

Специалност: Химия (задочно обучение)
Аналитична химия I част
Блок 4

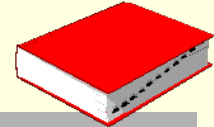
Киселинно-основни и
комплексообразователни равновесия

Влияние на външни фактори върху силата на протолитите. Неводни разтворители рН скала и влияние върху силата на протолитите.

Какво ще разгледаме в тази лекция?

1. Външни фактори, които влияят върху силата на протолитите
 - Йонна сила
 - Температура
 - Разтворители
2. рН скала в неводни разтворители
3. Влияние на активни разтворители върху силата на протолити
 - Влияние на протогенни разтворители върху киселини и основи
 - Влияние на протофилни разтворители върху киселини и основи
4. Диференциращ и нивелиращ ефект на неводни разтворители

1. Външни фактори



1.1. Йонна сила

$$K_a^0 = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}} = K_a^{\text{C}} \cdot \frac{f_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot f_{\text{A}^-}}{f_{\text{HA}}}$$

1) Ако HA е неутрална молекула
HCN, CH₃COOH

$$f_{\text{HA}} = 1, \quad a_{\text{H}_3\text{O}^+} = a_{\text{A}^-} < 1$$

$$\therefore K_a^{\text{C}} = \frac{K_a^0}{f_{\text{H}_3\text{O}^+}^2}$$

С нарастване на йонната сила K_a^{C} расте

Променя само K_a^{C} !!!

2) Ако HA е анион

HSO₄⁻, H₂PO₄⁻

$$K_a^0 = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{HPO}_4^{2-}}}{a_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}} = K_a^{\text{C}} \cdot \frac{\cancel{f_{\text{H}_3\text{O}^+}} \cdot \cancel{f_{\text{HPO}_4^{2-}}}}{\cancel{f_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}}}$$

$$f_{\text{H}_3\text{O}^+} \approx f_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}$$

$$f_{\text{HPO}_4^{2-}} \ll 1$$

$$K_a^{\text{C}} = \frac{K_a^0}{f_{\text{HPO}_4^{2-}}}$$

С нарастване на йонната сила K_a^{C} нараства още по-силно

1.1. Йонна сила

3) Ако HA е катион NH_4^+

$$K_a^0 = K_a^C \cdot \frac{f_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot f_{\text{NH}_3}}{f_{\text{NH}_4^+}}$$

$=1$

$$\therefore K_a^0 = K_a^C$$

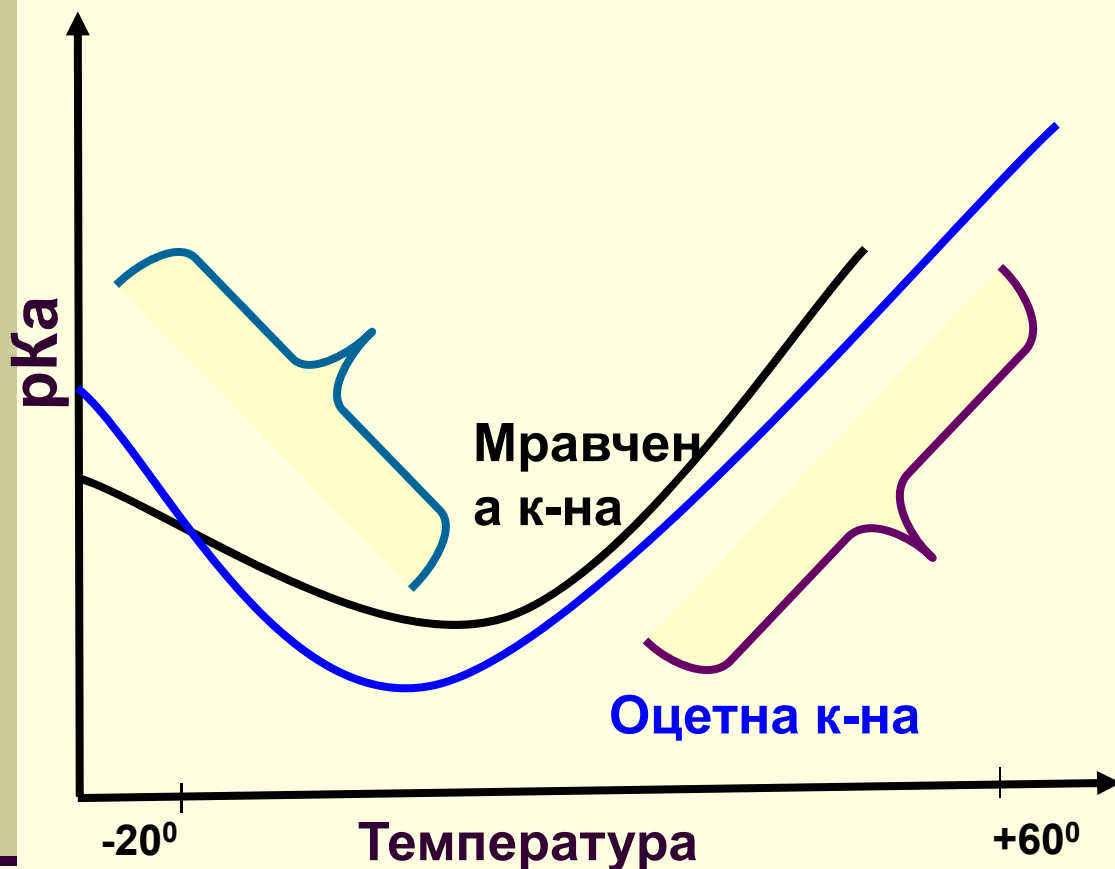
Тук K_a^C практически не зависи от йонната сила

Аналогично може да се изведе връзката между K_b^C и йонната сила за основи!

Като за всеки конкретен случай се запишат K_b^0 и K_b^C се оцени промяната на коефициентите на активност (f) и влиянието на заряда на йоните

Киселини и основи с еднакъв заряд променят силата си по подобен начин, под въздействие на йонната сила на разтвора!

1.2. Температура



✓ Повишаването на T лабилизира връзката Н-А и благоприятства дисоциацията -
Ка расте (**pKa намалява**)

✓ При последващо загряване се нарушава подредането на диполите на разтворителя, които подпомагат дисоциацията -
Ка намалява (**pKa расте**)

Промяната на температурата не само влияе върху силата на протолитите, но променя термодинамичната равновесна константа!!!

$$K_a^0 = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}}$$

1.3. Разтворители

Влияние на протолитните свойства на разтворителя



$$K_a = \frac{a_{\text{H}_2\text{S}^+} \cdot a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}}$$



$$K_b = \frac{a_{\text{HA}} \cdot a_{\text{S}^-}}{a_{\text{A}^-}}$$

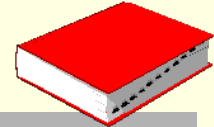


$$K_{\text{SH}} = a_{\text{H}_2\text{S}^+} \cdot a_{\text{S}^-}$$

$$K_a \cdot K_b = K_{\text{SH}}$$

- ✓ Протолитите образуват **спрегнати киселинно-основни двойки** в неводни разтворители
- ✓ Произведението от константите на киселинност и основност на спрегната двойка протолити е равно на автопротолизната константа на разтворителя K_{SH}

2. рН скала в неводни разтворители



- рН в неводни разтворители се изразява чрез активността на **ЛИОНИЕВИЯ ЙОН**

$$pH = -\log a_{H_2S^+}$$

- Ако разтворите са разредени (близки до идеални), то:

$$pH = -\log[H_2S^+]$$

- От израза за автопротолизната константа на амфипротонни разтворители следва:



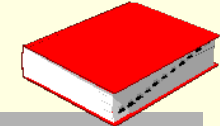
$$K_{SH} = a_{H_2S^+} \cdot a_{S^-}$$

1) Разтворът ще бъде неутрален при равни активности на лиониевия и лиатния йони

$$a_{H_2S^+} = a_{S^-} = \sqrt{K_{SH}}$$

2) Обхватът на рН скалата ще зависи от числената стойност на константата на разтворителя K_{SH}

2. pH скала в неводни разтворители



Обхват на pH скали за различни разтворители

P-л	K_{SH}	pK_{SH}
HCOOH	$8 \cdot 10^{-7}$	6,1
H ₂ O	$1 \cdot 10^{-14}$	14
CH ₃ OH	$2 \cdot 10^{-17}$	16,7
C ₂ H ₅ OH	$3 \cdot 10^{-15}$	19,1
NH ₃	$2 \cdot 10^{-33}$	32,7

0 - 6,1

0 - 14

0 - 16,7

0 - 19,1

0 - 32,7

ако $a_{H_2S^+} = 1$
→ $pH = 0$

ако $a_{S^-} = 1$
→ $pH = pK_{SH}$

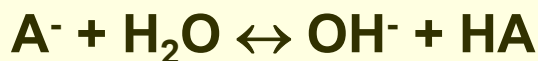
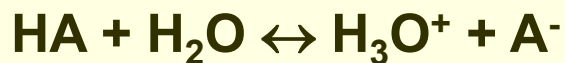
$$pK_{SH} = pH + pS^-$$

$$pH = -\log a_{H_2S^+}$$

$$pS^- = -\log a_{S^-}$$

Колкото по-голяма е K_{SH} на разтворителя,
толкова по-малка е pH скалата

3. Влияние на **АКТИВНИ** разтворители върху силата на протолити



$$K_a = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}}$$

$$K_b = \frac{a_{\text{OH}^-} \cdot a_{\text{HA}}}{a_{\text{A}^-}}$$

3.1. Влияние на **ПРОТОГЕННИ** разтворители върху силата на киселини и основи

➤ за разтвори на киселина HA



$$K_{a(\text{SH})} = \frac{a_{\text{H}_2\text{S}^+} \cdot a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}}$$

$$K_{a(\text{SH})} < K_{a(\text{H}_2\text{O})}$$

Отнемането на протон от HA ще бъде затруднено

Киселината HA ще се проявява като ПО-СЛАБА в протогенни р-ли!

Важни следствия:

- ✓ Силните к-ни се проявяват като **СЛАБИ** в кисели разтворители!
- ✓ За силните к-ни - процесът на депротониране става обратим и вече може да се определи числената стойност на Ka!
- ✓ Слабите киселини се проявяват като още по-слаби в кисели разтворители!

3.1. Влияние на **ПРОТОГЕННИ** р-ли върху силата на киселини и основи



$$K_b = \frac{a_{OH^-} \cdot a_{HA}}{a_{A^-}}$$

Ако разтворителя е по-силна киселина от водата (**протогенен**)

➤ за разтвори на основа A^-



$$K_{b(SH)} = \frac{a_{S^-} \cdot a_{HA}}{a_{A^-}}$$

$$K_{b(SH)} > K_{b(H_2O)}$$

Киселият разтворител ще отдава протона си по-лесно от водата

Основата A^- ще се проявява като **ПО-СИЛНА** в протогенни р-ли!

Важни следствия:

- ✓ Слабите основи ще се проявяват като **ПО-СИЛНИ** в кисели разтворители!
- ✓ За средно силните основи - процесът на протониране ще стане **необратим** и няма да може да се определи стойността на K_b !

3.2. Влияние на **ПРОТОФИЛНИ** р-ли върху силата на протолити



$$K_a = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}}$$

Ако разтворителя е по-силна основа от водата

➤ за разтвори на киселина HA



$$K_{a(\text{SH})} = \frac{a_{\text{H}_2\text{S}^+} \cdot a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}}$$

$$K_{a(\text{SH})} > K_{a(\text{H}_2\text{O})}$$

Отнемането на протон от HA ще бъде стимулирано

Киселината HA ще се проявява като ПО-СИЛНА в протофилни р-ли!

