

---

## ***Комплексные соединения***

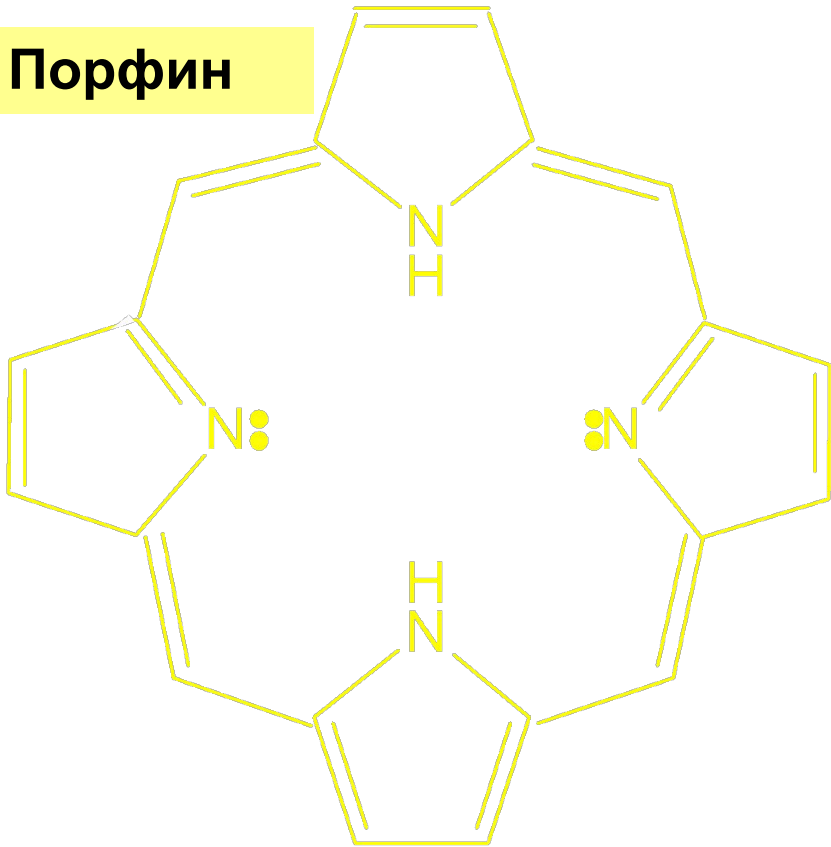
- 1. Строение комплексных соединений. Классификация. Номенклатура.**
  - 2. Устойчивость комплексных соединений.**
  - 3. Изомерия.**
  - 4. Комплексоны. Хелаты.**
-

## Медико-биологическое значение темы

*Многие вещества организма (аминокислоты, белки, нуклеиновые кислоты, витамины, гормоны) являются активными лигандами.*

---

### Порфин



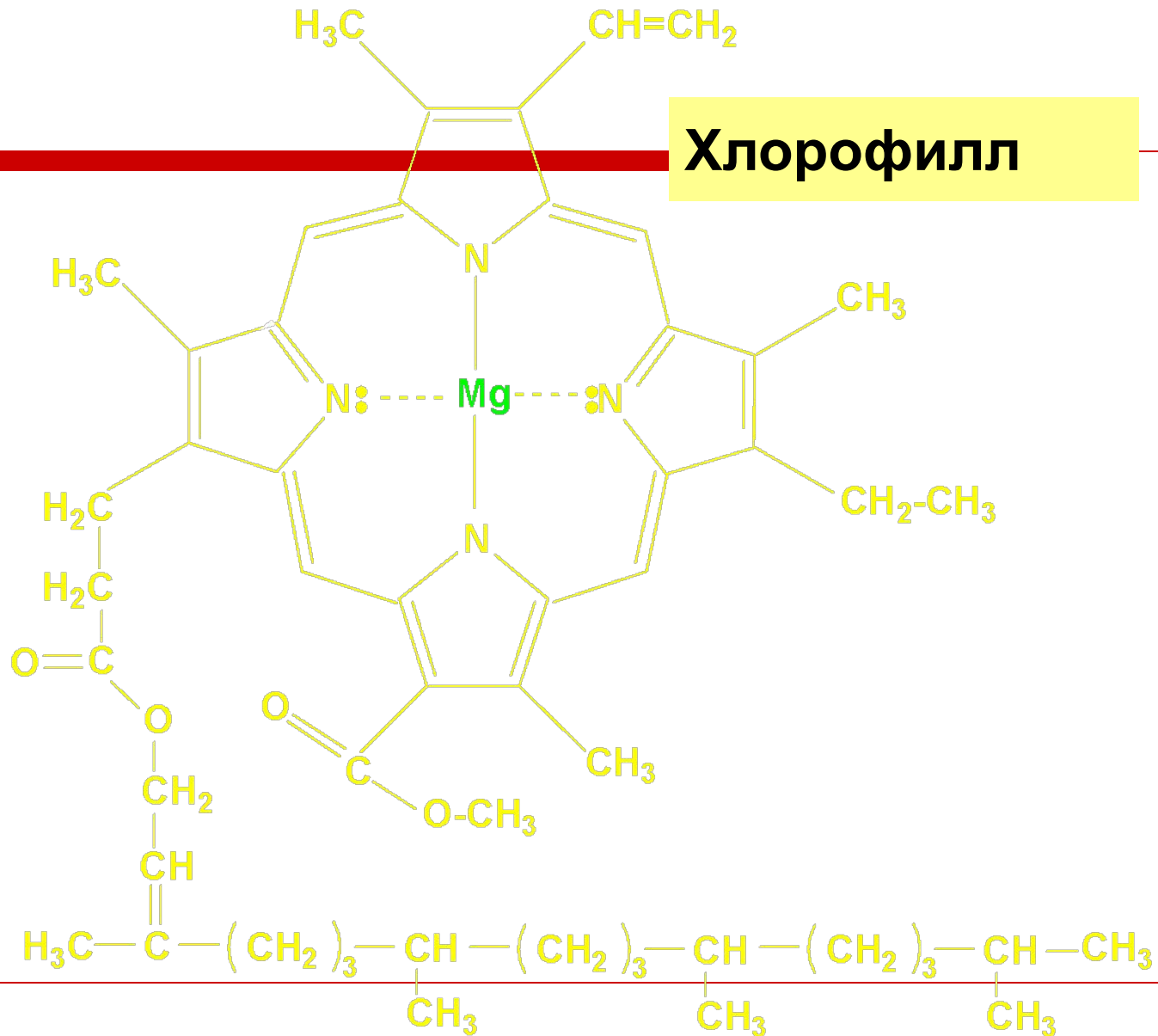
**Они связывают катионы металлов в различные биологически важные комплексные соединения.**

**Пример: Порфирины - азотосодержащие пигменты, входят в состав небелковой части молекулы гемоглобина, хлорофилла, ряда ферментов.**

