

Лекция 13

Комплексные соединения

ПЛАН

13.1 Основные понятия химии комплексных соединений(КС).

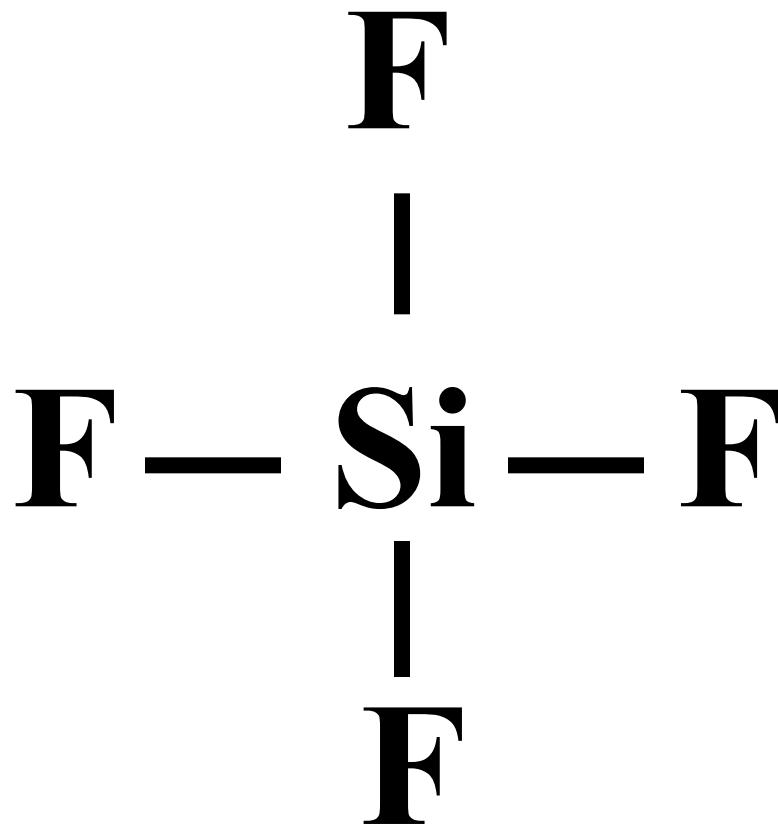
13.2 Строение КС.

13.3 Металло-лигандное равновесие в растворах.

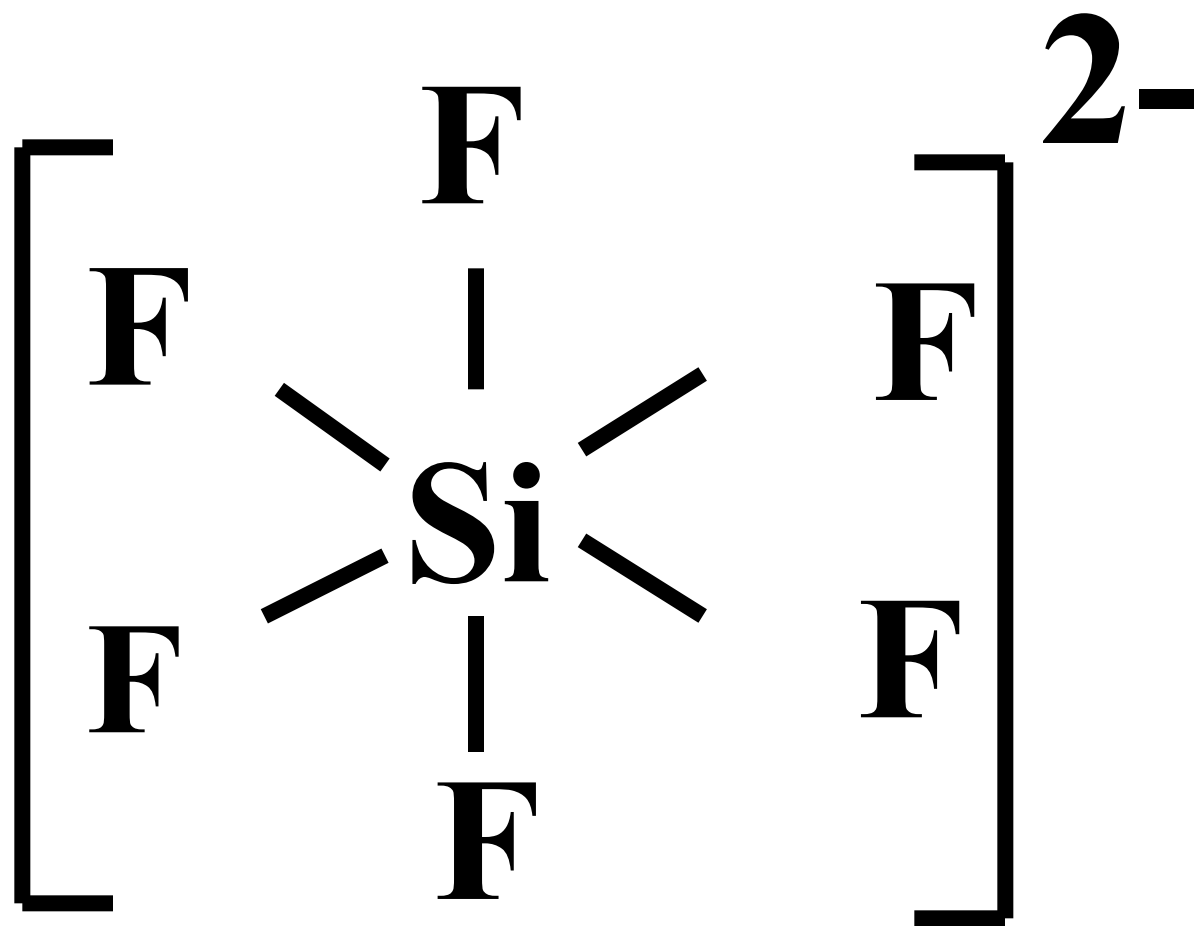
13.4 Биологическая роль КС.

13.1 *Комплексными* **(координационными)**

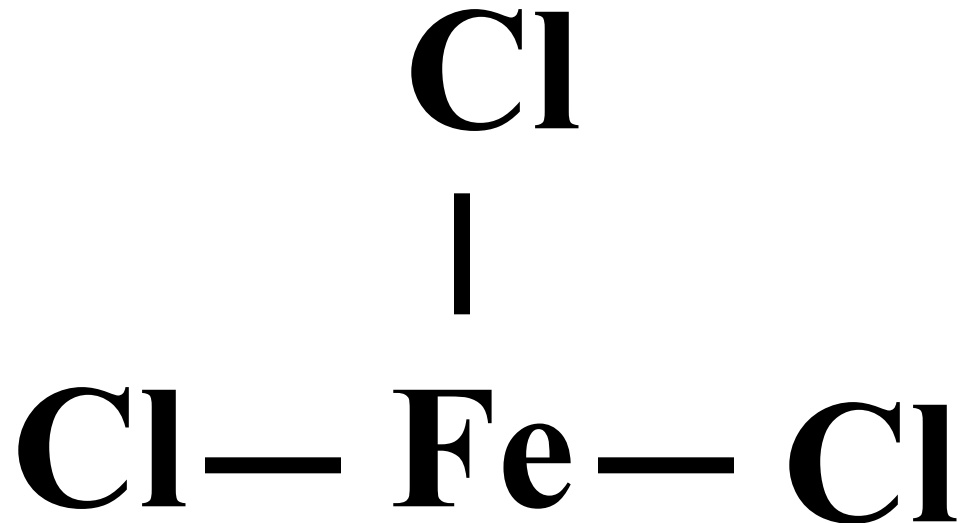
**соединениями называют
вещества, в структурных
единицах которых число связей,
образованных центральным
атомом, превышает его высшую
валентность.**