➤ за разтвори на основа A⁻



$$K_{b(\text{SH})} = \frac{a_{\text{S}^-} \cdot a_{\text{HA}}}{a_{\text{A}^-}}$$

$$K_{b(\text{SH})} < K_{b(\text{H}_2\text{O})}$$

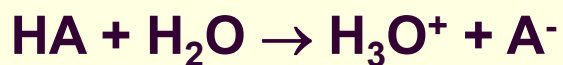
Основният р-л ще отдава протона си по-трудно от водата

Основата A⁻ ще бъде ПО-СЛАБА в протофилни разтворители!

4. Диференциращ и нивелиращ ефект на разтворителите

4.1. Диференциращ ефект

Във водни разтвори силните к-ни не могат да се сравняват по K_a



$$K_{a(\text{H}_2\text{O})} \rightarrow \infty$$

Ако разтворим силни к-ни в **протогенен р-л**, те ще се проявят като слаби



$$K_{a(\text{HS})} = \text{ЧИСЛО}$$

Числената стойност на K_a ще зависи от силата на к-ната

Пример: За следните киселини HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , HClO_4 може да се твърди, че

✓ Във водни разтвори те са силни

$$K_{a(\text{H}_2\text{O})} \rightarrow \infty$$

✓ В разтворител CH_3COOH са слаби

$$K_{a(\text{HS})} \quad \text{HClO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{HCl}, \text{HNO}_3, \\ 10^{-5} > 10^{-6} > 10^{-8,2} > 10^{-11}$$

За да **ДИФЕРЕНЦИРАМЕ** (различим) по сила протолитите трябва да ги превърнем в слаби, като ги разтворим в разтворител

СЪС СЪЩИТЕ СВОЙСТВА!!

Тогава можем да сравняваме числените стойности на K_a

4.2. Нивелиращ ефект на разтворителите

Във водни разтвори слабите к-ни могат да се сравняват по K_a



$$K_{a(H_2O)} = \text{ЧИСЛО}$$

По числената стойност на K_a определяме коя е по-силната к-на

Ако разтворим слаби к-ни в **основен (протофилен)** разтворител



$$K_{a(HS)} \rightarrow \infty$$

Пример: За следните киселини **HCN**, **HF**, **CH₃COOH** може да се твърди, че

✓ Във водни разтвори те са слаби киселини :

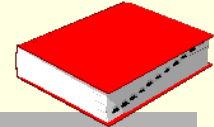
$$\begin{array}{l} HF, \quad CH_3COOH, \quad HCN, \\ Ka \quad 6,6 \cdot 10^{-4} > 1,8 \cdot 10^{-5} > 6,2 \cdot 10^{-10} \end{array}$$

✓ В разтворител **АМОНЯК** се държат като силни:

$$K_{a(HS)} \rightarrow \infty$$

За да **НИВЕЛИРАМЕ** (изравним) по сила протолитите трябва да ги превърнем в силни, като ги разтворим в

РАЗТВОРИТЕЛ С ПРОТИВОПОЛОЖНИ СВОЙСТВА!!



Разтворители с КИСЕЛИННИ СВОЙСТВА (протогенни) намаляват K_a и увеличават K_b .

- разтворени киселини
силни киселини се държат като слаби, а слаби като още по-слаби
(диференциращ ефект на разтворителя спрямо киселини)
- разтворени основи
слаби основи се държат като по-силни
(нивелиращ ефект на разтворителя спрямо основи)

Разтворители с ОСНОВНИ СВОЙСТВА (протофилни) намаляват K_b и увеличават K_a .

- разтворени слаби киселини се държат като по-силни
(нивелиращ ефект на разтворителя спрямо киселини)
- разтворени основи
силни основи се държат като слаби, а слаби като още по-слаби
(диференциращ ефект на разтворителя спрямо основи)

Какво трябва да научите от тази лекция !

- Кои външни фактори променят силата на протолитите и в каква посока : йонна сила, температура, смяна на разтворител?
- Какво изразява рН в неводни разтворители?
- Как се определя обхвата на рН скалата в неводни разтворители?
- Как се променя силата на киселини и основи, разтворени в протогенен или протофилен разтворители?
- Как може да се използват активни разтворители за да се различат (диференцират) или да се изравнят (нивелират) по сила протолитите (киселини и основи)?

Комплексообразователни процеси.

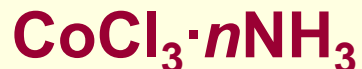
Стабилитетни константи.
Условия, влияещи върху
стабилността на комплексите

Какво ще разгледаме в тази лекция?

1. Комплексни съединения - теория на Вернер
2. Съвременни представи за КС
 - ✓ Комплексообразувател, лиганд, координационна сфера
 - ✓ Процес на комплексообразуване – донорно - акцепторна връзка
 - ✓ Кинетика на комплексообразуване
3. Свойства на комплексообразувателя и лиганда - класификация
4. Теория на кристалното поле
5. Стабилност на комплексните съединения
 - ✓ Концентрационна и термодинамична стабилитетни константи
 - ✓ Степенни стабилитетни константи
6. Влияние на странични реакции върху стабилността на комплекси
 - ✓ Алфа коефициенти на странични реакции
 - ✓ Изразяване на равновесия на страничните реакции
 - ✓ Връзка между условна и концентрационна стабилитетни константи
 - ✓ Връзка между концентрационна и термодинамична константи
7. Важни комплекси - приложение



През 1893 г. Вернер открил, че



($n = 1 - 6$) може да съществува като съединения с различен брой “свободни” Cl^-



- ✓ Той допуснал, че NH_3 молекули са свързани с централния Co^{3+} йон чрез ковалентна връзка
- ✓ Вернер доказал, че с централния йон на Co могат да се свържат максимум 6 частици
- ✓ В случая на $\text{CoCl}_3 \cdot n\text{NH}_3$, съществували изомери, различаващи се по броя хлоридни йони, директно свързани с Co .

1. Комплексни съединения -теория на Вернер

В най-широк смисъл, **КОМПЛЕКС** се нарича частица, образувана чрез асоциация на 2 или повече по-прости части, всяка от които е способна да съществува самостоятелно.



Където:

M - комплексообразувател

L - лиганд

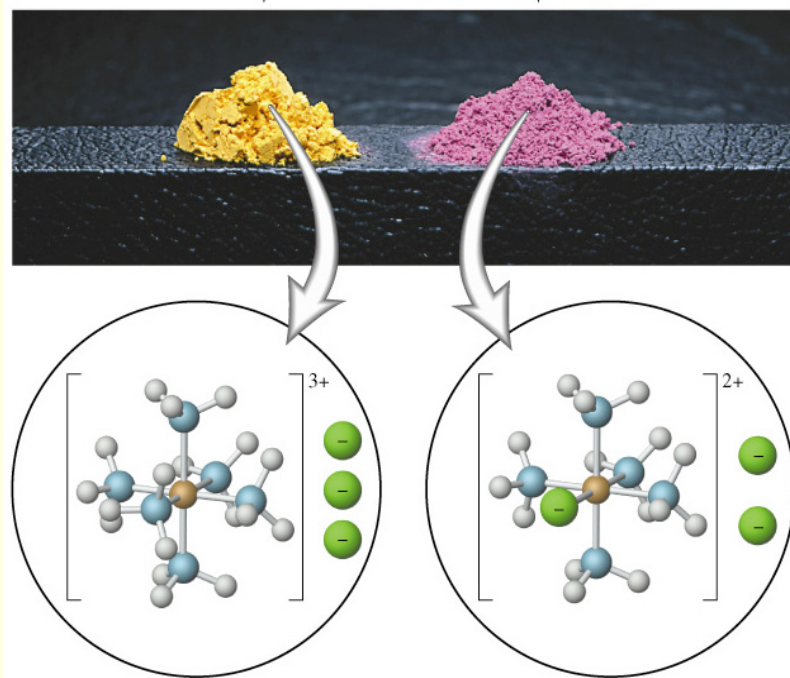
ML_n - комплекс

n - координационно число

Получените съединения имат различни физични и химични свойства - например:



Разтваря AgCl



2. Съвременни представи за комплексните съединения



Съединения с “**наситена валентност**” могат да присъединяват допълнително частици. Например:



Такива съединения Вернер нарича - координационни.

Вернер не дава обяснение защо възниква вторичната валентност.

Люис и Сиджуик обясняват появата на вторичната валентност и създават теорията за донорно-акцепторната връзка

При комплексообразуване се създава донорно-акцепторна връзка между Люисова киселина и Люисова основа.

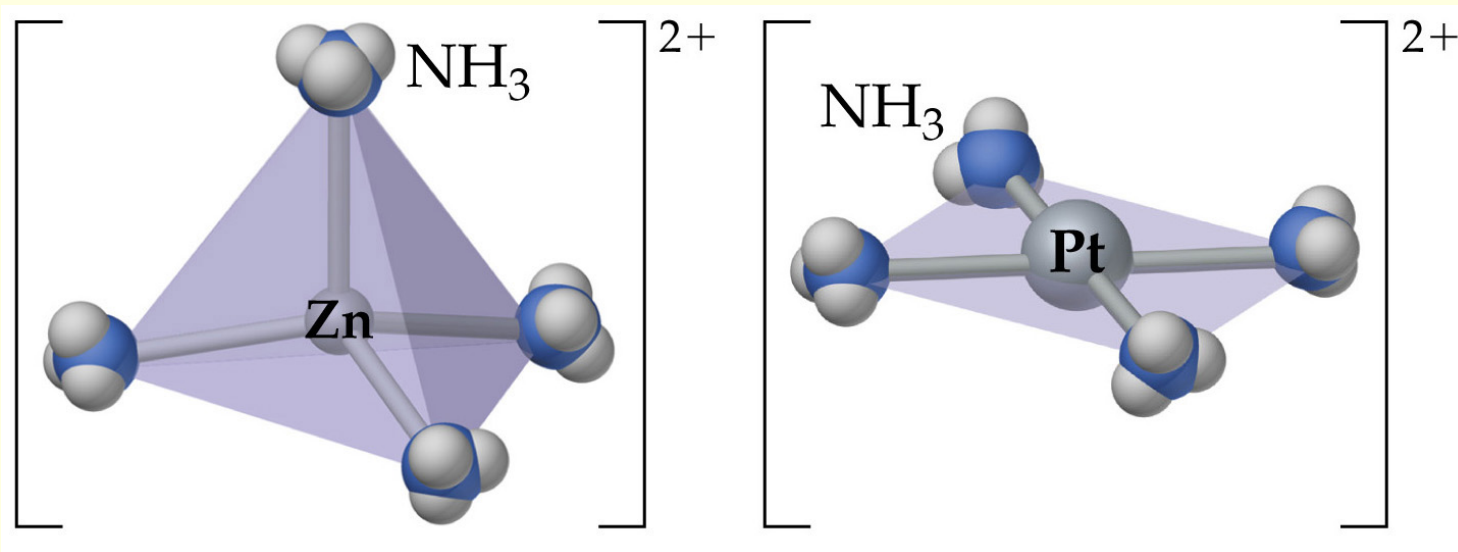
Към комплексообразователните процеси могат да се причислят:

- ✓ образуване и разтваряне на утайки
- ✓ асоциация на протон от спрегнатите основи в слабите к-ни
- ✓ образуване на йонни двойки

2.1. Строеж на комплексните съединения

В координационните съединения може да се различи йон, изпълняващ функция на координационен център, около който са групирани определен брой други йони или молекули.

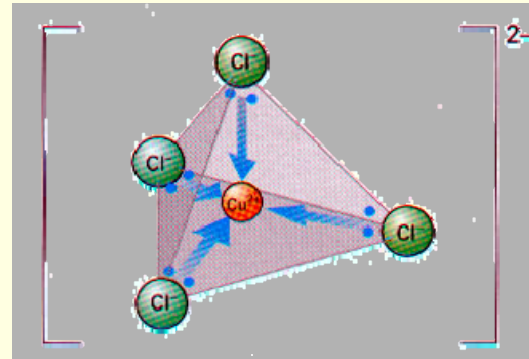
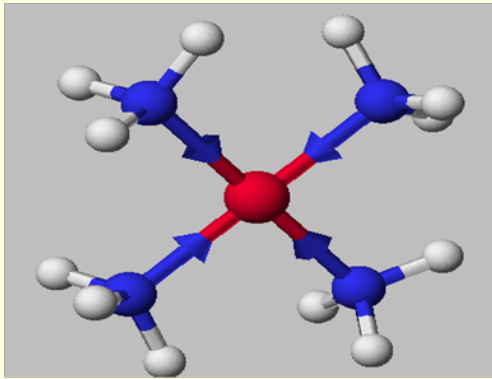
- **Комплексообразувателят** обикновено е метален йон или атом



- Комплексообразувателят е **електроно-акцептор** – Люисова киселина!