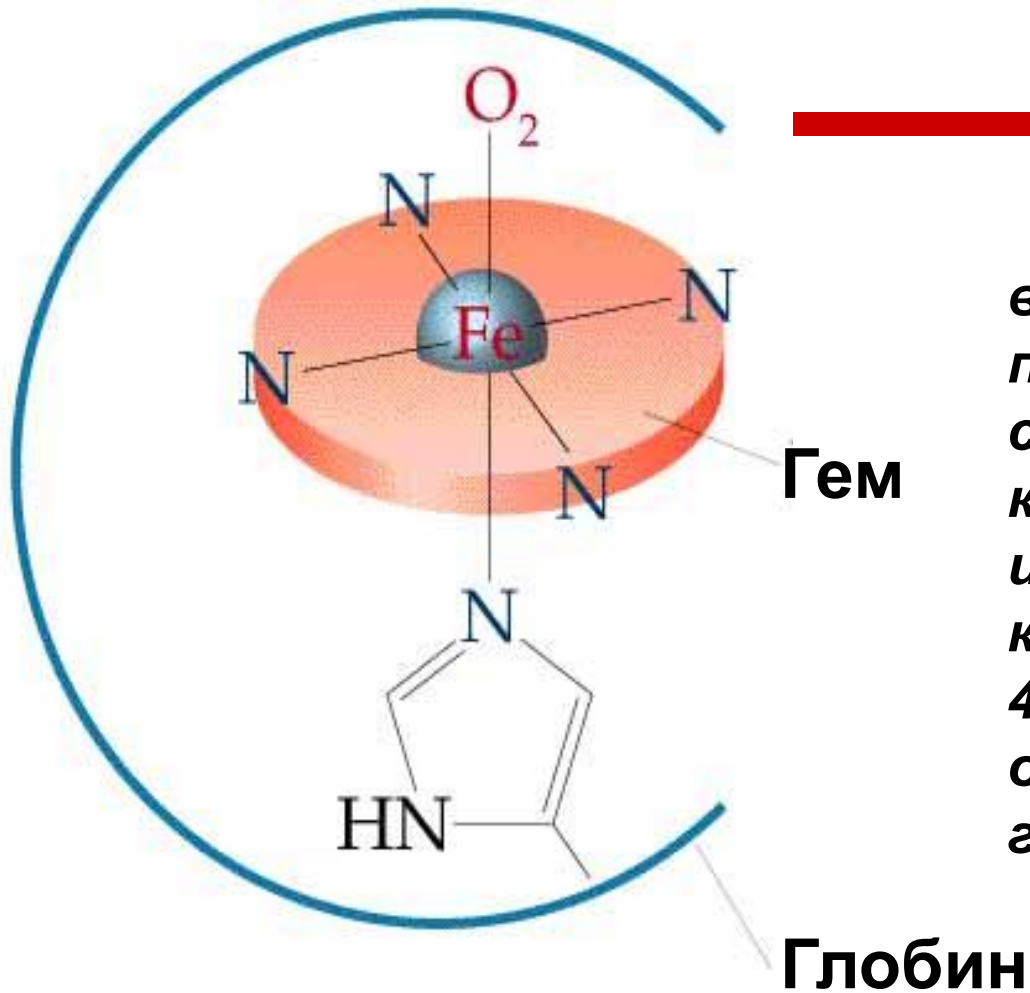
---

# Медико-биологическое значение темы

## Хлорофилл

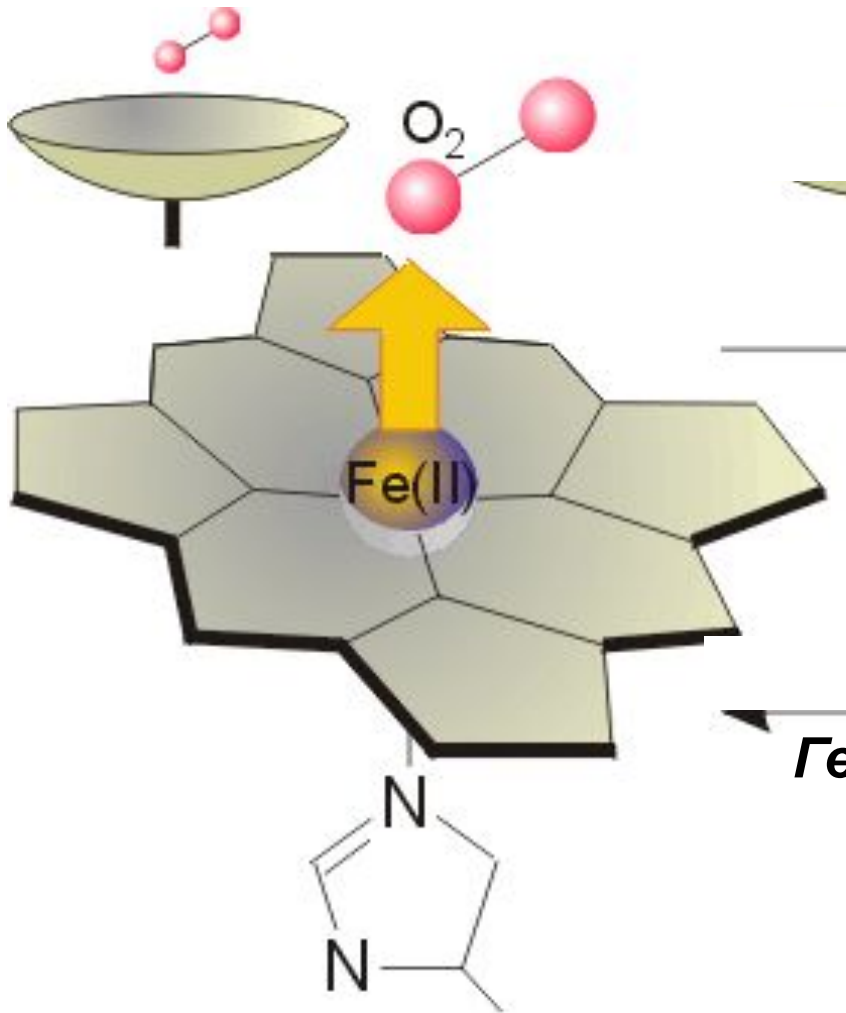


## Медико-биологическое значение темы

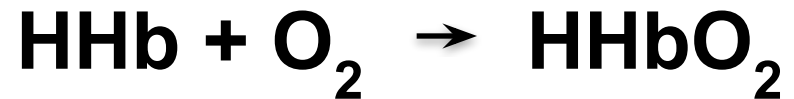


Гемоглобин крови (Hb), выполняющий функцию переносчика кислорода, содержит гем-хелатный комплекс порфирина с ионами  $Fe^{2+}$  (к.ч. =6), в котором осуществляется 4 связи. Одну связь  $Fe^{2+}$  образует с белком-глобином.

## Медико-биологическое значение темы



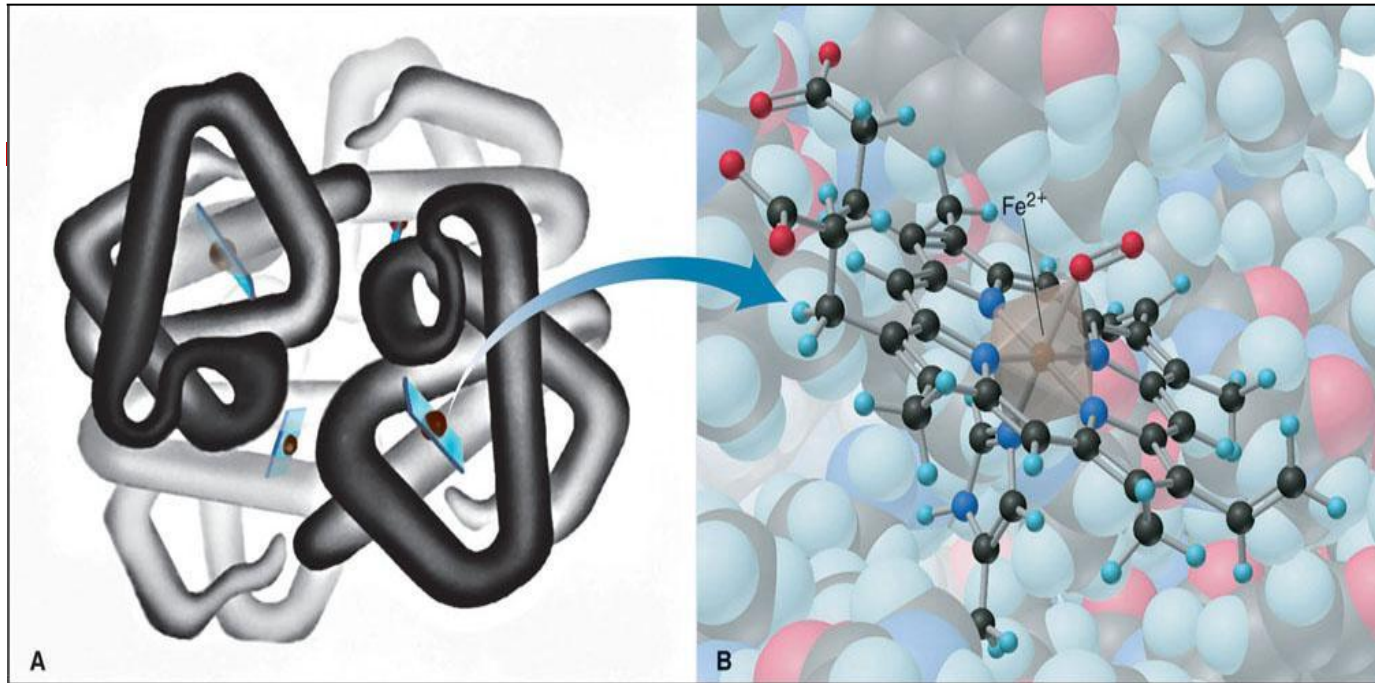
В легких, где парциальное давление O<sub>2</sub> высоко, он присоединяется к Fe(II) на шестую координационную связь, а в тканях, из-за снижения парциального давления, кислород освобождается.



Гемоглобин

оксигемоглобин

## Медико-биологическое значение темы



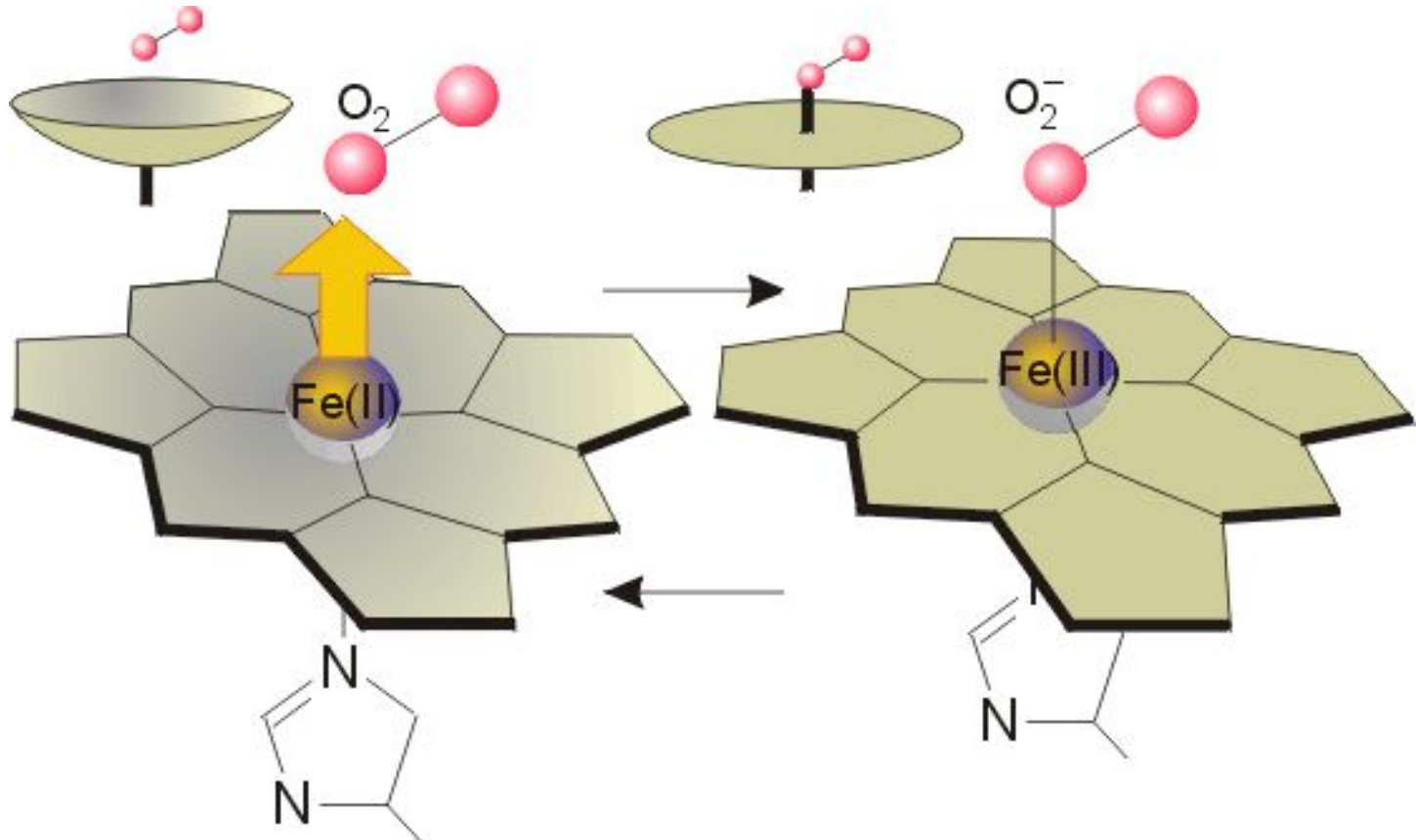
***В условиях патологии лигандами могут быть другие вещества - например угарный газ (CO). Он образует с гемоглобином хелатный комплекс в 300 раз более устойчивый, чем с кислородом. Этим объясняется токсическое действие угарного газа на организм.***

---

## Медико-биологическое значение темы

Окисление  $Fe(II)$  до  $Fe(III)$  в геме носит случайный характер. Окисленная форма гемоглобина, метгемоглобин, не способна переносить  $O_2$ .