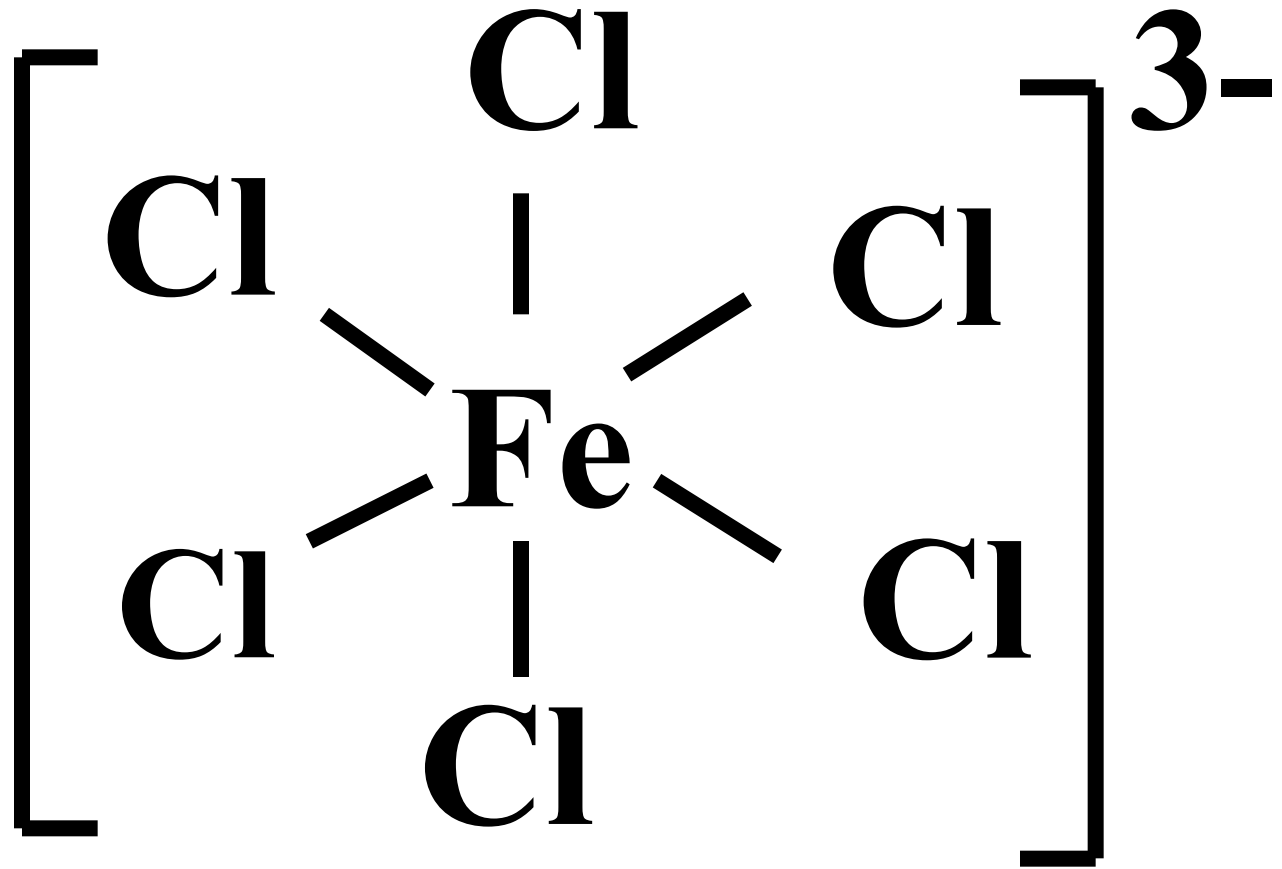
**В (Si) = 4, это не комплексное
соединение**



**В (Si) = 6, это комплексное
соединение**



**В (Fe) = 3, это не комплексное
соединение**



**В (Fe) = 6, это комплексное
соединение**

Комплексные соединения

состоят из:

- **комплексообразователей** (Me, реже неметаллы: Si, P и др.);
- **лигандов** (ионов или полярных молекул);
- **ионов внешней сферы** (могут отсутствовать).

Комплексный ион



Ион внешней сферы



комплексообразователь

Lig

Координационное
число
комплексообразователя



В природе комплексных соединений больше, чем простых. Их изучение началось ~ 200 лет назад. Первой теорией КС была теория А. Вернера (1893).

**Швейцарский
химик,
выдвинувший и
развивший
координационную
теорию строения
комплексных
соединений.**

**Лауреат
Нобелевской
премии 1913 г.**



Альфред Вернер

1866-1919

Важнейшей характеристикой комплексобразователя является его *координационное число* (к.ч.), т.е. число связей, образованных им с лигандами.

**Степень
окисления Me**

К.Ч.

+ 1

2

+ 2

4, 6

+ 3

4, 6

+ 4

6, 8

**Важнейшей
характеристикой лиганда
является его
дентантность – число
связей, образованных с
комплексообразователем.**

Классификация лигандов

Монодентатные лиганды:

а) анионы: OH^- , H^- , F^- , Cl^- ,
 Br^- , I^- , CN^- , CNS^- , NO_2^- ,
 NO_3^- ;

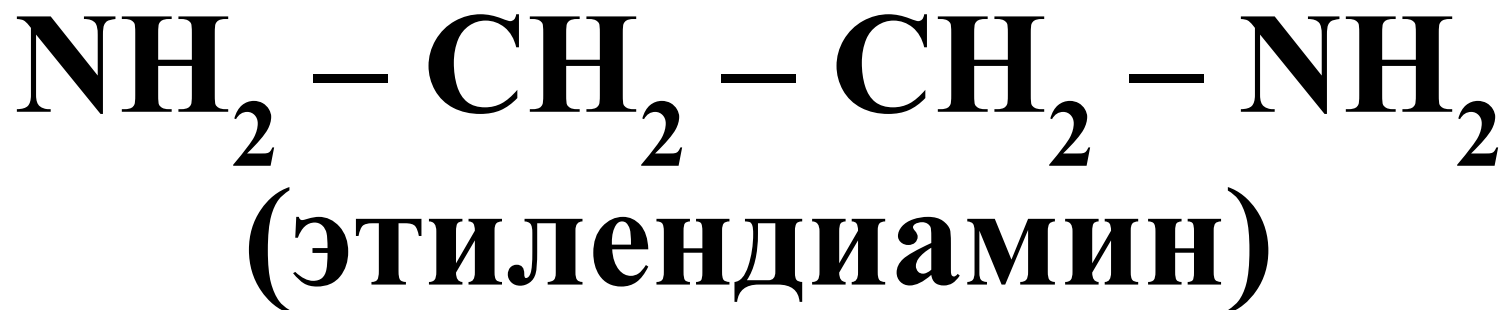
б) молекулы: NH_3 , H_2O , CO ;

в) катионы: NH_2NH_3^+ .

- **бидентантные лиганды**

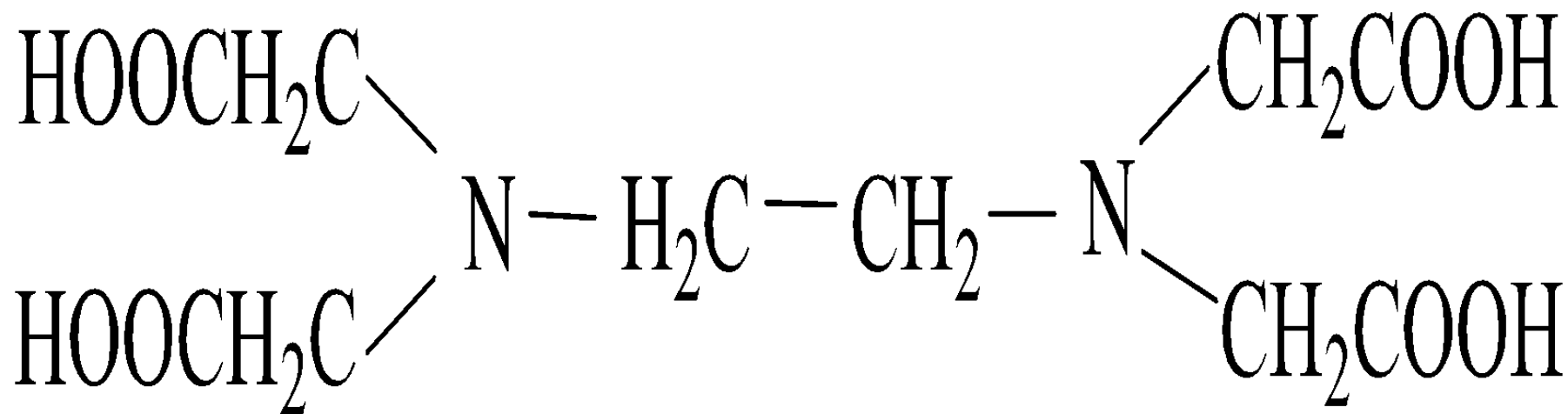
а) анионы: SO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$,
 CO_3^{2-} ;

б) молекулы:

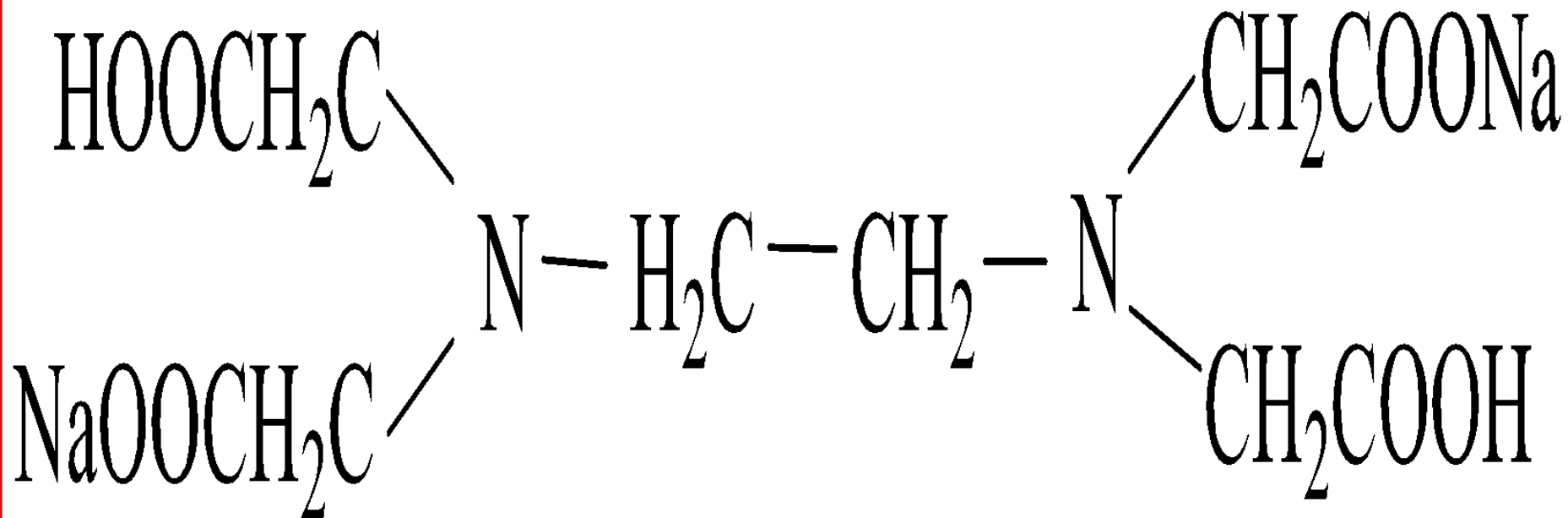


• полидентантные лиганды. Важнейшими из них являются комплексоны – аминокполикарбоновые кислоты и их соли.

Этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА)



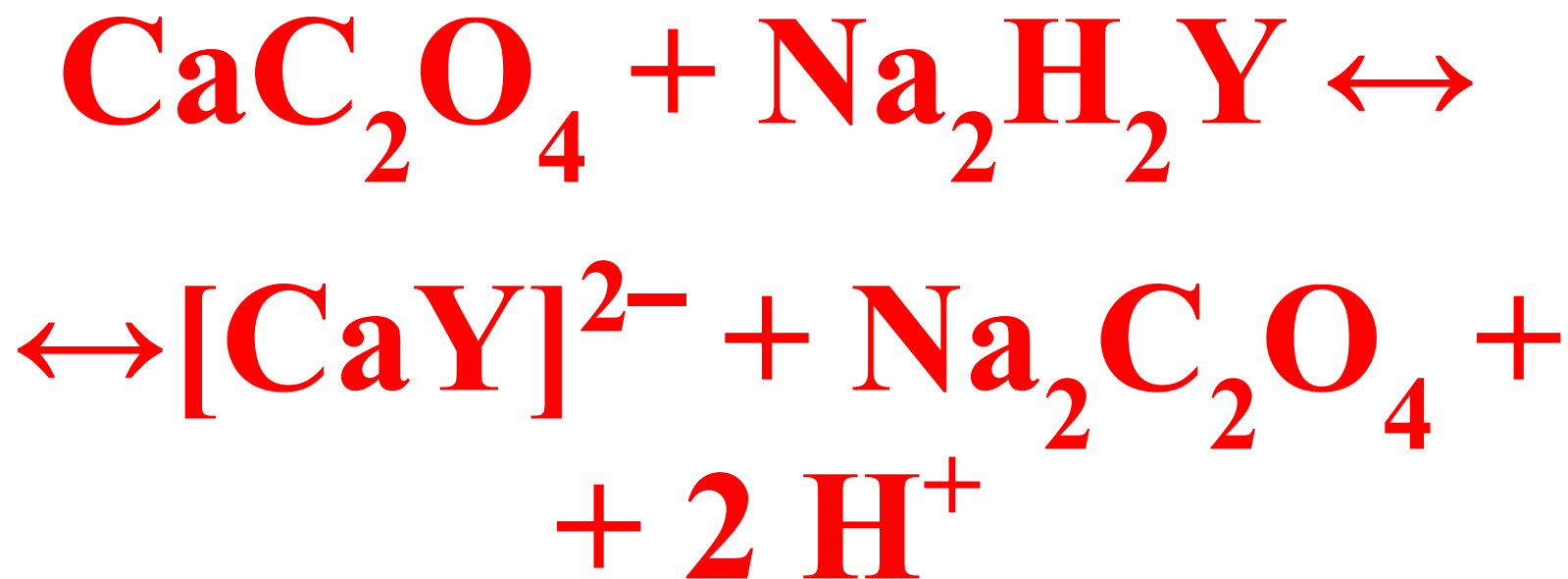
Динатриевая соль ЭДТА ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$)



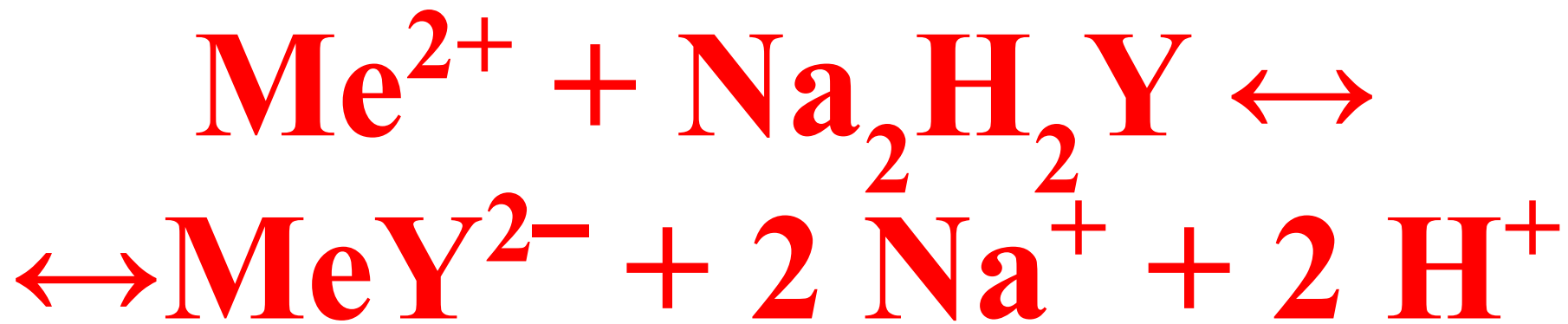
дентантность от 4 до 6

Трилон Б

**Комплексоны находят
применение в медицине для
лечения мочекаменной болезни:**



Метод комплексонометрии
является одним из методов
объемного анализа, в основе
которого лежит реакция
комплексобразования:



Метод комплексонометрии
позволяет определять
содержание катионов
металлов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} ,
 Fe^{3+} и др. в растворах и
биологических жидкостях.

