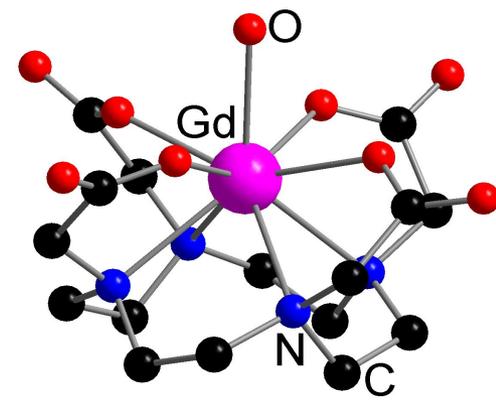
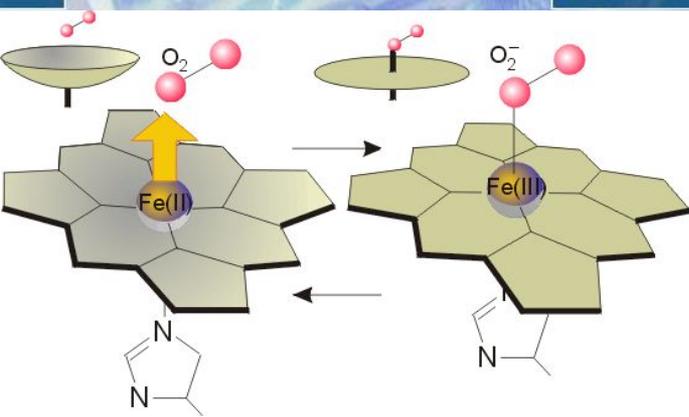


Координационные (комплексные) соединения



Процессы образования и разрушения комплексов используются:

- **в аналитической химии;**
- **при выделении химических элементов;**
- **в гальванотехнике;**
- **в борьбе с коррозией металлов;**
- **в производстве ядерного горючего;**
- **в практике дезактивации;**
- **при индикации токсических соединений;**
- **при производстве веществ с заранее заданными свойствами в качестве катализаторов.**

Координационные (комплексные) соединения (КС)

до 1893 г. строение КС не было известно

- название присваивались именами известных химиков:

$\text{Pt} \cdot 6\text{NH}_3 \cdot 4\text{Cl} (\equiv [\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4)$ – соль Дрекселя;

$\text{Pt} \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 2\text{Cl} (\equiv \text{транс-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2])$ – соль Пейроне;

$2\text{Pd} \cdot 4\text{NH}_3 \cdot 4\text{Cl} (\equiv [\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PdCl}_4])$ – соль Вокелена;

$2\text{Pt} \cdot 4\text{NH}_3 \cdot 4\text{Cl} (\equiv [\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4])$ – зеленая соль Магнуса;

- или по окраске:

$\text{Co} \cdot 6\text{NH}_3 \cdot 3\text{Cl} (\equiv [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3)$ – лутеосоли кобальта
(от лат. *luteus* – желтый);

$\text{Ir} \cdot 6\text{NH}_3 \cdot 3\text{Cl} (\equiv [\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3)$ – лутеосоли иридия
(хотя окраска белая...?)

Общие сведения о координационных соединениях

По своему содержанию химические соединения делятся на простые (H_2 , Cl_2 , O_2 и т.д.) и сложные (H_2O , H_2SO_4 , Na_3PO_4).

В конце девятнадцатого века получены ещё более сложные по структуре и составу молекулярные соединения, называемые комплексными или координационными.

ОПРЕДЕЛЕНИЯ:

Комплексные соединения – это химические соединения, кристаллические решетки которых состоят из комплексных групп, образованных ионами или молекулами, способными существовать самостоятельно.

Комплексные соединения – это молекулярные соединения, образование которых из простых веществ не связано с возникновением новых электронных пар.

Координационные (комплексные) соединения (КС)

Нобелевская премия по химии

Швейцарский химик Альфред Вернер (1866-1919)



Координационные (комплексные) соединения

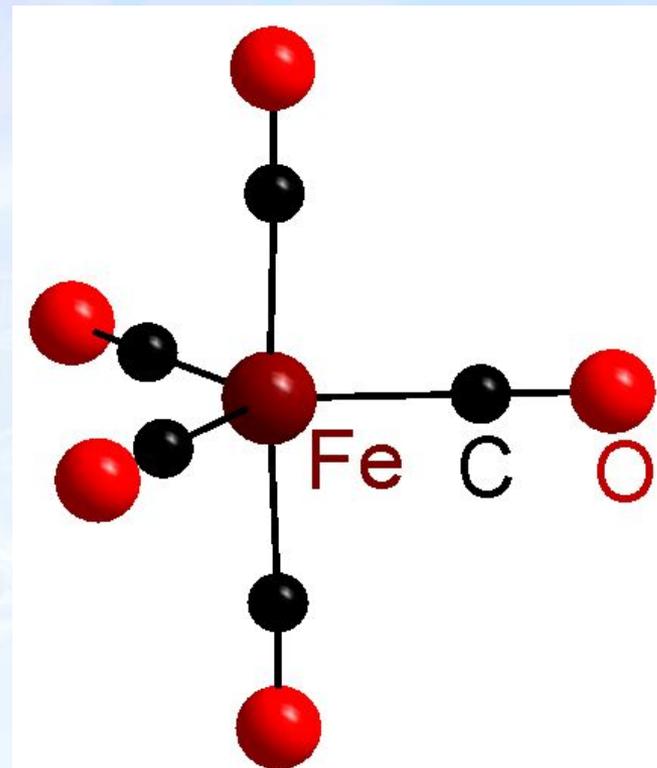
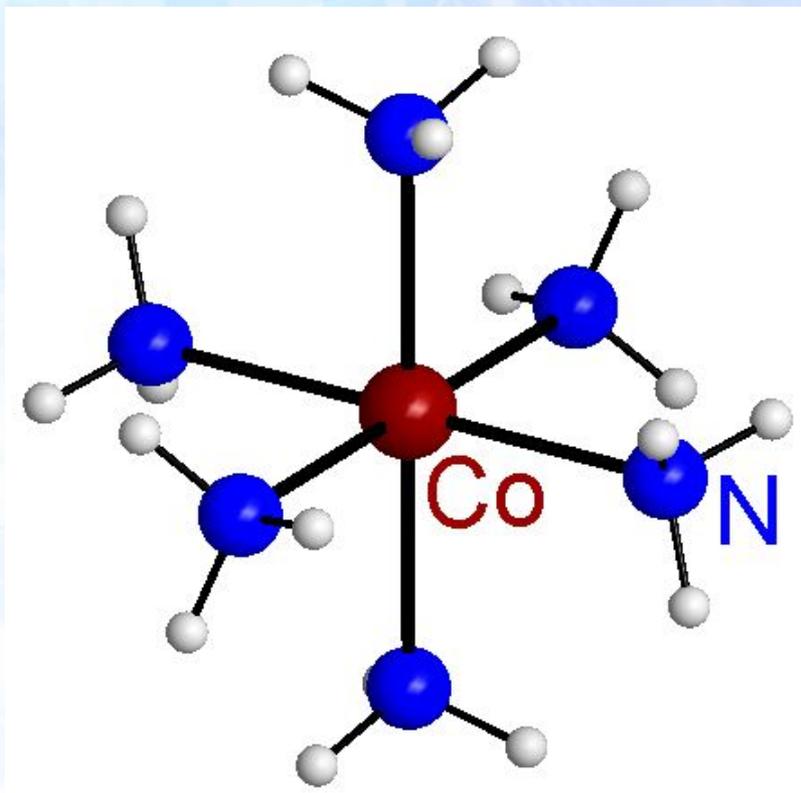
координационная теория Вернера – основа для создания номенклатуры и прорыв в теории строения этого класса соединений

«АНАТОМИЯ» КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

лиганды (от лат. ligare – связывать, соединять)



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



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

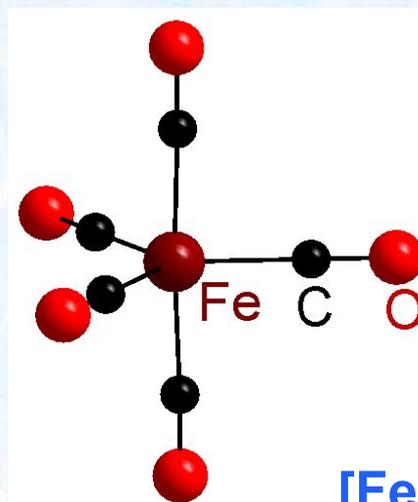
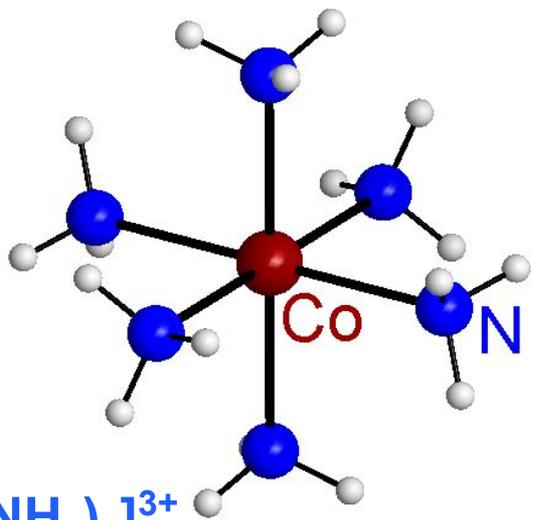
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ – комплексное соединение.