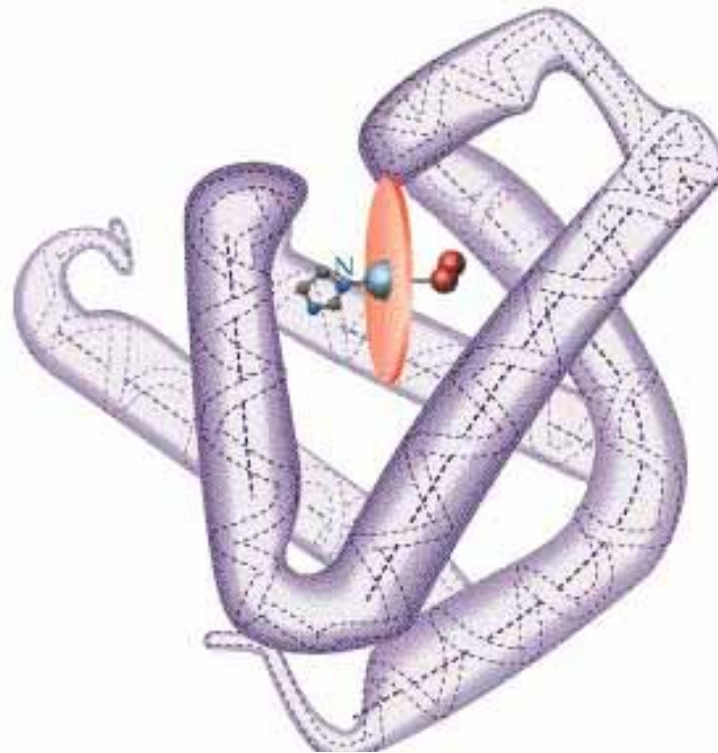
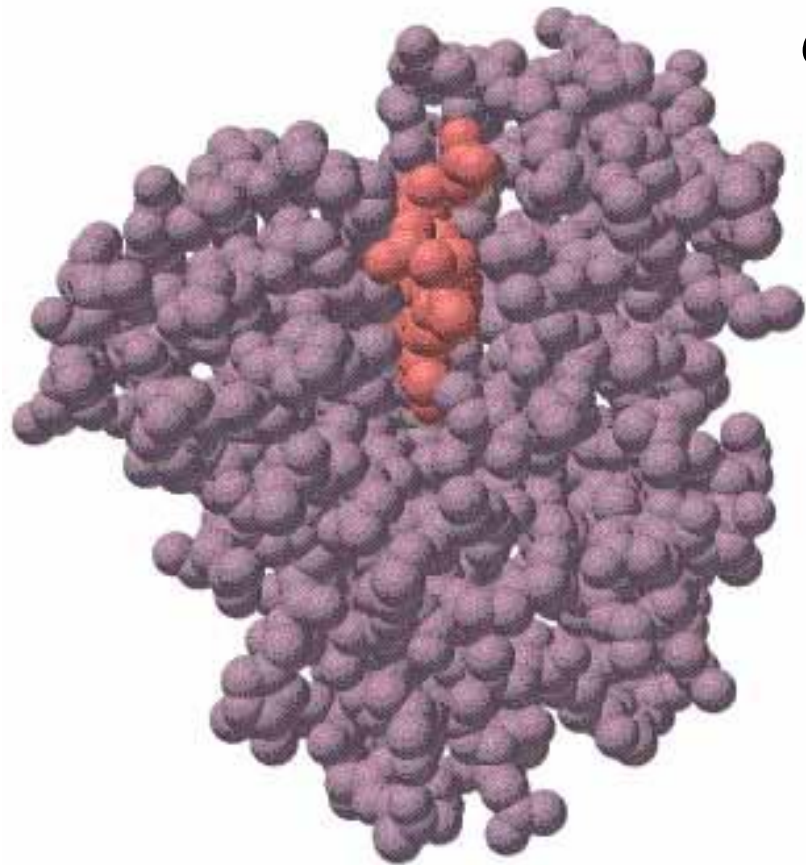
---



**Медико-биологическое значение темы**  
***Миоглобин - железосодержащий***  
***кислород-связывающий белок***  

---

***скелетных мышц и мышцы***  
***сердца.***

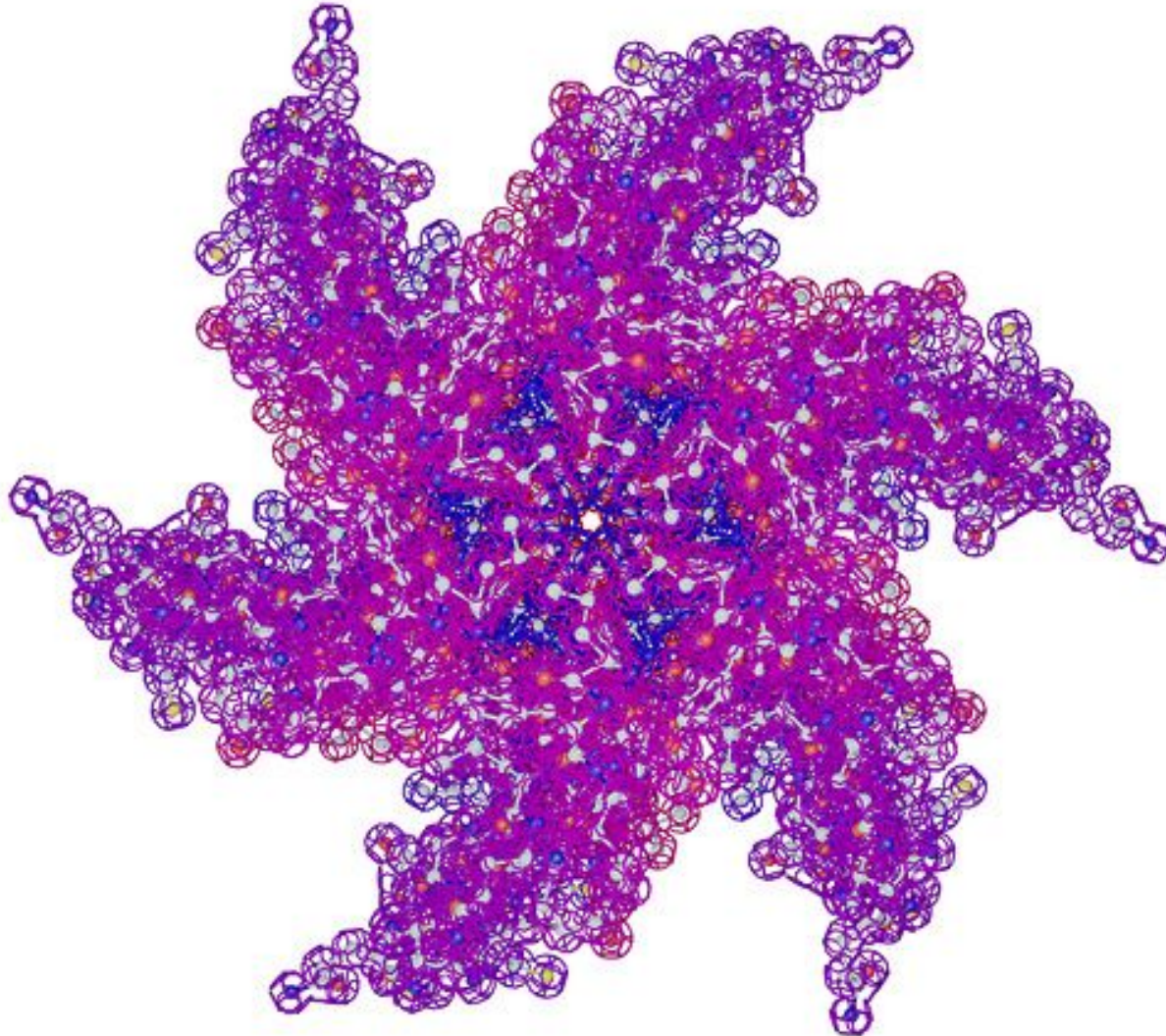


**Миоглобин**

---



**Медико-биологическое значение темы**  
**Гормон инсулин - хелат  $Zn^{2+}$  с белком.**



# Комплексные соединения



Красная  
кровяная  
соль



Медный купорос



Хромокалиевые  
квасцы

**Комплексными** называются соединения, в узлах кристаллической решетки которых находятся комплексные ионы, способные к **самостоятельному** существованию при переходе соединения в расплавленное или растворенное состояние.

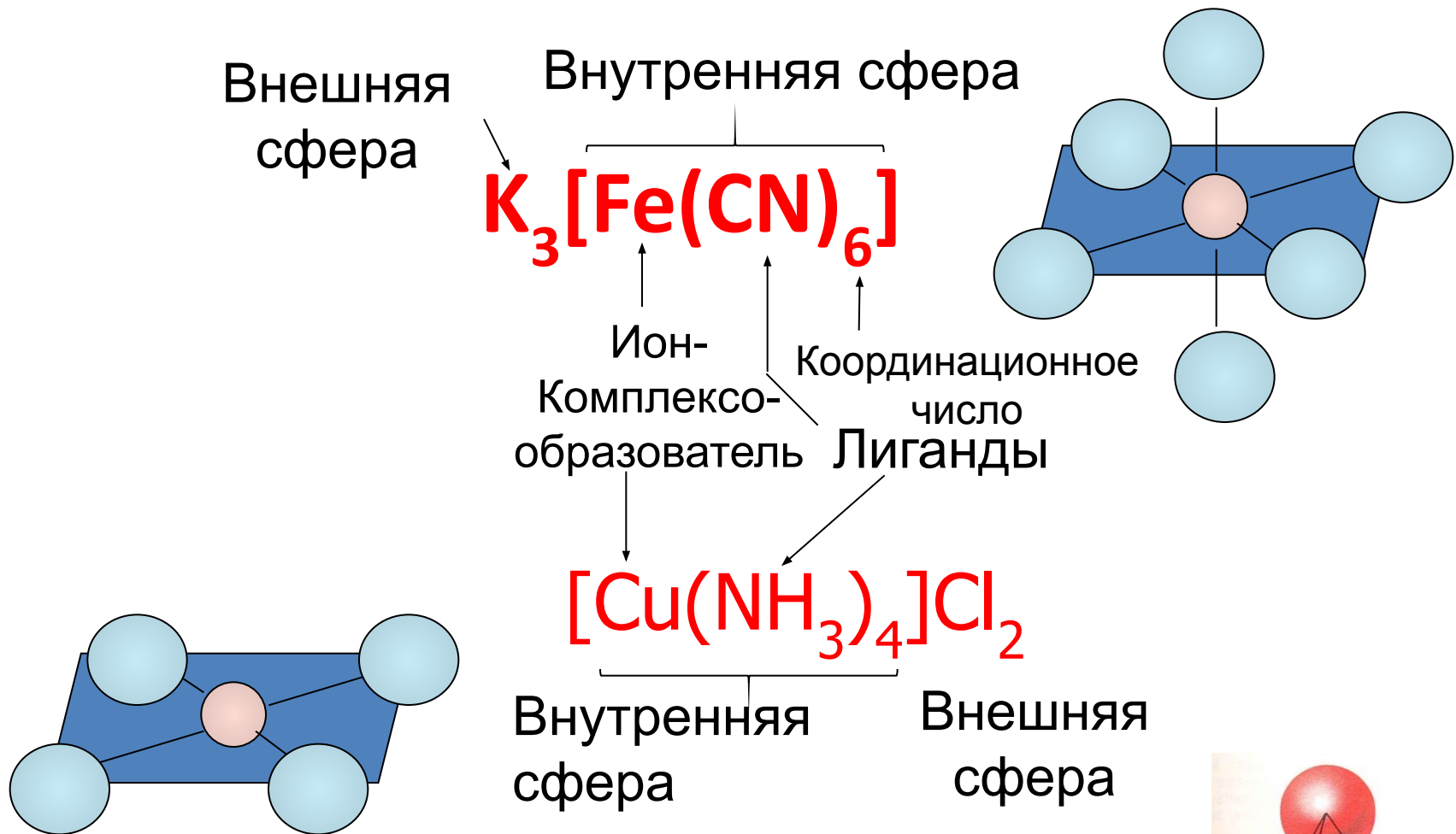
# Координационная теория А. Вернера (1893 г.)

