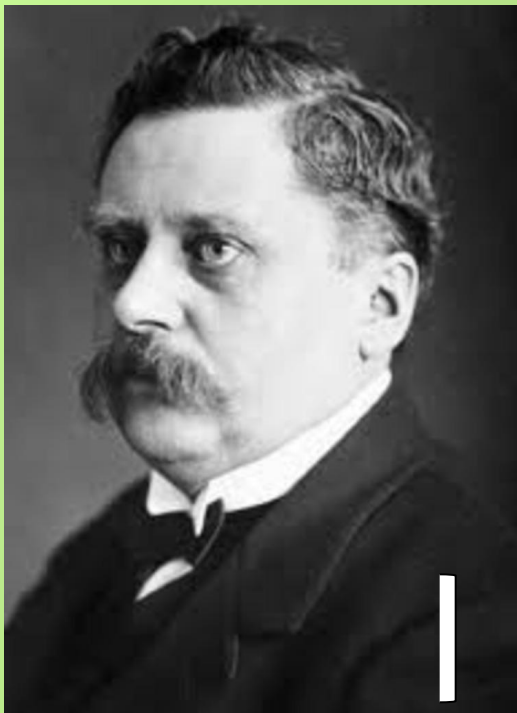


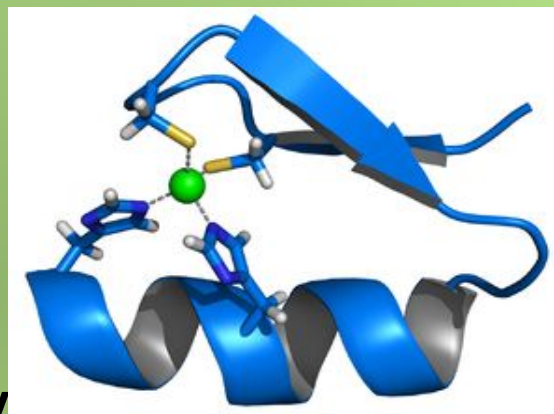
КОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ.



Лектор проф. Фіра Л.С.

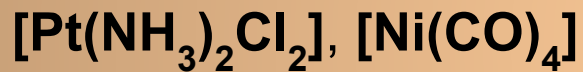


Засновником координаційної теорії комплексних сполук є швейцарський хімік Альфред Вернер (1866 - 1919); за роботи в цій області йому в 1913 році була присуджена Нобелівська премія з хімії.

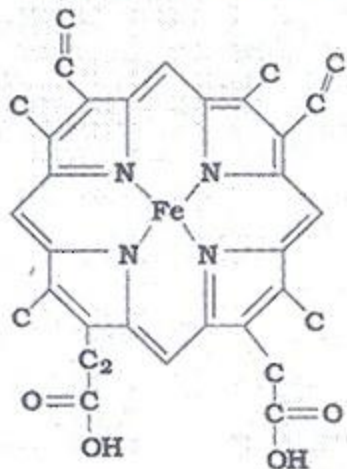


У 1893 р. А. Вернер запропонував координаційну теорію, згідно з якою у сполуках існує атом-комплексотворювач, який координує навколо себе більше число іонів протилежного знака чи молекул, ніж дозволяє його звичайна валентність (ступінь окиснення). Наприклад, згідно з теорією Вернера в сполуці $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ усі чотири молекули аміаку NH_3 приєднані до атома Купруму.

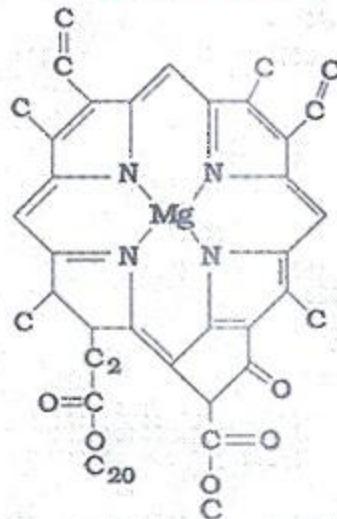
Комплексні сполуки або координаційні сполуки — складні хімічні сполуки, в яких можна виділити центральний атом (комплексоутворювач) і безпосередньо зв'язані з ним молекули або йони — так звані ліганди або аденди. Центральний атом та ліганди утворюють внутрішню сферу (комплекс); молекули або йони, які оточують комплекс — зовнішню координаційну сферу. Центральним атомом можуть бути як метали, так і неметали.



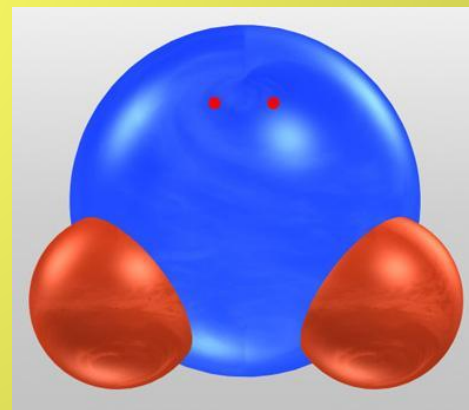
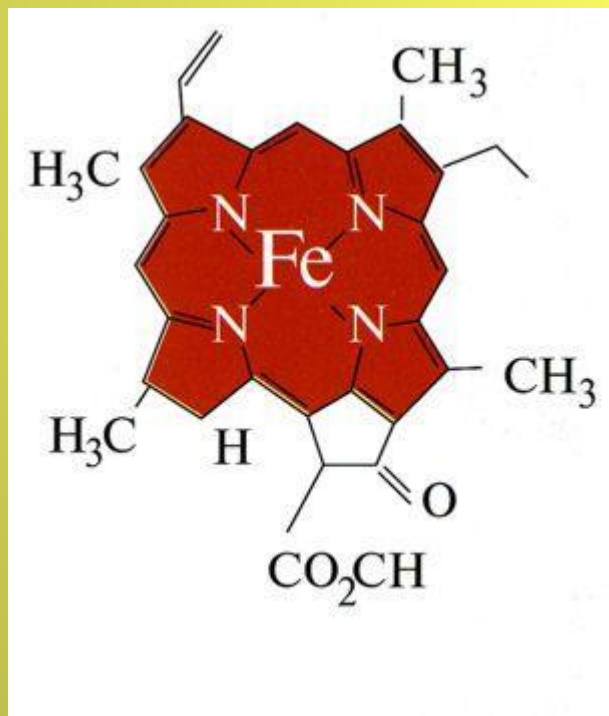
ГЕМОГЛОБИН