Классификация комплексных соединений

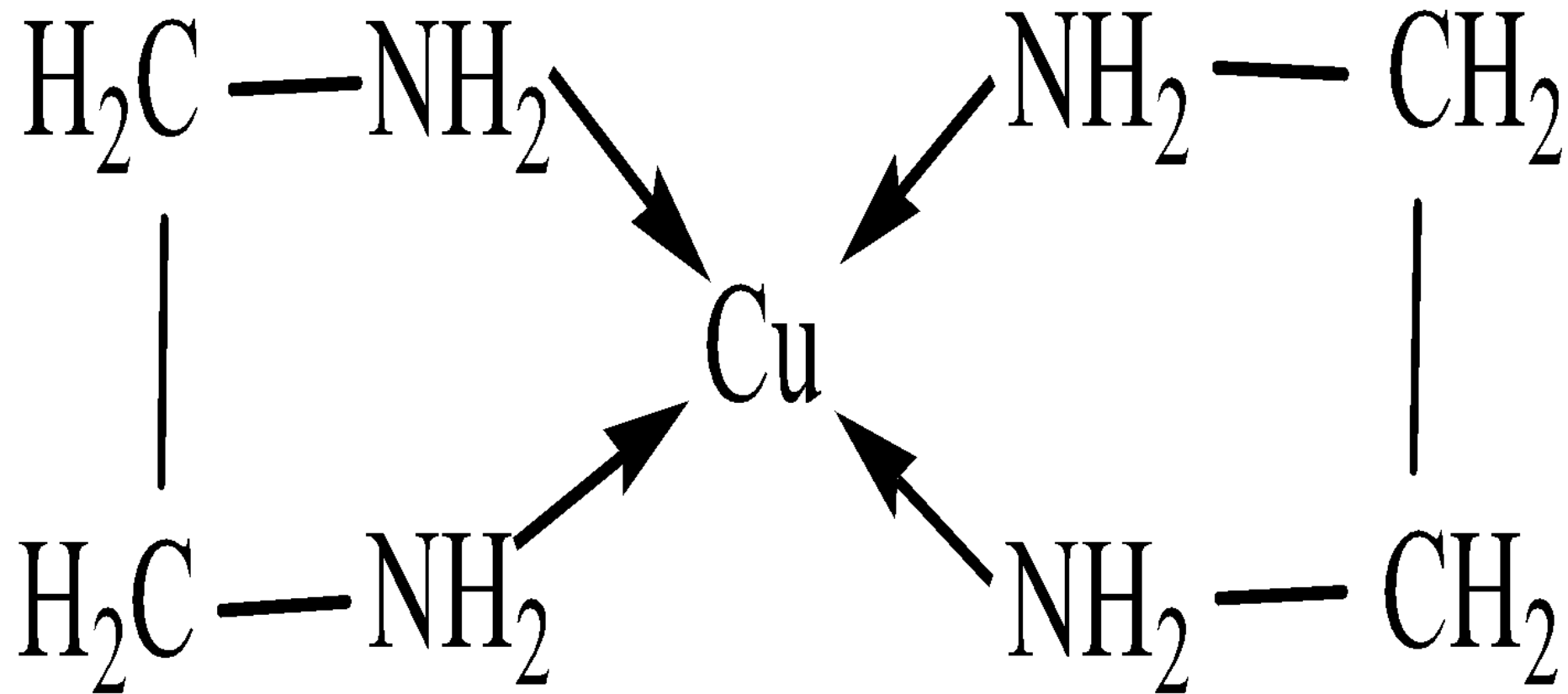
1) по природе лигандов

А) КС с монодентатными лигандами:

- аммиакаты $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$
- аквакомплексы $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$
- гидроксокомплексы $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$
- ацидокомплексы $\text{Na}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$
- со смешанными лигандами $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$

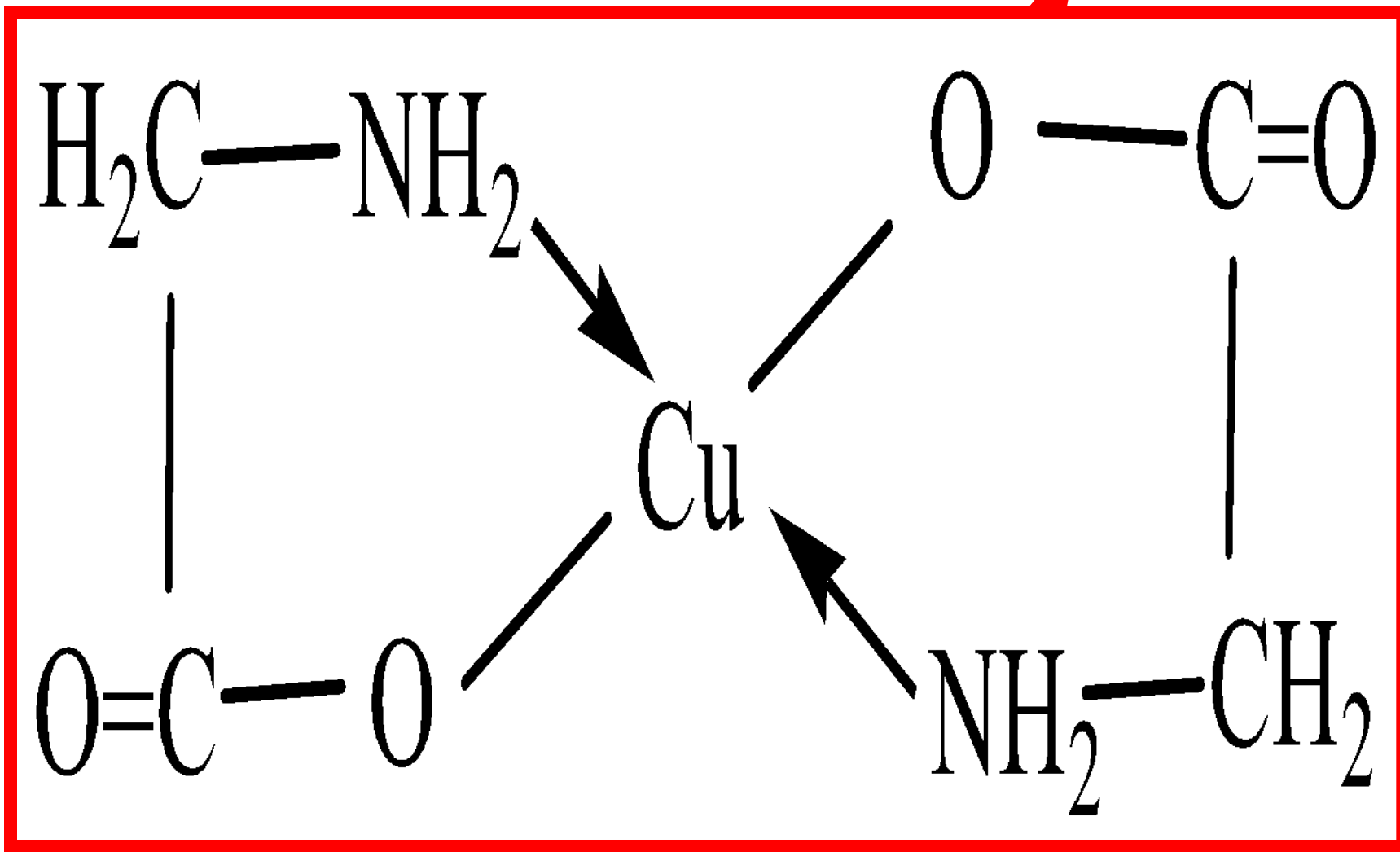
Б) КС с би- и полидентантными лигандами

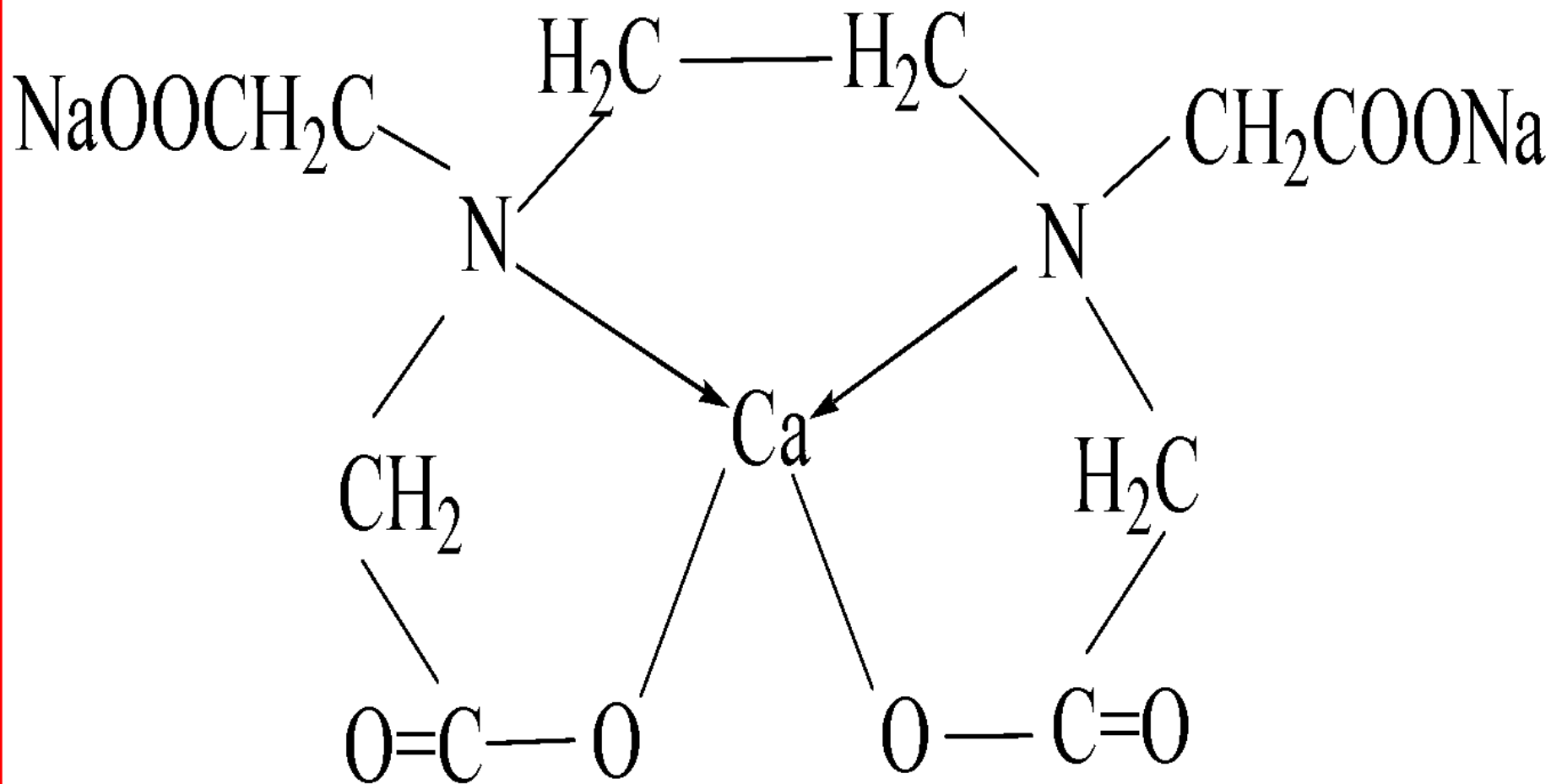
Особую группу составляют хелатные (клешневидные) комплексы, содержащие полидентантные лиганды, образующие замкнутые циклы



