

Лекция 7

Комплексные соединения

П Л А Н

7.1 Основные понятия химии комплексных соединений (КС).

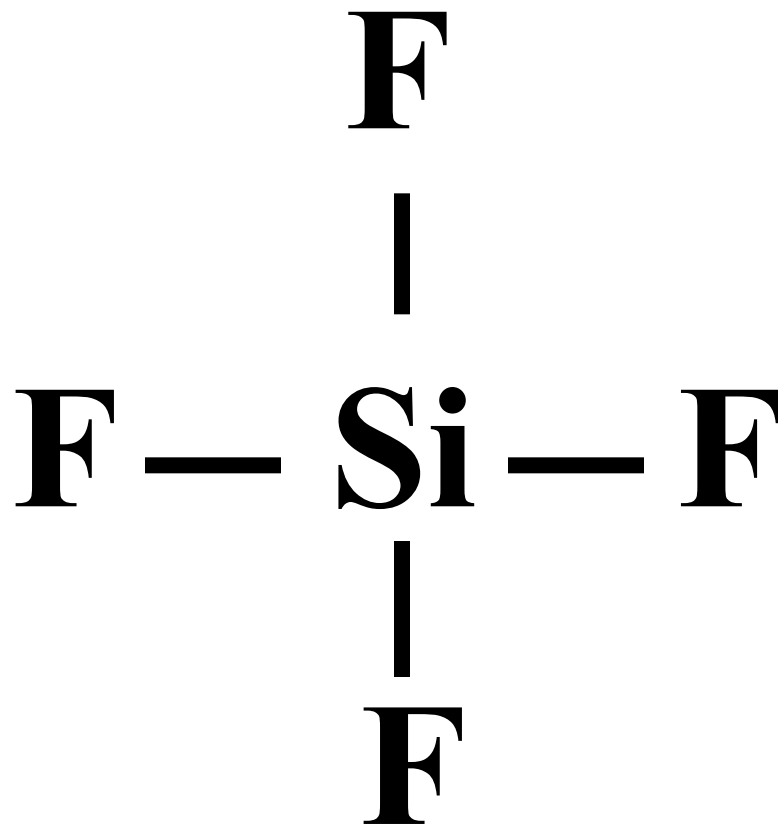
7.2 Металло-лигандное равновесие в растворах.

7.3 Строение комплексных соединений

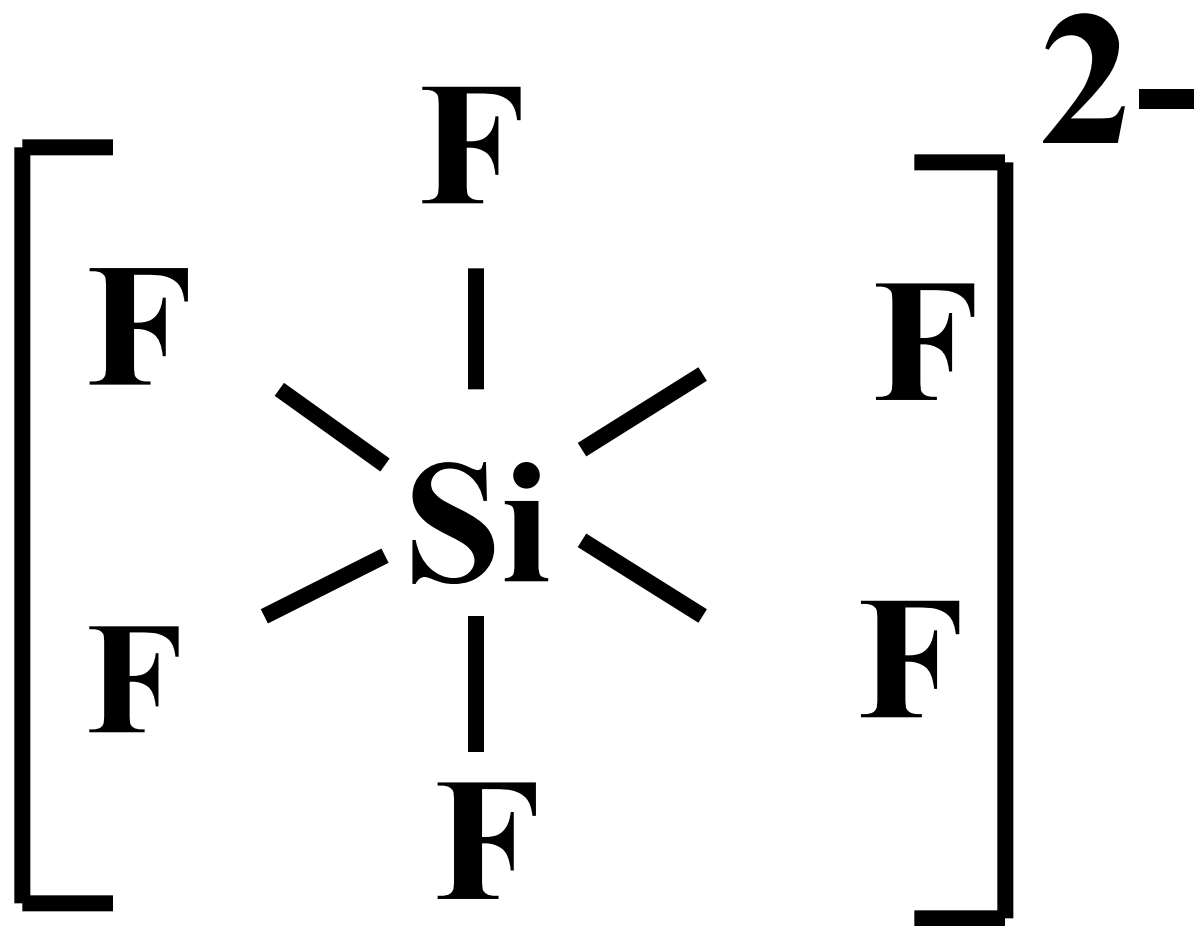
7.4 Биологическая роль КС.