ХЛОРОФИЛЛ

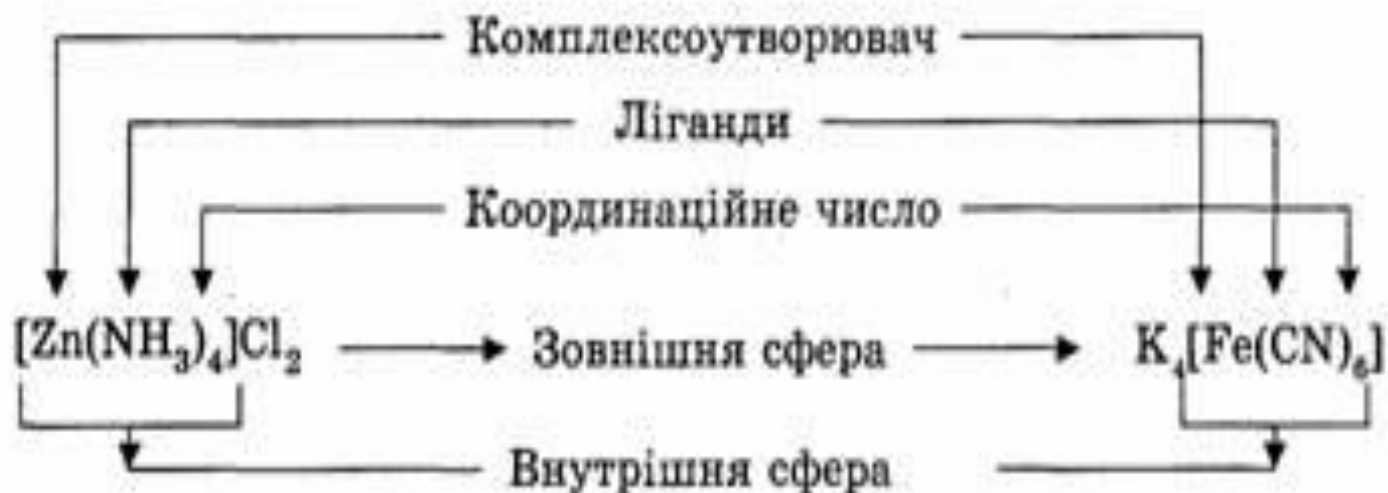


Головною ознакою комплексних сполук є координація, тобто приєднання до центрального атома більшого числа інших частинок, ніж це впливає з його звичайної валентності, тому комплексні сполуки називають також *координаційними*.

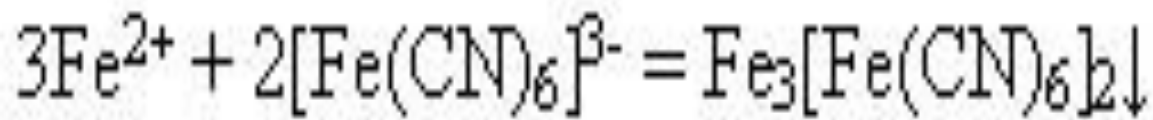
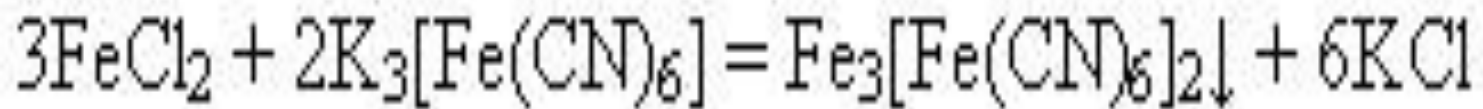


Основні положення координаційної теорії

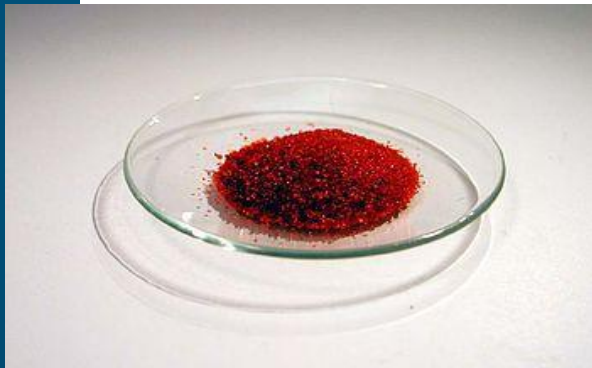
Комплексоутворювачем вважають центральний атом чи іон, до якого приєднуються нейтральні молекули або аніони. Зазвичай роль комплексоутворювачів виконують малі за розміром атоми металів (значно рідше - неметалів) або катіони металів, на поверхні яких зосереджується надлишковий позитивний заряд. Найчастіше комплексоутворювачами є катіони **d-металів**: Cu^{2+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Cr^{3+} і багато інших.



Лігандами (приєднаними частинками) називають молекули або іони, які координуються навколо комплексоутворювача. Разом з останнім вони утворюють координаційну сферу і є донорами електронних пар. Здебільшого роль лігандів виконують нейтральні молекули, до складу яких входять найбільш електронегативні атоми Оксигену (вода, спирти, кислоти, ефіри тощо), Нітрогену (аміак, аміни) або аніони (F⁻, Cl⁻, Br⁻, NCS⁻, CO₃²⁻, C₂O₄²⁻ тощо).