**Наиболее устойчивыми
являются
внутрикомплексные КС,
в которых часть связей
Me-Lig образованы по
обменному, а часть – по
донорно-акцепторному
механизму**

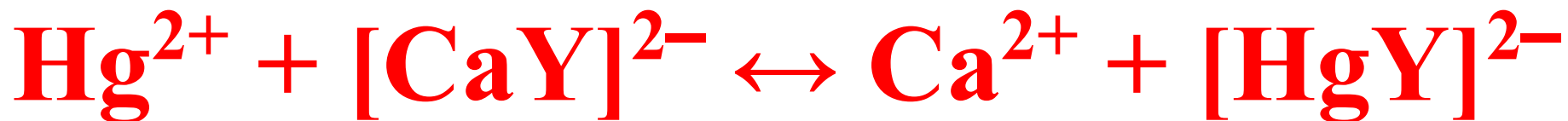
Сu(Гли)₂





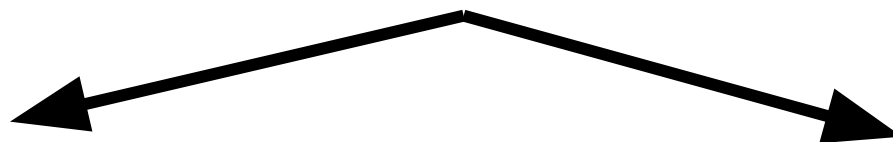
Тетацин

Тетацин применяется в
медицине как
лекарственный препарат
для детоксификации
организма при отравлении
тяжелыми металлами):



Классификация комплексных соединений

2) По скорости образования комплексов:



лабильные

инертные

НОМЕНКЛАТУРА КС (1960, ИЮПАК)

1) вначале называют катионы, затем анионы. Названия комплексных анионов заканчиваются суффиксом *–at*;

**2) В комплексном ионе
сначала называют лиганды-
анионы, затем лиганды-
молекулы, затем лиганды-
катионы:**

NH_3 – аммин

H_2O – аква

CO – карбонил

Названия лигандов-анионов заканчиваются на – о:

OH^- – гидроксо

CN^- – циано

NO_2^- – нитро

CNS^- – родано

NO_3^- – нитрато

SO_4^{2-} – сульфато

Катион-лиганд гидразиниум



**Названия
некоторых
комплексобразо-
вателей зависит от
их положения в КС**

Me	Названия	
	В комплексном катионе	В комплексном анионе
Fe	Железо	Феррат
Hg	Ртуть	Меркурат
Au	Золото	Аурат
Ag	Серебро	Аргентат
Cu	Медь	Купрат
Sn	Олово	Станат

**Степень окисления
комплексообразователя
указывают, если у
металла их несколько.**



натрий тетрагидроксоалюминат



тетраамминмедь(II) сульфат



аммоний

тетранитродиамминкобальтат(III)



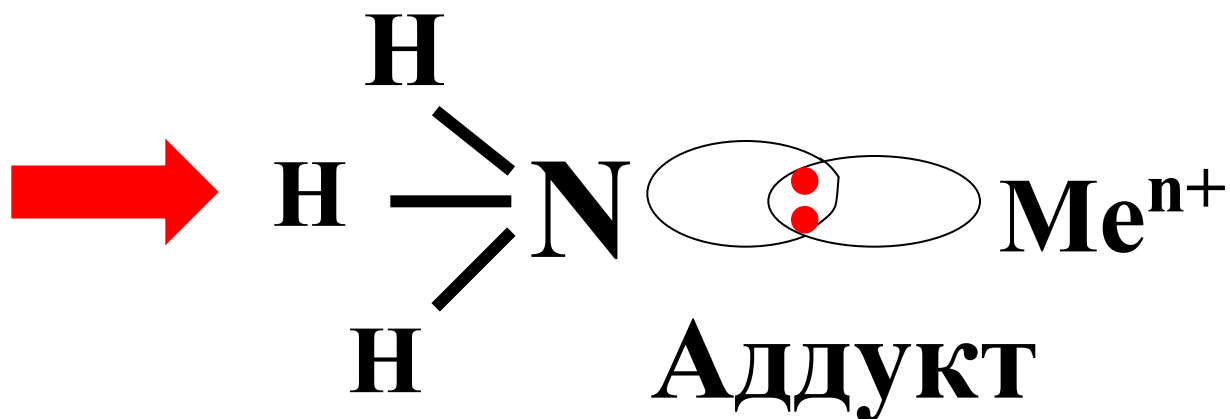
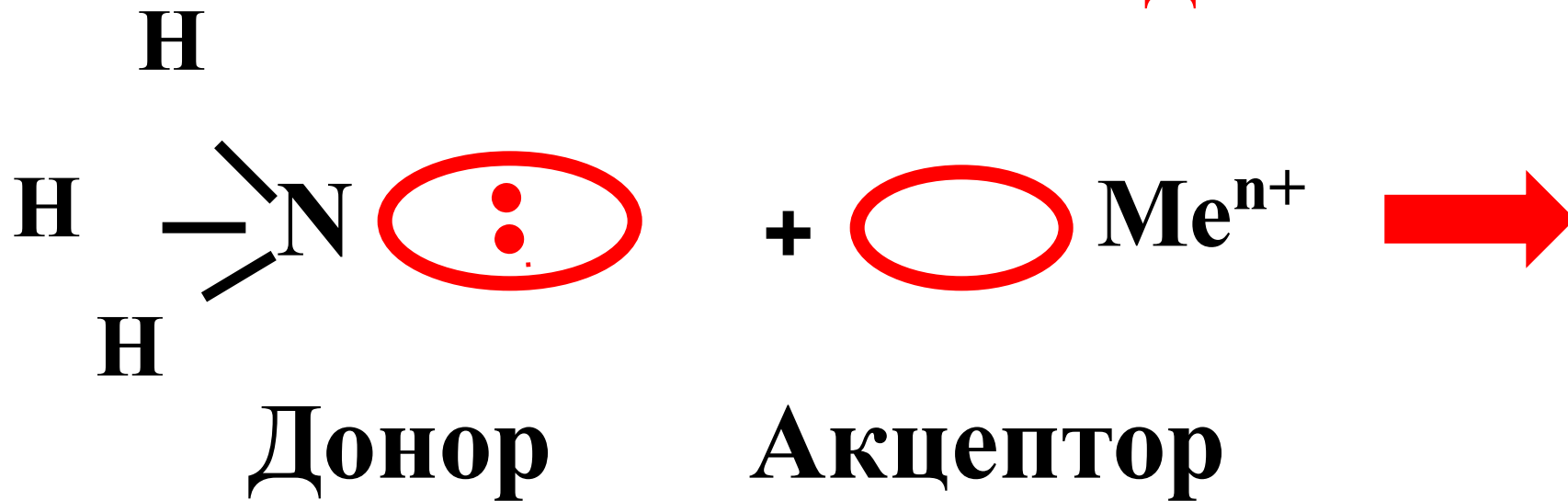
дихлородиамминплатина

13.2 Строение КС
описывается либо в
рамках **метода ВС**,
либо с позиций **теории**
кристаллического
поля.