2.1. Строеж на комплексните съединения - *продължение*

- **Лигандите са електроно - донори. Те са Люисови основи!**
- **Лигандите могат да бъдат молекули или йони.**



- **Лигандите**, директно свързани с комплексообразувателя чрез донорно-акцепторна връзка оформят **вътрешна координационна сфера**.
- В разтвори комплексните йони взаимодействат с противоположно натоварени йони или диполни молекули чрез електростатично привличане. В резултат се оформя **външна координационна сфера**

2.1. Строеж на комплексните съединения - *продължение*

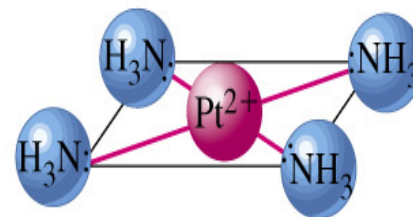
- Броят на лигандите във вътрешната координационна сфера се определя от **координационното число** (най-често 4 или 6)

TABLE 25.1 Some Common Coordination Numbers of Metal Ions

Cu^+	2, 4		
Ag^+	2		
Au^+	2, 4	Al^{3+}	4, 6
		Sc^{3+}	6
		Cr^{3+}	6
Fe^{2+}	6	Fe^{3+}	6
Co^{2+}	4, 6	Co^{3+}	6
Ni^{2+}	4, 6	Au^{3+}	4
Cu^{2+}	4, 6	Pt^{4+}	6
Zn^{2+}	4		
Pt^{2+}	4		

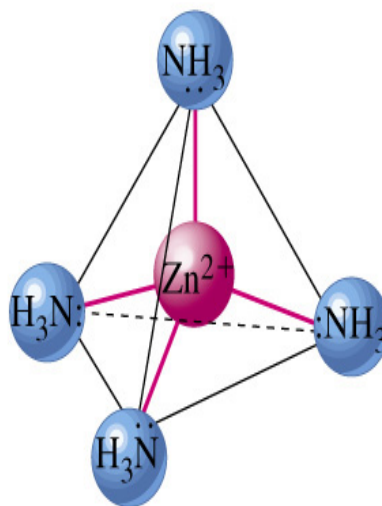


Linear

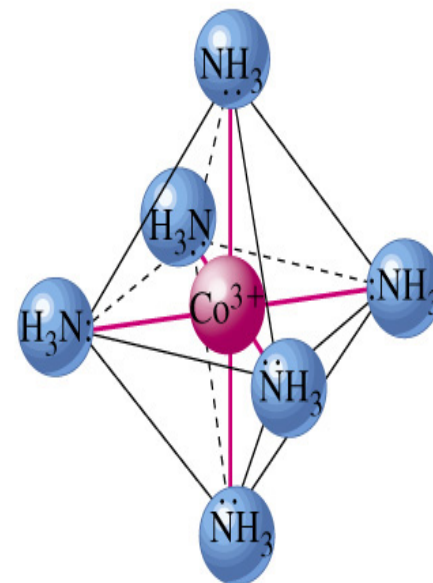


Square planar

Пространственото разположение на лигандите определя геометрията на комплекса



Tetrahedral



Octahedral

2.1. Строеж на комплексните съединения - *продължение*

- **Образуваният комплекс може да бъде йон или неутрална молекула**

✓ Неутрални комплекси: $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$; $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$; $\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_3$

✓ Комплексни йони: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{4+}$; $[\text{BF}_4]^-$; $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^-$

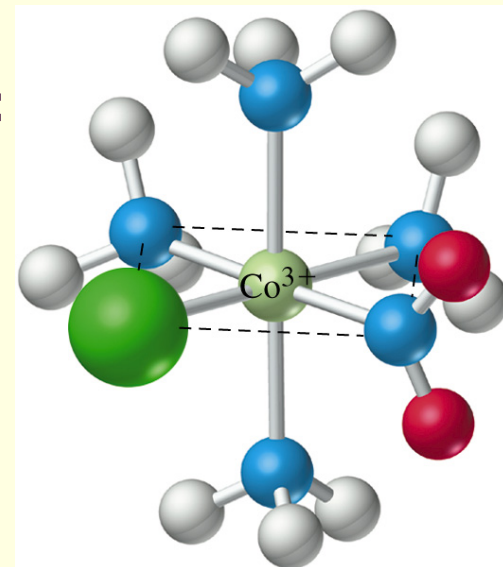
Зарядът на комплексния йон се определя като сума от степента на окисление комплексообразователя и валентността и броя на лигандите!

Пример: Определете координационното число и заряда на комплексния йон на Co^{3+} :



Лиганди: $1\text{Cl}^- + 1\text{NO}_2^- + 4\text{NH}_3^0 = 6$

Заряд: $+3(\text{Co}) - 1(\text{Cl}) - 1(\text{NO}_2) = +1$



2.2. Процес на комплексообразване



Всички реакции във воден разтвор, в които участват метални йони могат да се разглеждат като процеси на обмен на H_2O лиганди от вътрешната координационна сфера с други реагенти



Например за двузаряден метален йон $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$, взаимодействието с NH_3 ще протече в 4 етапа, като на всеки се заменя по 1 лиганд

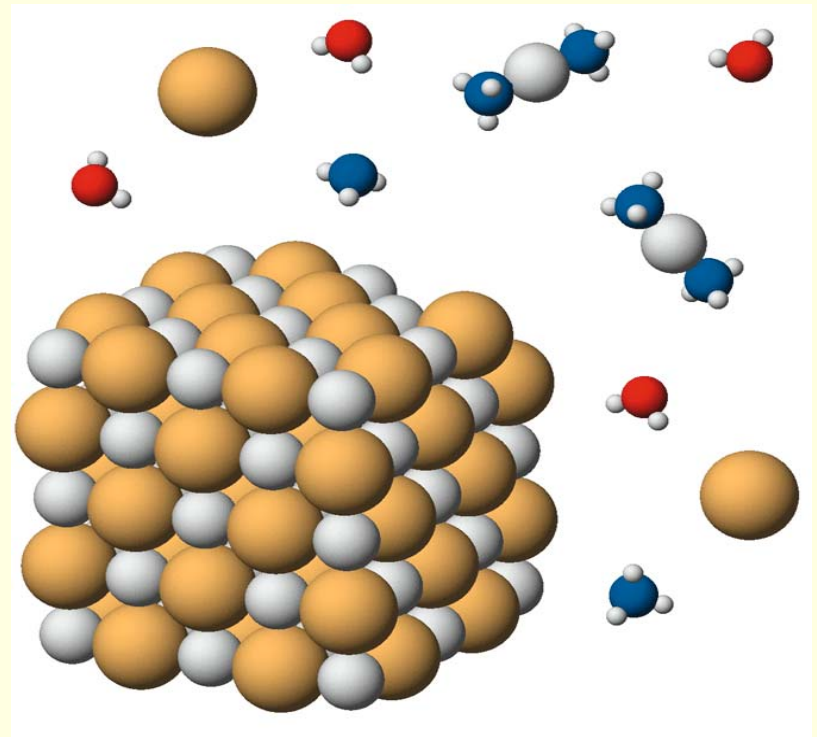
2.2. Процес на комплексообразуване - пример



Образуването на комплекс обяснява защо утайката от сребърен хлорид се разтваря в амоняк



Протичането на химичните реакции при комплексни съединения ще зависи от **скоростта**, с която се заменят лигандите от вътрешната координационна сфера



2.3. Кинетика на комплексообразуване

Комплекси, при които **БЪРЗО** се заменят лиганди от вътрешната координационна сфера с тези от външната се наричат **ЛАБИЛНИ**



Комплекси, при които обмена на лиганди от вътрешната координационна сфера става **БАВНО** наричат **ИНЕРТНИ**



Скоростта за достигане на равновесието **няма отношение към стабилността** на комплексите, но в много случаи тя е важна, защото определя времето, за което може да завърши провежданата реакция и системата да достигне стабилното си равновесно състояние.

3. Свойства на комплексообразувателя и лиганда - класификация

Съставът, строежът и свойствата на комплексните съединения зависят от способността на комплексообразувателя и лиганда да формират стабилни връзки

3.1. Свойства и класификация на **комплексообразувателя**

Електронният строеж на металните йони определя способността им да образуват комплекси.

Според електронната конфигурация и запълването на последния електронен слой комплексообразувателите се разделят в 3 групи:

➤ **Група А:** Йони с електронна конфигурация на благороден газ:

Алкални (Li^+ , Na^+ , K^+), алкалоземни (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}), Al^{3+} и йони на рядкоземни елементи (La^{3+} , Ce^{3+} , Ir^{4+} , Hf^{4+} ...)

Тези йони не проявяват свойства на акцептори на електронни двойки. Те са **слаби Люисови киселини** и взаимодействието им с лигандите е чисто **електростатично**.

3.1. Свойства и класификация на **комплексообразувателя**

➤ **Група Б:** Йони с изцяло заселени d-орбитали (конфигурация d^{10})

Cu^+ , Ag^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Tl^{3+} , As^{3+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} , Ge^{4+} , Sn^{4+}

За да достигнат електронния строеж на най-близкия благороден газ, тези йони трябва да приемат 4 e⁻ двойки (s^2p^6).

Те проявяват свойства на **СИЛНИ Люисови киселини (акцептори)**. Връзката им с лигандите има **ковалентен** характер

➤ **Група В:** Йони с незапълнени d-орбитали (конфигурация d^{0-9})

Йони на преходни метали: Ti^{3+} , V^{3+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} ,
 Ni^{3+} , Mo^{4+} , W^{4+} , Pt^{4+} , Pd^{4+} , ...

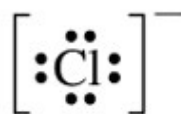
За да достигнат електронния строеж на най-близкия благороден газ, тези йони трябва първо да запълнят d-орбиталите си и след това могат да приемат още 4 e⁻ двойки (s^2p^6).