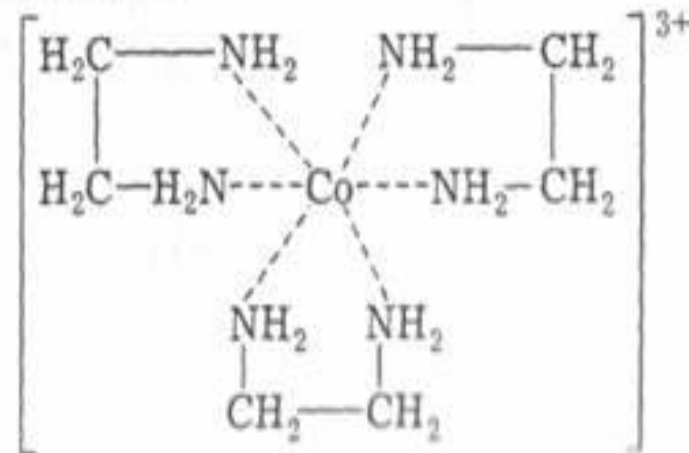
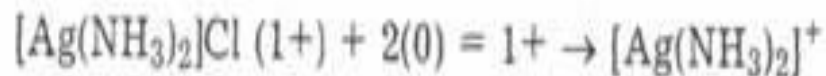
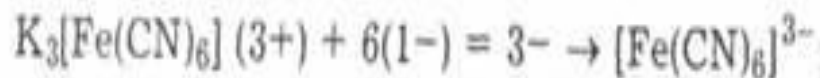
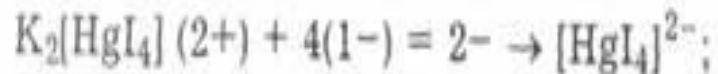
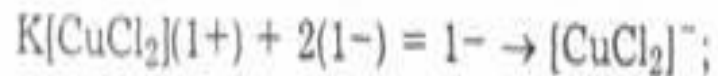
Турнбулева синь



Внутрішню координаційну сферу комплексної сполуки складають комплексоутворювач разом з лігандами, які приєдналися відповідно до координаційного числа комплексоутворювача.

Внутрішню координаційну сферу позначають у квадратних дужках.

Вона може бути нейтральною або мати певний позитивний чи негативний заряд.

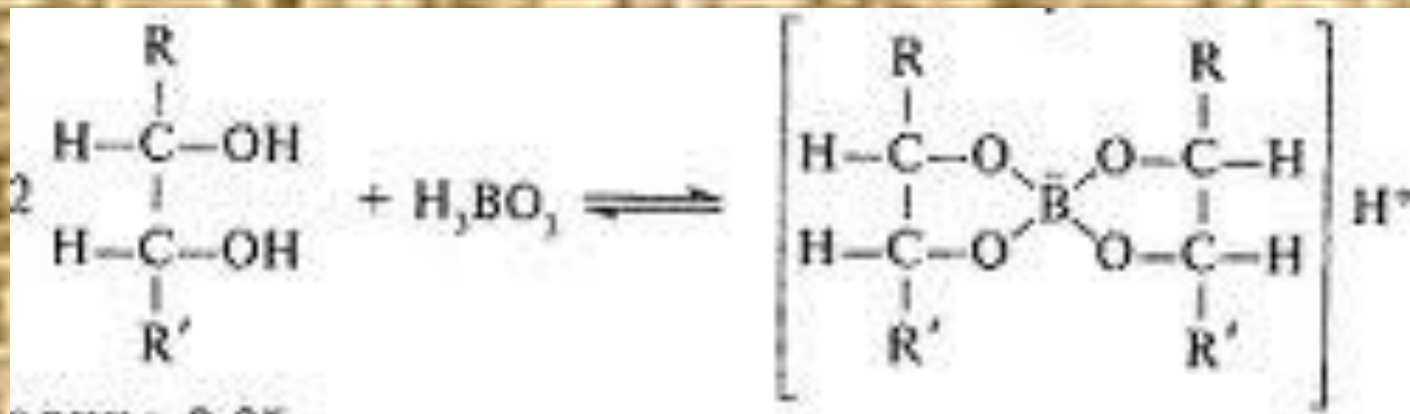
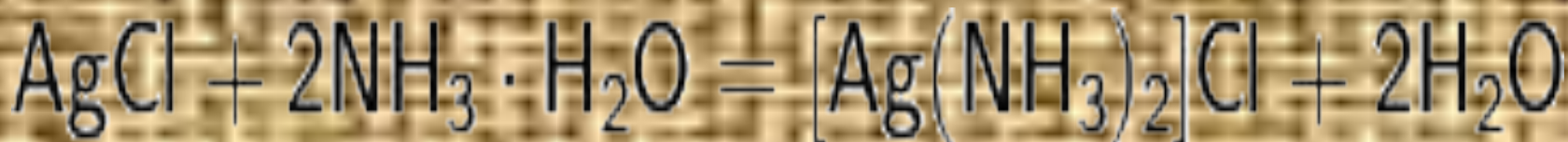


Координаційне число визначається числом місць у просторі, які може надавати комплексоутворювач для приєднання лігандів. Координаційне число відповідає числу хімічних зв'язків між комплексоутворювачем і лігандами. Воно залежить як від природи комплексоутворювача, так і від характеру лігандів.

Так, $A1^{3+}$ з меншим за розміром іоном F- утворює комплекс $[A1F_6]^{3-}$, координаційне число якого дорівнює 6, а з більшим іоном Cl^- - комплекс $[A1Cl_4]^-$, координаційне число якого дорівнює 4. Для більшості комплексних сполук (майже 95 %) координаційне число дорівнює 4 або 6. Часто координаційне число для іонів відповідає подвоєному ступеню окиснення комплексоутворювача.

Ступінь окиснення комплексоутворювача	Приклад комплексної сполуки	Координаційне число
1+	$K[CuCl_2]$ $[Ag(NH_3)_2]Cl$	2
2+	$K_2[HgI_4]$ $[Cu(NH_3)_4]Cl_2$	4
3+	$K_3[CoF_6]$ $[Cr(NH_3)_6]Cl_3$	6

Протиіони — це іони зовнішньої сфери (катиони або аніони), які компенсують заряд внутрішньої координаційної сфери, щоб речовина загалом була електронейтральною. Протиіони не входять до складу внутрішньої координаційної сфери



Заряд внутрішньої координаційної сфери визначається сумою зарядів комплексоутворювача й усіх лігандів.

Заряд внутрішньої координаційної сфери дорівнює сумарному заряду всіх іонів зовнішньої сфери, взятому з протилежним знаком.

Коли ліганди є нейтральними молекулами, заряд внутрішньої координаційної сфери збігається із зарядом комплексоутворювача.

Якщо внутрішня координаційна сфера має негативний заряд, комплекс виявляє аніонний характер, якщо позитивний — катіонний, якщо нейтральний — комплекс є неелектролітом.



▲ A sample of tris(ethylenediamine)cobalt(III) chloride, $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$.



▲ The compound $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ contains the trioxalatoferrate(III) ion.

