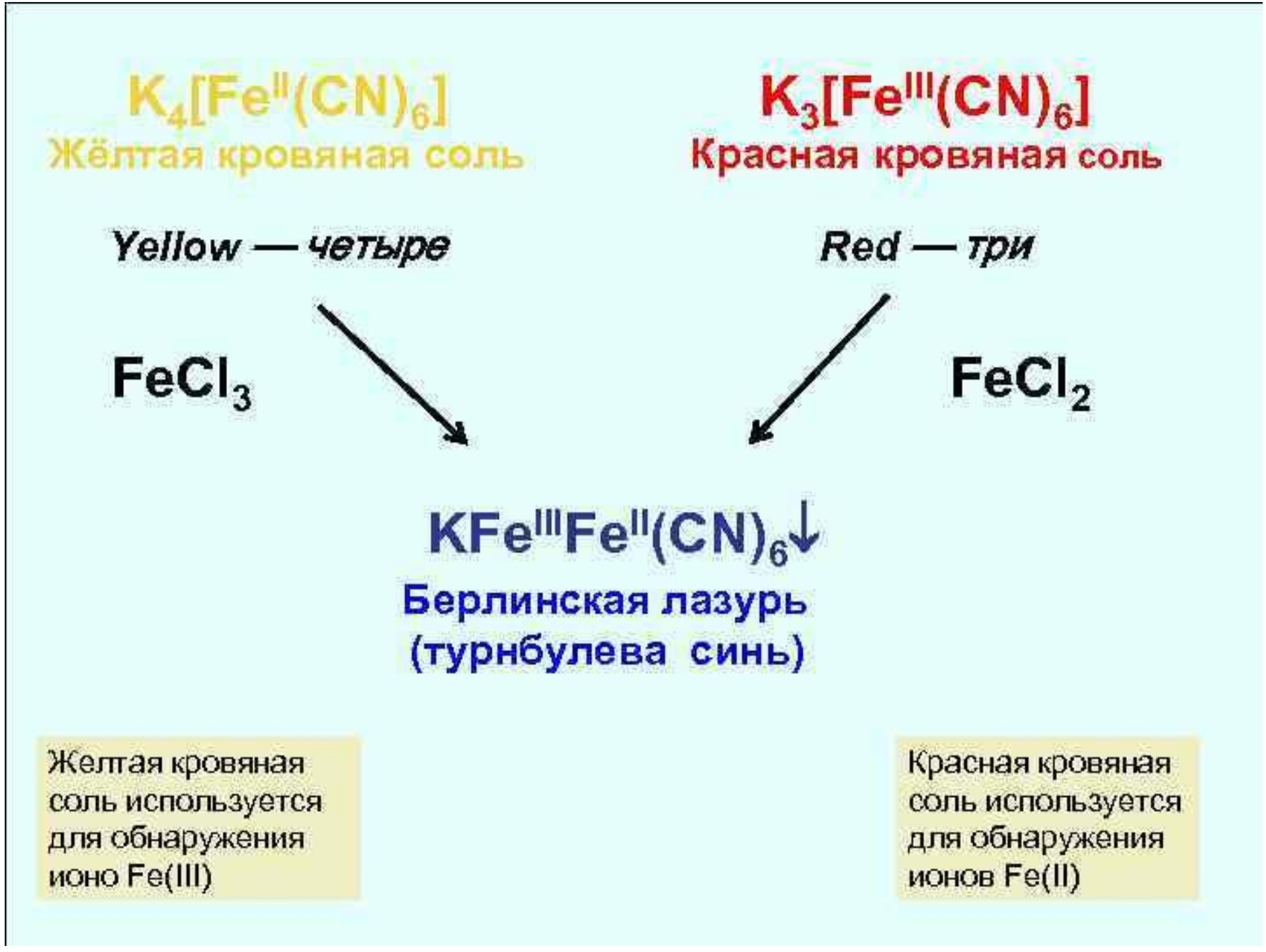
Реакция с желтой кровяной солью

Желтая кровяная соль – это гексацианоферрат (II) калия $K_4[Fe(CN)_6]$.