*"Меня часто охватывает экстаз пред красотой моей науки. Чем дальше я погружаюсь в ее тайны, тем более она кажется мне огромной, величественной, слишком красивой для простого смертного."*



**Альфред  
Вернер  
(1866-1919),  
швейцарский  
химик**

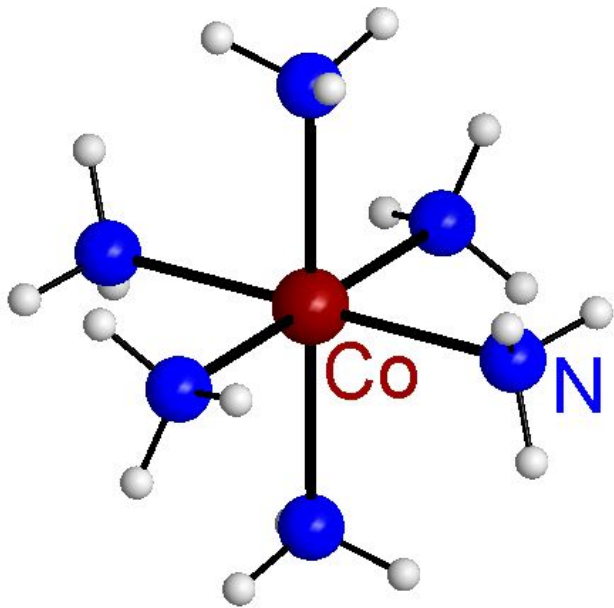
# Строение комплексных соединений



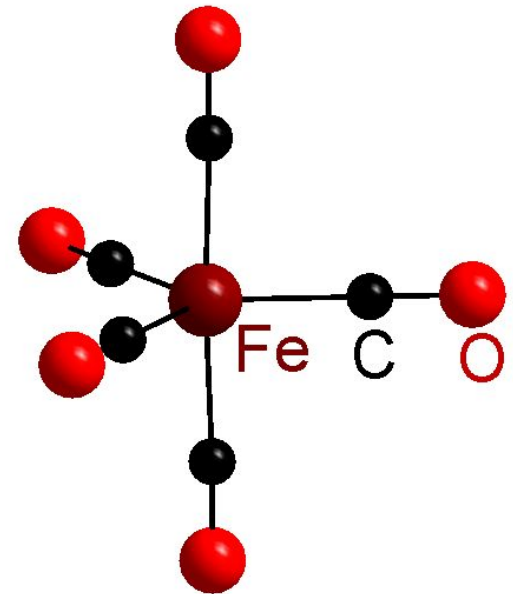
# Строение комплексных соединений

**Комплекс** - центральный атом или ион (чаще всего металла), окруженный набором лигандов.

---



$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  - комплекс  
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  - комплексное  
соединение



$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  – комплекс и  
комплексное соединение

---

## Строение комплексных соединений

---

Комплексообразователями являются атомы или ионы металлов, имеющие свободные орбитали (чаще металлы d-элементы  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Pt}^{2+}$  и др.), т.е. они являются акцепторами электронов.

---

## Строение комплексных соединений

---

Лиганды (*от лат. ligo* – привязываю) имеют неподеленные электронные пары, т.е. являются донорами электронов (или адденами) - гидроксо-группы ( $\text{OH}^-$ ), кислотные остатки ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  и др.), а также нейтральные полярные молекулы ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$  и др.).

---

# Примеры лигандов

## Анионы бескислородных кислот

$F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$  (фторо-лиганд и т.д.)

---

## Остатки кислородсодержащих кислот

$CH_3COO^-$  - ацетато-лиганд

$CO_3^{2-}$  - карбонато-лиганд

$C_2O_4^{2-}$  - оксалато-лиганд

$SO_4^{2-}$  - сульфато-лиганд

## Донорный атом O

$OH^-$  - гидроксо-лиганд

$O^{2-}$  - оксо-лиганд

$O_2^{2-}$  - пероксо-лиганд

$K_2[Zn(OH)_4]$  – тетрагидроксоцинкат(II) калия

## Электронейтральные молекулы с донорными атомами O:

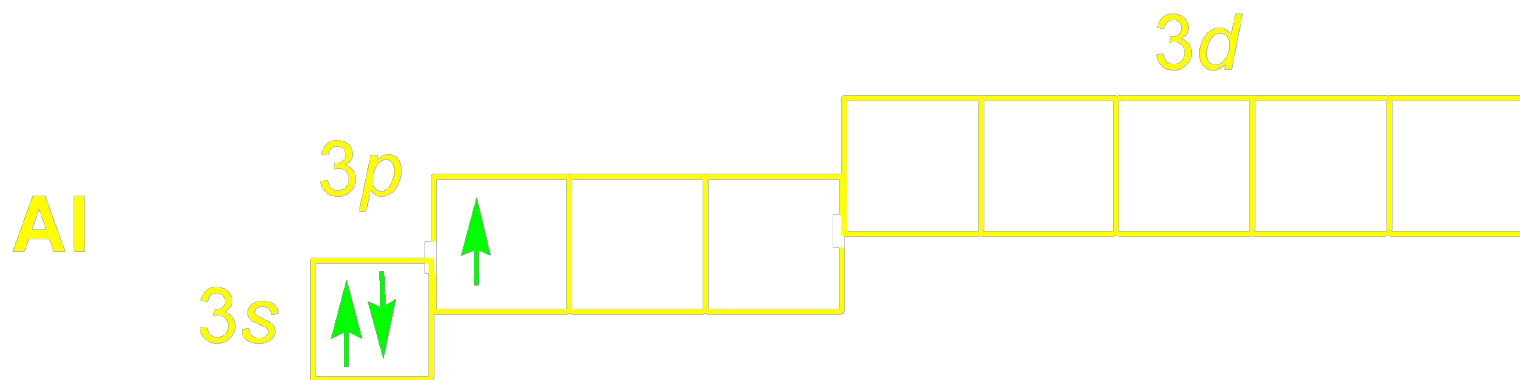
$H_2O$  – аква-лиганд

$[Fe(H_2O)_6](ClO_4)_3$  – гексаакважелезо(III) перхлорат

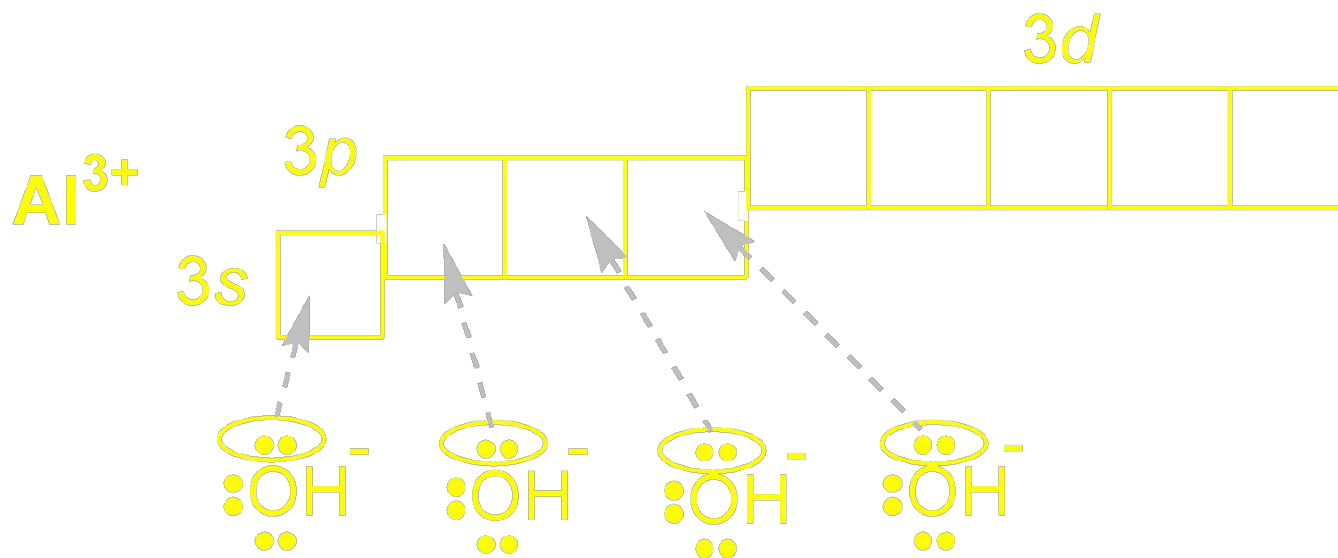
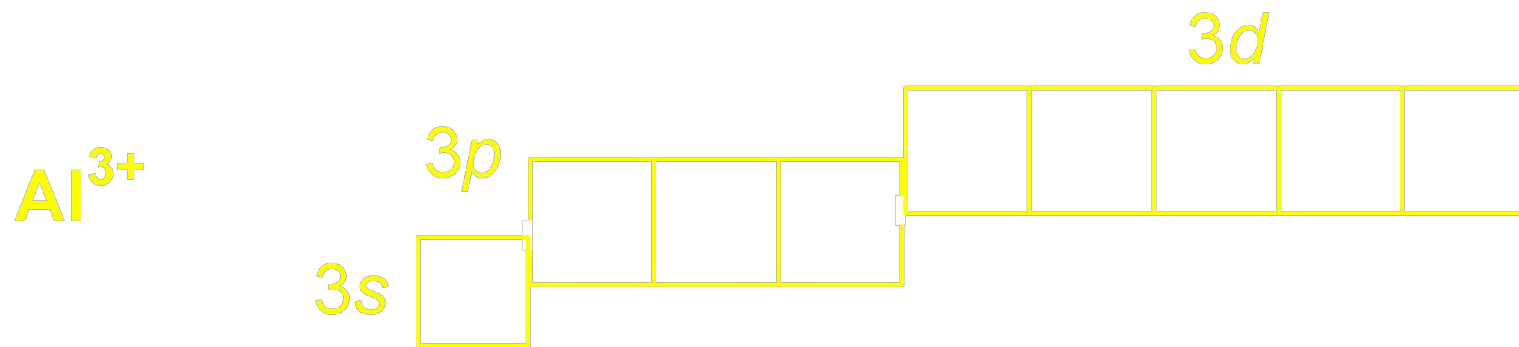
---