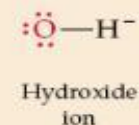
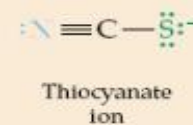
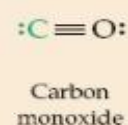
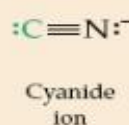
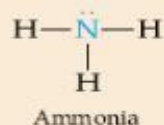
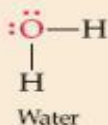


Отримані внаслідок додавання аміаку і етилендіаміну до водного розчину нікель (II) нітрату

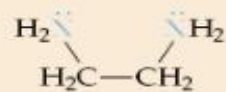
Дентатність ліганду визначається числом атомів, які одночасно можуть утворювати зв'язки з комплексоутворювачем.

Монодентатні і бідентатні ліганди

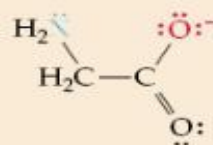
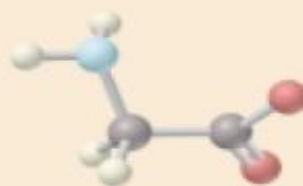
Monodentate ligands



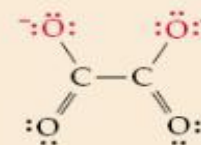
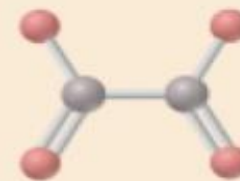
Bidentate ligands



Ethylenediamine (en)

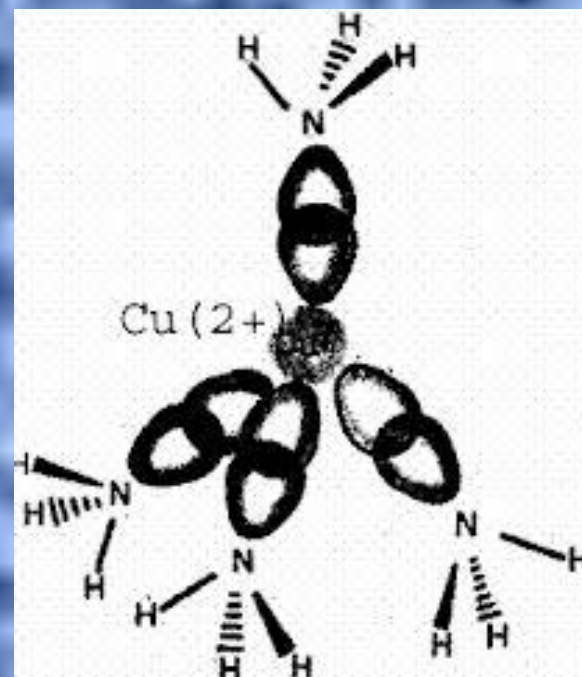
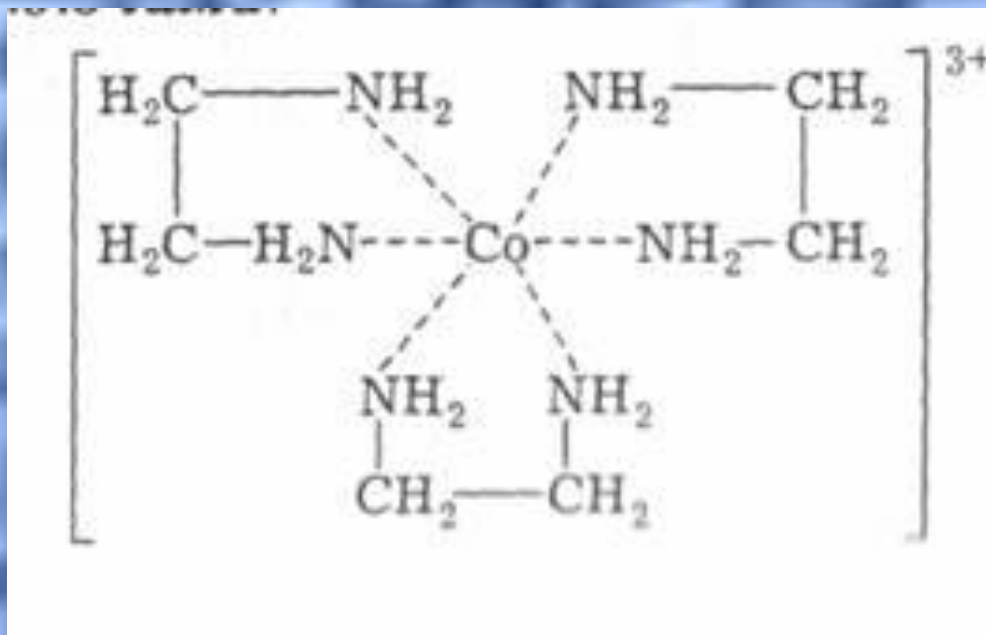


Glycinate ion (gly⁻)

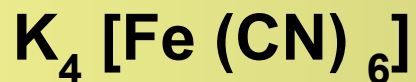


Oxalate ion

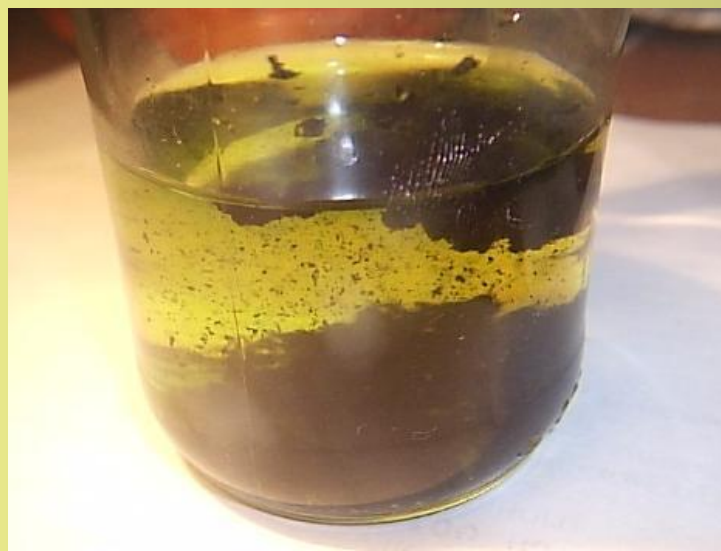
Ліганди типу етилендіаміну утворюють так звані *хелатні*, або *клішнеподібні*, комплекси, в яких ліганди разом з комплексоутворювачем будують стійкі п'ятичленні цикли (подібно до шестичленних в органічних сполуках). Такі ліганди називають *хелатоутворюючими*.