7.1 *Комплексными* **(координационными)**

**называют соединения, 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**

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

**Лауреат
Нобелевской
премии 1913 г.**



Альфред Вернер

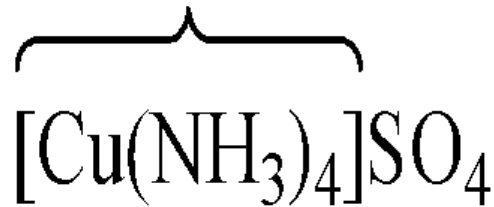
1866-1919

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

лиганды

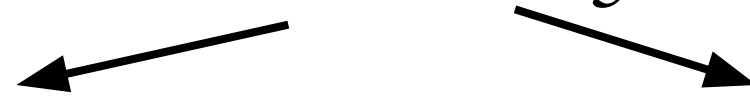


комплексообразователь



лиганды

комплексообразователь



**Важнейшей
характеристикой
комплексообразователя
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
комплексобразователем.**

Классификация лигандов

• монодентантные 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-} ;

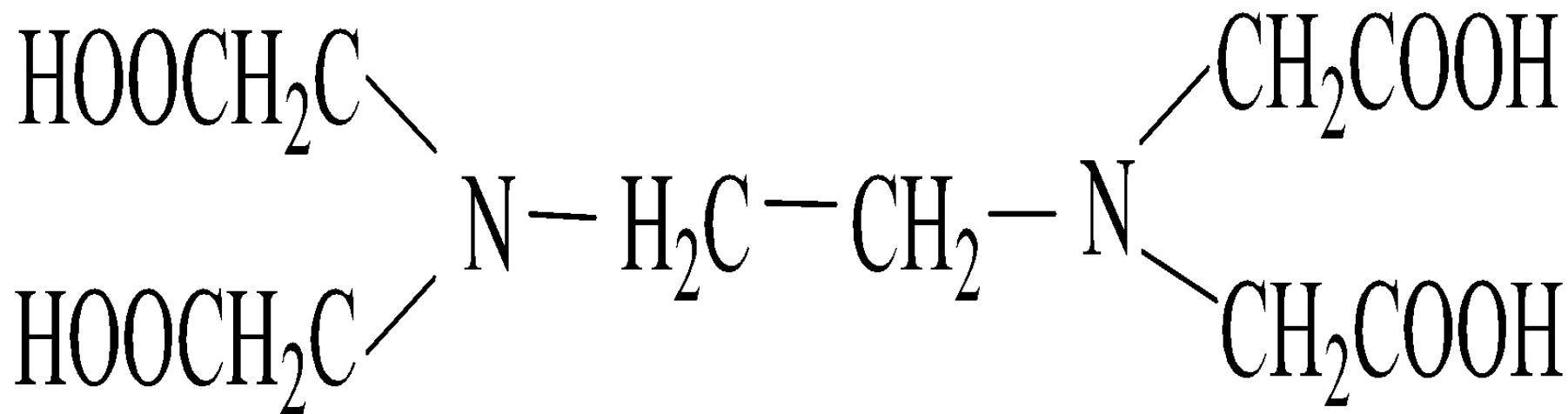
б) **молекулы**:

$\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$
(этилендиамин)