**С позиций метода ВС
связи металл-лиганд
являются ковалентными
полярными,
образованными по
донорно-акцепторному
механизму.**

**Лиганды выступают в
роли доноров
электронных пар, а
комплексообразователи
– в роли их акцепторов.**

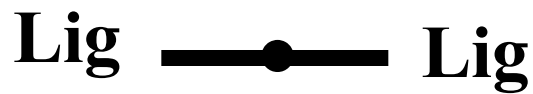
Схема взаимодействия металлов и лигандов



**Конфигурация
комплексного иона
определяется типом
гибридизации АО
комплексобразова-
теля.**

К.ч. Тип гибридизации Конфигурация Примеры

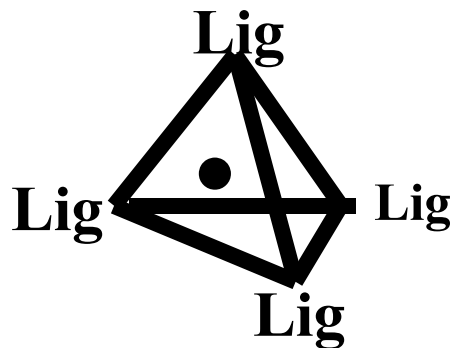
2 sp



Линейная



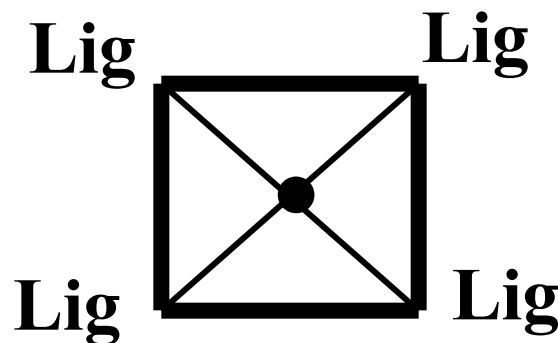
4 sp^3



Тетраэдрическая



dsp^2

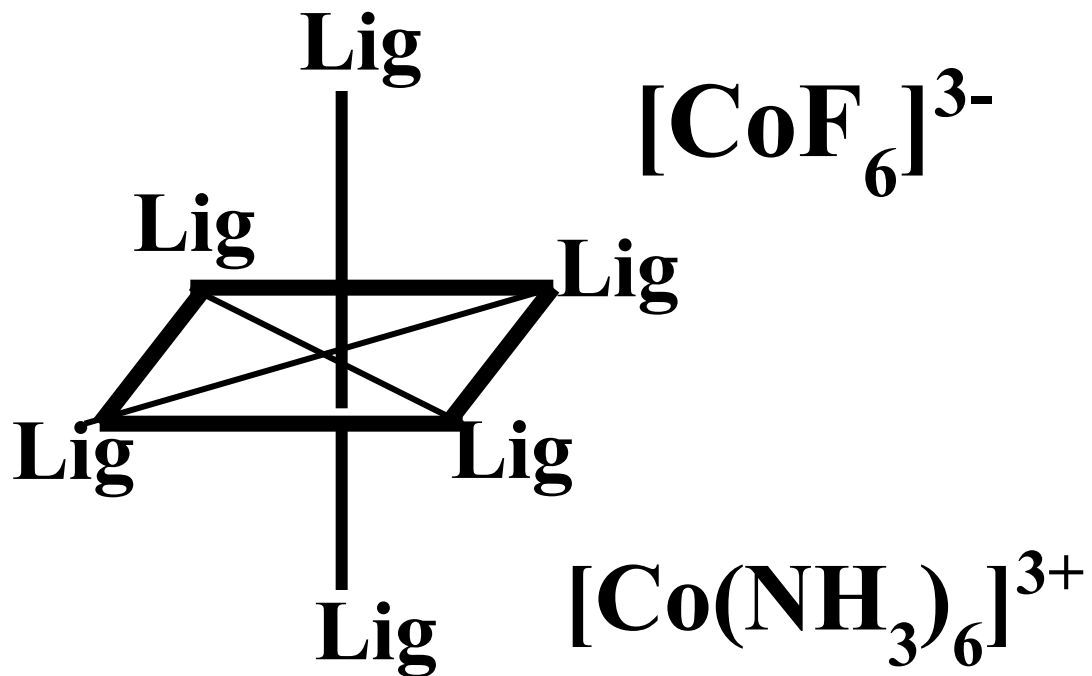


Квадратно-плоскостная



К.ч. Тип гибридизации Конфигурация Примеры

6 sp^3d^2



Октаэдрическая

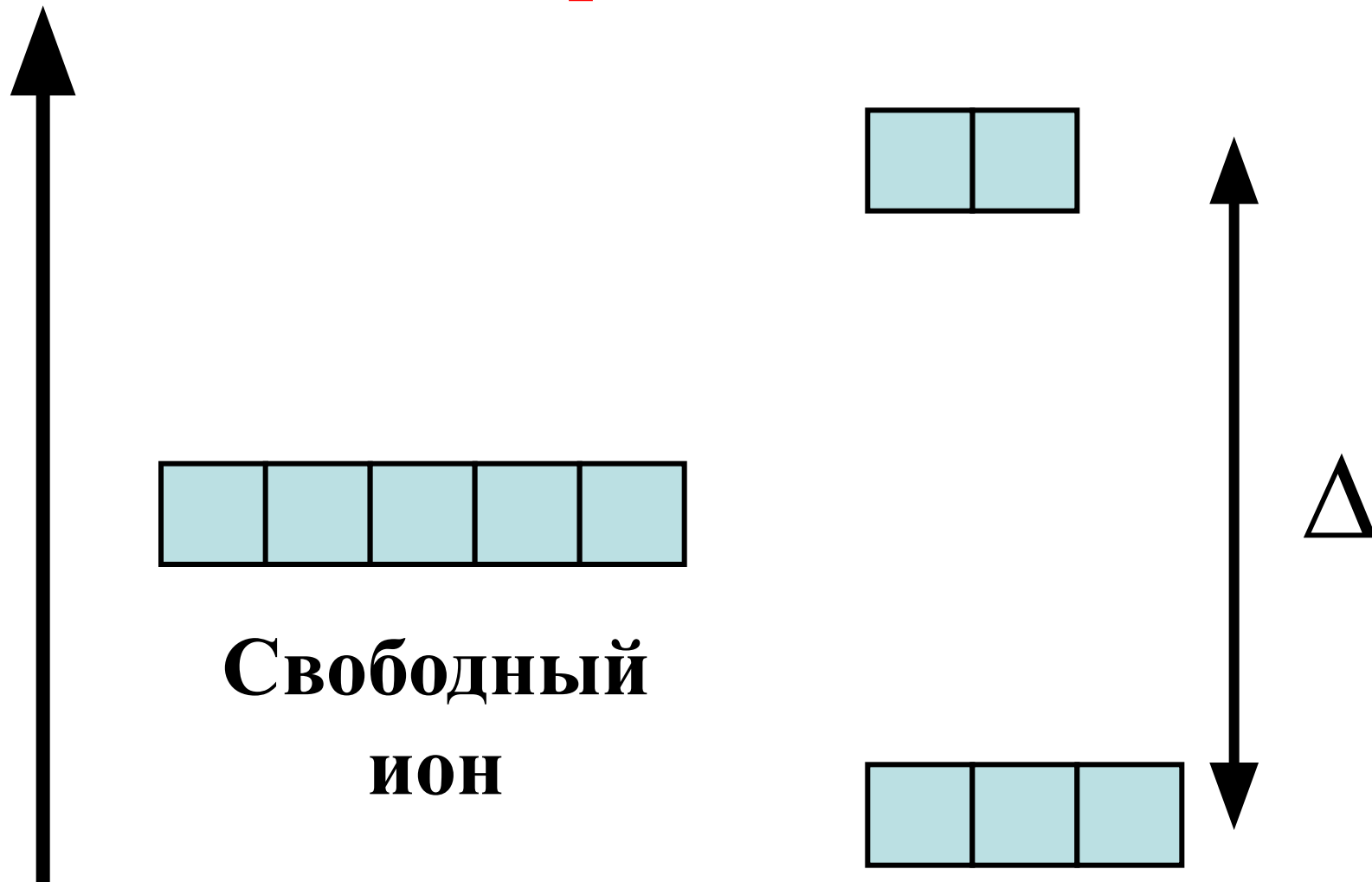
**Теория кристаллического
поля исходит из того, что
металлы и лиганды связаны
между собой силами
электростатического
притяжения.**