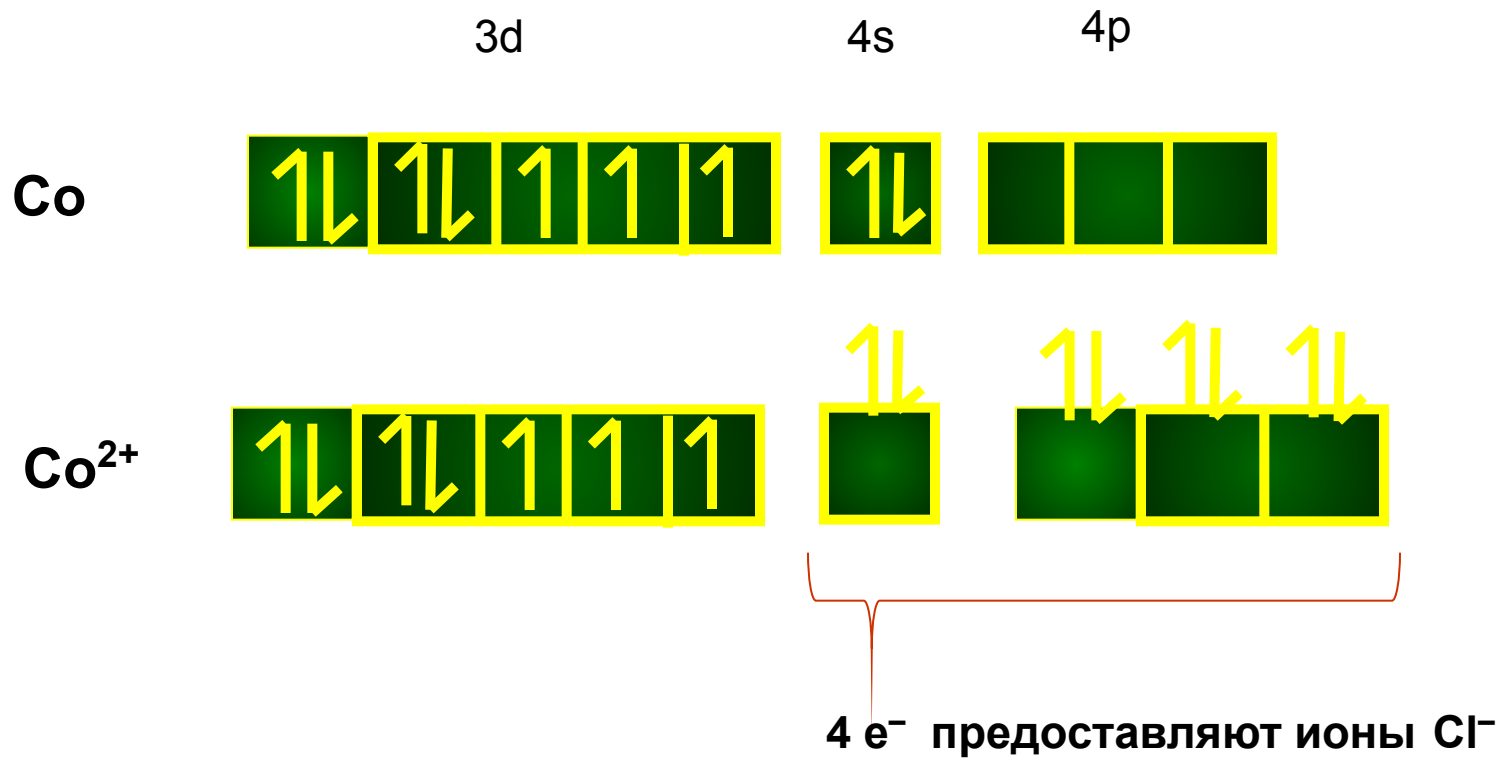


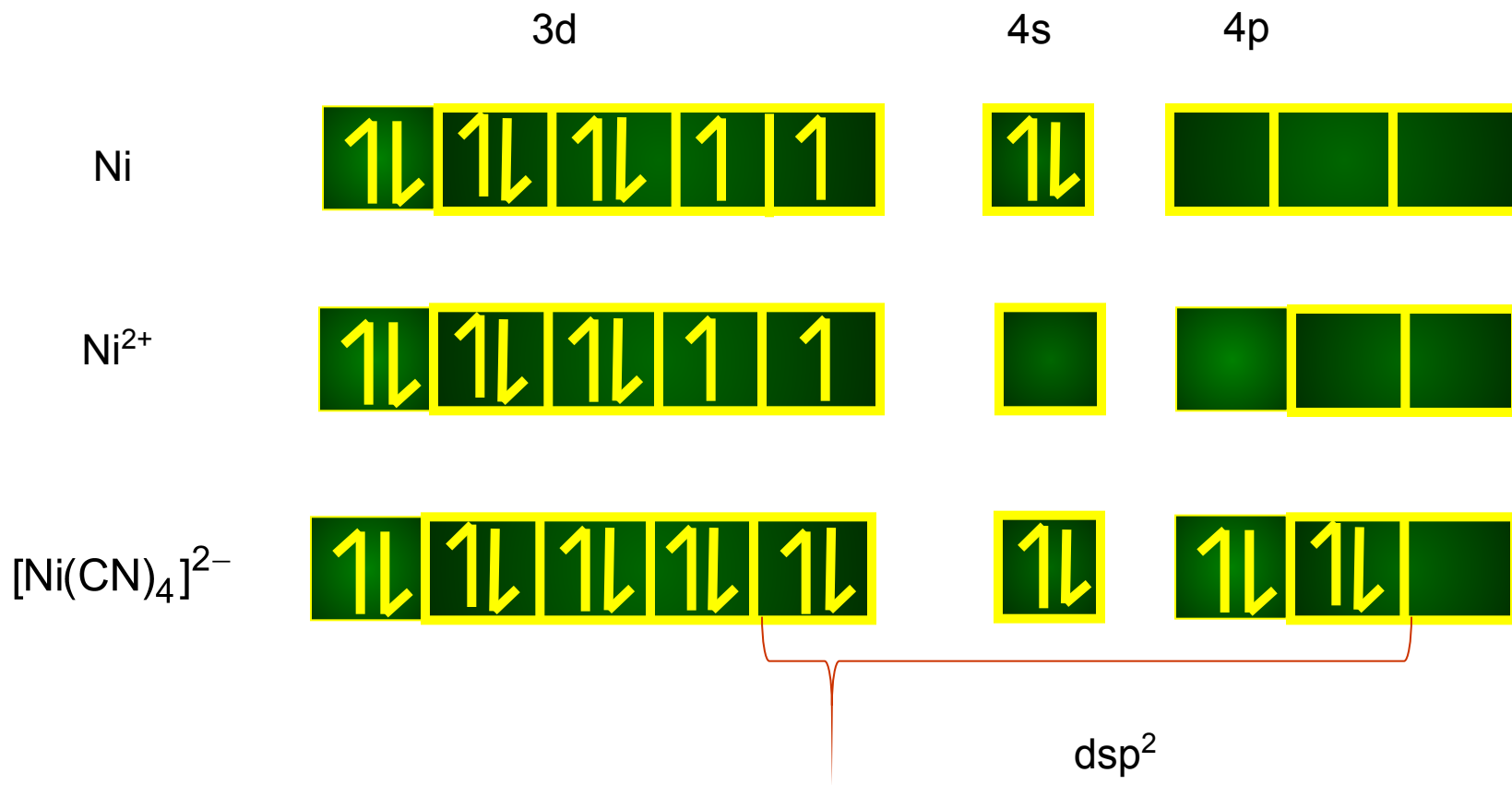
**Механизм образования комплексного иона**  
*Механизм комплексообразования связан с межионным, межмолекулярным взаимодействиями, но основной вклад в образование внутренней сферы вносит донорно-акцепторное взаимодействие.*



# Механизм образования комплексного иона









3d

4s

4p

$\text{Fe}^{+3}$



$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$



$d^2sp^3$

## **Координационное число (к. ч.)**

**комплексообразователя показывает, сколько связей образует комплексообразователь с лигандами.**

**Величина к.ч. зависит от природы комплексообразователя, лигандов и условий комплексообразования (концентрации, рН, температуры и др.).**

---

# Координационные числа наиболее распространенных комплексообразователей:

---

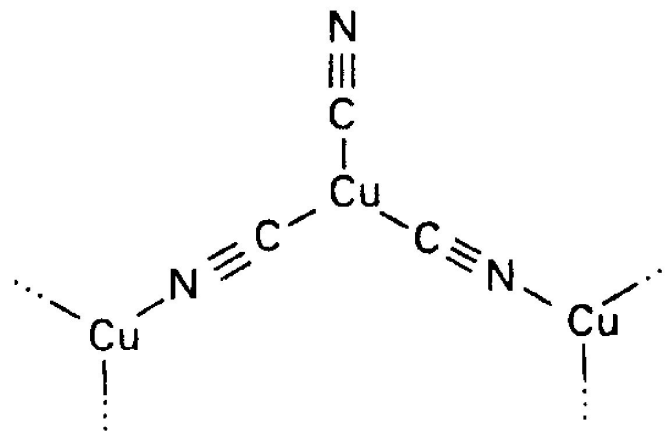
Комплексообразователь	К.ч.
$\text{Ag}^+$ , $\text{Cu}^+$	2
$\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Pt}^{2+}$ , $\text{Hg}^{2+}$	4
$\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Co}^{3+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Pt}^{4+}$	6

---

Низкие **КЧ = 2, 3** – встречаются редко.  
КЧ = 2 характерно для Cu(I), Ag(I), Au(I) и Hg(II), линейные комплексы ( угол 180°).

---

**КЧ = 2**



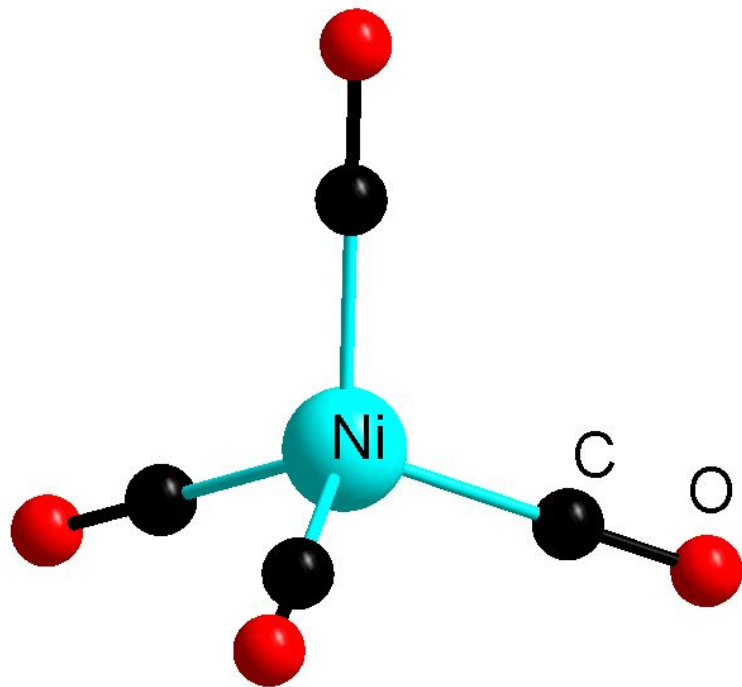
**КЧ = 3** встречается  
очень редко,  
**K[Cu(CN)<sub>2</sub>]**

