

## Лекція 12. Комплексні координаційні сполуки.

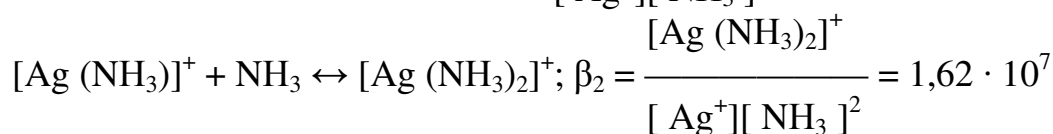
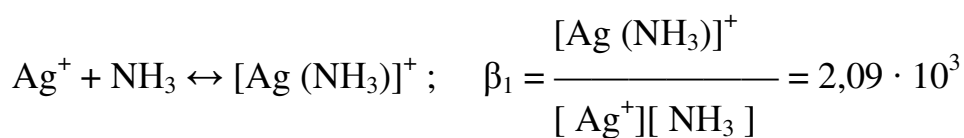
### План

1. Типові задачі.
2. Органічні реагенти.
3. Швидкість реакцій.

#### 1. Типові задачі.

З а д а ч а 1. Розрахуйте рівноважну концентрацію йонів срібла в 0.01 М розчині  $\text{AgNO}_3$  в присутності 2 М розчину аміаку.

Р о з в'я з о к. В розчині встановлюється рівновага:



Складаємо рівняння матеріального балансу:

$$C_{\text{Ag}} = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+ + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+.$$

Виразимо  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$  та  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  з відповідних констант рівноваги:

$$C_{\text{Ag}} = [\text{Ag}^+] + \beta_1[\text{Ag}^+][\text{NH}_3] + \beta_2[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2 = [\text{Ag}^+] (1 + \beta_1[\text{NH}_3] + \beta_2[\text{NH}_3]^2).$$

Звідси:

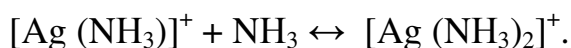
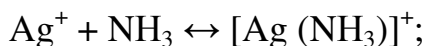
$$[\text{Ag}^+] = \frac{C_{\text{Ag}}}{1 + \beta_1[\text{NH}_3] + \beta_2[\text{NH}_3]^2} = \frac{0,01}{1 + 2,09 \cdot 10^3 + 1,62 \cdot 10^7 \cdot 2^2} = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ М}.$$

З а д а ч а 2. Розрахуйте розчинність  $\text{AgI}$  в 1М розчині аміаку.

Р о з в'я з о к. В розчині протікає головна реакція



В присутності аміаку протікають конкуруючі реакції:



Відповідно, для розрахунку розчинності необхідно використувати умовний добуток розчинності  $K_S^y$ .

$$K_S^y = \frac{K_S^T}{\alpha}, \text{ де } 1/\alpha = \frac{C_{Ag}}{[Ag^+]} = 1 + \beta_1[NH_3] + \beta_2[NH_3]^2.$$

Відповідно,  $C_{NH_3} \gg C_{Ag}$ , можна прийняти, що  $[NH_3] = C_{NH_3} = 1$

Оскільки,  $1/\alpha = 1 + 2,09 \cdot 10^3 + 1,62 \cdot 10^7 \cdot 1^2 = 1,6 \cdot 10^7$ .

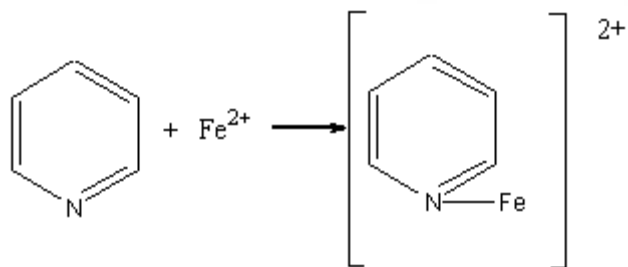
$$S = \sqrt{K_S^y} = \sqrt{9,98 \cdot 10^{-17} \cdot 1,6 \cdot 10^7} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ М.}$$

**З а д а ч а 3.** Чи випаде AgI при додаванні 0,1 М розчину KI до 0,01 М розчину нітрата срібла в присутності аміака з концентрацією 2М?