**Эта теория
рассматривает
воздействие лигандов
на **d-орбитали** иона-
комплексобразова-
теля.**

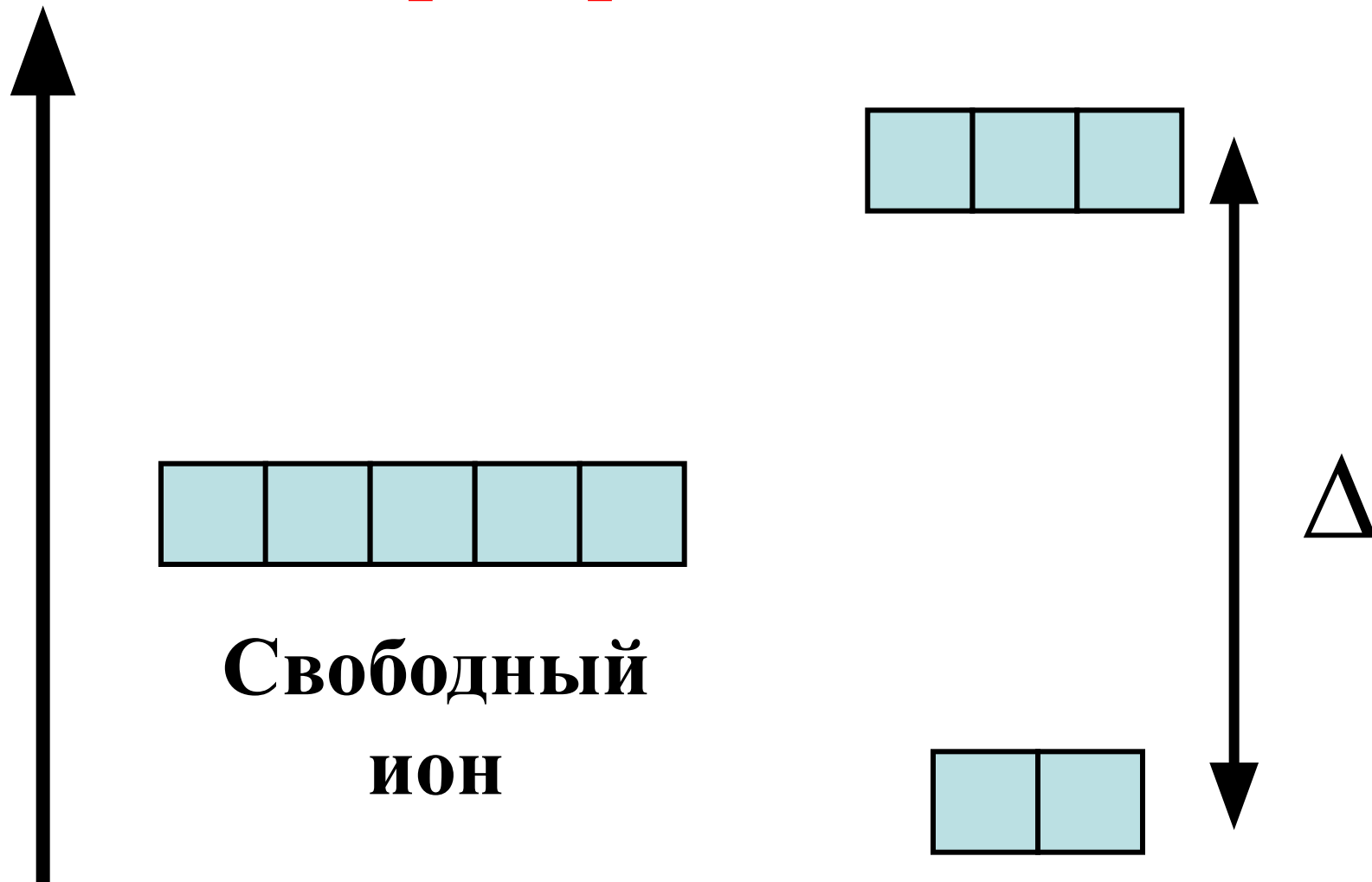
**Если катион металла
находится в симметричном
магнитном поле, его
d-орбитали имеют
одинаковый запас энергии
(являются
вырожденными).**

**Если ион находится в
октаэдрическом,
тетраэдрическом или
другом несимметричном
поле лигандов, то
происходит *расщепление его
d-подуровня.***

Расщепление d-подуровня в октаэдрическом поле



Расщепление d-подуровня в тетраэдрическом поле



**Величина энергии
расщепления (Δ)**

зависит от

конфигурации

комплекса и природы

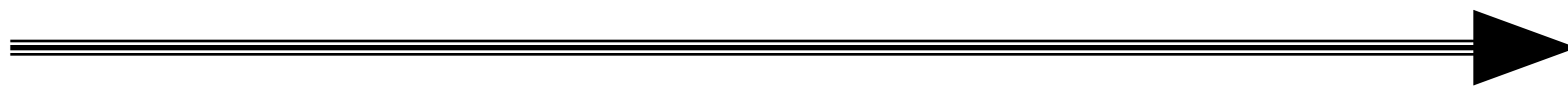
лиганда.

Спектрохимический ряд лигандов

$\Gamma, \text{Cl}^-, \text{F}^-, \text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}, \text{CNS}^-, \text{NH}_3, \text{NO}_2^-, \text{CN}^-$

Слабые Lig

Сильные Lig



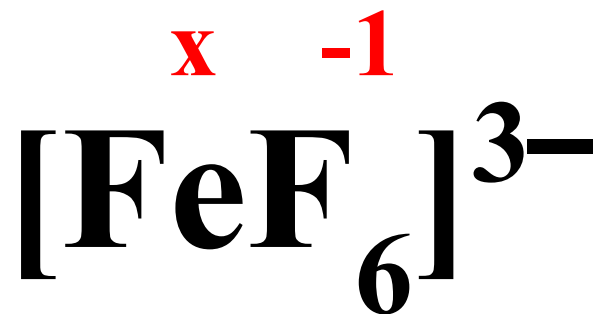
Увеличение энергии расщепления

Δ

**В поле слабых лигандов
энергия расщепления (Δ)
не велика, поэтому
распределение электронов
на d-орбиталях
соответствует правилу
Гунда**

В поле сильных лигандов энергия расщепления (Δ) имеет большое значение, в следствие чего первыми заполняются d-орбитали нижнего подуровня (распределение электронов происходит против правила Гунда).

Рассмотрим строение КС:

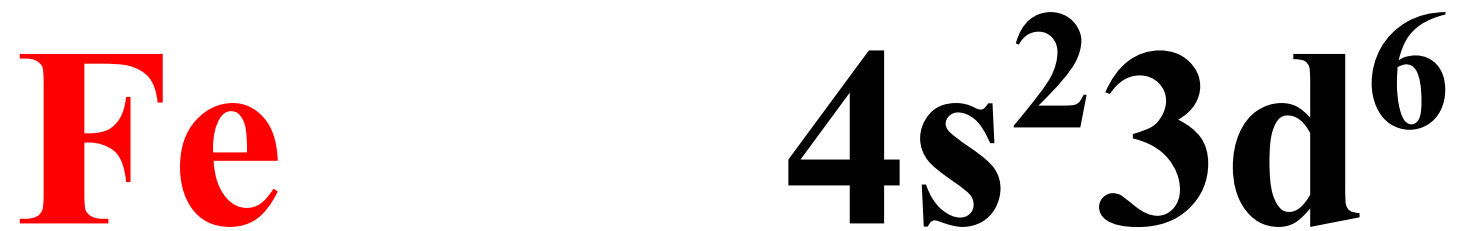


$$x - 6 = -3$$

$$x = +3$$

**Координационное
число катиона Fe^{3+}
равно 6, так как он
связан с шестью
монодентантными
лигандами**

Электронная конфигурация атома и иона



**Оба комплексных иона
имеют октаэдрическую
конфигурацию, что
обуславливает
одинаковый характер
расщепления d-
орбиталей**

**F⁻ является «слабым
лигандом»**

($\Delta = 112,7$ кДж/моль),

**поэтому распределение
электронов катиона Fe³⁺
происходит в соответствии
с правилом Гунда**

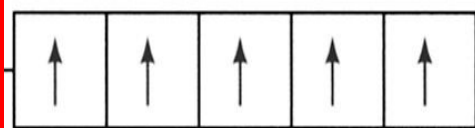
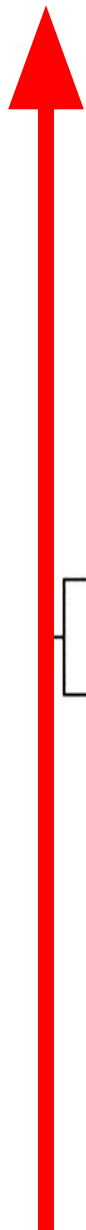
**CN⁻ является «сильным
лигандом»**