Те са МНОГО СИЛНИ Люисови киселини и типични комплексообразуватели

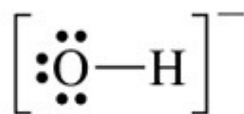
3.2. Класификация на лигандите

1. Класификация на лигандите, според броя донорно-акцепторни връзки, които образуват:

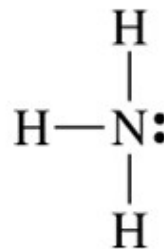
➤ **Монодентатни** - образуват 1 връзка и използват 1 е⁻ двойка



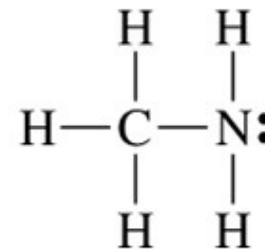
Ligand name: Chloro



Hydroxo

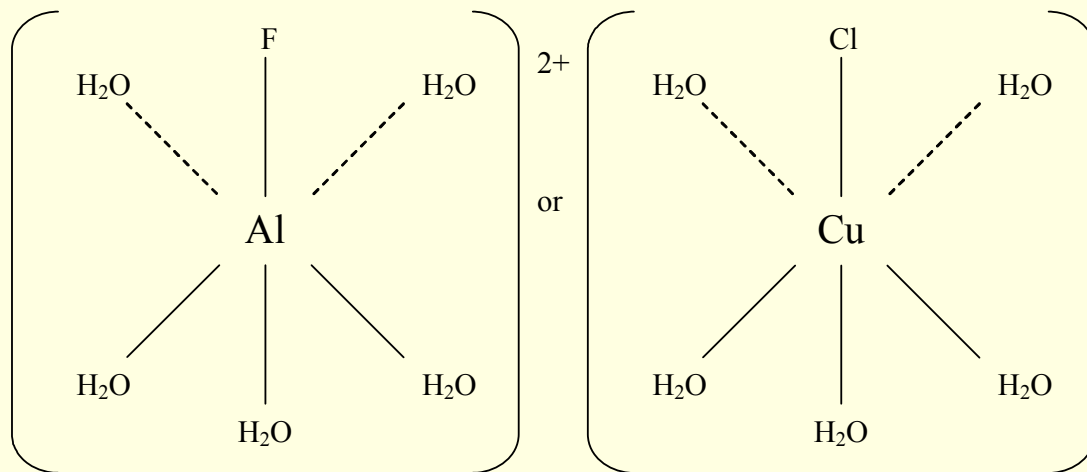


Ammine



Methylamine

йони: **Cl⁻**; **Br⁻**; **SCN⁻**; **CN⁻**; **OH⁻** молекули: **H₂O**, **NH₃**, **CO**, **CH₃NH₂**



3.2. Класификация на лигандите

Таблица 1. Типични монодентатни лиганди

TABLE 25.2 Some Common Monodentate Ligands

Formula	Name as Ligand	Formula	Name as Ligand	Formula	Name as Ligand
Neutral molecules		Anions		Anions	
H ₂ O	Aqua	F ⁻	Fluoro	SO ₄ ²⁻	Sulfato
NH ₃	Ammine	Cl ⁻	Chloro	S ₂ O ₃ ²⁻	Thiosulfato
CO	Carbonyl	Br ⁻	Bromo	NO ₂ ⁻	Nitrito- <i>N</i> - ^a
NO	Nitrosyl	I ⁻	Iodo	ONO ⁻	Nitrito- <i>O</i> - ^a
CH ₃ NH ₂	Methylamine	O ²⁻	Oxo	SCN ⁻	Thiocyanato- <i>S</i> - ^b
C ₅ H ₅ N	Pyridine	OH ⁻	Hydroxo	NCS ⁻	Thiocyanato- <i>N</i> - ^b
		CN ⁻	Cyano		

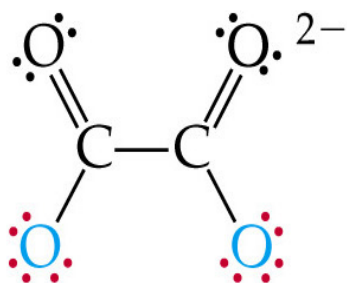
^a If the nitrite ion is attached through the N atom (—NO_2), the designation *nitrito-N-* is used; if attached through an O atom (—ONO), *nitrito-O-*.

^b If the thiocyanate ion is attached through the S atom (—SCN), the name *thiocyanato -S-* is used; if attachment is through the N atom (—NCS), *thiocyanato-N-*.

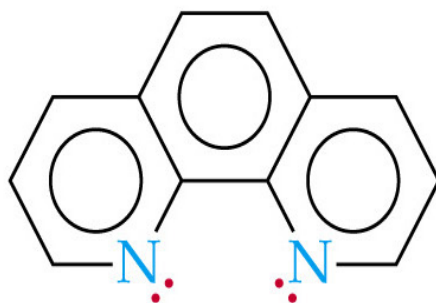
3.2. Класификация на лигандите

➤ **Полидентатни** - образуват 2 и повече донорно акцепторни връзки с един и същ централен йон

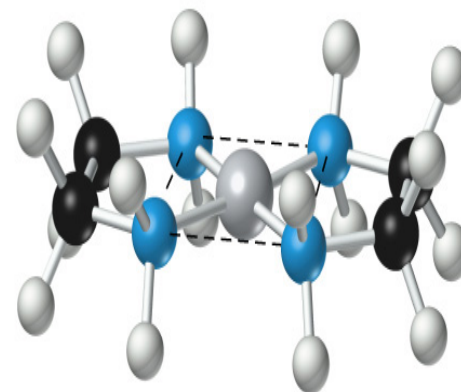
Бидентатни:



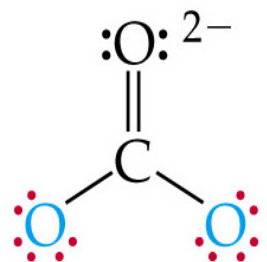
Oxalate ion



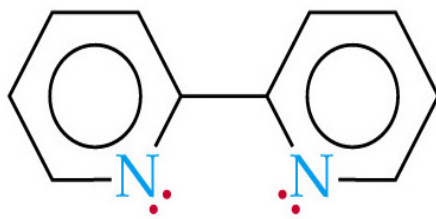
Ortho-phenanthroline
(o-phen)



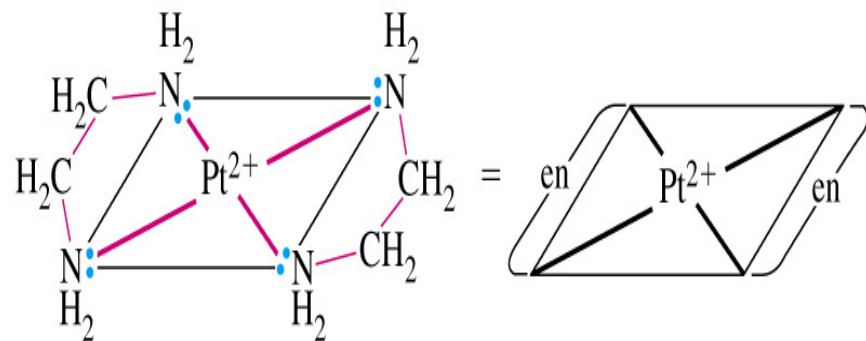
(a)
Pt²⁺ + 2NH₂-CH₂-CH₂NH₂
етилендиамин



Carbonate ion



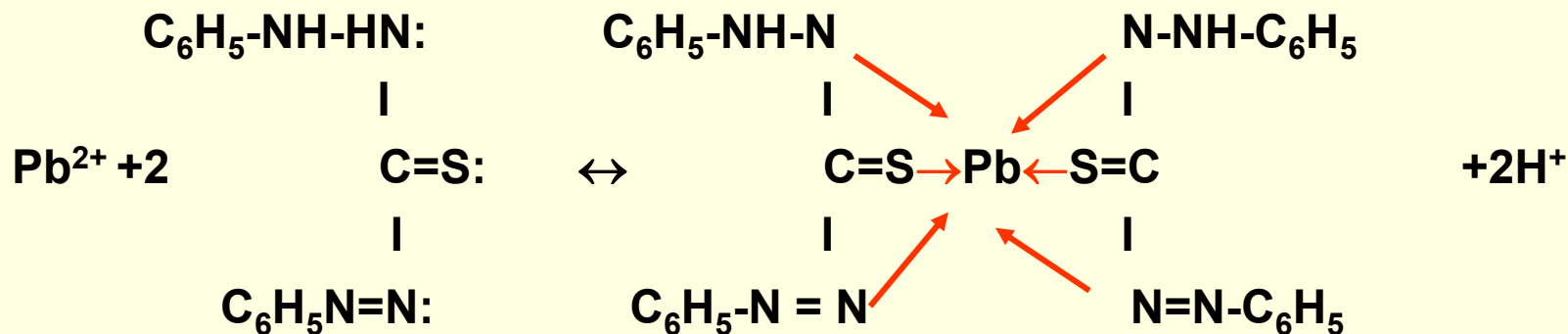
Bipyridine
(bipy)



(b)

3.2. Класификация на лигандите

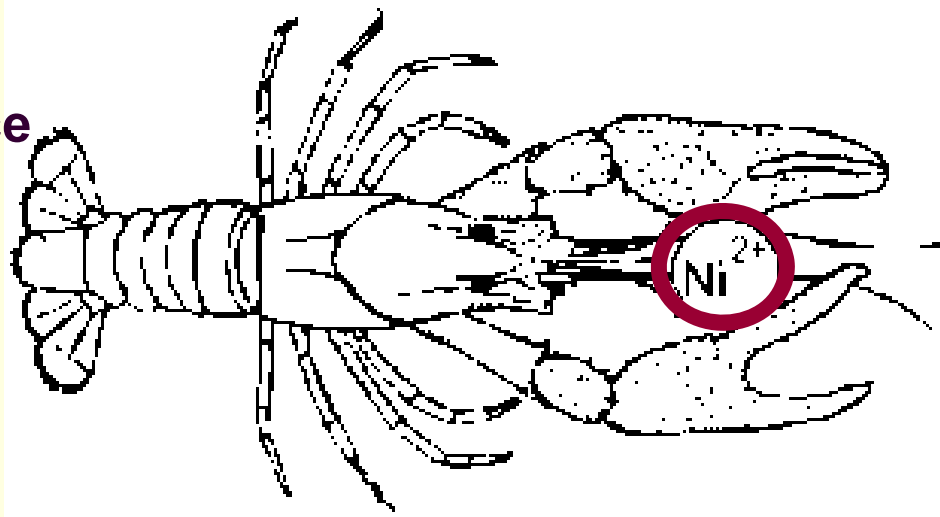
Триидентатни: **ДИТИЗОН** (оловен дитизонат)



Полиидентатните лиганди могат да образуват пръстенни – **ХЕЛАТНИ КОМПЛЕКСИ**, които са много стабилни!

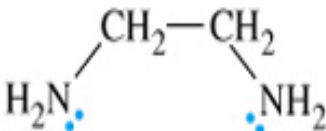
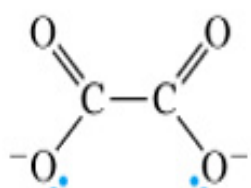
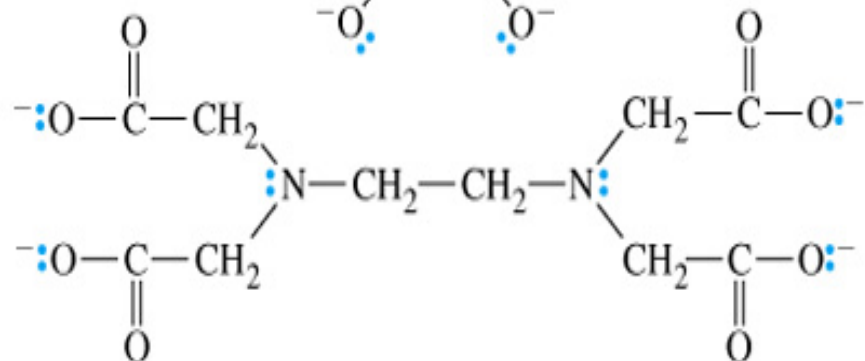
Когато лиганда образува 2 връзки, централният йон се включва в **стабилен хетероатомен пръстен**

Терминът **ХЕЛАТ** произхожда от гръцката дума “chely” - щипки.