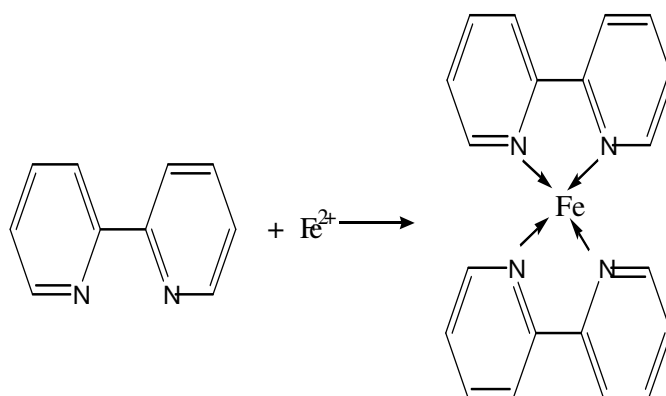
**Р о з в'я з о к.** Для випадання осаду AgI необхідно, щоб  $[Ag^+][I^-] > K_{AgI} \cdot [Ag^+]$  у 2 М розчині аміака складає  $1,5 \cdot 10^{-4}$  М ( див. задачу 1 ). Можна прийняти, що  $[I^-] = 0,1 \cdot 1,5 \cdot 10^{-5}$ . Отримали величину, що більше за  $K_S$  осаду, тому AgI випадає.

## 2. Органічні реагенти.

Органічний реагент – це вуглеводневмісна сполука, що вступає з певним компонентом у хімічну реакцію з появою аналітичного сигналу. Хімічні взаємодії забезпечують групи атомів з електронодонорними властивостями, функційно – аналітичні групи. О – вмісні: карбонільна = C = O, енольна  $\equiv C-OH$ , карбоксильна  $-COOH$ ; N – вмісні: аміно –  $NH_2$ , іміно = NH, азо-  $-N = N-$ , нітрито  $N = O$ , оксимна  $-N=O$ , сірковмісні: тио  $=C=S$ , сульфо  $SO_3H$  та інше. Наявність функціонально – аналітичної групи не завжди призводить до аналітичного ефекту. В даному випадку органічна сполука може проявити тільки кислотно – основні властивості (наприклад, фенол  $C_6H_5OH$  – слабка кислота) або бути монодентантним лігандом ( наприклад, піридин утворює малостійкий комплекс з  $Fe^{2+}$  ):

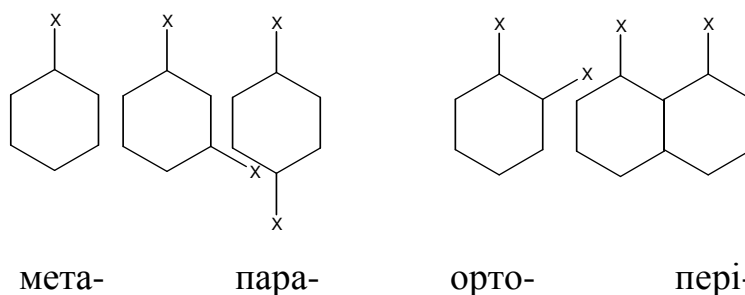


Найбільш цінними властивостями володіють реагенти, що містять не одну, а дві або більше донорних груп (полідантні ліганди), розкладених таким чином, щоб при взаємодії з йоном металу було можливе замкнення циклу. При цьому найбільш стійкі комплекси утворюються при замкненні п'яти та шестичленних циклів (правило циклів Чугаєва). Такі сполуки називаються хелатами. Наприклад, 1,1' - диперидил утворює з  $Fe^{2+}$  хелат червоного кольору з двома п'ятичленними циклами



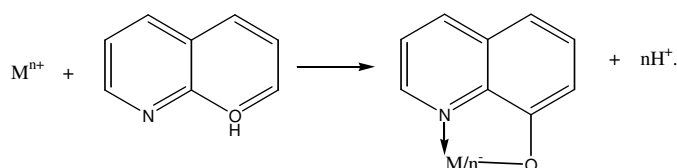
Збільшення стійкості комплексів зі збільшенням дентатності ліганда називається хелатним ефектом. Чим більше циклів умолекулі хелата, тим вище його стійкість.