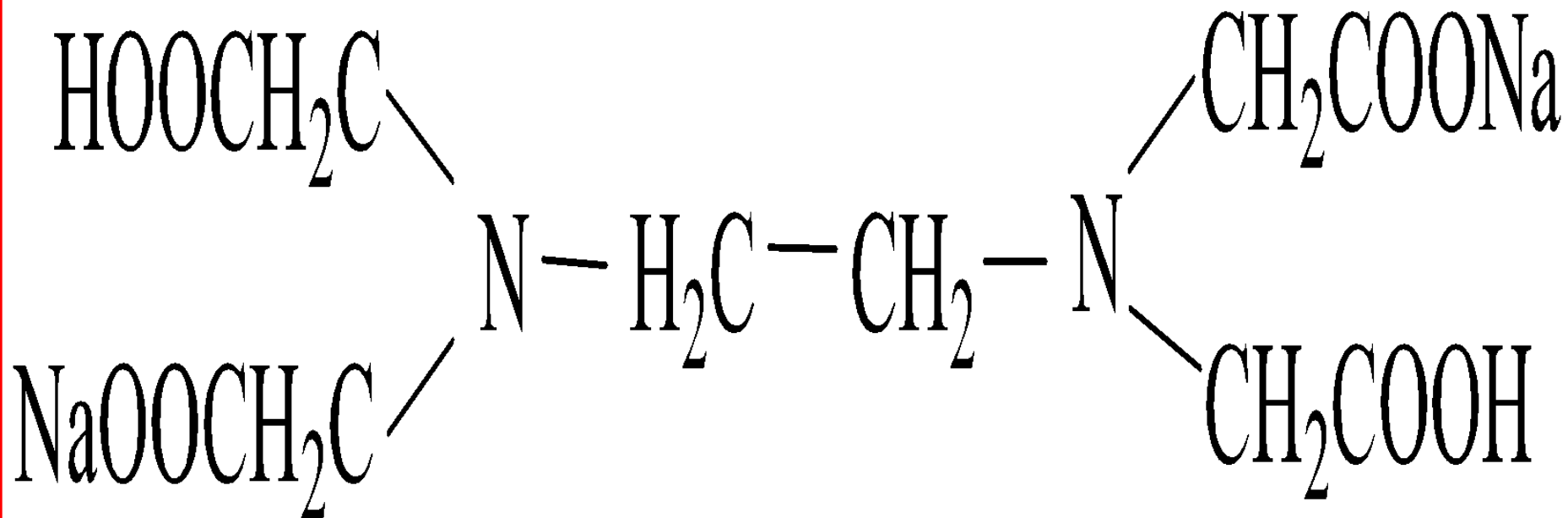
$\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ (глицин)

**•полидентантные
лиганды. Важнейшими
из них являются
комплексоны –
аминополикарбоновые
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

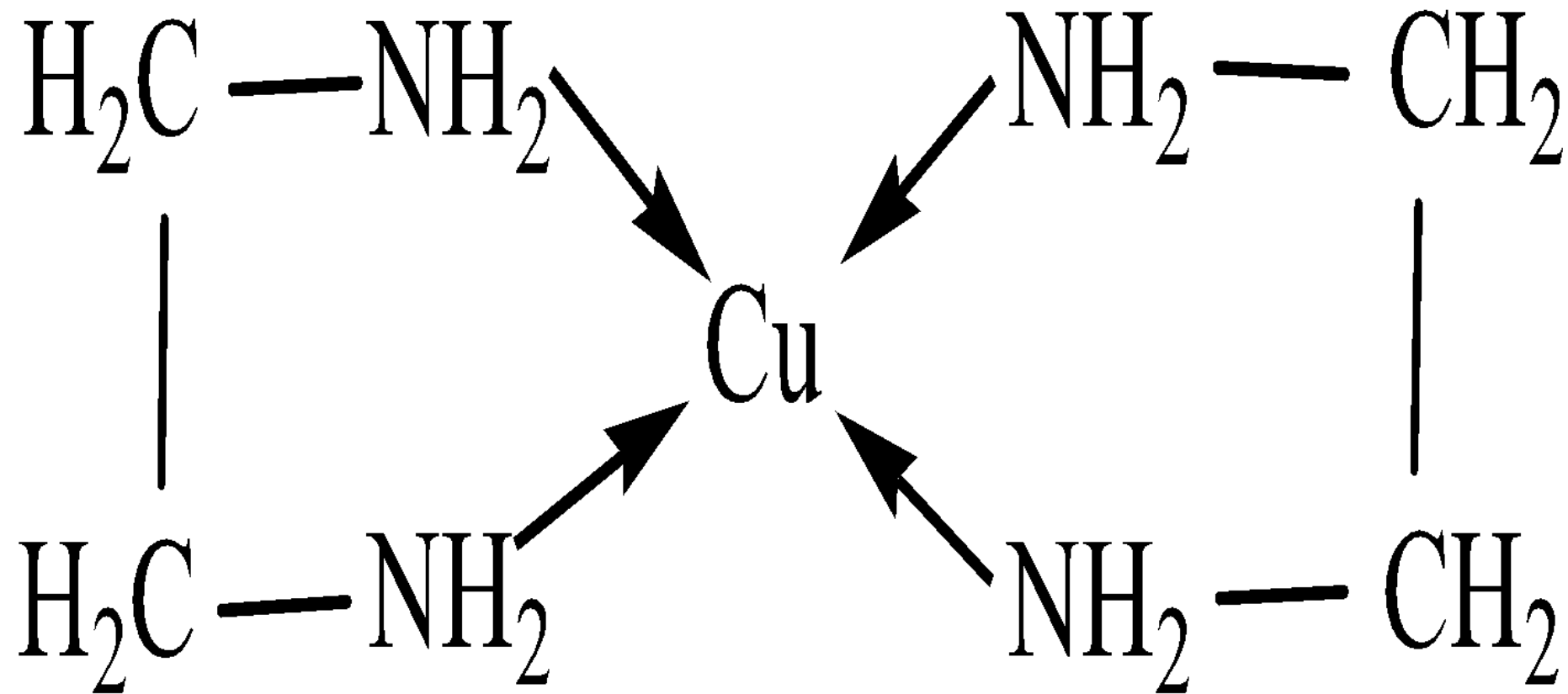
Классификация комплексных соединений по природе лигандов