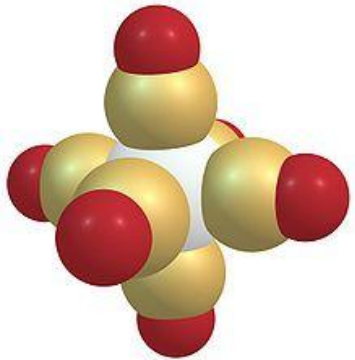


Розглянемо комплекс складу



- гексаціаноферрат (II) калію (ферроціанід калію, кров'яна сіль). Тут в ролі центрального атома металу-комплексоутворювача виступає залізо (II), в ролі лігандів - шість однакових нітрילів CN^- . Разом атом заліза (II) і шість нітрילів утворюють внутрішню координаційну сферу комплексу, що в написаній вище хімічній формулі сполуки позначено квадратними дужками. У зовнішній сфері в даному випадку знаходяться чотири катіона калію K^+ (вони компенсують негативний заряд внутрішньої сфери $[\text{Fe} (\text{CN})_6]^{4-}$)





Класифікація комплексних сполук

- 1. За зарядом внутрішньої координаційної сфери:
 - а) КС з комплексним катіоном (роль лігандів виконують нейтральні молекули): $[Al(H_2O)_6]Cl_3$
 - б) КС з комплексним аніоном (лігандами є кислотні залишки): $K_4[Fe(CN)_6]$
 - в) електронейтральні комплекси (величина заряду комплексоутворювача і лігандів однакова): $Co(H_2O)_3Cl_3$





2. За природою лігандів:

а) сполуки, що містять воду, амоніак, оксид карбону:

аквакомплекси $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$;

аміакати $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]$

карбоніли $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$

б) гідроксокомплекси (містять гідроксид-іони): $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$

в) ацидокомплекси (містять кислотні залишки):

ціанідні: $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

галогенідні: $\text{K}[\text{CuCl}_2]$

тіоціанатні

тіосульфатні

д) змішані комплекси (містять ліганди різних класів)

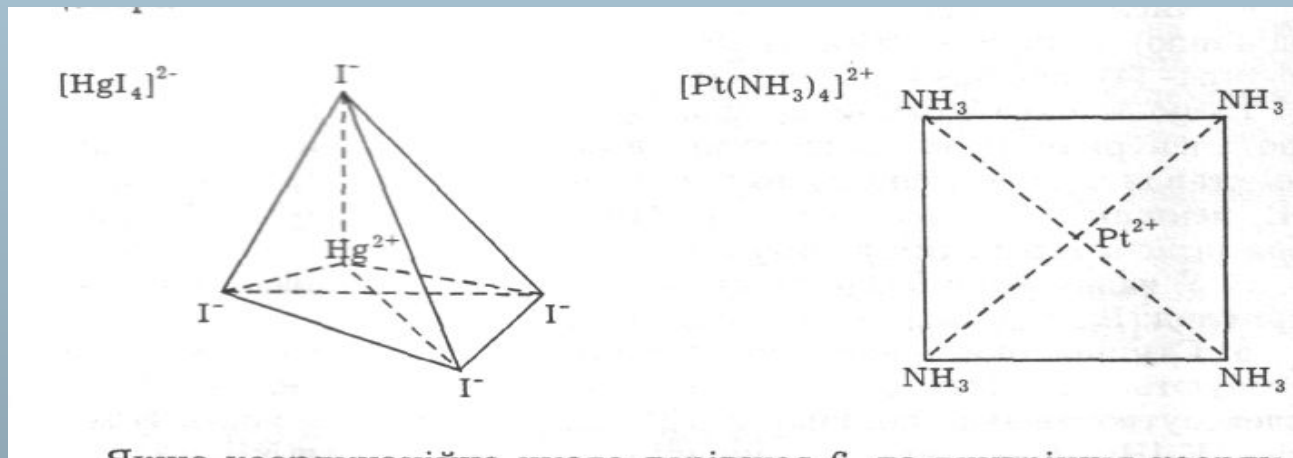


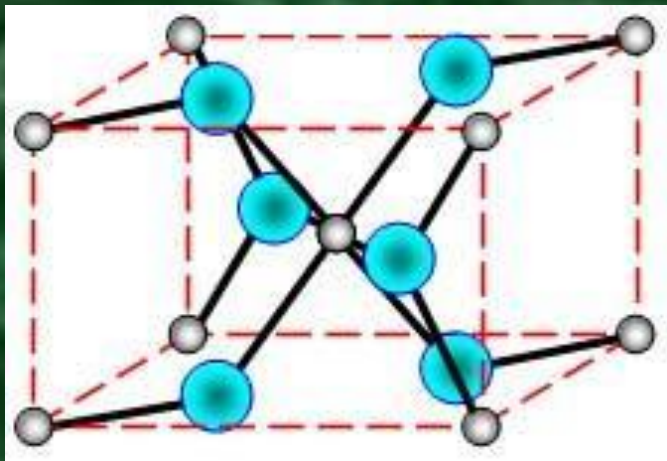
Просторова будова комплексних сполук

Залежно від координаційного числа комплексні сполуки мають різну просторову будову. Якщо координаційне число дорівнює 2, то частинки внутрішньої координаційної сфери розміщені лінійно:

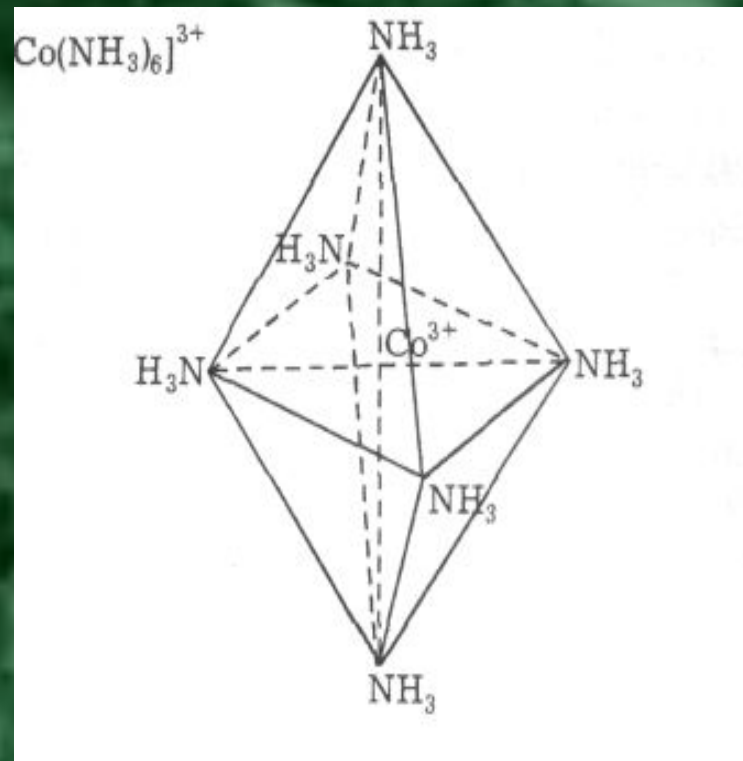


Якщо координаційне число дорівнює 4, то внутрішня координаційна сфера може мати тетраедричну (здебільшого) або квадратно-площинну будову з комплексоутворювачем, розміщеним у центрі



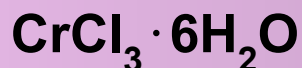


Якщо координаційне число дорівнює 6, то внутрішня координаційна сфера має октаедричну або біпірамідальну просторову будову з центральним положенням комплексоутворювача.

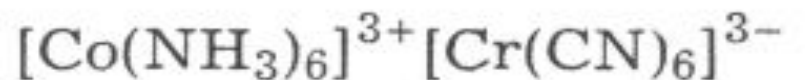


Ізомерія комплексних сполук

Гідратна ізомерія полягає в різному розміщенні молекул води у внутрішній і зовнішній координаційних сферах.

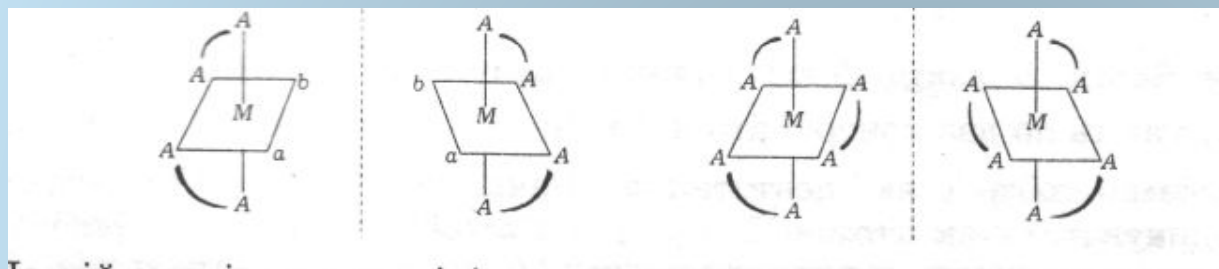


Іонізаційна ізомерія полягає в різному розміщенні іонів у внутрішній і зовнішній сферах.



Координаційна ізомерія, за якої комплексоутворювачі немовби обмінюються лігандами.

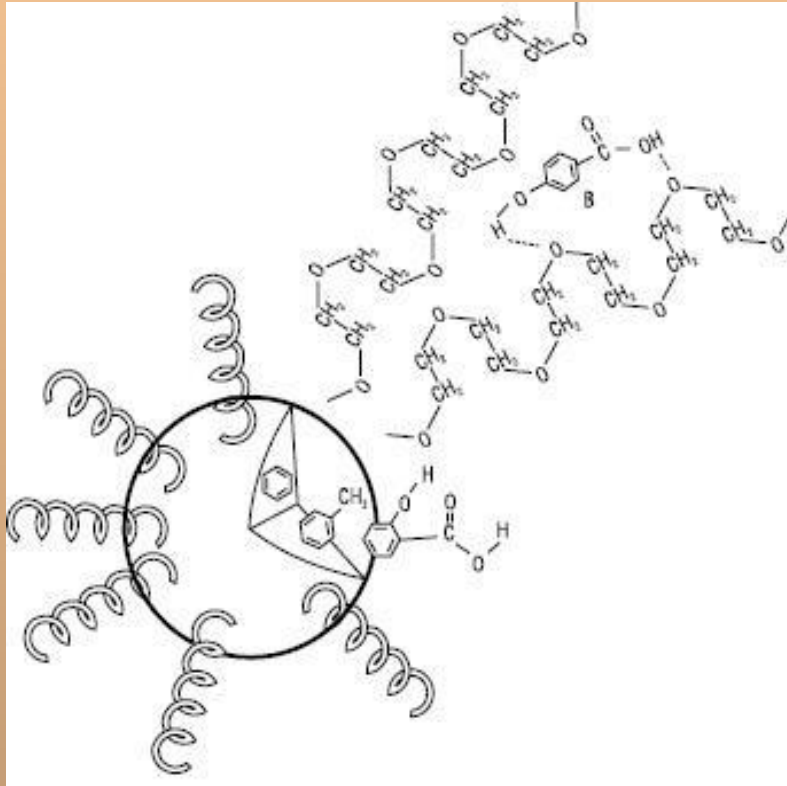
Ізомерія зв'язку. Деякі ліганди, наприклад іони CN^- , NCS^- , NO_2^- , мають по два донорні атоми і можуть координуватися різними способами



Геометрична ізомерія полягає в різному просторовому положенні лігандів відносно комплексоутворювача.

Оптична ізомерія характерна для різнолігандних або хелатних комплексних сполук, у цьому разі один ізомер є дзеркальним відбитком іншого. Оптичні ізомери утворюються одночасно в однакових кількостях і складають *рацемічну суміш*.