В ароматичних сполуках функціонально-аналітичні групи повинні бути розміщені відносно один одного в орто-положенні або в пері-положенні (в нафталінових кільцях):



В одній з груп в молекулі може бути гідроксильна група –ОН. При комплексоутворенні з таким реагентом йон водню заміщується на йон метала, утворюючи йонний зв'язок, а неподільна пара електронів від донорного атома передається на вакантну орбіталь металу. При

цьому у комплексі всі зв'язки вирівнюються. Такі хелати називають внутрішньоконкомплексними сполуками. Реакції з виділенням йонів водню особливо цінні, так як можливо керувати глибиною її протікання, регулюючи рН. Прикладом можуть слугувати оксихінолати металів:



В кислому середовищі ( рН 5-6 ), оксихінолін осаджує  $Al^{3+}$ , а при рН 9 осаджується менш стійкий оксихінолінат магнія.

Окрім функціонально-аналітичних груп в молекулу органічного реагента можуть входити атоми чи групи, що не володіють донорними властивостями або ті що не беруть участь в утворенні циклу. Ці групи впливають як на властивості реагента, змінюючи його розчинність, інтенсивність забарвлення та інші властивості, так і на властивості утворюючихся комплексів. При цьому може сильно змінитися вибірковість дії реагента. Наприклад, при введенні в молекулу оксихіноліну в положення 2 ( поряд з атомом азота ) групи  $CH_3$  отримаємо реагент, що утворює з  $Al^{3+}$  розчинну сполуку.

Органічні реагенти вибірково реагують з йонами металів. Усі метали по їх відношенню можна умовно поділити на три групи. Належність до тієї чи іншої групи залежить від електронної конфігурації металу. При цьому бачимо аналогію по взаємодії металів з органічними і неорганічними лігандами.

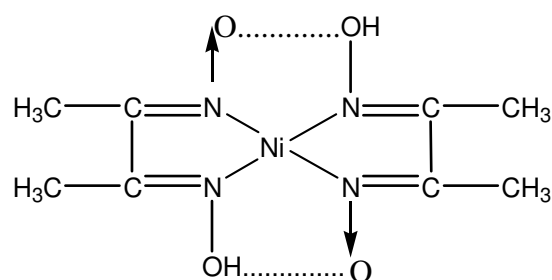
Конфігурація атома метала	Метали	тип леганда

Благородного газу	Mg, Al, B, Zr, Hg, Th	O-вмісні
З частково заповненими d-орбіталями	Fe, Co, Ni, Ti, Cr, Mn	N-вмісні
З повністю заповненими d-орбіталями	Ag, Hg, Pb, Cd, Sn., Bi	S-вмісні

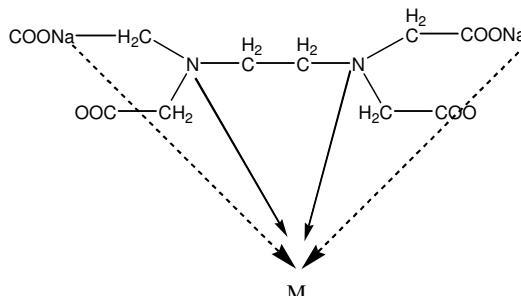
Так, метал з конфігурацією благородного газу реагує з O-вмісними органічними лігандами, (наприклад,  $Al^{3+}$  з алізарином ) і легко гідролізуються ( тобто реагують з  $H_2O$  ); метали що реагують з N-вмісними органічними реагентами ( наприклад,  $Ni^{2+}$  з диметилгліоксимом), утворюють стійкі аміакати з  $NH_3$ ; ме-тали,що утворюють міцні комплекси з S-вмісними лігандами (наприклад,  $Hg^{2+}$  з дитизоном), дають малорозчинні сульфіді. Звичайно, межі груп не дуже чіткі та можливі виключення.

Роздивимось деякі реагенти, що знайшли широке використання в аналітичній хімії.

Диметилгліоксім. Це полідентальтний ліганд селективно реагуючий з йоном нікеля. Реакція супроводжується виділенням йонів водню, тому для отримання осаду диметилгліоксिमата нікеля необхідне слабокисле середовище. Утворюється сполука, до складу котрої входять два п'ятичленних цикли. Крім того. Між атомами O та H виникають водневі зв'язки, що призводить до утворення ще двох шестичленних циклів:



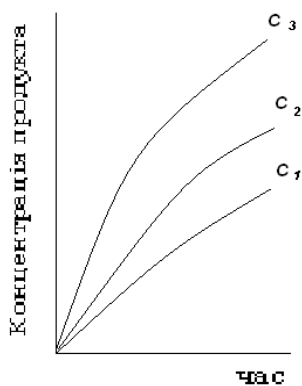
Етілендіамінтетраацетат натрія ( комплексон III ). Шестидентантний ліганд, реагуючий з багатьма катіонами з утворенням стійких комплексів. Оскільки у результаті реакції виділяються йони водню, вибірковість реакції можна підвищити, регулюючи рН розчину.