1) КС с монодентатными лигандами:

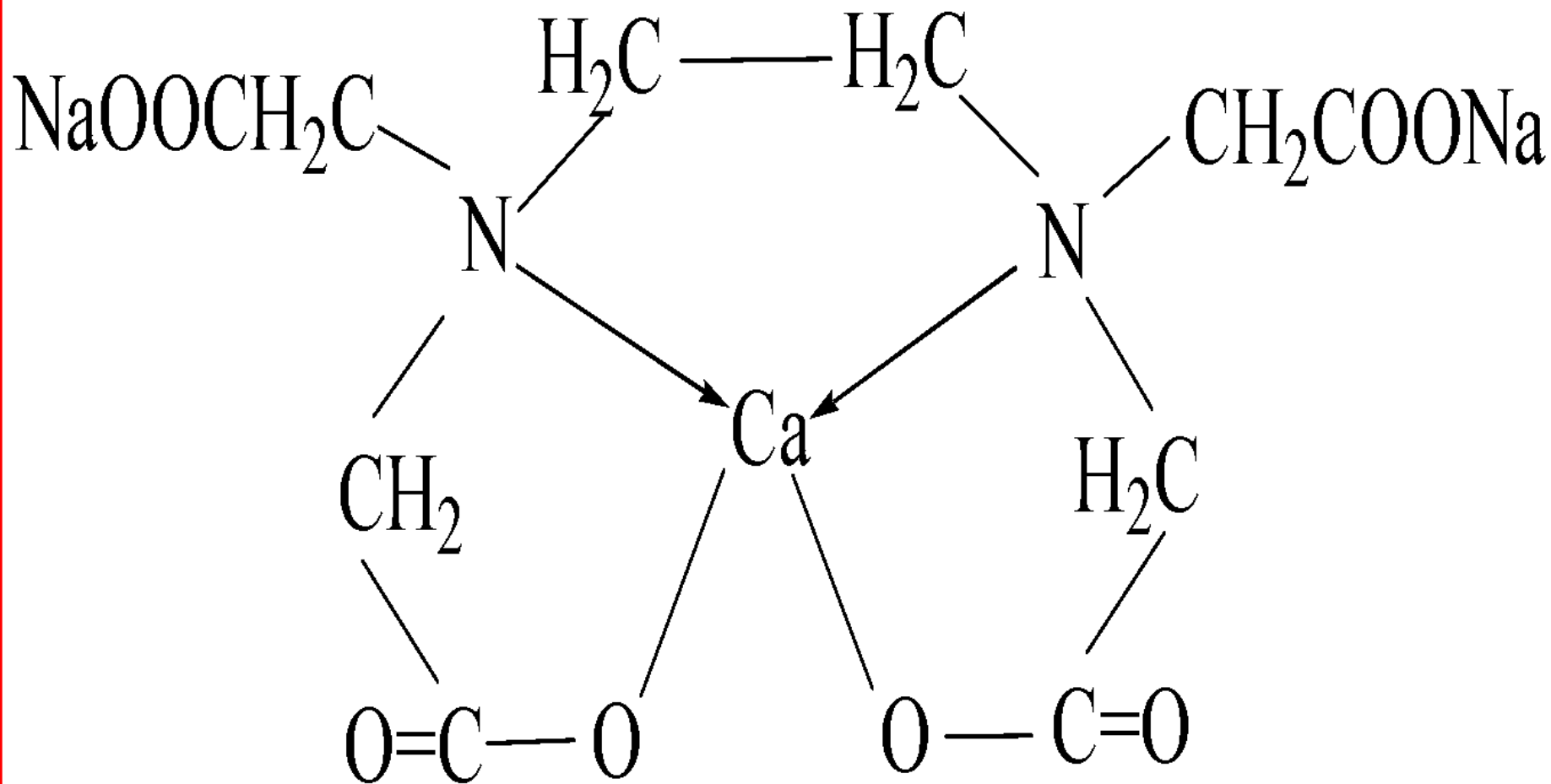
- аммиакаты $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$
- аквакомплексы $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$
- гидроксокомплексы $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$
- ацидокомплексы $\text{Na}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$
- со смешанными
лигандами $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$