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

Лиганд – ион или нейтральная молекула, которые связаны с центральным атомом.

Донорный атом – атом в лиганде, который непосредственно связан с центральным атомом.

Координационное число (КЧ) – число донорных атомов, которые связаны с центральным атомом.



- **Донорно-акцепторный механизм:**

лиганд предоставляет электронную пару (основание Льюиса), а центральный атом вакантную орбиталь (кислота Льюиса).

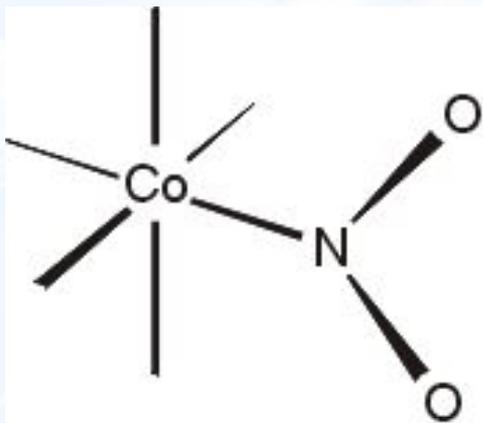
- **Координационные (комплексные) соединения характерны** прежде всего для d-элементов (а также f – элементов) – есть вакантные орбитали металла и они способны принимать электронную пару от лиганда.

ЛИГАНДЫ

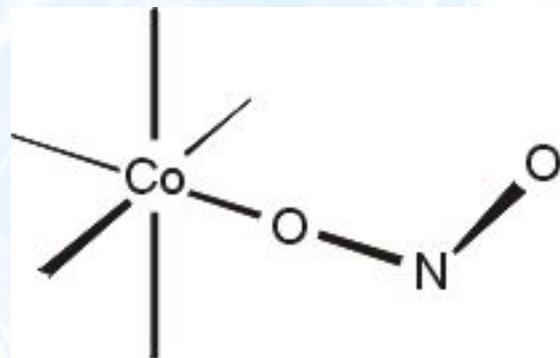
Амбидентатные лиганды – содержат несколько различных донорных атомов

Роданид анион SCN^- : если донорный атом S – тиоцианато-лиганд, если донорный атом N – изотиоцианато-лиганд

Цианид ион CN^- : если донорный атом C – циано-лиганд, если донорный атом N – изоциано-лиганд.



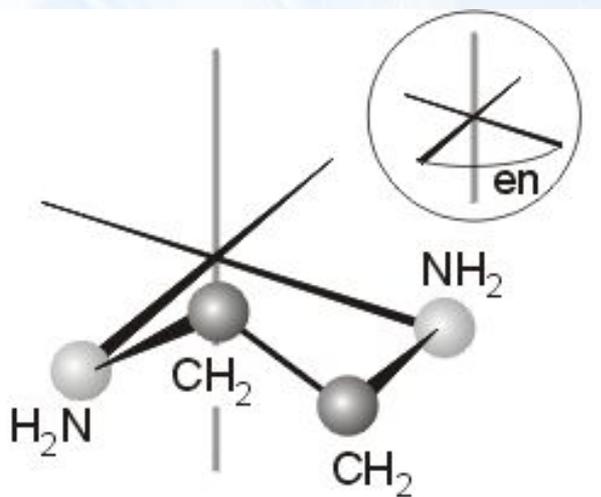
нитро-лиганд



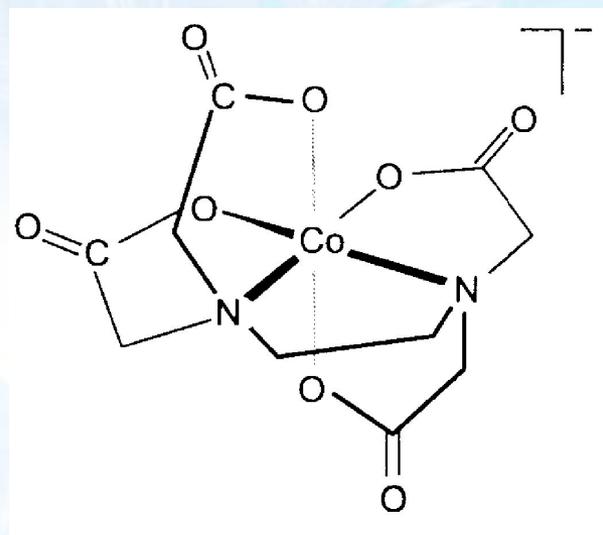
нитрито-лиганд

Полидентатные лиганды (*dens, р. пад. dentis – лат. зуб*) – содержат несколько донорных атомов и занимают несколько координационных мест в координационной сфере.

Полидентатные лиганды часто образуют **хелаты** (от греч. «клешня») – комплексы, в которых лиганд и центральный атом образуют цикл.



Этилендиамин (en) - лиганд



Этилендиаминтераацетато (edta)-лиганд

Примеры лигандов

Анионы бескислородных кислот

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

Пример: $K_2[HgI_4]$ – *тетраиодомеркурат(II) калия*

Донорный атом O

Остатки кислородсодержащих кислот

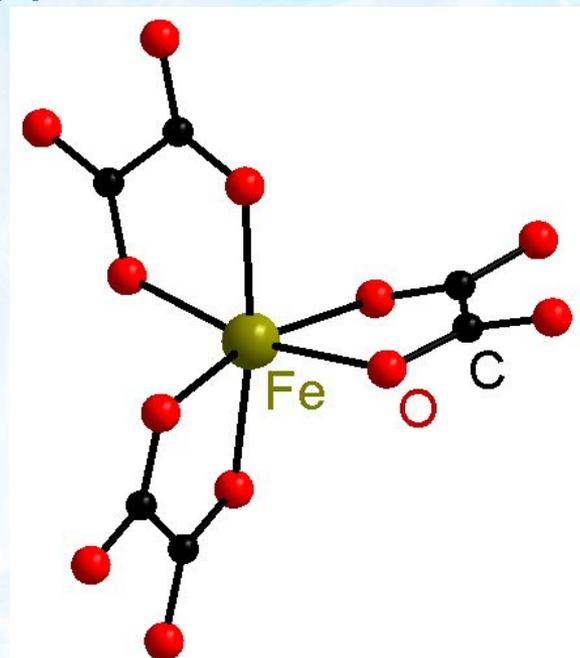
CH_3COO^- - ацетато-лиганд

CO_3^{2-} - карбонато-лиганд

$C_2O_4^{2-}$ - оксалато-лиганд

SO_4^{2-} - сульфато-лиганд

Пример: $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$ –
триоксалатоферрат(III) калия