---

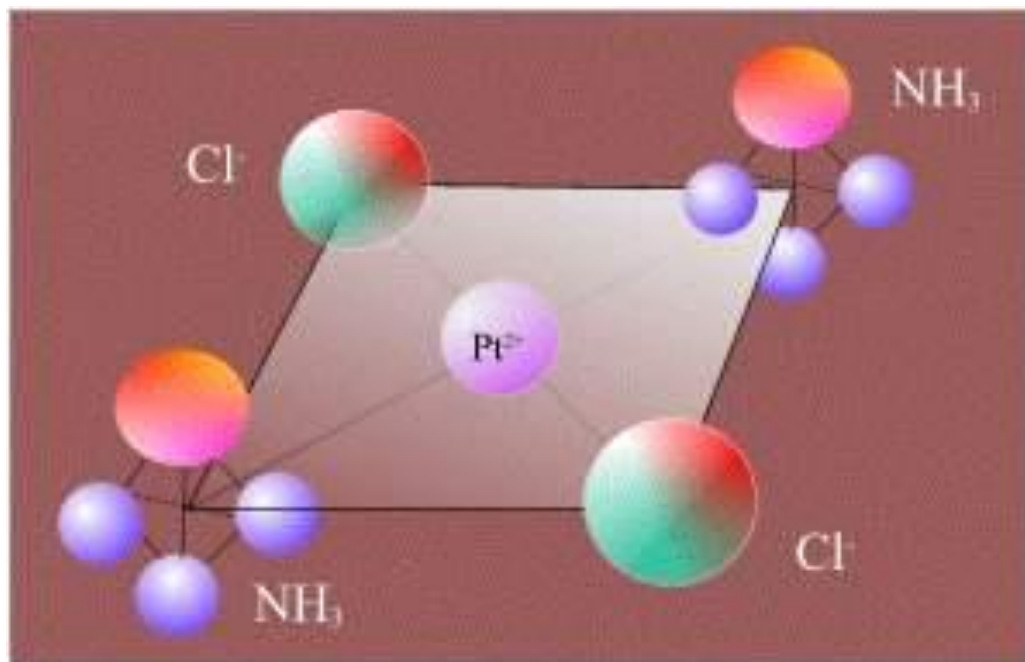


**КЧ = 4** (тетраэдр и плоский квадрат)

---



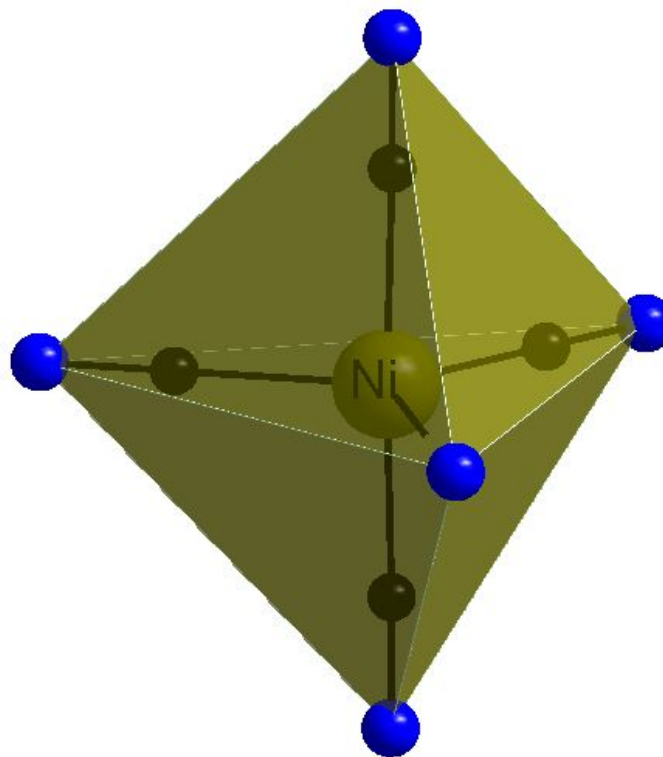
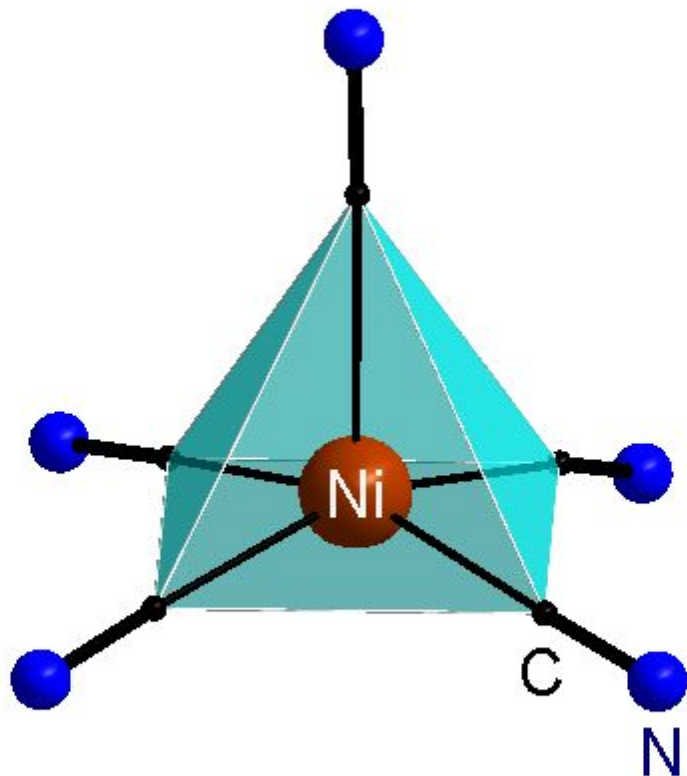
Тетраэдр



Квадратный комплекс  
 $[\text{Pt}^{2+}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$

**КЧ = 5** – менее распространено (квадратная пирамида и тригональная бипирамида).

---

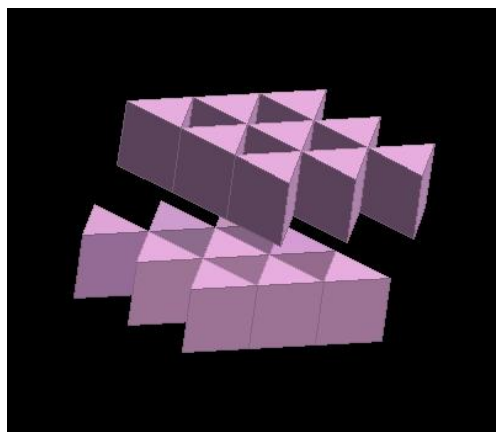
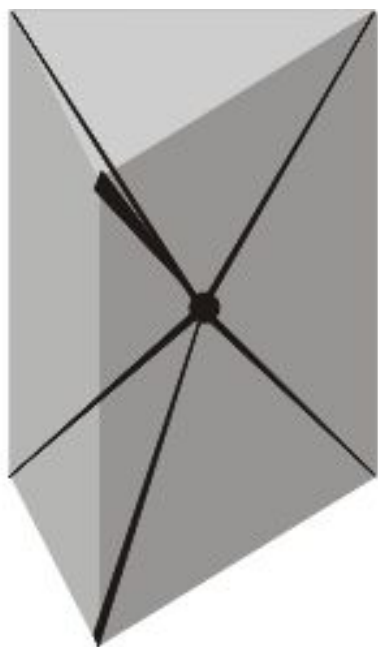


*Пентацианоникелят (II),  $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$*

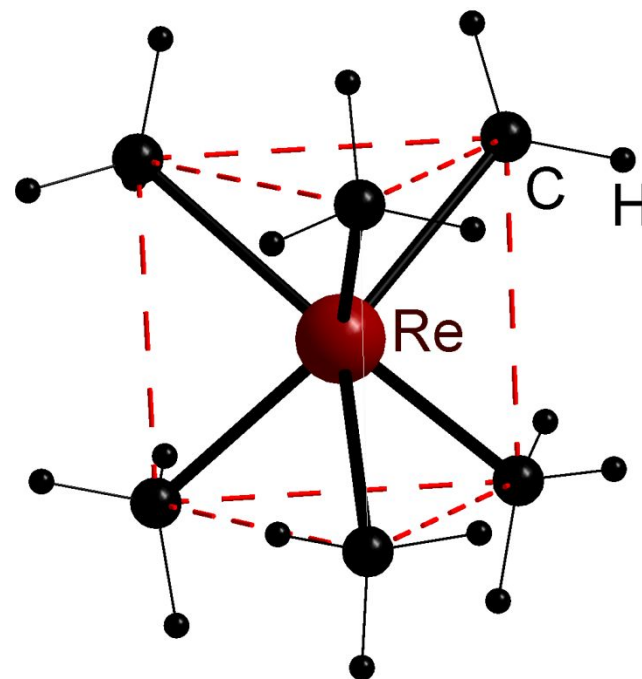
---

**КЧ = 6 – наиболее распространено.**

Координационные полиэдры для почти всех комплексов с КЧ = 6 являются **октаэдрами**,  
**редко - тригональная призма.**



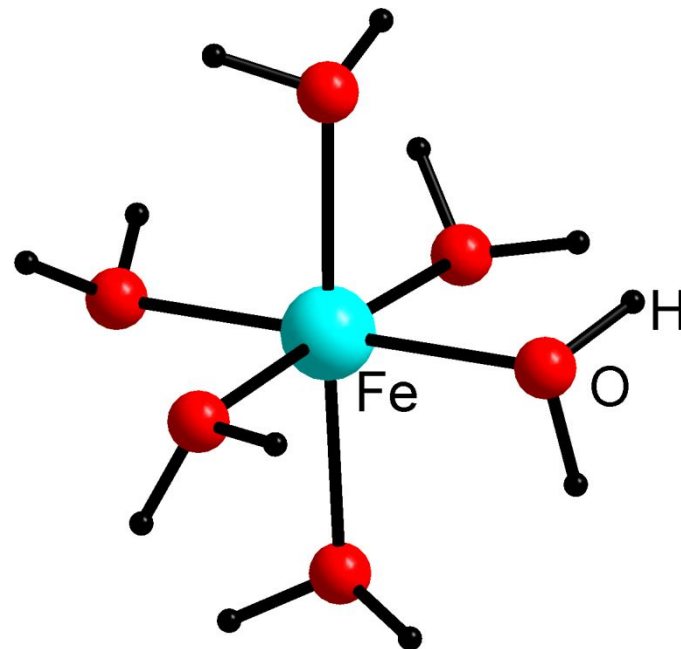
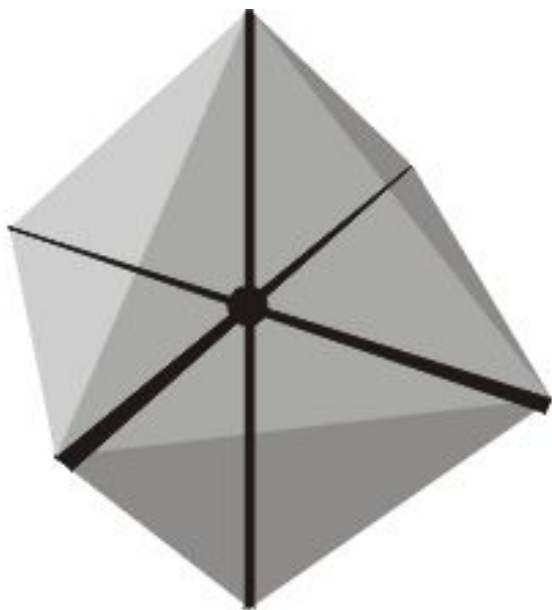
**Молибденит  $\text{MoS}_2$**



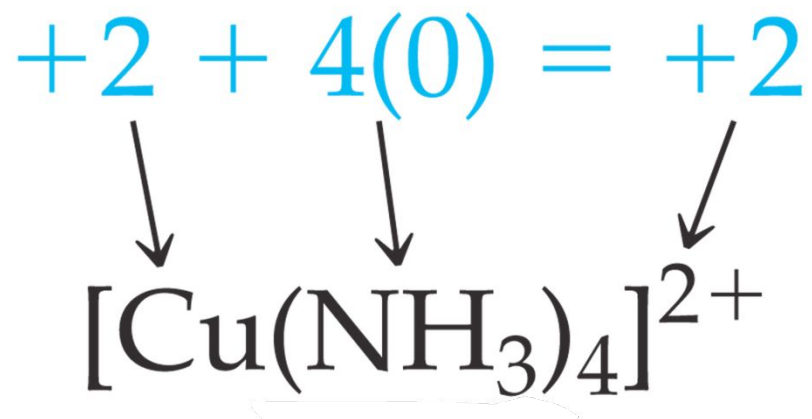
**$[\text{Re}(\text{CH}_3)_6]$**

**КЧ = 6** – наиболее характерно для металлов с электронной конфигурацией от  $d^0$  до  $d^9$ .

Примеры:  $d^0$  –  $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ;  $d^3$  –  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ;  $d^5$  –  
 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ;  $d^6$  –  $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ .



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



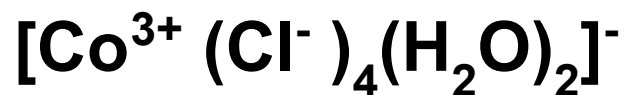
---

*Пример:*

Комплексообразователь –  $\text{Co}^{3+}$

Лиганды-  $\text{Cl}^-$  ,  $\text{H}_2\text{O}$

КЧ ( $\text{Co}^{3+}$ ) = 6



$$Z = 1 \cdot (+3) + 4 \cdot (-1) + 2 \cdot 0 = -1$$

Дописываем ионы внешней сферы :



# Классификация и номенклатура комплексных соединений

---

По характеру заряда внутренней сферы различают катионные, анионные и нейтральные комплексы.