2) **КС с би- и полидентантными лигандами**

Особую группу составляют хелатные (клешневидные) комплексы, содержащие би- и полидентантные лиганды, образующие замкнутые циклы.



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



Тетацин

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

Названия некоторых
комплексообразователей 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
Pb	Свинец	Плюмбат



натрий гексагидроксоалюминат



тетраамминмедь(II) сульфат



аммоний

тетранитродиамминкобальтат(III)



дихлородиамминплатина

7.2 Комплексные соединения

Электролиты

Неэлектролиты

Кислоты



Основания



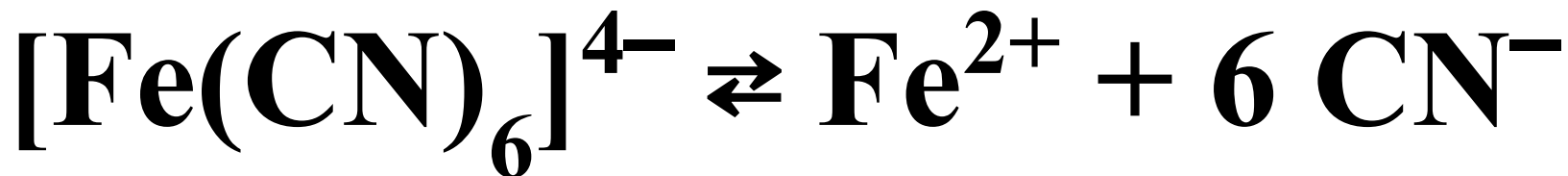
Соли



**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):**

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

**Устойчивости КС зависит от
их строения:**

**а) чем меньше ионный
радиус
комплексообразователя и
больше его заряд, тем
сильнее притяжение
лигандов и устойчивее КС.**

s-Me p-Me d-Me



**Уменьшение ионных радиусов и
увеличение
комплексобразующей
способности.**

**Металлы d- блока являются
лучшими
комплексобразователями.**

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
хелаты. Это явление
получило название
эффекта хелатирования.**