К порции раствора хлорида железа прильем раствор желтой кровяной соли.

$$FeCl_3 + K_4[Fe(CN)_6] = KFe[Fe(CN)_6])\downarrow + 3KCl$$

Синий осадок берлинской лазури показывает на присутствие в исходном растворе ионов трехвалентного железа.


$K_4[Fe^{II}(CN)_6]$
Жёлтая кровяная соль
$K_3[Fe^{III}(CN)_6]$
Красная кровяная соль
Yellow — четыре
Red — три
$FeCl_3$
$FeCl_2$
$KFe^{III}Fe^{II}(CN)_6\downarrow$
Берлинская лазурь
(турнбулева синь)
Желтая кровяная соль используется для обнаружения ионо Fe(III)
Красная кровяная соль используется для обнаружения ионов Fe(II)

К свежеприготовленному раствору $FeSO_4$, добавить раствор красной кровяной соли $K_3[Fe(CN)_6]$. Написать уравнение реакции.

$$FeSO_4 + K_3[Fe^{+3}(CN)_6] = \underline{KFe^{+2}[Fe^{+3}(CN)_6]_2} + K_2SO_4$$

турнбулёва синь

В константах нестойкости квадратными скобками обозначены равновесные концентрации ионов. Если справочные данные по ступенчатым константам нестойкости отсутствуют, пользуются общей константой нестойкости комплексного иона:

$$[Fe(CN)_6]^{3-} = Fe^{3+} + 6CN^-$$

$$K_{общ} = \frac{[Fe^{3+}][CN^-]^6}{[Fe(CN)_6^{3-}]} = 1{,}0 \cdot 10^{-44}.$$

К раствору $CuSO_4$ прибавить раствор желтой кровяной соли $K_4[Fe^{+2}(CN)_6]$. Что образуется? Написать уравнение реакции.

$$2CuSO_4 + K_4[Fe(CN)_6] \rightarrow \underline{Cu_2[Fe(CN)_6]}\downarrow + 2K_2SO_4$$

красно-бурый осадок

$[Fe(CN)_6]^{4-} \leftrightarrow Fe^{2+} + 6(CN)^-$

вторичная диссоциация

Константа нестойкости ($К_н$):

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

$К_н = 1 \cdot 10^{-31}$

(очень прочный комплекс)

1. Число, определяющее количество лигандов, показывает

а) валентность комплексообразователя
б) заряд комплексообразователя
в) дентантность лигандов
г) координационное число

2. Какое количество ионов образует при первичной диссоциации комплекс $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$

а) 2 б) 3 в) 7 г) 8

3. Назвать комплексное соединение: $K[SbCl_6]$

а) гексахлоросурьмат (V) калия
б) гексахлоростибиат (V) калия
в) гексахлоросурьма (V) калия
г) гексахлоростибиат (III) калия

4. Определить заряд внутренней сферы, комплексообразователь, лиганд, координационное число соединения $K[SbCl_6]$:

а) +1, Sb^{5+}, Cl^-, 6 б) +1, Sb^{6+}, Cl^-, 6 в) −1, Sb^{5+}, Cl^-, 6 г) -1, K^+, Sb^{6+},6

5. Выражение $K_{нест.}$ соединения $K[SbCl_6]$:

а) $\frac{[Sb^{5+}] \cdot [Cl^-]^6}{[[SbCl_6]^-]}$ б) $\frac{[Sb^{5+}] \cdot [6Cl^-]}{[[SbCl_6]^-]}$ в) $\frac{[Sb^{5+}] + [Cl^-]^6}{[[SbCl_6]^-]}$ г) $\frac{[[SbCl_6]^-]}{[Sb^{5+}] \cdot [Cl^-]^6}$