Хімічні властивості комплексних сполук



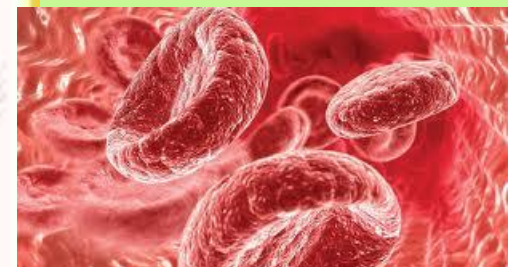
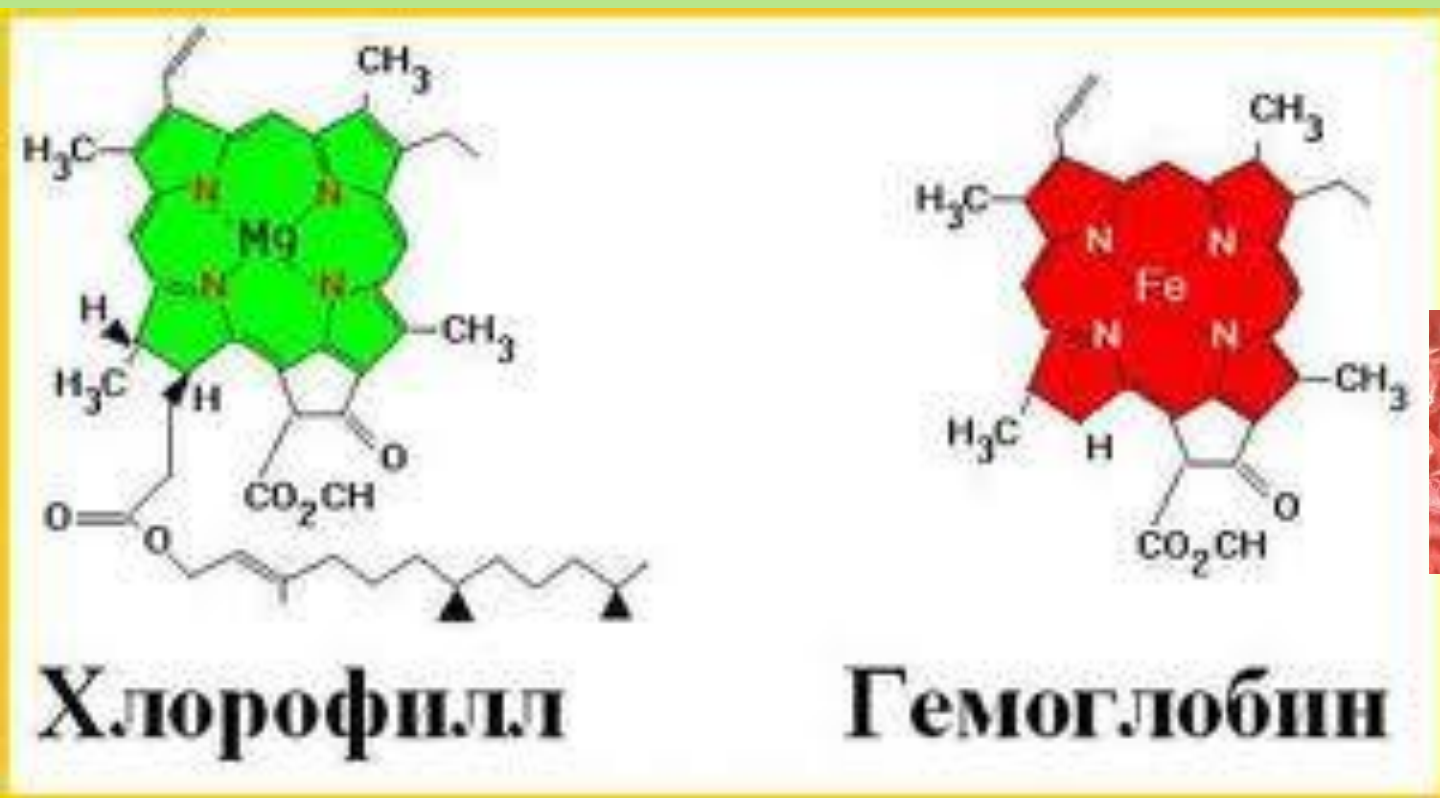
Хімічні властивості комплексних сполук залежать від природи комплексоутворювача, лігандів і дещо меншою мірою — від природи іонів, розміщених у зовнішній координаційній сфері.

Як і для інших речовин, для комплексних сполук характерні найрізноманітніші перетворення, однак найтипівішими є такі групи реакцій:

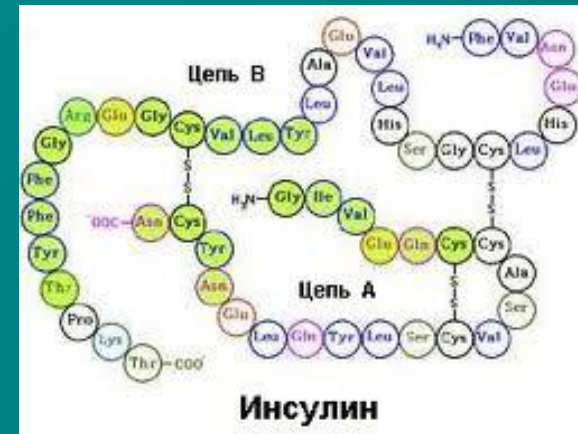
- 1) реакції обміну іонів зовнішньої сфери;
- 2) реакції обміну, приєднання або відщеплення лігандів;
- 3) реакції відновлення або окиснення комплексоутворювача;
- 4) реакції перетворення координованих молекул або іонів;
- 5) ізомеризація комплексних сполук.

Використання комплексних сполук у медицині

хлорофіл - це комплексне з'єднання магнію з порфіринами, гемоглобін містить комплекс заліза (II) з порфіриновими циклами.



Значна кількість лікарських препаратів містить комплекси металів як фармакологічно активних речовин, наприклад інсулін (комплекс цинку), вітамін B₁₂ (комплекс кобальту), платінол (комплекс платини)





ВИТАМИН

B₁₂

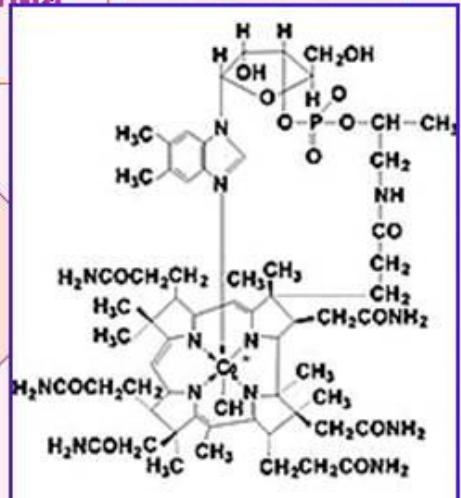
Усиливает иммунитет, участвует в кроветворении, нормализует кровяное давление. При недостатке - злокачественная анемия и дегенеративные изменения нервной ткани