7.3 Строение

КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

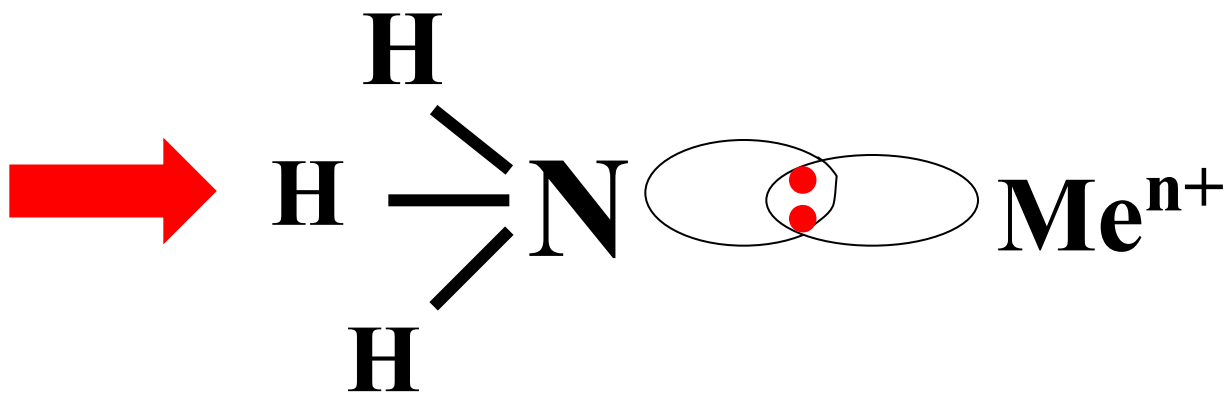
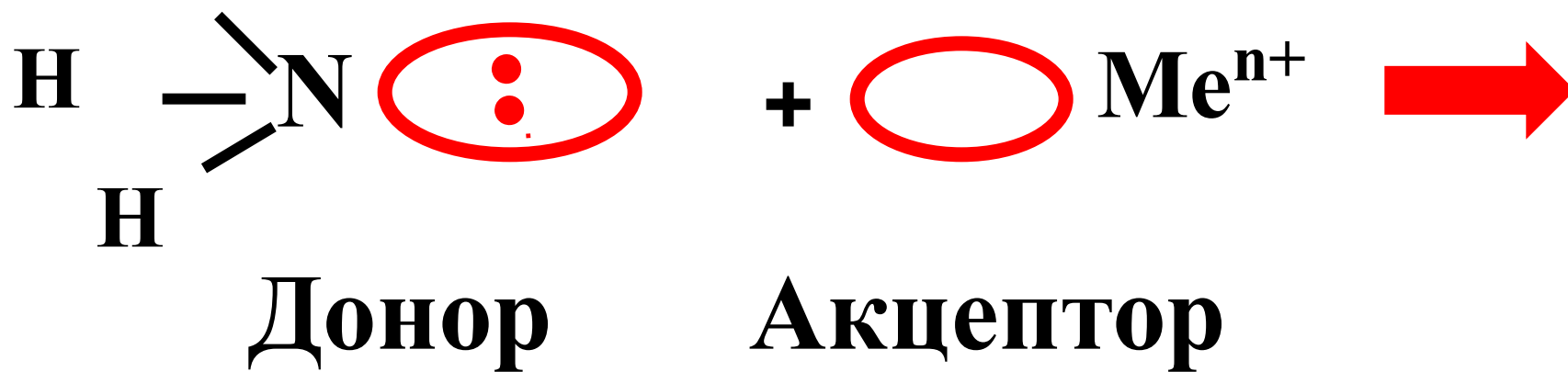
ОПИСЫВАЕТСЯ В РАМКАХ

МЕТОДА ВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ

(ВС) И С ПОЗИЦИИ ТЕОРИИ

КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ.

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



Конфигурация

комплексного иона

определяется типом

гибридизации АО

комплексообразователя.