3.2. Класификация на лигандите

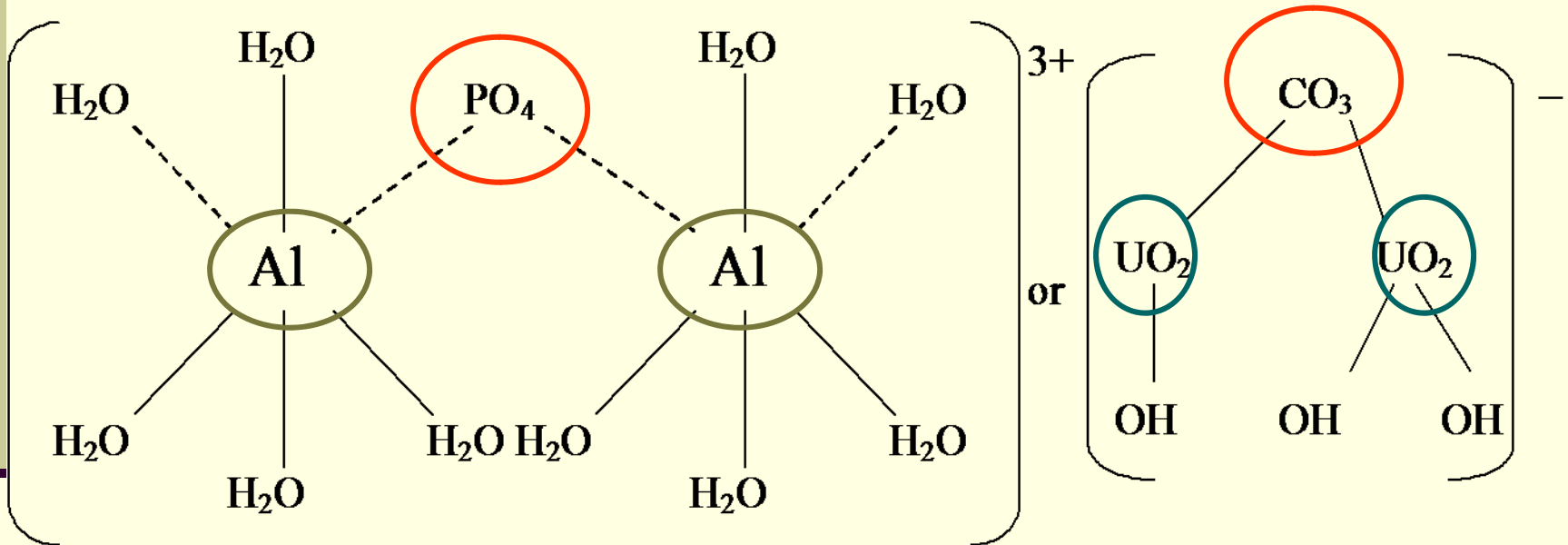
От строежа на молекулата на лиганда лесно може да се определи **броят донорно-акцепторни връзки**, които могат да се образуват - *т.е. дентатността на лиганда*

Abbreviation	Name	Formula
en	Ethylenediamine	
	бидентатен	
ox ²⁻	Oxalato	
	бидентатен	
EDTA ⁴⁻	Ethylenediaminetetraacetato	
	хексадентатен	

3.2. Класификация на лигандите

- **Мостови лиганди** - образуват 2 донорно-акцепторни връзки, но с различни централни атоми

Например: CO_3^{2-} , PO_4^{3-}



Мостовите лиганди участват в образуването на **ПОЛИЯДРЕНИ комплекси**, където има поне 2 координационни центъра

3.2. Класификация на лигандите

2. Класификация на лигандите според електроно-донорните им свойства:

Силата на лиганда като **Люисова основа**, оказва влияние върху способността му да формира донорно - акцепторна връзка и определя здравината ѝ

- **Силни Люисови основи са:** F^- , Cl^- , CN^- , H_2O , ROH , R_2O , OH^- , RO^- , $RCOO^-$, CO_3^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , ClO_4^- , NH_3 , RNH_2

Силните Люисови основи образуват по-стабилни комплекси със силни Люисови киселини - метални йони с висок заряд и малък радиус

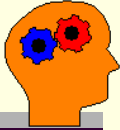


- **Слаби Люисови основи са:** I^- , CN^- , SCN^- , RNC , RSH , R_2S , R_3P , ненаситени и ароматни въглеводороди

Слабите Люисови основи образуват по-стабилни комплекси със слаби Люисови к-ни - метални йони с нисък заряд и голям радиус



- **Средно силни Люисови основи са:** Br^- , N_3^- , $ArNH_2^-$, NO_2^- , SO_3^{2-}



4. Теория на кристалното поле (ТКП)

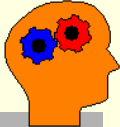
Свойствата на комплексообразувателя и лигандите, които разгледахме, както и теорията на донорно-акцепторната връзка не са в състояние да обяснят някои важни свойства на комплексните съединения (КС)

- ✓ *Много от КС са цветни - ЗАЩО?*
- ✓ *Някои комплекси проявяват магнитна активност*
- ✓ *Някои комплекси проявяват оптична активност*

Създадени са 3 теории за строежа на КС

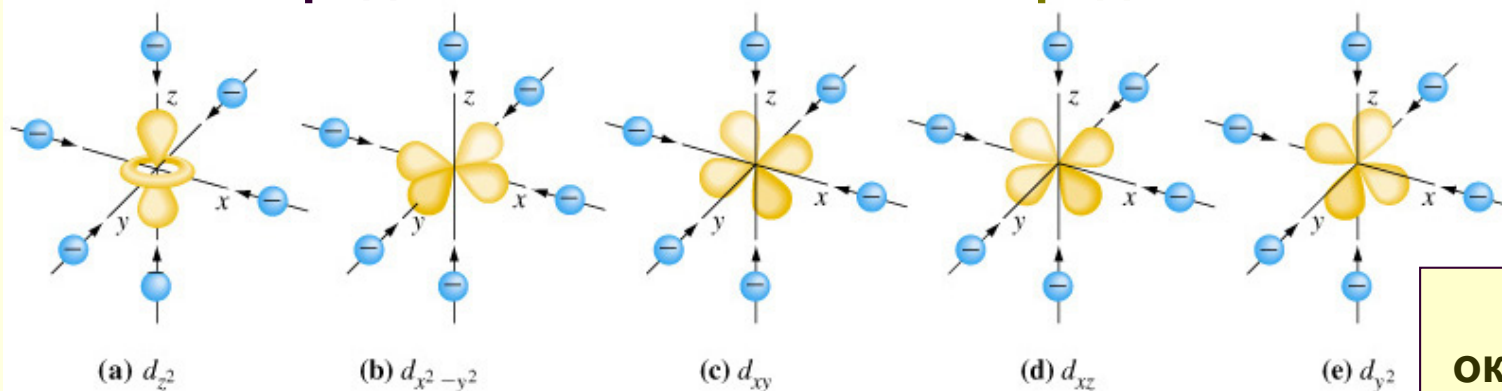
- **Теория на кристалното поле**
- **Теория на лигандното поле**
- **Теория на валентните връзки**

3^{те} теории разглеждат промяната в енергията на орбиталите, но ползват различни модели и приближения

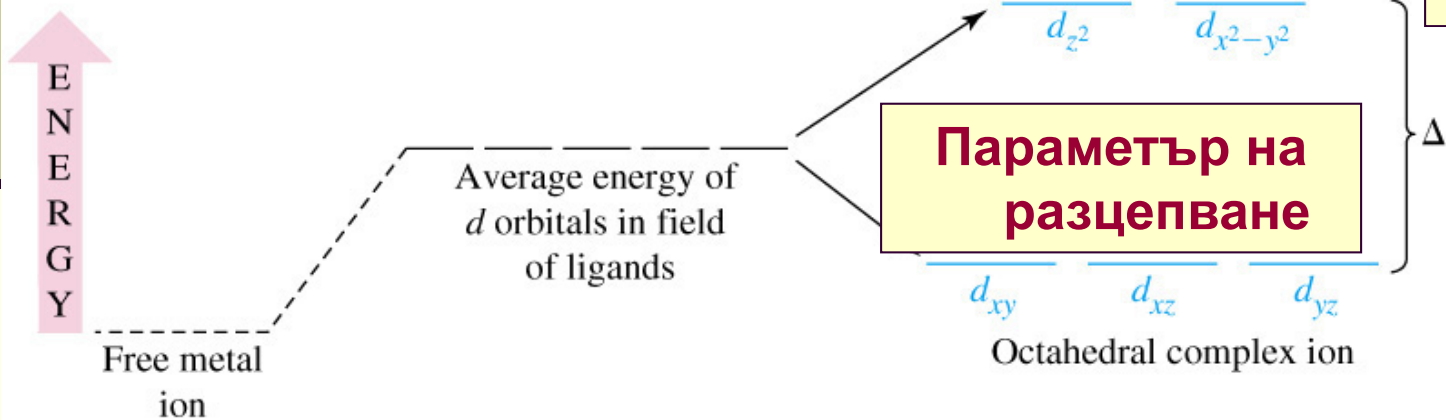


4. Теория на кристалното поле

Теорията на кристалното поле разглежда енергетичните промени в атомните орбитали на комплексообразувателя, предизвикани от електростатичното въздействие на лигандите, които са представени като **точкови заряди**

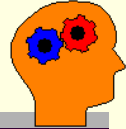


При
октаедричен
комплекс

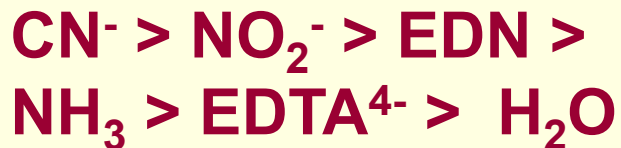


Параметърът на разцепване зависи от геометрията на комплекса и от силата на взаимодействие метал-лиганд

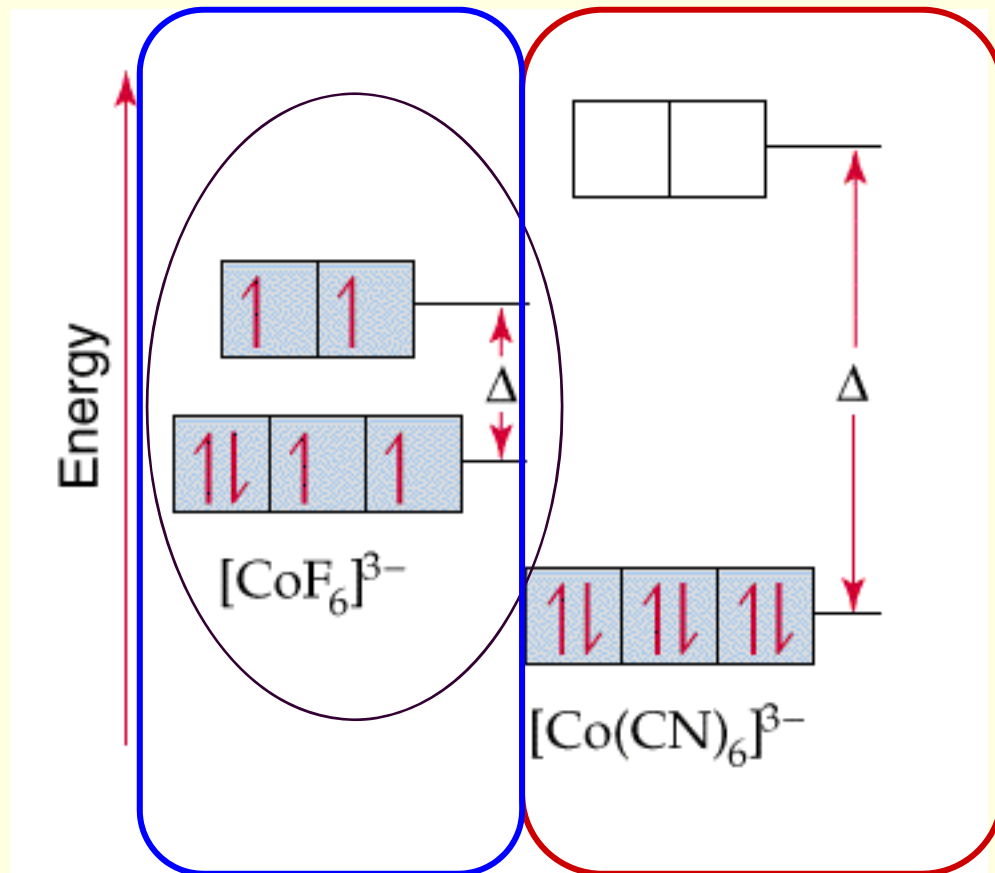
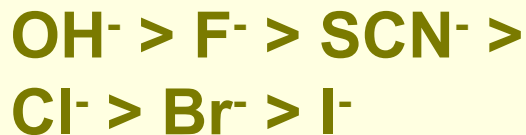
4. Теория на кристалното поле