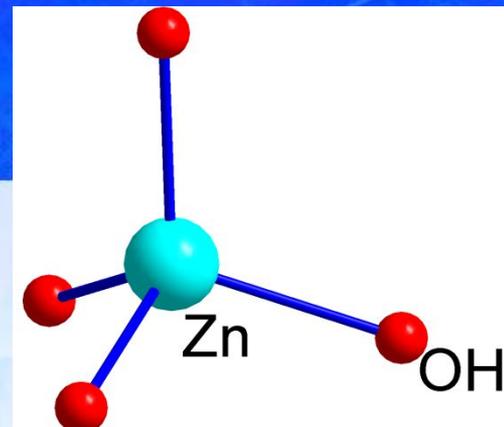
Донорный атом O

OH^- - гидроксо-лиганд

O^{2-} - оксо-лиганд

O_2^{2-} - пероксо-лиганд

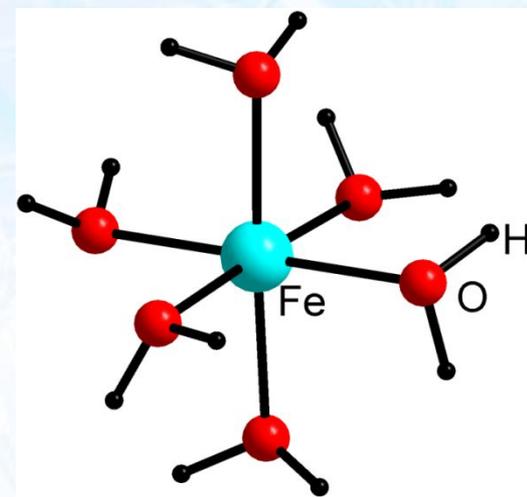
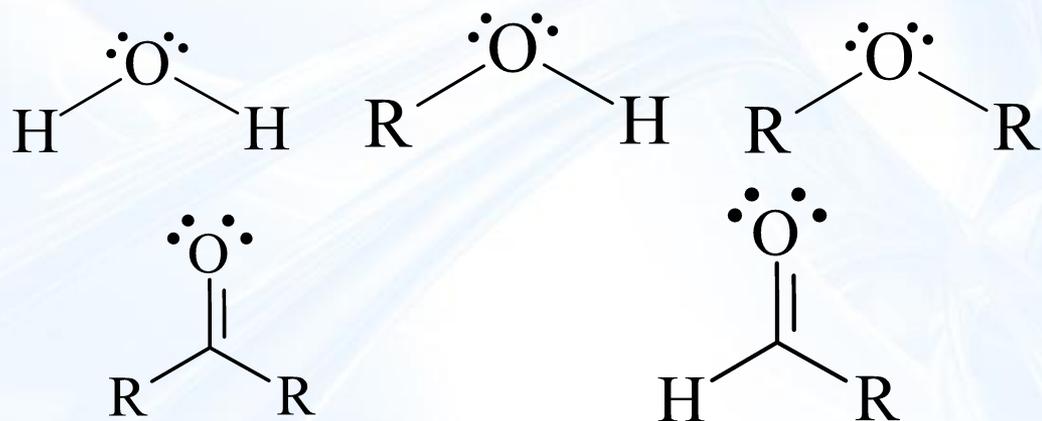
$\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ – тетрагидроксоцинкат(II) калия



Электронейтральные молекулы с донорными атомами O:

H_2O – аква-лиганд

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_3$ – гексаакважелезо(III) перхлорат



Электронейтральные молекулы с донорными атомами N

NH_3 – аммин (лиганд)

Пиридин (Py)

Этилендиамин (en)

$[\text{Pt}(\text{en})_2]\text{Cl}_2$ – бис(этилендиамин)платина(II) хлорид

Электронейтральные молекулы с донорными атомами S

H_2S (“плохой” лиганд)

Тиоэфиры, тиоспирты, тиомочевина (Thio)

Электронейтральные молекулы с донорными атомами P

Ph_3P – трифенилфосфин

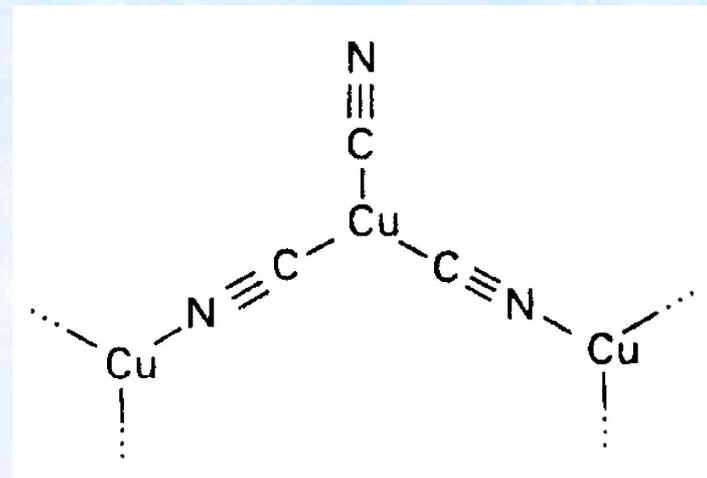
$[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$ – тетраakis(трифенилфосфин)платина

КООРДИНАЦИОННЫЕ ЧИСЛА И КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИЭДРЫ

Низкие КЧ = 2, 3 – встречаются редко

КЧ = 2 характерно для Cu(I), Ag(I), Au(I) и Hg(II), линейные комплексы (угол 180°)

11	12
Cu(I) $X - Cu - X$ ⁻ $X = Cl, Br$	
Ag(I) $H_3N - Ag - NH_3$ ⁺	
Au(I) $R_3P - Au - PR_3$ ⁺	$H_3C - Hg - CH_3$



КЧ = 3 встречается очень редко, $K[Cu(CN)_2]$

НОМЕНКЛАТУРА (ИЮПАК) КС

Построение формул:

1. Сначала записывают катион, затем анион:



2. Если в состав внутренней сферы входят разные по заряду лиганды, их располагают:



НОМЕНКЛАТУРА (ИЮПАК) КС

Построение формул:

3. Если в состав внутренней сферы входят несколько одинаковых по заряду лигандов:
перечисление по алфавиту

4. При одинаковом химическом, но разном изотопном составе: **лиганд с более тяжелом изотопом данного элемента** располагают после лиганда с более легким изотопом:



НОМЕНКЛАТУРА (ИЮПАК) КС

Построение названий:

1. Названия "читаются" слева направо по правильно составленной формуле:

сначала катион,

затем

анион

НОМЕНКЛАТУРА (ИЮПАК) КС

Названия лигандов:

2. Названия отрицательных лигандов:

корень + -о-

Br^- – бромо; O^{2-} – оксо;

Cl^- – хлоро; O_2^{2-} – пероксо;

F^- – фторо; O_3^- – озоно;

I^- – иодо;

N^{3-} – нитридо;

H^- – гидридо; N_3^- – азидо;

S^{2-} – **тио** (традиционно); S_2^{2-} – дисульфидо(2-);

S_5^{2-} – пентасульфидо(2-);

НОМЕНКЛАТУРА (ИЮПАК) КС

Названия отрицательных лигандов: корень + -о-

OH^- – гидроксо;

NO^- – нитрозо;

CN^- – циано;

NH_2^- – амидо; NH^{2-} – имидо;

NCS^- – тиоцианато-N (координация через атом N);

SNC^- – тиоцианато-S (координация через атом S);

(изотиоцианато)

НОМЕНКЛАТУРА (ИЮПАК) КС

Названия отрицательных лигандов: корень + -о-

CO_3^{2-} – карбонато;

NO_3^- – нитрато;

NO_2^- – нитро (координация через атом N);

ONO^- – нитрито (координация через атом O);

SO_4^{2-} – сульфато;

PO_4^{3-} – фосфато;

$\text{SO}_3(\text{S})^{2-}$ – тиосульфато;

НОМЕНКЛАТУРА (ИЮПАК) КС

Названия отрицательных лигандов: корень + -о-

HCOO^- – формиато;

CH_3COO^- – ацетато;

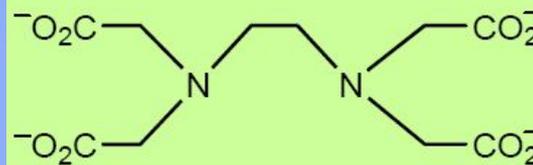
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ – бутирато;

– 2-метилпропионато;

$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{COO}^-$

$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{---} \end{array}$ – оксалато;

$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ – бензоато;



Этилендиаминтетра-
ацетато (edta)

НОМЕНКЛАТУРА (ИЮПАК) КС

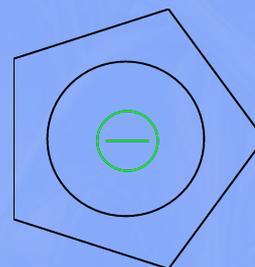
Названия отрицательных органических углеводородов:

без соединительной гласной

$C_6H_5^-$ – фенил;



$C_5H_5^-$ – циклопентадиенил;



НОМЕНКЛАТУРА (ИЮПАК) КС

Названия положительных лигандов:

корень + -ий-

NO^+ – нитрозилий;

NO_2^+ – нитроилий;

N_2H_5^+ – гидразиний

НОМЕНКЛАТУРА (ИЮПАК) КС

Названия нейтральных лигандов: без изменений

N_2 – диазот;

SO_2 – диоксосера;

CS_2 – сероуглерод;

N_2H_4 – гидразин;

NH_2OH – гидроксилламин;

C_2H_4 – этилен;

$P(C_6H_5)_3$ – трифенилфосфин;

НОМЕНКЛАТУРА (ИЮПАК) КС

Названия нейтральных лигандов: без изменений

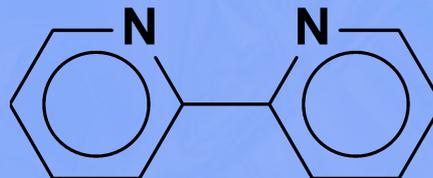
NH_3 – аммин;

CH_3NH_2 – метиламин;

$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ – этилендиамин (en);

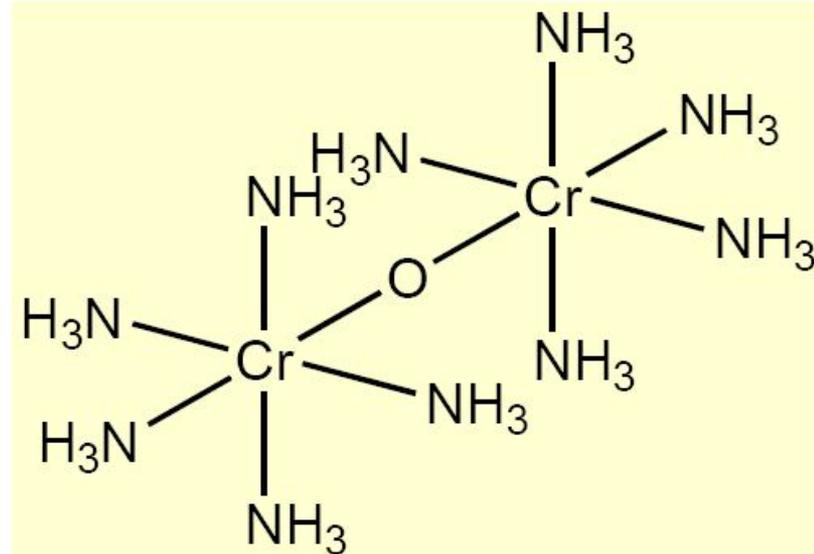
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ – пиридин (py);

$(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2$ – бипиридил (bipy);



НОМЕНКЛАТУРА (ИЮПАК) КС

Префикс	Альтернативный префикс	Значение
Моно-		1
Ди-	Бис-	2
Три-	Трис-	3
Тетра-	Тетракис-	4
Пента-	Пентакис-	5
Гекса-	Гексакис	6



$[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ – хлорид трис(этилендиамин)кобальта(III)

$[(\text{NH}_3)_5\text{Cr O Cr}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_4$ – хлорид

(μ -оксо)бис(пентаамминхрома(III))

Классификация комплексных соединений по разным признакам

1. По знаку электрического заряда комплекса

Катионные



Тетраамминдициано-
кобальт (III)
хлорид

Анионные



Калий
гексацианоферрат
(II)

Нейтральные



Тетракарбонил
никель (II)

Классификация комплексных соединений по разным признакам

2. По принадлежности к определённому классу соединений

КОМПЛЕКСНЫЕ

КИСЛОТЫ



*водород
тетрахлороаурат(III)*

ОСНОВАНИЯ



*диамминсеребро(I)
гидроксид*

СОЛИ



*калий
тетрайодомеркурат(II)*

Классификация комплексных соединений по разным признакам

3. По природе лигандов

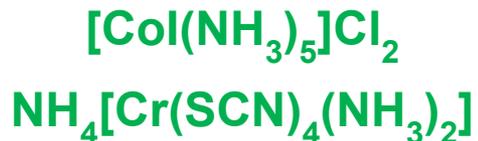
Аквакомплексы



Ацидокомплексы



Разнолигандные



Аммиакаты



Цианидные



Гидроксокомплексы



Карбонилы



Карбонатные



Классификация комплексных соединений по разным признакам

Полиядерные



μ - гидроксо- бис-[пентаамминхром (III)] хлорид

Изо- и гетерополикислоты



водород μ -оксо-бис- [триоксохромат(VI)]



водород μ -оксо-бис- [диоксосиликат(IV)]

фосфорномолибденовая
фосфорвольфрамовая
кремниймолибденовая
кремнийвольфрамовая
борвольфрамовая



Классификация комплексных соединений по разным признакам

По наличию или отсутствию циклов

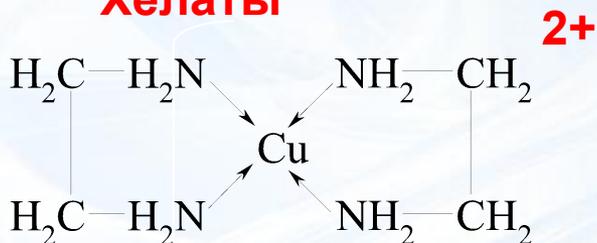


Простые



Циклические

Хелаты



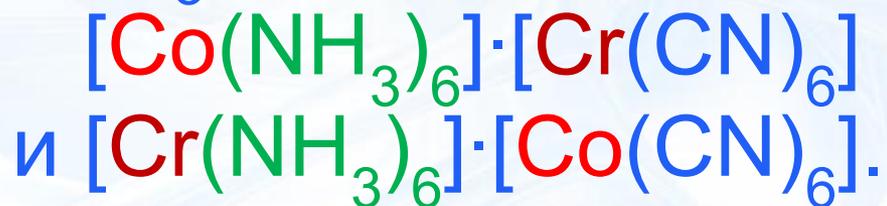
[[бис-этилендиамин)купрум (II)]
катион

Внутрикомплексные
соединения



Изомерия координационных соединений

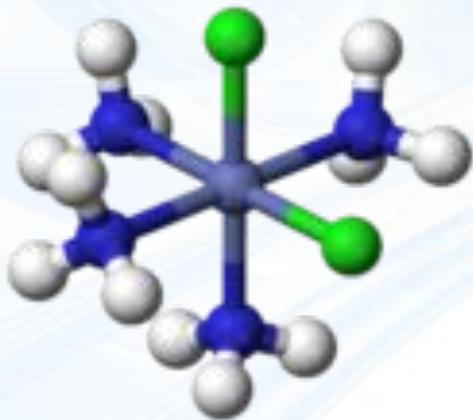
Координационная изомерия заключается в различном распределении лигандов во внутренних координационных сферах. По-разному взаимодействуют с AgNO_3 два изомера –



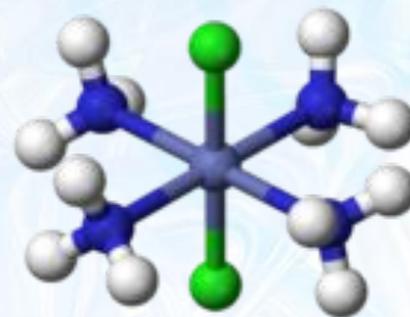
Первое соединение дает осадок $\text{Ag}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$, а второе – осадок $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$.

Изомерия координационных соединений

Геометрическая изомерия (цис-транс изомерия) состоит в различном пространственном расположении лигандов вокруг центрального атома. Так, $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$ существует в виде двух изомерных форм, отличающихся друг от друга рядом свойств.