К.ч. Тип гибридизации Конфигурация Примеры

2

sp

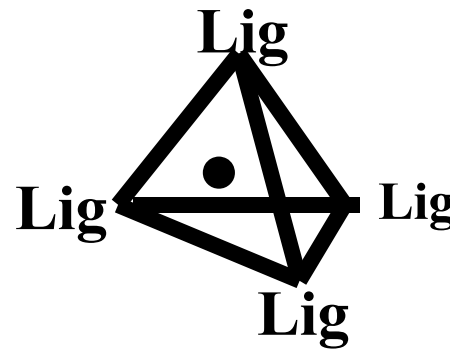


Линейная



4

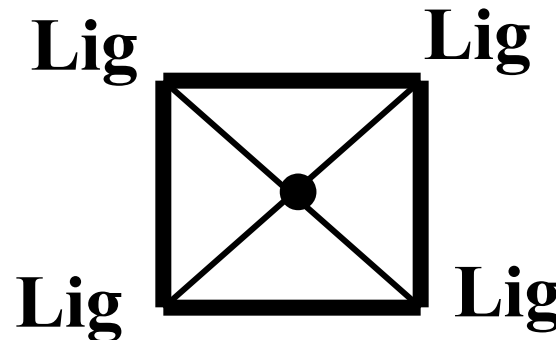
sp^3



Тетраэдрическая



dsp^2

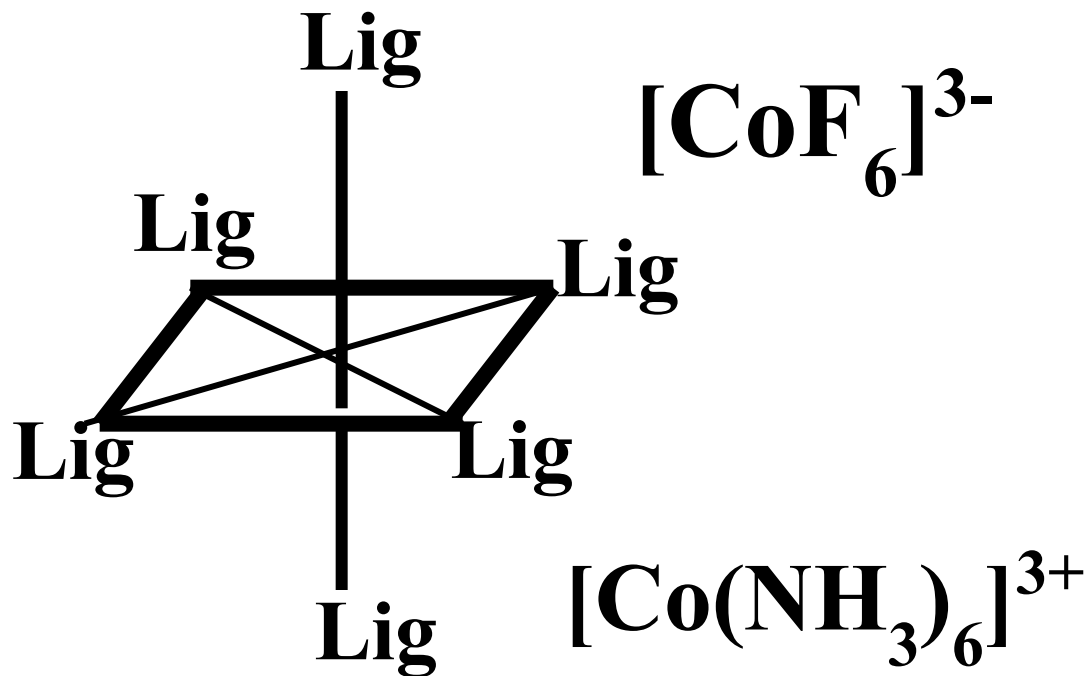


Квадратно-плоскостная



К.ч. Тип гибридизации Конфигурация Примеры

6 sp^3d^2



Октаэдрическая

**Теория кристаллического поля описывает
магнитные свойства комплексов.**

КС

```
graph TD; A[КС] --> B[Парамагнитные]; A --> C[Диамагнитные];
```

Парамагнитные

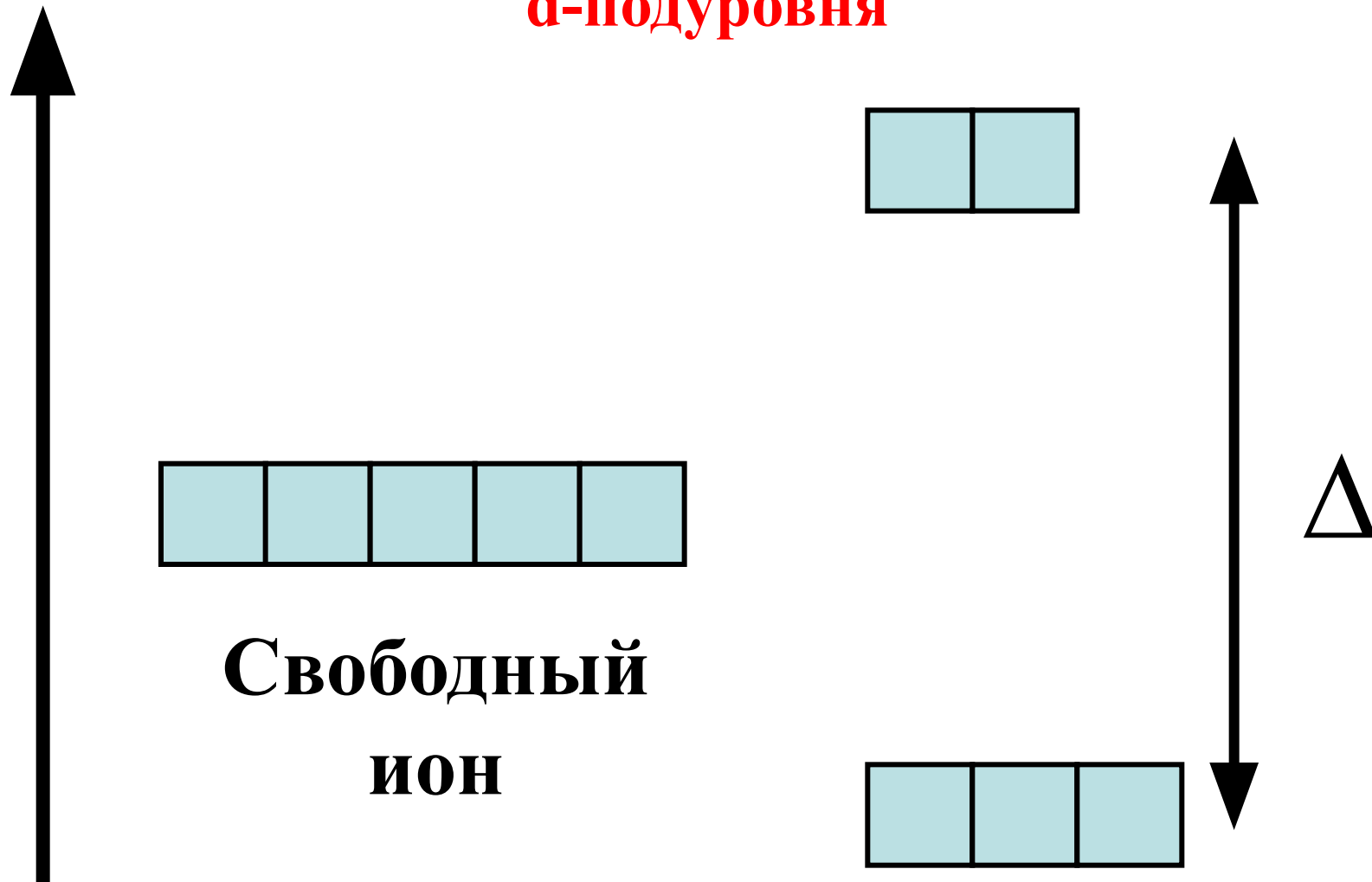
**генерируют
электромагнитное
поле, так как
содержат
неспаренные
электроны**