($\Delta = 1464,8$ кДж/моль),

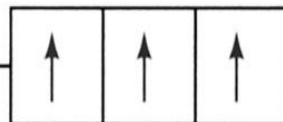
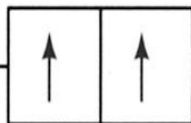
**поэтому распределение
электронов катиона Fe³⁺**

происходит против

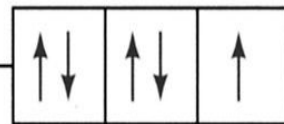
правила Гунда



Fe^{3+} ion



FeF_6^{3-}
High spin



$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$
Low spin

$\Delta = 112.7 \text{ kJ mol}^{-1}$

$\Delta = 1464.8 \text{ kJ mol}^{-1}$

Ион $[\text{FeF}_6]^{3-}$

**парамагнитен, так как
содержит неспаренные
электроны на внешнем
уровне
(высокоспиновый
комплекс).**

**Ион $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$
диаманитен,
(низкоспиновый
комплекс).**

13.3 Комплексные соединения

Электролиты

Неэлектролиты

Кислоты



Основания



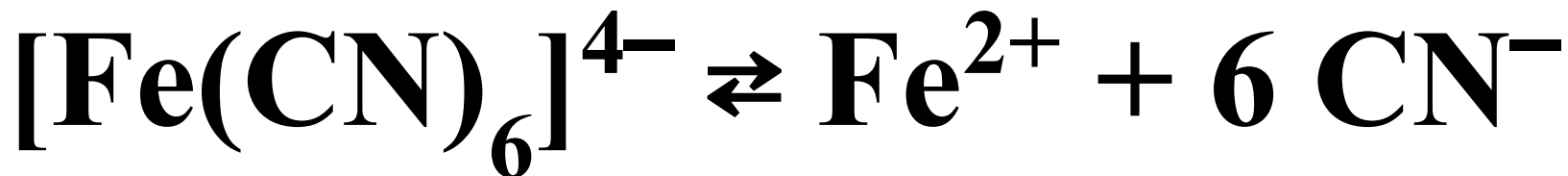
Соли



**Различают первичную (необратимую)
диссоциацию:**



**и вторичную (обратимую)
диссоциацию КС:**



**Константа равновесия,
описывающая вторичную
диссоциацию КС, называется
константой нестойкости (K_n):**

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

**Чем меньше K_H , тем устойчивее
комплексное соединение**



$$1,3 \cdot 10^{-3}$$

$$6,8 \cdot 10^{-8}$$

$$1,0 \cdot 10^{-21}$$


увеличение устойчивости КС

**Устойчивость комплексов можно
охарактеризовать при помощи
константы устойчивости (K_y):**

$$K_y = \frac{1}{K_H}$$

Причины устойчивости КС

лежат в их строении:

а) чем меньше ионный
радиус

комплексообразователя и

больше его заряд, тем

сильнее притяжение

лигандов и устойчивее КС.

s-Me

p-Me

d-Me



**увеличение
комплексобразующей
способности**

б) чем выше дентантность лиганда, тем устойчивее КС:

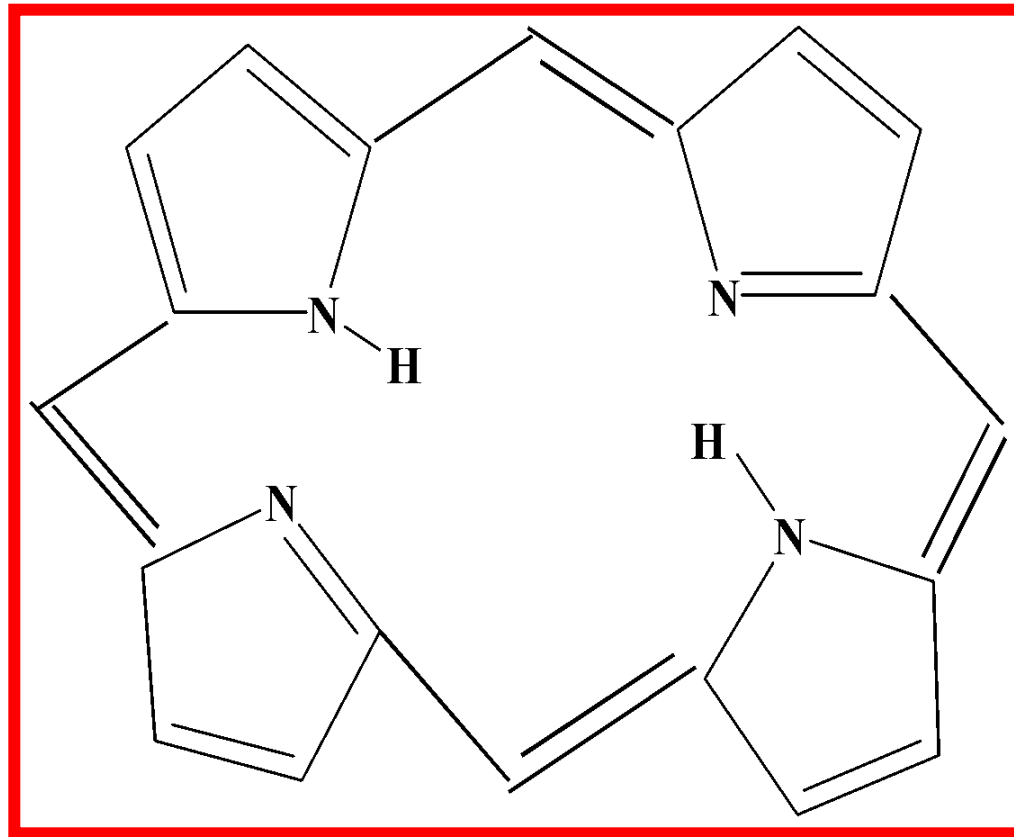
КС	K_{H}
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
$[\text{Co}(\text{Гли})_2]$	$3,3 \cdot 10^{-9}$
$[\text{CoY}]^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{-16}$

**Самыми устойчивыми
комплексными
соединениями являются
хелатные КС. Это явление
получило название
эффекта хелатирования.**

13.4 В организме человека все металлы, кроме щелочных и, частично, щелочноземельных находятся в виде прочных хелатных КС с биолигандами: белками, аминокислотами, витаминами, гормонами и другими биоактивными соединениями.

**Важнейшими являются
комплексы с белками.**

**К ним относятся
многочисленные
металлоферменты, а так же
гемоглобин (комплекс железа с
порфином), хлорофилл
(комплекс магния).**



Порфин – биолиганд, входящий в состав гемоглобина, хлорофилла, цитохромов С и некоторых других биосоединений

**Сбалансированные
потоки металлов и
лигандов в биосистемах
обуславливают
металло-лигандный
гомеостаз.**

Его нарушение приводит к различным заболеваниям:

При недостатке железа – анемия, при его избытке – сидероз.

По данным ВОЗ дефицит железа в организме человека является одной из наиболее серьезных проблем современности. На земном шаре от дефицита железа страдает 4-5 миллиардов человек (66-80% населения Земли). Недостаток железа - один из десяти глобальных факторов риска, являющийся причиной смерти 800 000 человек в год.

Недостаток кальция
приводит к остеопорозу, а его
избыток в организме
человека способствует
развитию катаракты,
атеросклероза, а также
обызвествлению костной
ткани.

**Для коррекции металло-
лигандного гомеостаза
используются:**

- КОМПЛЕКСОНЫ,
СВЯЗЫВАЮЩИЕ ТОКСИЧНЫЕ
МЕТАЛЛЫ, И ВЫВОДЯЩИЕ ИХ
ИЗ ОРГАНИЗМА ЧЕЛОВЕКА;**

- **КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ:**

А) комплексы Pt –

противоопухолевые

препараты, например, соль

Пейроне $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$

(синтезирована в 1850,

используется как препарат

с 1969 года);

Б) комплексы Au –
лечение артритов и
туберкулеза:



тетацин–при отрав-
лениях тяжелыми Me.

Строение, свойства и биологическая роль КС металлов с биолигандами является объектом изучения **бионеорганической химии, возникшей в середине 50-х годов, на стыке неорганической химии, биологии и медицины.**

Достижения
бионеорганики
широко
внедряются в
медицину.



Благодарим

за

внимание!!!