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



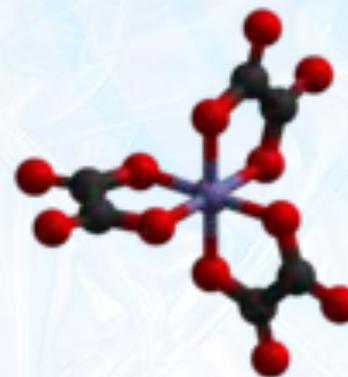
транс- $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$

Изомерия координационных соединений

Оптическая изомерия. Оптическая изомерия характеризуется способностью вращать плоскость поляризации плоскополяризованного света. Два изомера отличаются друг от друга направлением вращения плоскости поляризации: один называют правым, другой – левым изомером. Правые и левые изомеры оказываются зеркальными изображениями друг друга и не могут быть совмещены в пространстве



Λ -[Fe(ox)₃]³⁻



Δ -[Fe(ox)₃]³⁻

Изомерия координационных соединений

Структурная изомерия

Гидратная (сольватная) изомерия заключается в различном распределении молекул растворителя между внутренней и внешней сферами комплексного соединения.

Например: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ (фиолетовый),

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (светло-зеленый),

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (темно-зеленый).

Ионизационная изомерия определяется различным распределением заряженных лигандов между внутренней и внешней сферами комплекса.

Примеры соединений: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$ (красно-фиолетовый),

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$ (красный).

2. Реакции комплексных соединений.

*Устойчивость
комплексных соединений и
константа нестойкости*

Диссоциация КС по внешней сфере (первичная диссоциация)



Реакции комплексных соединений по внешней сфере



Константы комплексообразования

Присоединение лиганда L к иону (атому) – комплексообразователю M с образованием координационного соединения ML



Если комплекс образуется, то константу равновесия называют константой образования:

$$\beta = \frac{[ML]}{[M][L]}$$

Для реакции образования комплекса ML_n:



Общая константа образования:

$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n}$$

$$K_{\text{неуст}} = \beta_n^{-1}$$

Величина, обратная константе образования, называется константой неустойчивости ($K_{\text{неуст}} = \beta^{-1}$) т. к. она характеризует способность комплекса к диссоциации:

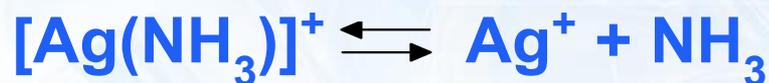


$$K_H = \frac{[M][L]^n}{[ML_n]}$$

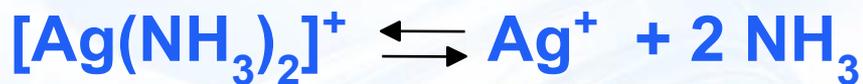
Диссоциация КС по внутренней сфере (вторичная диссоциация)



$$K_{\text{H}}^2 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+ [\text{NH}_3]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = 1,2 * 10^{-4}$$



$$K_{\text{H}}^1 = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+} = 4,8 * 10^{-4}$$



$$K_{\text{уст}} = \frac{1}{K_{\text{H}}}$$

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

Реакции комплексных соединений с разрушением комплекса

1. Образование более прочного комплекса



красная окраска



отсутствие окраски



отсутствие окраски



красная окраска

2. Образование малорастворимого соединения



3. Разбавление



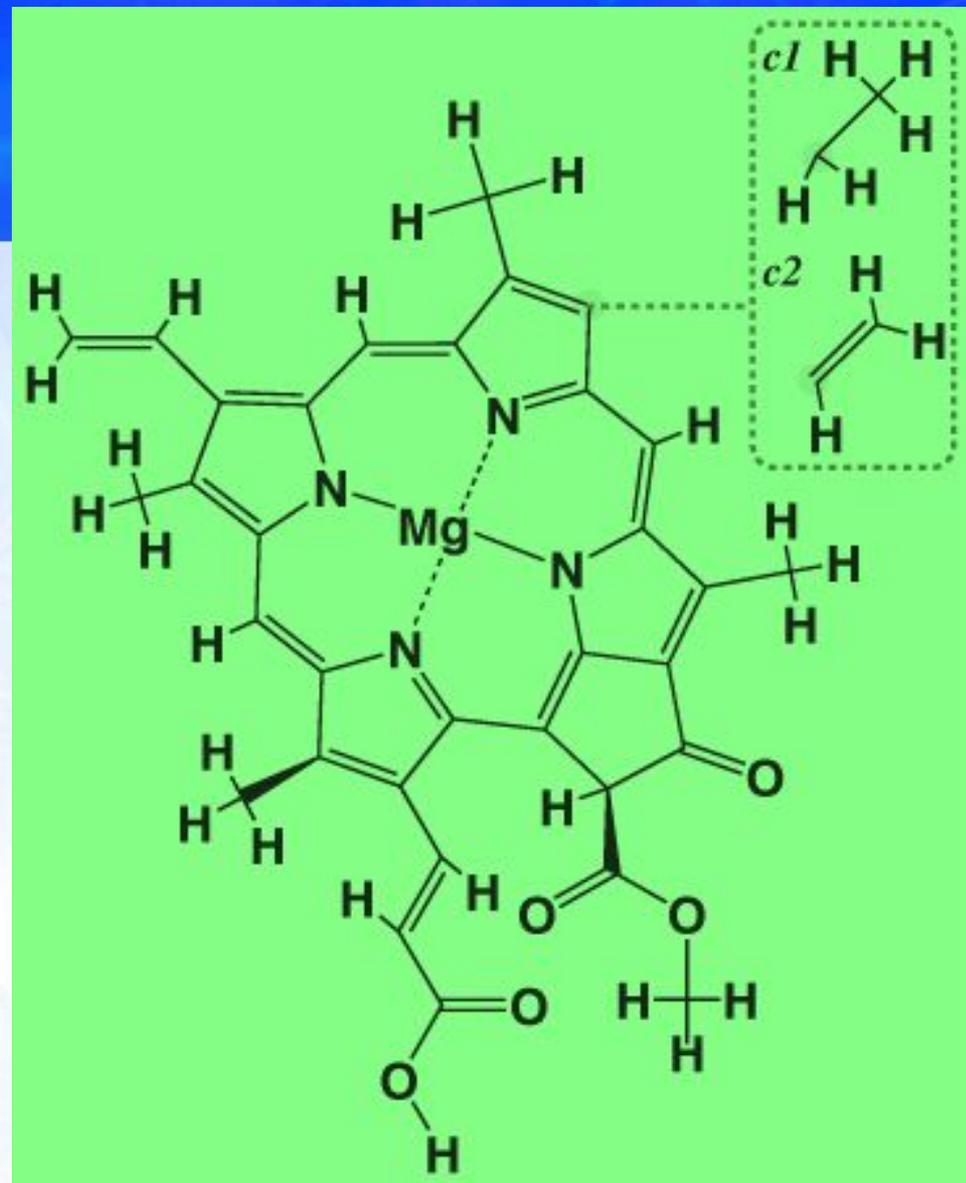
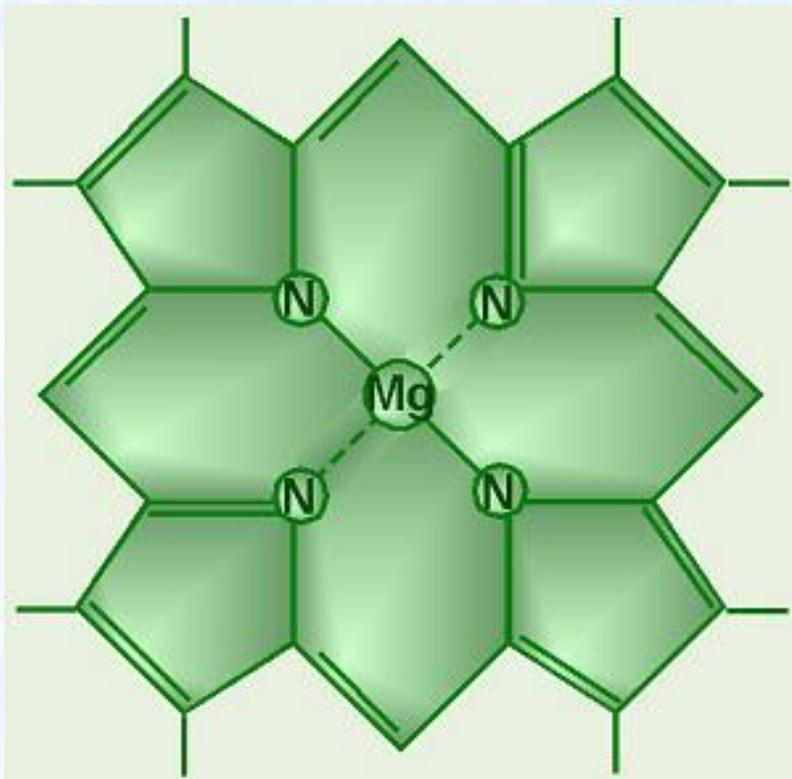
4. Нагревание