➤ Лиганди със силно поле - голям Δ



➤ Лиганди със слабо поле - малък Δ

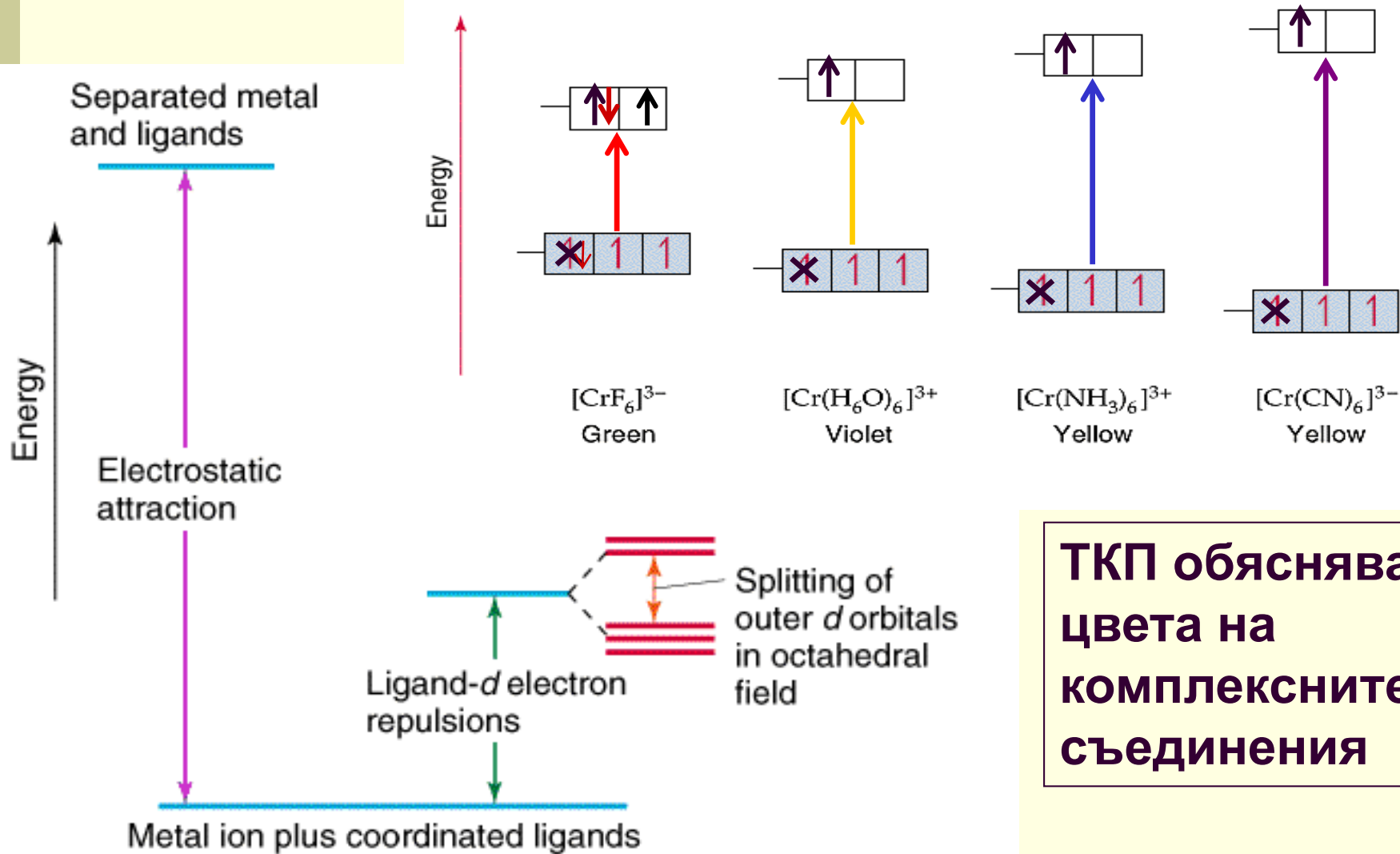


Енергията на комплекса зависи от параметъра на разцепване, броя електрони, разположени на d- орбиталите и енергията на сдвояване



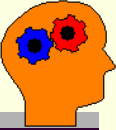
4. Теория на кристалното поле

Колкото по-ниска е енергията на образування комплекс, толкова по-стабилен ще бъде той



**ТКП обяснява
цвета на
комплексните
съединения**

4.1. Теория на кристалното поле - цвят на комплексите



Изумруд



+ Cr^{3+} замества Al^{3+}

Цветът се дължи на **поглъщане на кванти светлина** при преход на електрона на орбитала с по-висока енергия



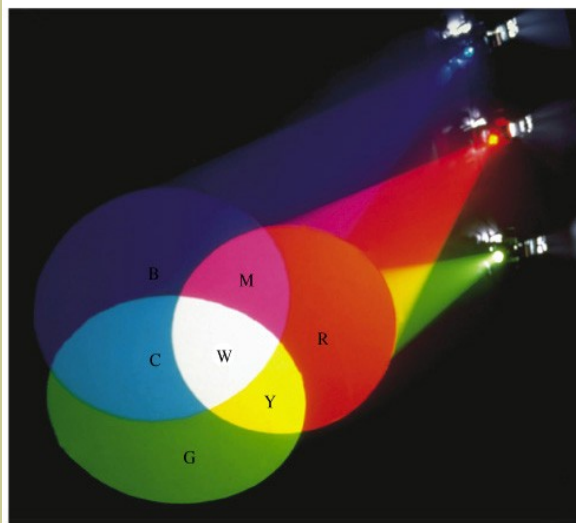
Рубин Al_2O_3

+ Cr^{3+} замества Al^{3+}

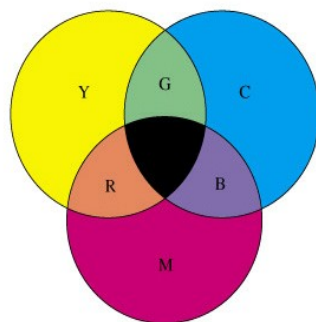
Още за цветовете можете да видите на сайта на списването от д-р П. Пенчев
<http://www.kosnos.com/>

4.1. Теория на кристалното поле - цвят на комплексите

Цвят и поглъщане на светлината



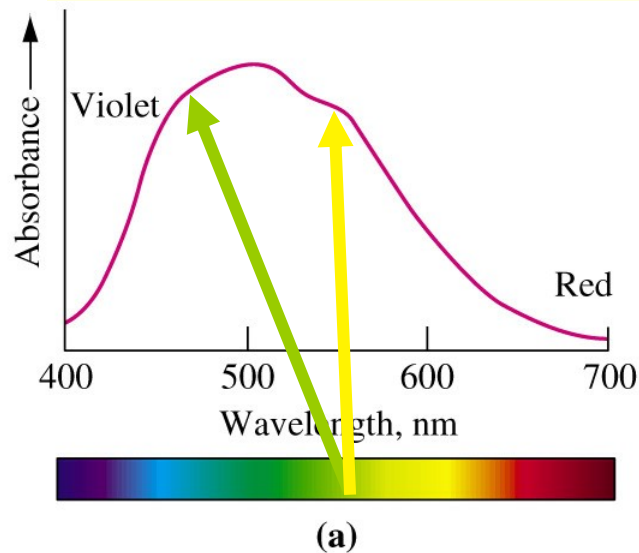
(a) Additive color mixing



(b) Subtractive color mixing

Спектър на поглъщане на комплекса $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$

Wavelength range (nm)	Color	Complementary color
< 400	ultraviolet	
400-450	violet	yellow
450-490	blue	orange
490-550	green	red
550-580	yellow	violet
580-650	orange	blue
650-700	red	green
> 700	infrared	



(b)

5. Стабилност на комплексните съединения

5.1. Концентрационна и термодинамична стабилитетна константа

Комплексообразувателният процес е равновесен



Стойността на равновесната константа показва колко стабилно е полученото комплексно съединение. Затова тя се нарича **СТАБИЛИТЕТНА КОНСТАНТА (β)**

$$\beta_{n(c)} = \frac{[ML_n]}{[M] \cdot [L]^n}$$

Концентрационна стабилитетна константа

$$\beta_n^0 = \frac{a_{ML_n}}{a_M \cdot a_L^n}$$

Термодинамична стабилитетна константа

Забележете, че стабилитетната константа е константата на **ОБРАЗУВАНЕ** на комплекса, затова колкото по-голяма е тя, толкова по-стабилно е полученото комплексно съединение!

Стабилитетни константи- примери

FORMATION CONSTANTS FOR SOME METAL COMPLEX IONS IN WATER AT 25 8C

Complex Ion	$K_f = \beta_n$	Equilibrium Equation
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	1.7×10^7	$\text{Ag}^+(aq) + 2\text{NH}_3(aq) \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+(aq)$
$\text{Ag}(\text{CN})_2^-$	1×10^{21}	$\text{Ag}^+(aq) + 2\text{CN}^-(aq) \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_2^-(aq)$
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$	2.9×10^{13}	$\text{Ag}^+(aq) + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(aq) \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}(aq)$
CdBr_4^{2-}	5×10^3	$\text{Cd}^{2+}(aq) + 4\text{Br}^-(aq) \rightleftharpoons \text{CdBr}_4^{2-}(aq)$
$\text{Cr}(\text{OH})_4^-$	8×10^{29}	$\text{Cr}^{3+}(aq) + 4\text{OH}^-(aq) \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_4^-(aq)$
$\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$	1×10^3	$\text{Co}^{2+}(aq) + 4\text{SCN}^-(aq) \rightleftharpoons \text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}(aq)$
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	5×10^{12}	$\text{Cu}^{2+}(aq) + 4\text{NH}_3(aq) \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}(aq)$
$\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$	1×10^{25}	$\text{Cu}^{2+}(aq) + 4\text{CN}^-(aq) \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}(aq)$
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	5.5×10^8	$\text{Ni}^{2+}(aq) + 6\text{NH}_3(aq) \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}(aq)$
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	1×10^{35}	$\text{Fe}^{2+}(aq) + 6\text{CN}^-(aq) \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}(aq)$
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	1×10^{42}	$\text{Fe}^{3+}(aq) + 6\text{CN}^-(aq) \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}(aq)$

В някои справочници стабилитетната константа се отбелязва с K_f
(Formation constant or Stability constant)

$$K_f = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}$$

5.2 Степенни стабилитетни константи

Комплексообразуването е степенно извършващ се процес:



$$K_{1(c)} = \frac{[ML]}{[M] \cdot [L]}$$



$$K_{2(c)} = \frac{[ML_2]}{[ML] \cdot [L]}$$



$$K_{3(c)} = \frac{[ML_3]}{[ML_2] \cdot [L]}$$



$$K_{n(c)} = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}] \cdot [L]}$$

За общия процес:



$$\beta_{n(c)} = \frac{[ML_n]}{[M] \cdot [L]^n}$$

$$\beta_{n(c)} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot \dots \cdot K_n$$

Ако смесите 1 mol комплексообразувател и n mol лиганд, то концентрациите на всички **междинни комплекси** ще са **ПРОПОРЦИОНАЛНИ** на съответните степенни константи !!!

5.3. Стабилитетни константи на междинни комплекси

Комплексообразуването е процес със сложна стехиометрия:

Проблемът е, че всеки от междинните комплекси може да се разглежда като **САМОСТОЯТЕЛЕН ПРОДУКТ!!!**



$$K_{1(c)} = \frac{[ML]}{[M].[L]}$$

За комплекси със състав:



$$K_{2(c)} = \frac{[ML_2]}{[ML].[L]}$$

$$\beta_{2(c)} = \frac{[ML_2]}{[M].[L]^2} = K_1 \cdot K_2$$



$$K_{3(c)} = \frac{[ML_3]}{[ML_2].[L]}$$



$$\beta_{3(c)} = \frac{[ML_3]}{[M].[L]^3} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3$$

Така че, за комплекс на метален йон с координационно число 6 с монодентатен лиганд, реално има 6 самостоятелни продукта!!!