Т
С
В
И
К
О
В
Л
О
С
Т
И



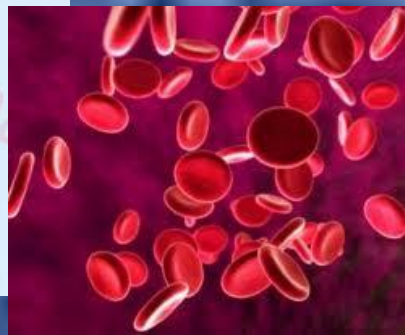
Содержится:
в сое, субпродуктах, сыре, устрицах, дрожжах, яйцах



Деформирующий артрит



Fe - ферум, залізо



КОМПЛЕКСОНОМЕТРІЯ (*трилонометрія, хелатометрія*) — титриметричний метод аналізу, що базується на реакціях утворення розчинних, дуже міцних комплексів полідентатних лігандів-комплексонів із катіонами лужноземельних та важких металів.

Як титранти застосовують амінодіоцтову, нітрилодіоцтову (комплексон I, трилон A), етилендіамінтетраоцтову кислоти (комплексон II) і динатрієву сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти (комплексон III, трилон Б, ЕДТА)



Стійкість комплексів катіонів металів з трилоном Б значною мірою залежить від рН-середовища. Більшість катіонів у кислому середовищі не утворює стійких комплексів, тому визначення проводять у присутності аміачного буферного розчину (рН 8–9).



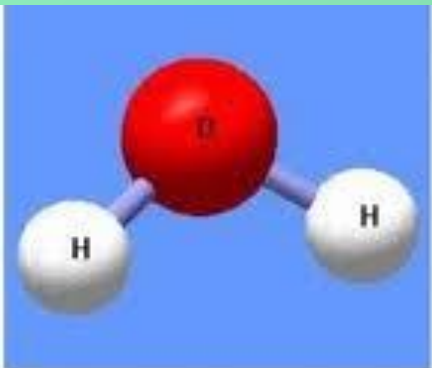
Кінцеву точку титрування визначають візуально з використанням металохромних індикаторів, а також потенціометрично, фотометрично та іншими методами.

Твердість води. Її види.



Твёрдість води — якщо вода містить значні кількості солей кальцію і магнію, то таку воду називають твердою, а коли цих солей зовсім немає, або вони містяться в незначних кількостях, то — м'якою.

Відрізняють тимчасову, або карбонатну, твердість води і сталу. Тимчасова твердість обумовлюється наявністю кислих карбонатів (гідрокарбонатів) кальцію і магнію: $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ і $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, а стала — наявністю сульфатів і хлоридів кальцію і магнію: CaSO_4 , MgSO_4 , CaCl_2 і MgCl_2 .



Структура молекули води



Загальна твердість води являє собою суму тимчасової і сталої твердості.

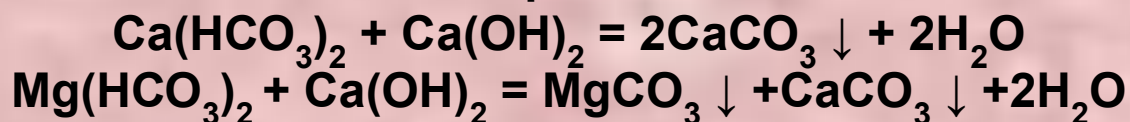


Твердість води оцінюють у мг-екв/дм³. Воду з твердістю до 3,5 мг-екв/дм³ називають м'якою, від 3,5 до 7 — середньої твердості, від 7 до 14 - твердою, понад 14 мг-екв/дм³ - дуже твердою.

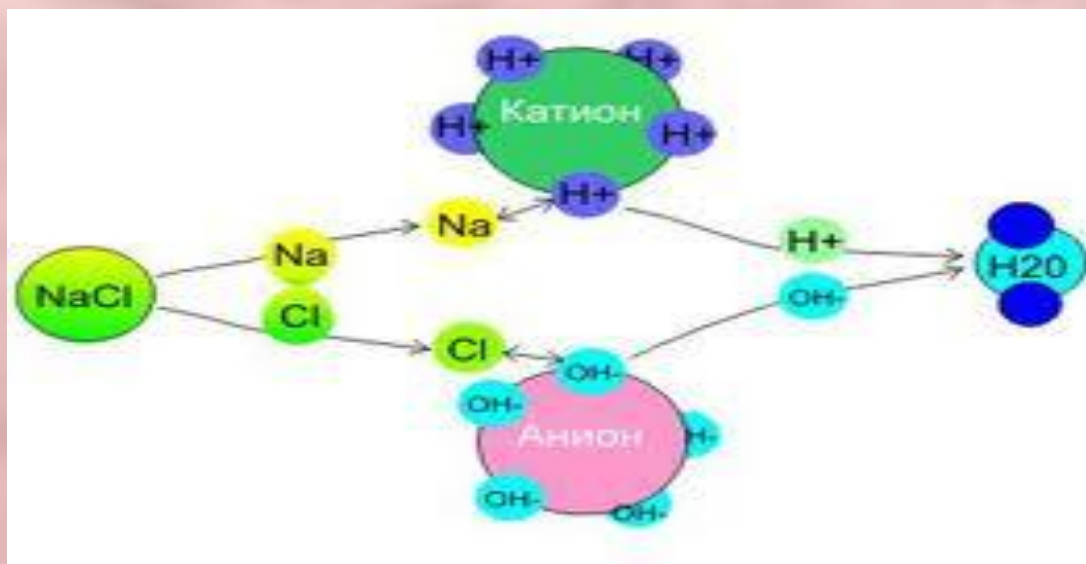
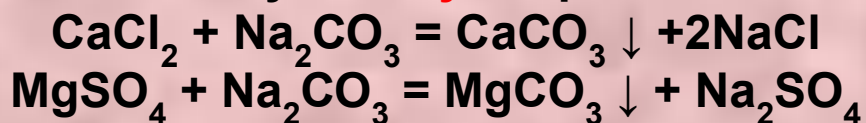


Для зниження твердості води застосовують різні способи. Серед них найпоширенішим є так званий содово-вапняний спосіб.

Гідроксид кальцію знижує карбонатну **(тимчасову)** твердість:



Сода знижує **сталу** твердість води:



Очисні споруди