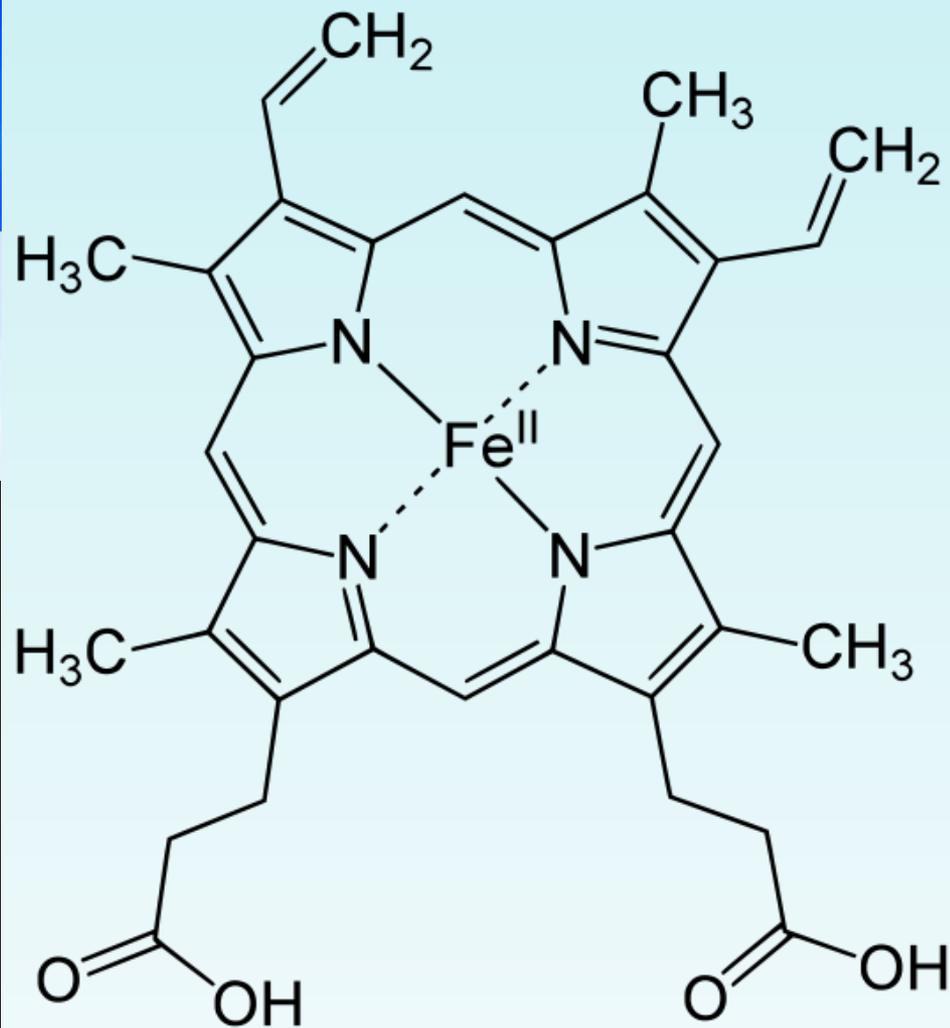
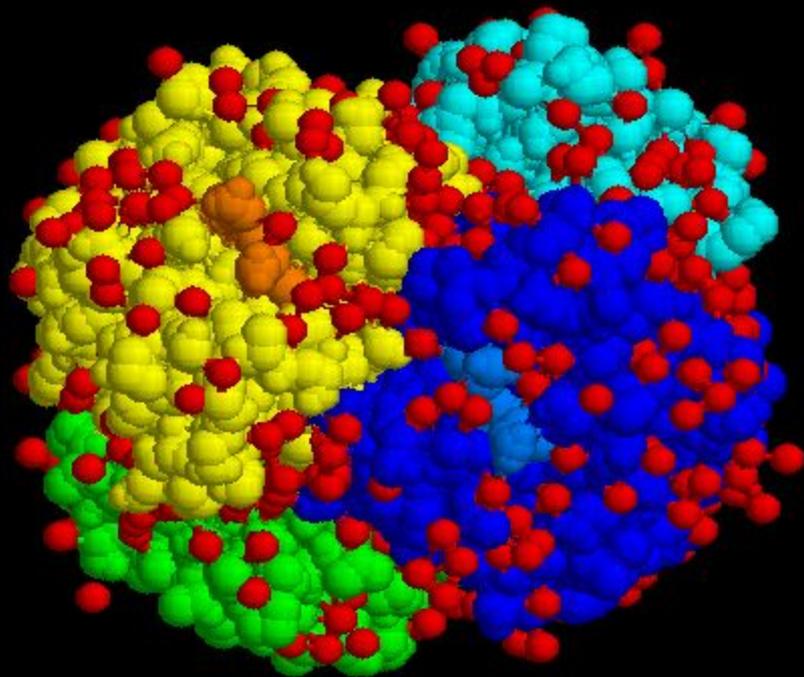
5. Окислительно-восстановительные реакции