*Например:*

$[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  - катионный комплекс

$[\text{Fe}^{3+}(\text{CN})_6]^{3-}$  - анионный комплекс

$[\text{Zn}^{2+}(\text{OH})_2(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{0}$  - нейтральный комплекс

---

## Название комплекса:

число лигандов каждого типа → название лигандов → название комплексообр. в нужной форме

---

Число лигандов –  
греч. числит.

- 1 – (моно)
- 2 – ди
- 3 – три
- 4 – тетра
- 5 – пента
- 6 – гекса
- 7 – гепта ...

- Число сложных лигандов:  
бис-, трис-, тетракис-,  
пентакис- ...
  - $[M(en)_4]$  - тетракис  
(этилендиамин)...
  - $[M(SO_4^{2-})_2]$  бис  
(сульфато-)...
-



# Номенклатура катионных комплексов

---

- Греческим числительным называют число лигандов: 1-моно, 2-ди, 3-три, 4-тетра, 5-пента, 6-гекса;
  - Называют лиганды:
    - а) нейтральные молекулы (их называют в первую очередь):  $\text{H}_2\text{O}$  – аква;  $\text{NH}_3$  – аммин;  $\text{CO}$  – карбонил;  $\text{NO}$  – нитрозил.
    - б) лиганды-анионы называют с окончанием «-о»:  
 $\text{OH}^-$  - гидроксо;  $\text{Cl}^-$  -хлоро;  $\text{Br}^-$  - бромом;  $\text{I}^-$  - иодо;  $\text{NO}_2^-$   
- нитро;  $\text{NO}_3^-$  - нитрато;  $\text{SO}_4^{2-}$  - сульфато;  
 $\text{CN}^-$  - циано;  $\text{SCN}^-$  - родано.
  - Называют комплексообразователь русским наименованием
  - Отмечают валентность комплексообразователя римской цифрой в скобках
-

## Примеры:

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  - хлорид тетраамминмеди(II);

$[\text{Ag}^{\text{I}}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$  – гидроксид диамминсеребра(I);

$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  – хлорид гексаамминкобальта(III)

$\text{H}_2\text{O}$  – аква

$\text{NH}_3$  – аммин

$\text{Cl}^-$  – хлоро-

$\text{NO}_2^-$  - нитро

$\text{CN}^-$  - циано-

$\text{SCN}^-$  - родано-

1 – моно

2 – ди

3 – три

4 – тетра

5 – пента

6 – гекса

# Номенклатура анионных комплексов

---

- Греческим числительным называют число лигандов.
  - Называют лиганды.
  - Называют комплексообразователь латинским наименованием с окончанием «-ат».
  - Отмечают валентность комплексообразователя римской цифрой в скобках.
-

## **Примеры:**

---

**$\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$**  –  
гексацианоферрат(III) натрия

**$\text{Li}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$**  – дицианоаргентат(I)  
лития

**$\text{K}_2[\text{HgI}_4]$**  – тетраиодомеркурат(II)  
калия

**$\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$**  – гексахлороплатинат  
(IV) калия

Ag – аргент-

Au – аур-

Cu – купр-

Fe – ферр-

Hg – меркур-

Mn – манган-

Ni – никкол-

Pb – плюмб-

Sb – стиб-

Sn – станн-

# Номенклатура нейтральных комплексов

---

- **Греческим числительным называют число лигандов.**
  - **Называют лиганды.**
  - **Называют комплексообразователь русским наименованием.**
  - **Валентность комплексообразователя не указывают.**
-

## ***Примеры:***

---

**[Ni(CO)<sub>4</sub>]** – тетракарбонилникель;

**[Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>]** – октакарбонилдикобальт;

**[Al<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>]** – гексахлородиалюминий;

**[Co<sup>III</sup>Cl<sub>3</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]** – триамминтрихлорокобальт;

**[Co<sup>II</sup>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]** – тетрааквадинитрокобальт.

# Устойчивость комплексных соединений

---

**Различают первичную и вторичную диссоциацию комплексных соединений.**

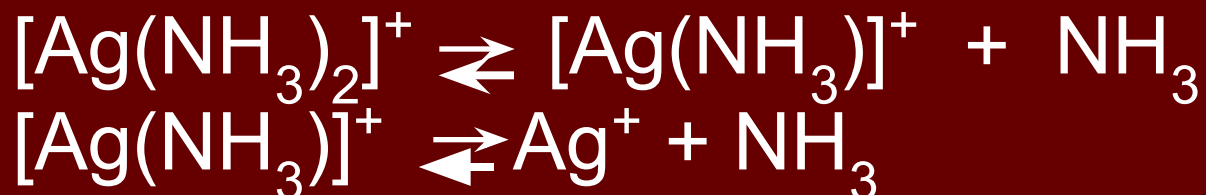
**а) Первичная диссоциация – это диссоциация комплексной соли на внутреннюю сферу и ионы внешней сферы.**

**Идет легко по принципу сильных электролитов.**



**б) Вторичная диссоциация – диссоциация внутренней сферы:**

---



**Она протекает незначительно.**

---



---

**Устойчивость комплексных ионов характеризуется константой нестойкости (Кнест), которая определяется на основании закона действующих масс.**

$$K_{\text{H}} = \frac{[\text{Ag}^+] [\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = 5,89 \cdot 10^{-8}$$

# Константы нестойкости некоторых комплексов

Комплексный ион	Константа нестойкости
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$1,0 \cdot 10^{-31}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$1,0 \cdot 10^{-36}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$7,75 \cdot 10^{-6}$
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$9,31 \cdot 10^{-8}$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$2,14 \cdot 10^{-13}$
$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	$3,6 \cdot 10^{-16}$

**Константа нестойкости характеризует термодинамическую устойчивость комплекса, которая зависит от прочности связей между центральным атомом и лигандами.**

**Чем меньше значение  $K_{нест}$ , тем более прочен комплекс, тем он устойчивее.**

---

# Изомерия комплексных соединений

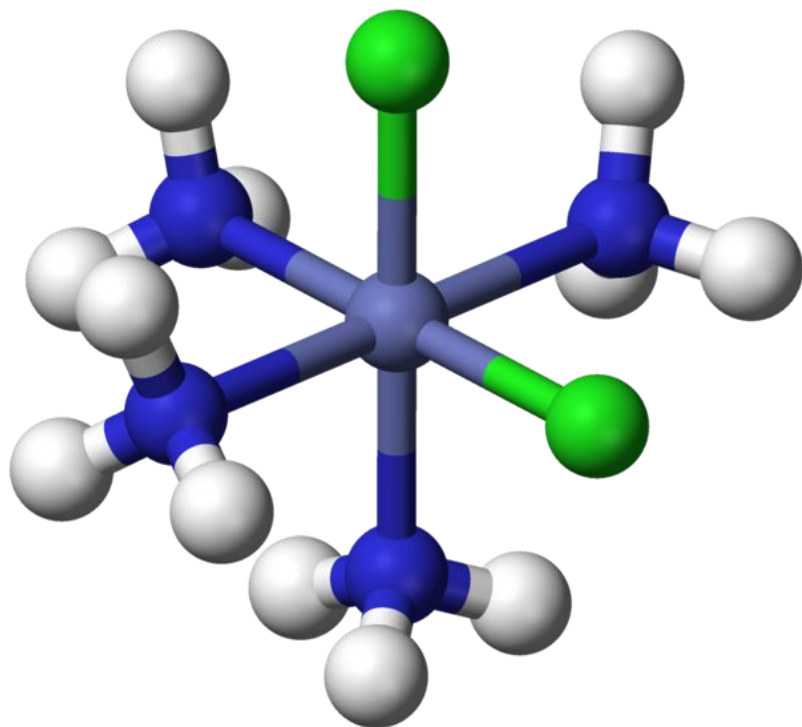
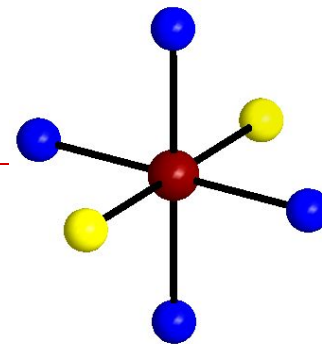
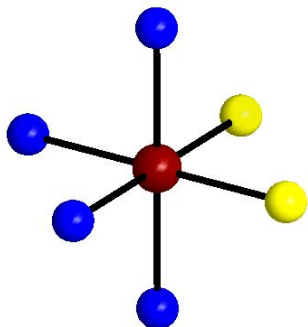
---

Для комплексных соединений характерны следующие виды изомерии: сольватная (в водных средах гидратная), ионизационная, координационная, геометрическая, оптическая (зеркальная).

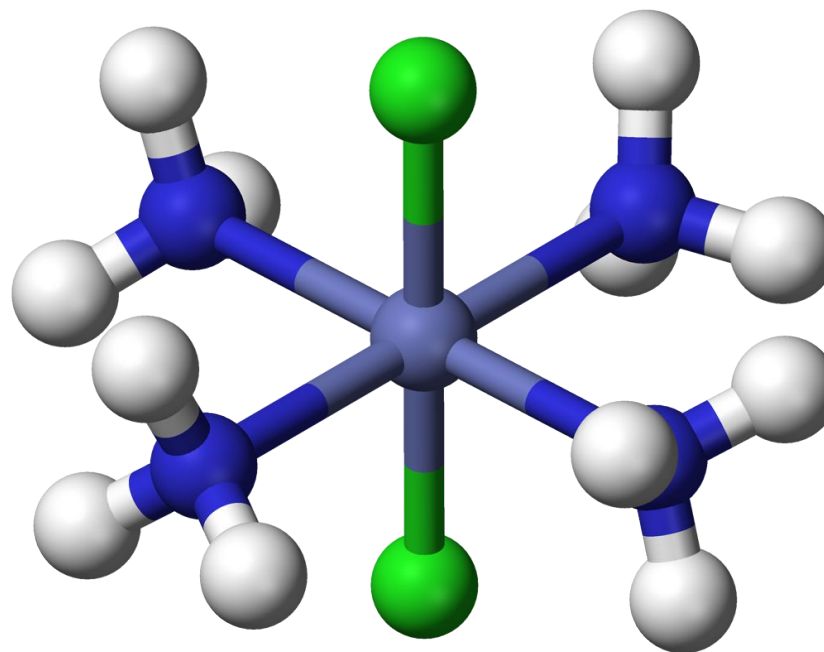
При изучении химиотерапии особое место занимает геометрическая изомерия или изомерия положения у комплексов, содержащих не менее двух разных лигандов.