Общи и степенни стабилитетни константи - примери

$$\beta_4 = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 = K_f$$

TABLE 25.6 Stepwise and Overall Formation (Stability) Constants for Several Complex Ions

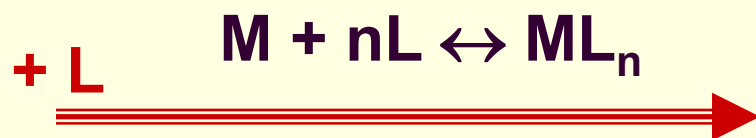
Metal Ion	Ligand	K_1	K_2	K_3	K_4	K_5	K_6	β_n (or K_f) ^a
Ag ⁺	NH ₃	2.0×10^3	7.9×10^3					1.6×10^7
Zn ²⁺	NH ₃	3.9×10^2	2.1×10^2	1.0×10^2	5.0×10^1			4.1×10^8
Cu ²⁺	NH ₃	1.9×10^4	3.9×10^3	1.0×10^3	1.5×10^2			1.1×10^{13}
Ni ²⁺	NH ₃	6.3×10^2	1.7×10^2	5.4×10^1	1.5×10^1	5.6	1.1	5.3×10^8
Cu ²⁺	en	5.2×10^{10}	2.0×10^9					1.0×10^{20}
Ni ²⁺	en	3.3×10^7	1.9×10^6	1.8×10^4				1.1×10^{18}
Ni ²⁺	EDTA	4.2×10^{18}						4.2×10^{18}

In many tabulations in the chemical literature, formation constant data are presented as logarithms: that is, $\log K_1$, $\log K_2$, ..., and $\log \beta_n$.

^aThe β_n listed is for the number of steps shown: e.g., for $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $\beta_2 = K_f = K_1 \times K_2$; for $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$, $\beta_3 = K_f = K_1 \times K_2 \times K_3$; and for $[\text{Ni}(\text{EDTA})]^{2-}$, $\beta_1 = K_f = K_1$.

5.4. Стехиометрия на взаимодействието

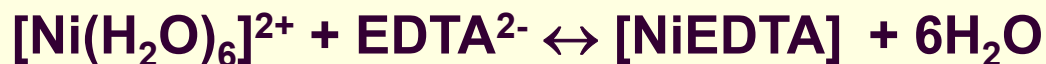
За да се изтегли равновесието САМО към 1 краен продукт (комплексът с напълно наситена координационна сфера) е необходимо да се внесе ГОЛЯМ ИЗЛИШЪК от лиганда!!!



$$\beta_{n(c)} = \frac{[ML_n]}{[M] \cdot [L]^n}$$

Това съществено затруднява приложението на комплексообразователните процеси за целите на количествен анализ, основан на стехиометрията на взаимодействието!!!

При използване на **полидентатни** лиганди този проблем не е съществен, защото стехиометрията е по-проста



EDN – етилендиамин;

бидентатен лиганд

EDTA – етилендиамин

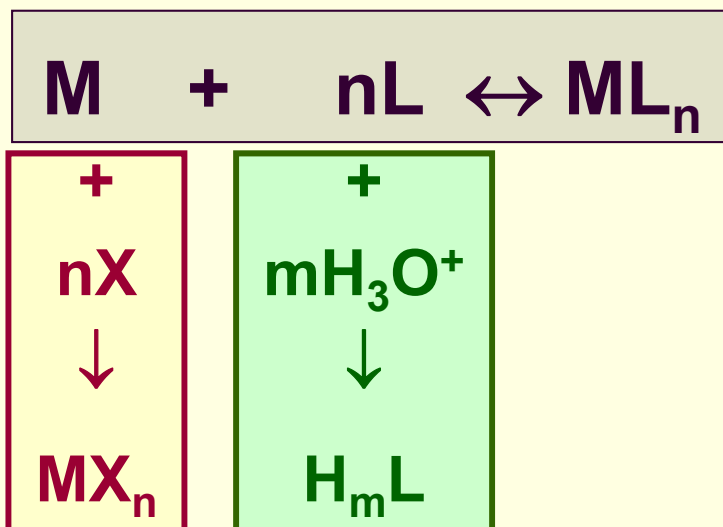
тетраоцетна киселина;

хексадентатен лиганд

6. Влияние на странични реакции върху стабилността на КС

3.1. Странични реакции на комплексообразователя:

X е анион (OH⁻) или друг лиганд



3.2. Странични реакции на лиганда:

Лигандите са спрегнати основи на слаби полипротонни киселини

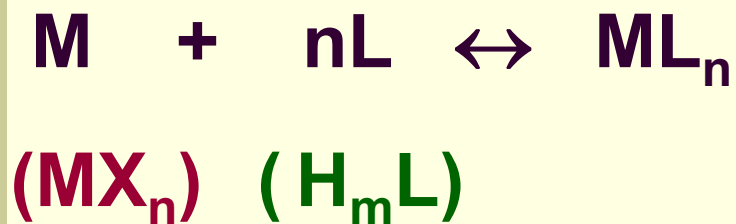
$$[\text{M}]' = [\text{M}] + [\text{MX}] + \dots + [\text{MX}_n]$$

$$[\text{L}]' = [\text{L}] + [\text{HL}] + \dots + [\text{H}_m\text{L}]$$

Тогава ОБЩАТА АНАЛИТИЧНА МОЛАРНА КОНЦЕНТРАЦИЯ $[\text{C}]'$ е СУМА от всички форми на присъствие на съответния йон в системата

6.1. Алфа коефициенти на странични реакции

Константата, отчитаща равновесието в конкретни условия (когато протичат реакции конкуриращи основния процес) се нарича **УСЛОВНА СТАБИЛИТЕТНА КОНСТАНТА** (β')



$$\beta'_{\text{ML}_n} = \frac{[\text{ML}_n]}{[\text{M}]' \cdot [\text{L}]'^{(n)}}$$

Стойността на β' зависи от конкретните условия

➤ За протичане на основния процес е важно присъствието **САМО на СВОБОДНИТЕ ЙОНИ** на M и L

➤ Величината на страничното влияние се отчита с α - коефициентите на страничните реакции

6.2. Изразяване на алфа коефициенти чрез равновесни константи на страничните реакции

α - коефициентите са отношение на общата аналитична концентрация към концентрацията на свободната частица, участваща в основния процес

$$\alpha_M = \frac{[M]'}{[M]}$$

$$\alpha_L = \frac{[L]'}{[L]}$$

$$\alpha_L; \alpha_M \geq 1$$

6.2.1. За страничната реакция на комплексообразователя М с лиганда X са в сила:



$$\beta_{(MX)} = \frac{[MX]}{[M].[X]}$$

$$[MX] = \beta_{(MX)}.[M].[X]$$



$$\beta_{(MX_2)} = \frac{[MX_2]}{[M].[X]^2}$$

$$[MX_2] = \beta_{(MX_2)}[M].[X]^2$$



$$\beta_{(MX_n)} = \frac{[MX_n]}{[M].[X]^n}$$

$$[MX_n] = \beta_{(MX_n)}.[M].[X]^n$$

6.2. Изразяване на алфа коефициенти - *продължение*

➤ Следователно общата аналитична концентрация $[M]'$ може да изразим чрез $\beta_{(MX_n)}$:

$$[M]' = [M] + [MX] + \dots + [MX_n]$$

$$[M]' = [M] + [M] \cdot [X] \cdot \beta_{(MX)} + [M] \cdot [X]^2 \cdot \beta_{(MX_2)} + \dots + [M] \cdot [X]^n \cdot \beta_{(MX_n)}$$

➤ Заместваме в израза за α_M

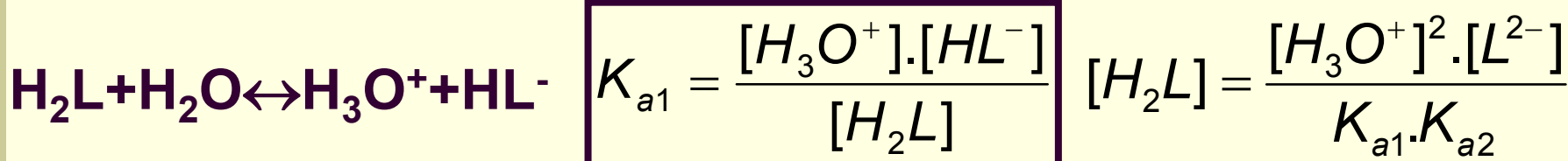
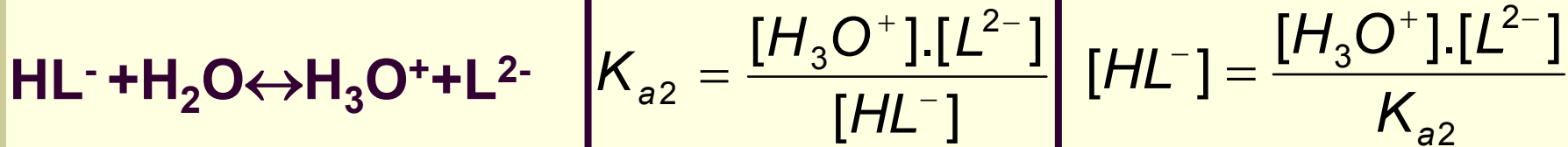
$$\alpha_M = \frac{[M]'}{[M]} = 1 + [X] \cdot \beta_{MX} + [X]^2 \cdot \beta_{MX_2} + \dots + [X]^n \cdot \beta_{MX_n}$$

NB! Колкото по-стабилни са комплексите MX_i и колкото по-висока е концентрацията на лиганда X , толкова по-силно е пречещото влияние на страничната реакция върху основния процес на образуване на комплекса ML_n

6.2. Изразяване на алфа коефициенти - *продължение*

6.2.2. За страничната реакция на лиганда с H_3O^+
(ако е двувалентна основа L^{2-}) са в сила:

$$[\text{L}]' = [\text{L}] + [\text{HL}^{m-1}] + \dots + [\text{H}_m\text{L}]$$



Заместваме в израза за α_L

$$\alpha_L = \frac{[\text{L}]'}{[\text{L}]} = 1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a2}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}}$$

NB! Колкото по-слаба к-на е лиганда H_nL , толкова по-силно е пречещото влияние на рН, върху основния процес на образуване на ML_n

6.3. Връзка между условни и концентрационни константи

Ако заместим общите концентрации в уравнението за β' с изразите за α - коефициентите:

$$\alpha_M = \frac{[M]'}{[M]}$$

$$\alpha_L = \frac{[L]'}{[L]}$$

$$\beta_{ML_n}' = \frac{[ML_n]}{[M]' \cdot [L]'^{(n)}} = \frac{[ML_n]}{[M] \cdot \alpha_M \cdot [L]^n \cdot \alpha_L^n} = \beta_{ML_n} \cdot \frac{1}{\alpha_M \cdot \alpha_L^n}$$

$$\beta_{ML_n}' = \beta_{ML_n} \cdot \frac{1}{\alpha_M \cdot \alpha_L^n}$$

β' е винаги **по-малка** от съответната константа β при чисти условия, защото:

$$\alpha_L ; \alpha_M \geq 1$$

6.4. Връзка между концентрационна и термодинамична константи

При високи концентрации на реагиращите в-а (или други присъстващи йони)

Системата е **РЕАЛНА** - тогава равновесния процес се описва коректно само с **термодинамичната константа β^0** :

$$\beta_{ML_n}^0 = \frac{a_{ML_n}}{a_M \cdot a_L^n} = \frac{[ML_n] \cdot f_{ML_n}}{[M] \cdot f_M \cdot [L]^n \cdot f_L^n} \quad \beta_{ML_n}^0 = \beta_{ML_n}^c \cdot \frac{f_{ML_n}}{f_M \cdot f_L^n}$$

Коя от двете константи β^0 или β^c ще бъде по-голяма в реална система ще зависи от зарядите на всички йони, участващи в реакцията!