- хлорофилл

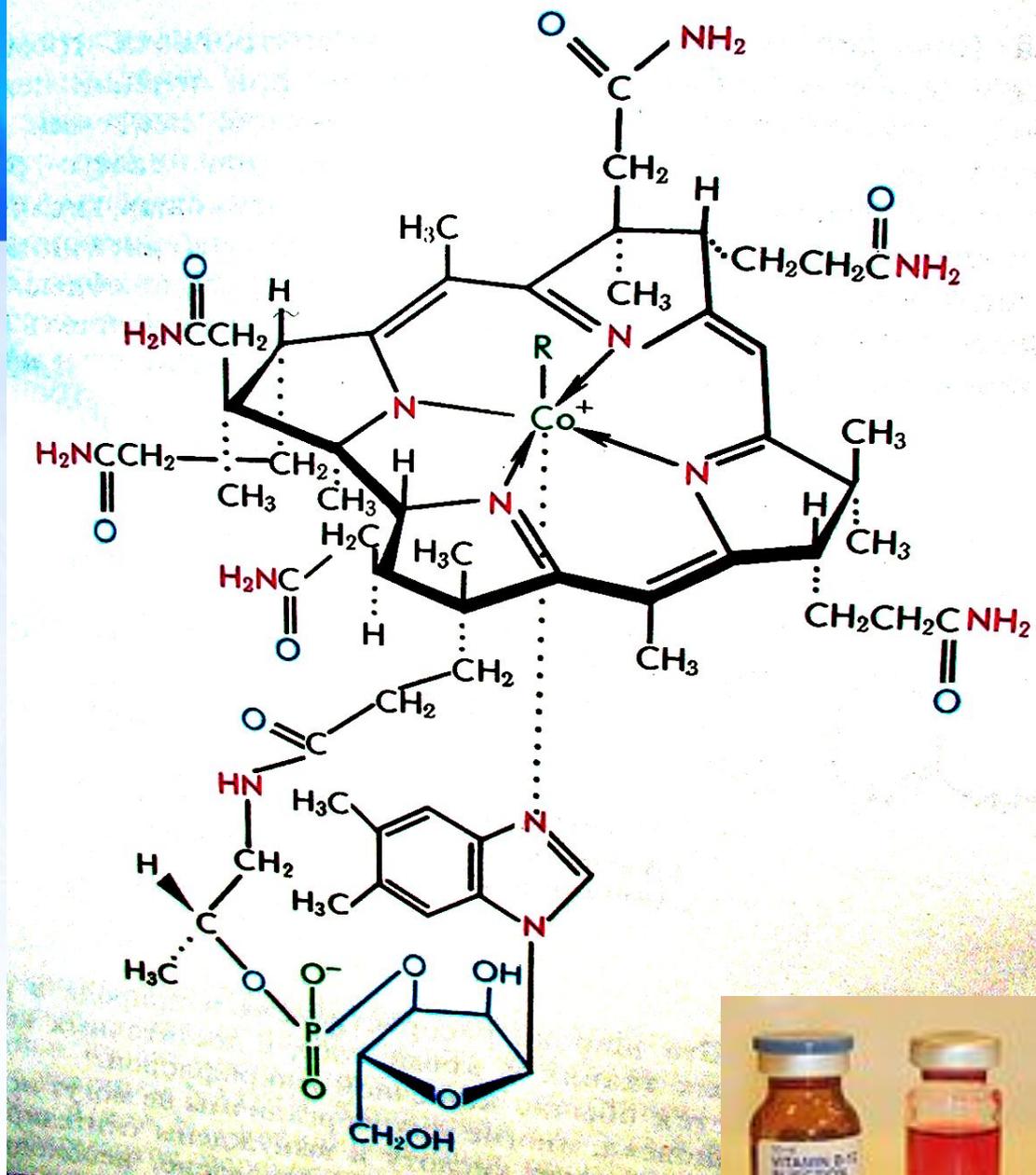


- Гемоглобин



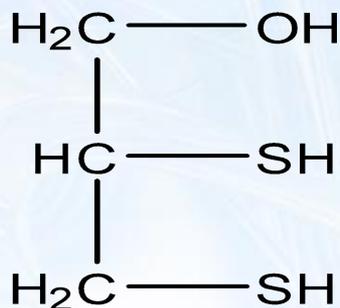
B₁₂

Витамин В₁₂



ПРИМЕНЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ В МЕДИЦИНЕ

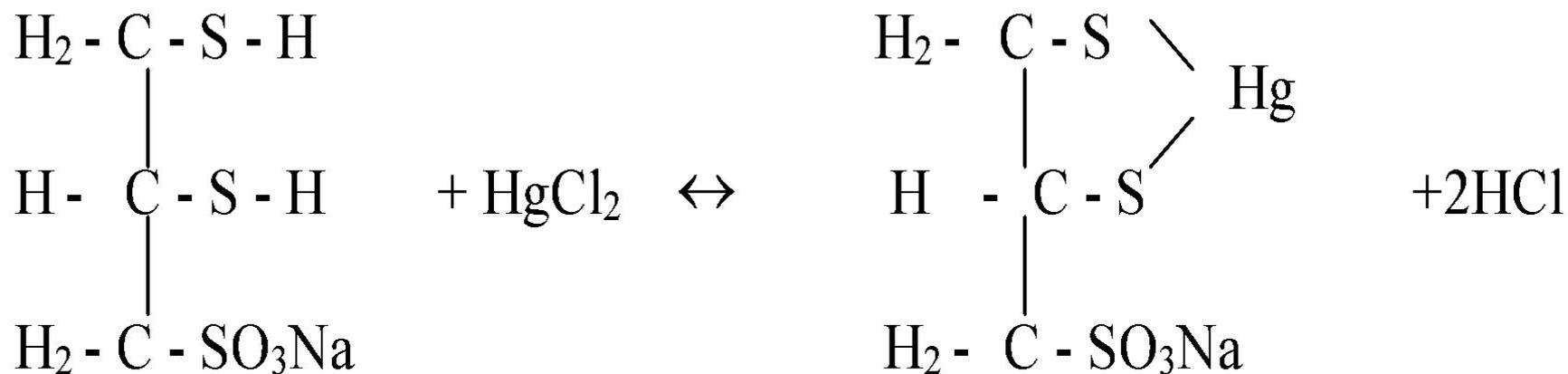
Вещества, устраняющие последствия воздействия ядов на биологические структуры и инактивирующие яды, посредством химических реакций, называют антидотами. Один из первых антидотов, который применили в хелатотерапии является британский антилюизит (*унитиол*):



Этот препарат эффективно выводит из организма мышьяк, ртуть, хром и висмут. Применение препаратов данного ряда основано на образовании более прочных комплексов с ионами металлов, чем комплексы этих же ионов с серосодержащими группами белков, аминокислот и углеводов.

-антидоты: (унитиол)

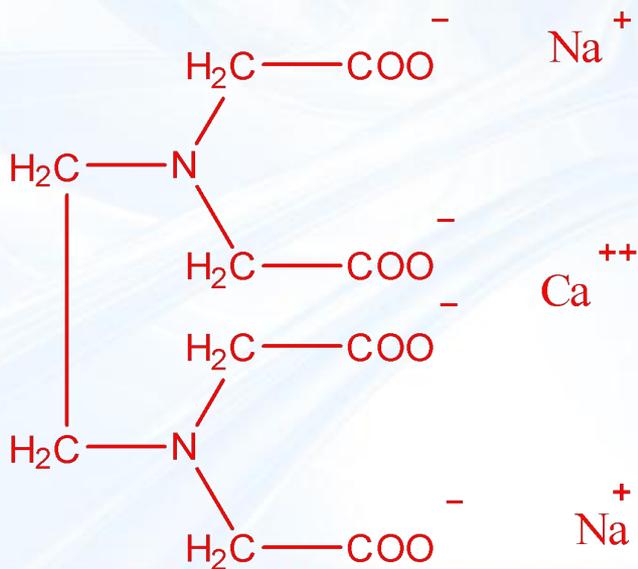
Меркаптидная связь



**ЭДТА, Na₂ЭДТА,
Na₂СаЭДТА**

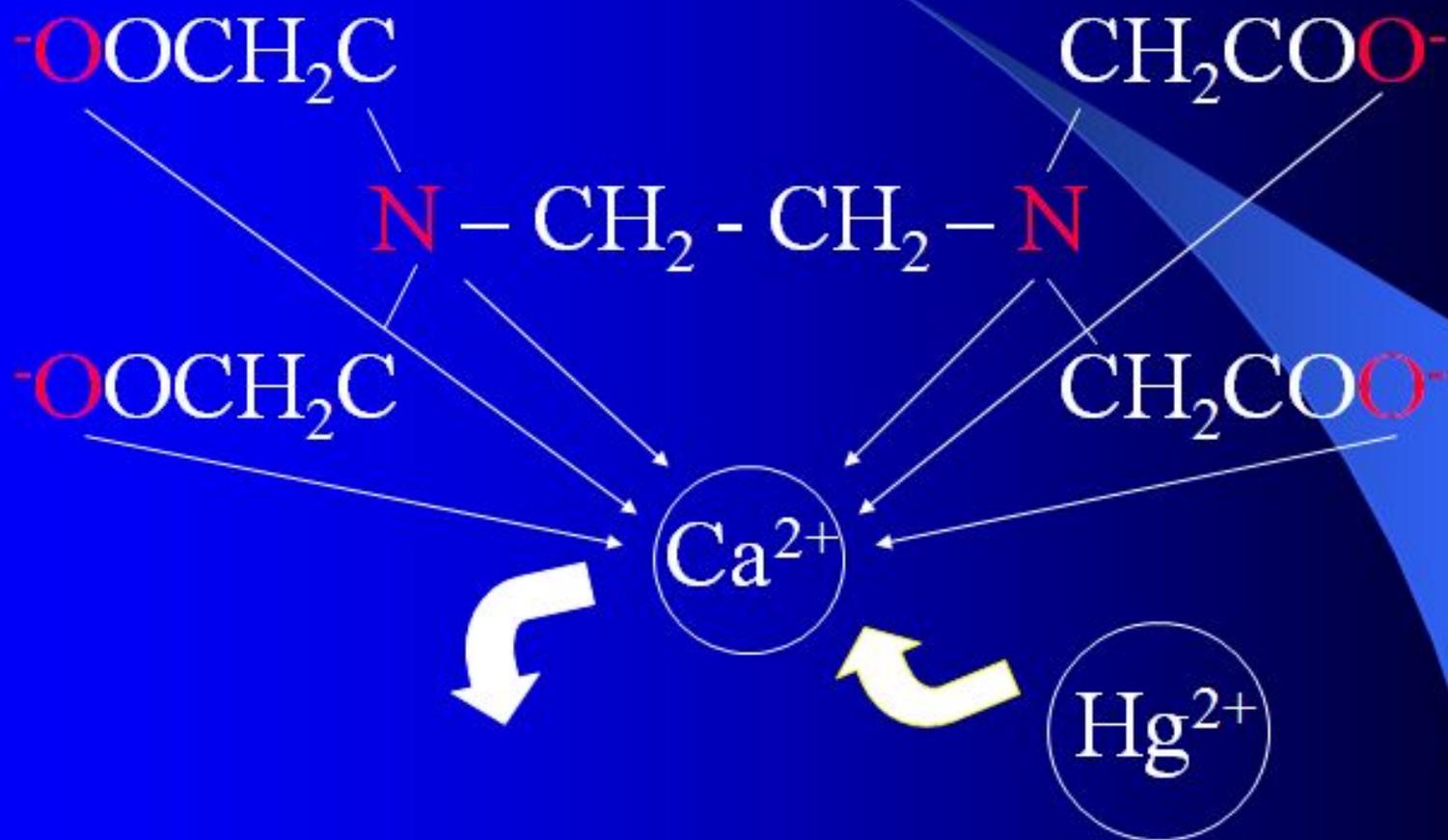
ПРИМЕНЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ В МЕДИЦИНЕ

Для выведения свинца используют препараты на основе ЭДТА. Введение в организм в больших дозах препаратов опасно, так как они связывают ионы кальция, что приводит к нарушению многих функций. Поэтому применяют **тетацин**, CaNa_2 ЭДТА, который используют для выведения свинца, кадмия, ртути, итрия, церия и др. редкоземельных металлов и кобальта.