---

# Геометрическая изомерия



*cis*- $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$



*trans*- $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$

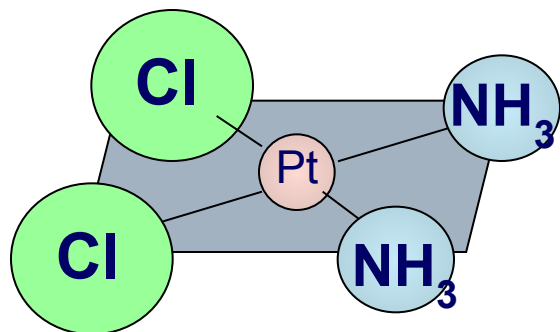
# Геометрическая изомерия

## $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ диамминдихлороплатина

---

Соль Пейроне

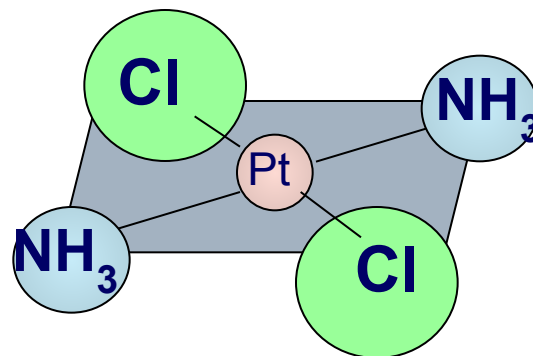
1844 г. М. Пейроне



**Цис-изомер**

Оранжево-желтый

Хлорид второго основания Рейзе



**Транс-изомер**

Светло-желтый

---

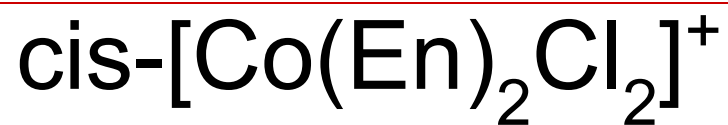
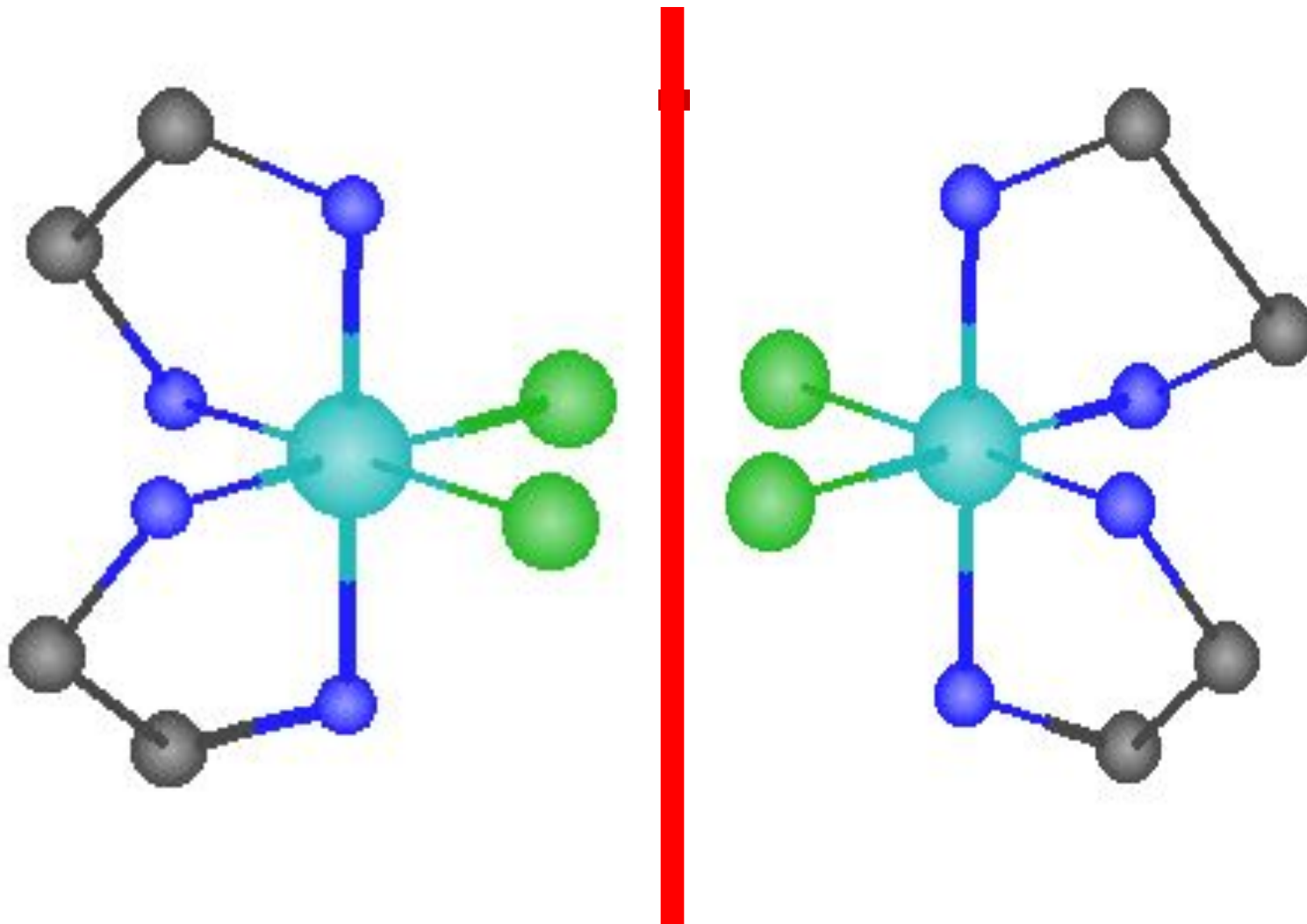
## Сольватная изомерия

---

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$	Фиолетовый
$[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_2$	Светло-зеленый
$[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$	Темно-зеленый

---

# Оптическая изомерия





# *Хелаты. Комплексоны*

---

Лиганды могут присоединяться к комплексообразователю посредством одного или нескольких атомов, т.е. лиганды обладают *координационной емкостью - дентатностью.*

*Монодентатные лиганды* присоединяются к комплексообразователю одним атомом и образуют одну координационную связь.  
*Например:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{OH}^-$  и др.*

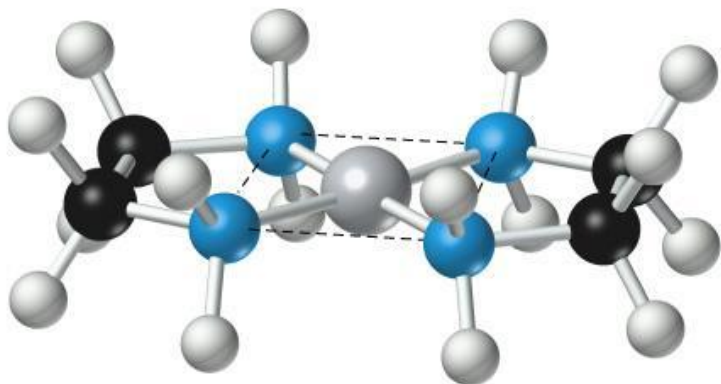
---

---

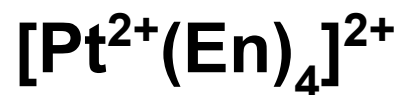
**Полидентатные лиганды присоединяются к комплексообразователю посредством нескольких атомов. Например: функциональные органические соединения.**

**Большое практическое значение имеют комплексоны – полидентатные лиганды, содержащие несколько функциональных групп и образующие прочные комплексы практически со всеми двухзарядными ионами металлов ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{2+}$  ...).**

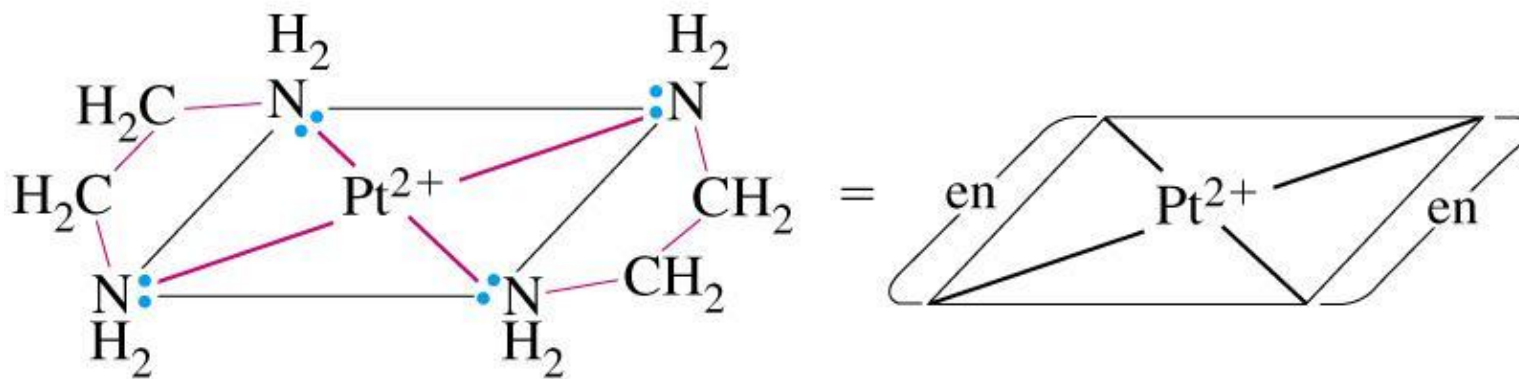
---



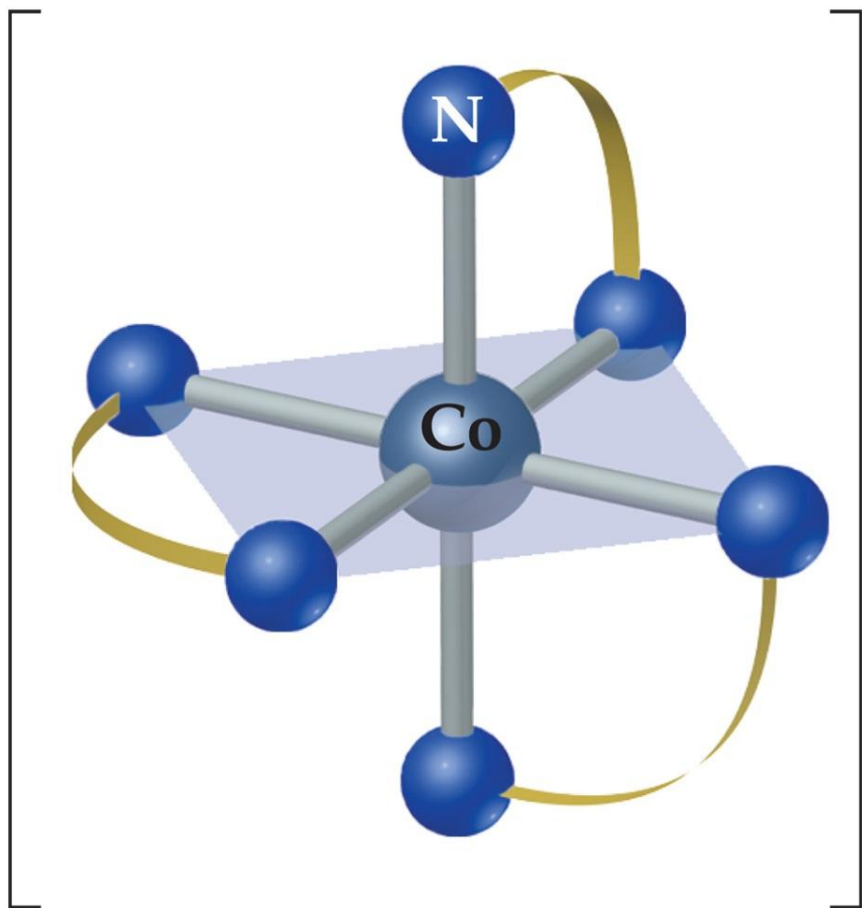
(a)



этилендиаминплатина (II)



(b)



$[\text{Co}^{3+}(\text{En})_4]^{3+}$   
этилендиаминкобальт(II)

Для удобства координации молекулы полидентатных лигандов сворачиваются в циклы. В таких комплексах комплексообразователь зажат «клешней» лигандов.

*Комплексы, содержащие полидентатные лиганды, называются хелатами (от греч. *chelate* - клешня).*

Термин «хелат»,  
1920 г. Морган и Дрю