При комплексоутворенні утворюється 5 циклів, чим обумовлена висока стійкість комплексу.

### 3. Швидкість реакцій.

Швидкість реакції показує зміну концентрації реагуючих речовин та їх продуктів у часі ( мал.4). Зв'язок швидкості реакції та концентрації



усіх речовин виражається кінетичним рівнянням

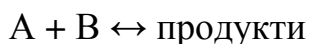
$$V = Kc_1^n \cdot c_2^m \dots,$$

де  $K$  – константа швидкості.

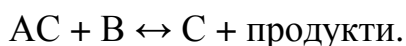
Сума показників ступенів при концентраціях всіх компонентів називається порядком реакції. Реакція може проходити в одну стадію ( елементарна стадія ), а може проходити через ряд стадій, одна з котрих, найповільніша, називається швидкість-визначальною, число часток, що беруть участь в елементарній стадії, показує молекулярність реакції. Зазвичай реакції мономолекулярні, бімолекулярні і дуже рідко тримолекулярні.

На швидкість реакції впливають температура та каталізатори. Каталізатор – речовина, що прискорює реакцію. Каталізатор збільшує швидкість, але залишається незмінним після реакції. Каталізатор прискорює

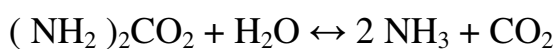
швидкість-визначальну стадію, утворюючи нестійкі проміжні сполуки ( активований комплекс ). Нехай реакція



протікає повільно. При введенні речовини С утворюється проміжна сполука АС, котра швидко реагує з В:



Оскільки ця реакція швидка, достатньо малої кількості для прискорення. Різновидом каталітичних реакцій є ферментні реакції, в яких роль каталізатора виконує фермент ( Е ). Наприклад, розклад сечовини



Протікає при 37<sup>0</sup>С вкрай повільно (  $t_{1/2} \approx 10^5$  лет ). В присутності фермента уреазы реакція прискорюється. Дія ферментів дуже вибіркова ( так, в організмі з багатьох біохімічних реакцій тільки уреазы прискорює розклад сечовини ).

Каталізаторами можуть бути сторонні речовини і продукти реакції. Останній вид каталіза називається автокаталізом. Прикладом автокаталітичної реакції широко використовуються в аналізі реакція між  $\text{KMnO}_4$  та  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . В розчинах можуть протікати також індукційовані реакції. Реакція між речовинами А та В, що володіє великою швидкістю ( первинна реакція ), може прискорити реакцію між речовиною і сторонньою речовиною С, при звичайних умовах володіє незначною швидкістю ( вторинна реакція ). Прискорена реакція називається індукційованою. Існує два види індукційованої реакцій: цепні та спряжені. Характерною ознакою будь-якої індукційованої реакції слугує фактор індукції  $\tau_i$ :

$$\tau_i = \frac{\text{Число еквівалентів в індукційованій реакції}}{\text{число еквівалентів в первинній реакції}}$$

Якщо  $\tau_i$  велике, то реакцію відносять до ланцюгових, якщо  $\tau_i$  має невеликі значення ( 0,5 чи 1,2 ), до спряжених.

Прикладом індукційованої спряженої реакції може слугувати взаємодія  $\text{KMnO}_4$  з  $\text{HCl}$  з виділенням  $\text{Cl}_2$  в присутності  $\text{Fe}^{2+}$ . Механізм індукціювання складний. Проміжною активною речовиною є сполука  $\text{Mn (III)}$ . Для не проходження цієї реакції використовують різного роду захисні суміші. Їх роль полягає у пониженні потенціала пари  $\text{Mn (III)/ Mn (II)}$ , що пригнічує дію проміжного продукта. В якості комплексантів для  $\text{Mn (III)}$  можна використати фосфат-, борат-, сульфат-йони.