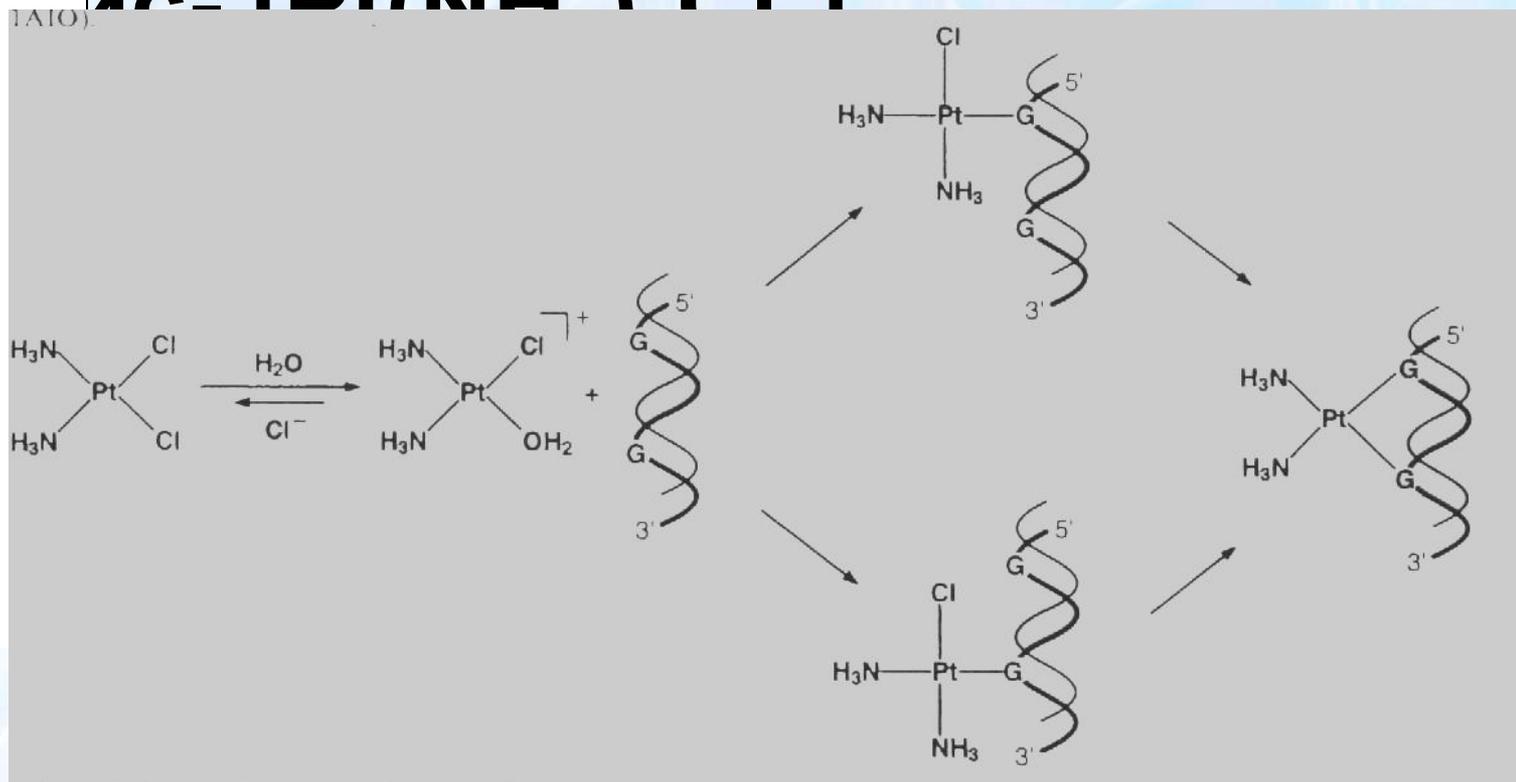
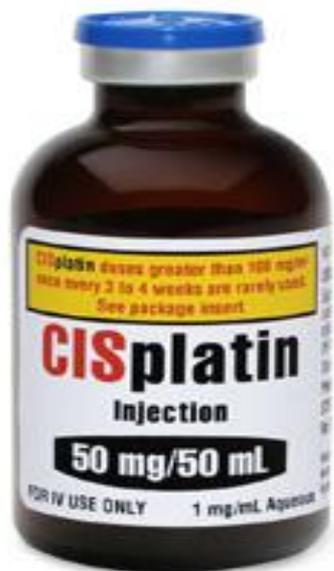


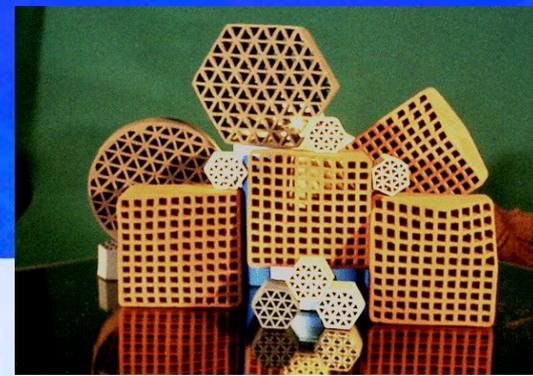
Тетацин вводят в организм в виде 5-10% р-ра, основой которого является физиологический раствор. Для связывания яда, находящегося в желудке используют промывание тетацином желудка. Эффективно и быстро действует препарат при применении ингаляционного метода введения тетацина. Он быстро всасывается и долго циркулирует в крови. Кроме того, тетацин используют при защите от газовой гангрены. Он ингибирует действие ионов цинка и кобальта, которые являются активаторами фермента лецитиназы, который является токсином газовой гангрены.

-КОМПЛЕКСОНЫ: (ТЕТАЦИН)



противоопухолевый препарат: цис-изомер дихлородиамминплатины (цис-платин)





$t_{\text{плавл.}}(\text{Pt}) = 1772^\circ\text{C}$

$t_{\text{плавл.}}(\text{Cu}) = 1085^\circ\text{C}$

???

? сплав PtCu ?

решение
есть!

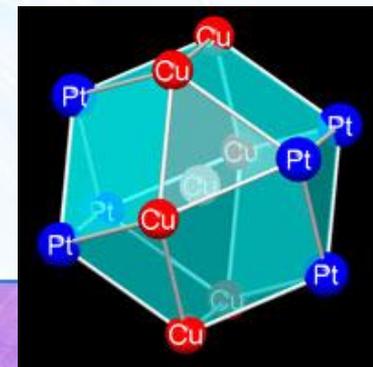


создание
НОВЫХ
катализаторов

ДВОЙНЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЛИ

- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 + \text{K}_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow$
 $\rightarrow [\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O} \downarrow$
- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{400^\circ\text{C}}$ интерметаллид

PtCu



Благодарю за внимание

Дякую за увагу

Thank you for attention

Merci de votre attention

Gracias por su atención

Dziękuję za uwagę

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit

Σας ευχαριστώ για την προσοχή σας

तुम अपना ध्यान के लिए धन्यवाद

شكرا لكم على اهتمامكم

Obrigado pela sua atenção

Vi ringrazio per l'attenzione

תודה על תשומת הלב שלך

Dank u voor uw aandacht

Takk for oppmerksomheten

Děkujeme za vaši pozornost

Благодаря ви за вниманието