Определете сами - коя стабилитетна константа е по-голяма за следните комплекси в реална с-ма:

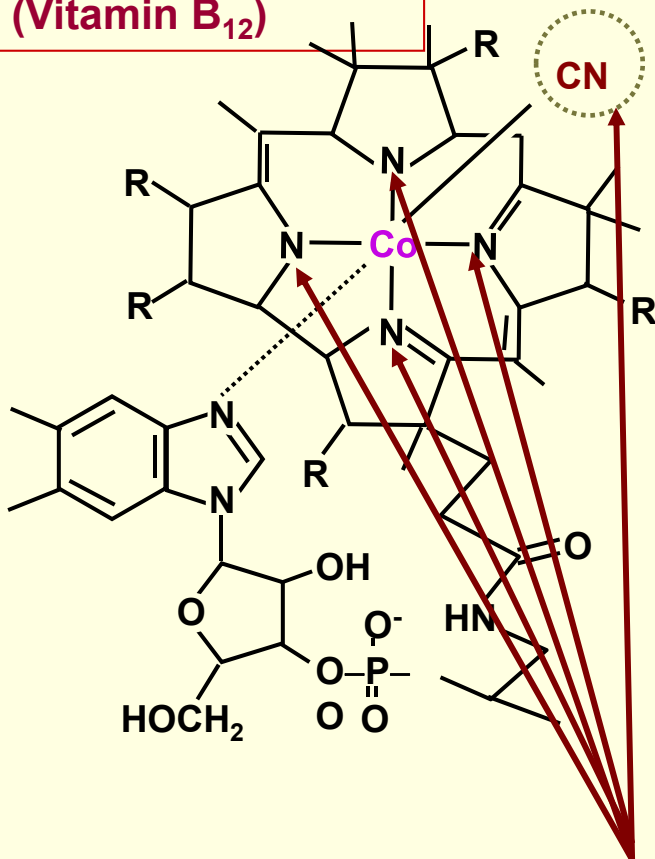


ако $\Rightarrow f_{L^{n-}}; f_{M^{m+}}; f_{ML_n} \leq 1$ и $f = 1$ за неутрална молекула

7. Важни комплекси в растителния и животински свят

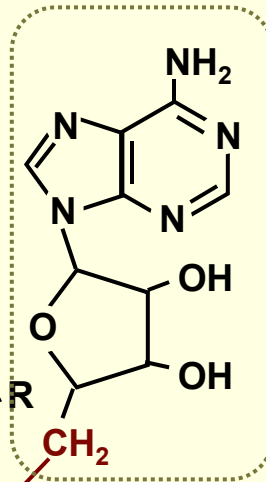
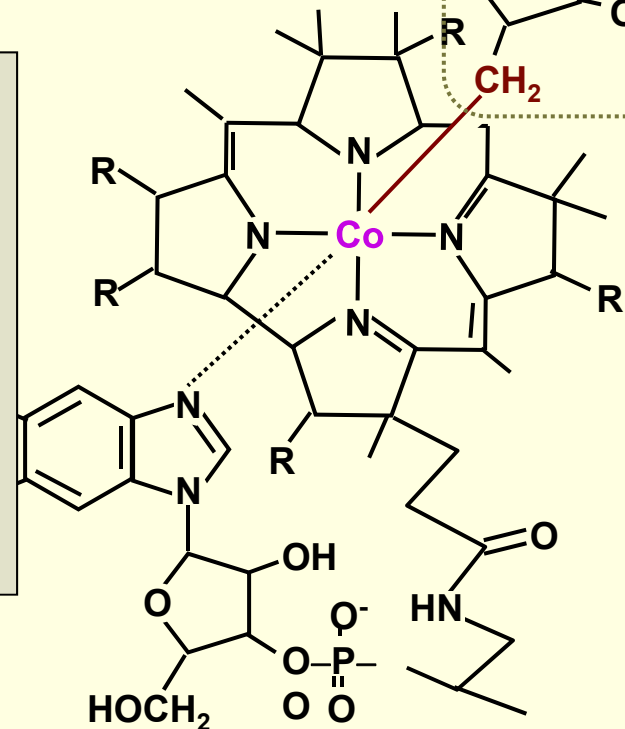
Витамин В₁₂ съдържа **Co** - комплексообразувател, координиращ няколко различни лиганда

цианкобалтамин
(Vitamin B₁₂)



5'-дезоксаденозил-
кобалтамин

- ✓ неврологични дефекти, начална загуба на чувствителност в периферната нервна система
- ✓ анемия
- ✓ недостиг на фолиева к-на



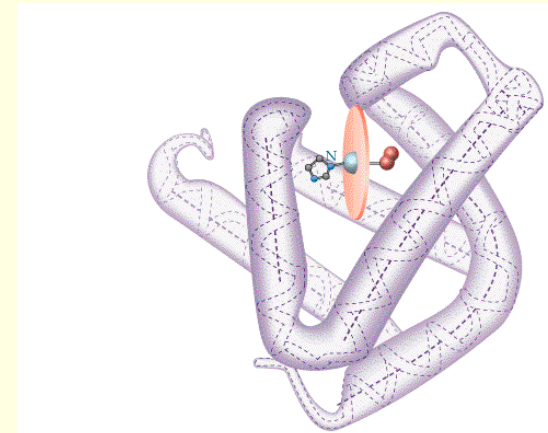
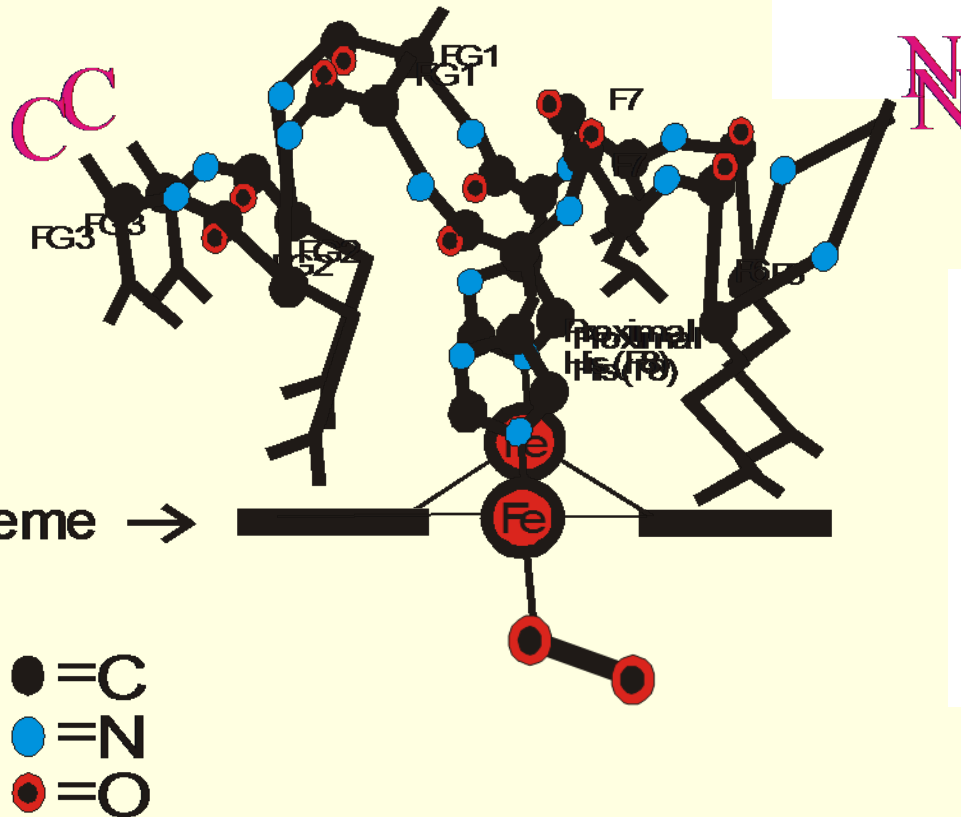
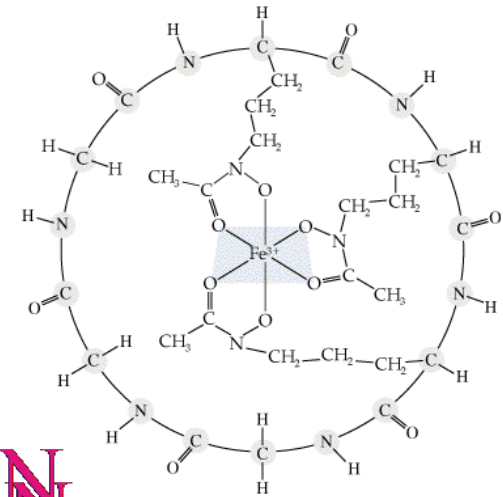
Стабилността комплекса силно зависи от рН на средата

Какво трябва да научите от тази лекция?

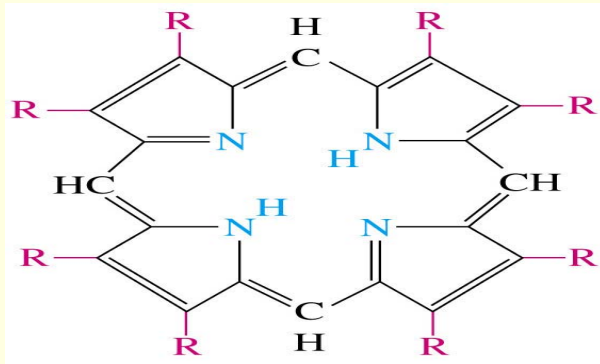
- Какво е комплексообразувател, лиганд и координационно число
- Кои лиганди са моно- полидентанти и мостови
- Кои комплекси са лабилни и инертни
- Как се записват стабилитетни константи - концентрационна и термодинамична
- Как се записват степенни константи при комплексообразуване и каква е връзката им с общата константа на процеса
- Кои са възможните странични реакции с участие на комплексообразувателя и лиганда и как се отчита тяхното влияние върху основния процес
 - ✓ алфа коефициенти на странични реакции
 - ✓ условна стабилитетна константа
 - ✓ връзка между условна и концентрационна стабилитетни константи
 - ✓ връзка между концентрационна и термодинамична константи

Комплекси на желязо - хемоглобин и миоглобин

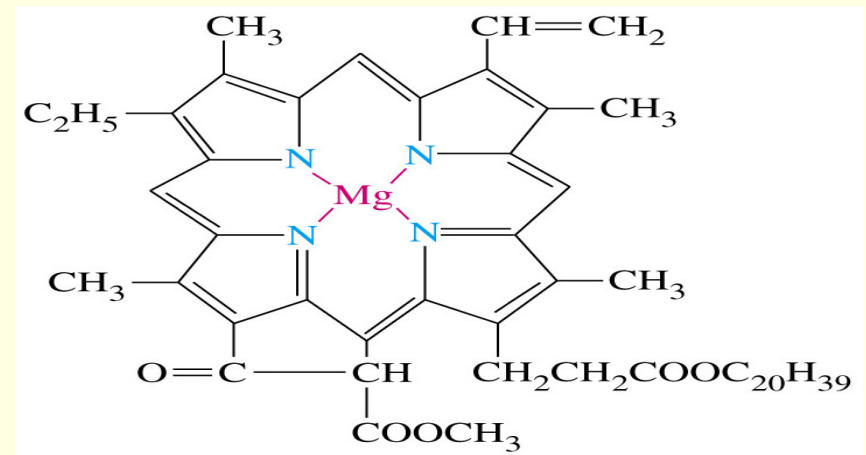
Ефект на кислорода върху пространственото разположение на Fe в комплекса на хемоглобин



Хлорофил – комплекс на Mg



порфирин



хлорофил А

Използват се като детергенти в препарати почистващи котлен камък и за омекотяване на вода, защото свързват Ca^{2+} в стабилни разтворими комплекси



- Пирофосфатен йон ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$),
- H_3T ($\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}_6$) използва се нитрил-триоцетната к-на или съответната 3Na сол
- ЕДТА – етилендиамин-тетраоцетна киселина в Calgon



Portrait of a Noblewoman

Опит за фалшификация
на този портрет на
Clouet (1522-1572)
е открит чрез анализ на
синята боя

Берлинско синьо
 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$