Диамагнитные

**не создают
электромагнитное
поле, так как не
содержат
неспаренных
электронов**

У катиона металла под воздействием поля, окружающих его лигандов, происходит расщепление

d-подуровня



**СВОБОДНЫЙ
ИОН**

Расщепление d-подуровня в октаэдрическом поле

**Величина энергии расщепления (Δ)
зависит от 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
электроны равномерно
распределяются на всех
d-орбиталях катиона
металла.**

**В поле сильных лигандов
энергия расщепления (Δ)
имеет большое значение,
в следствие чего
первыми заполняются
d-орбитали нижнего
подуровня.**

Пример:

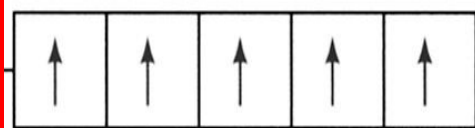
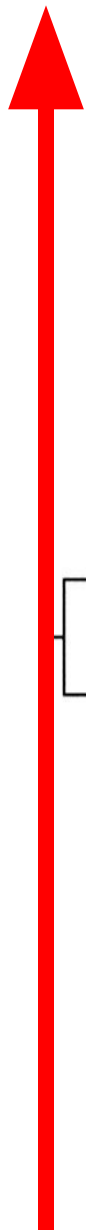


$$x - 6 = -3$$

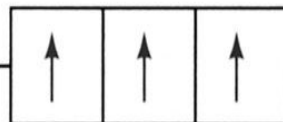
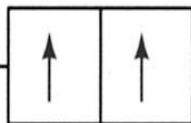
$$x = +3$$



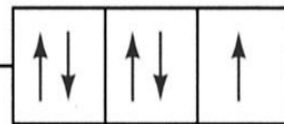
Координационное число Fe^{3+} равно 6, так как он связан с шестью монодентатными лигандами. Оба комплексных иона имеют октаэдрическую конфигурацию, что обуславливает одинаковый характер расщепления d-орбиталей.



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

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

**Важнейшими являются
комплексы с белками.**

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

В организме непрерывно происходит образование и разрушение комплексов, состоящих из катионов металлов и биолигандов. Обмен с окружающей средой поддерживает концентрации этих веществ на постоянном уровне, обеспечивая металло-лигандный гомеостаз.

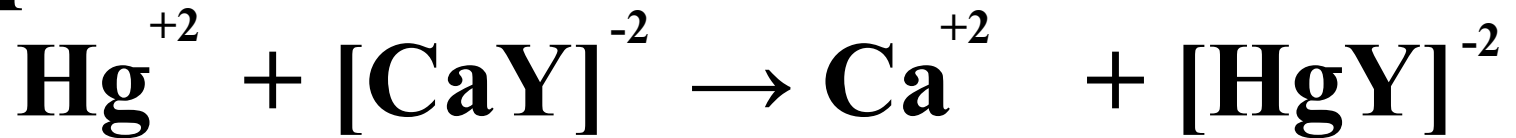
**Нарушение
сложившегося
равновесия ведет к ряду
патологических явлений:
металлоизбыточным и
металлодефицитным
состояниям.**

**При недостатке железа –
анемия, при его избытке –
сидероз. Недостаток кальция
приводит к остеопорозу, а его
избыток в организме человека
способствует развитию
катаракты, атеросклероза, а
также обызвествлению костной
ткани.**

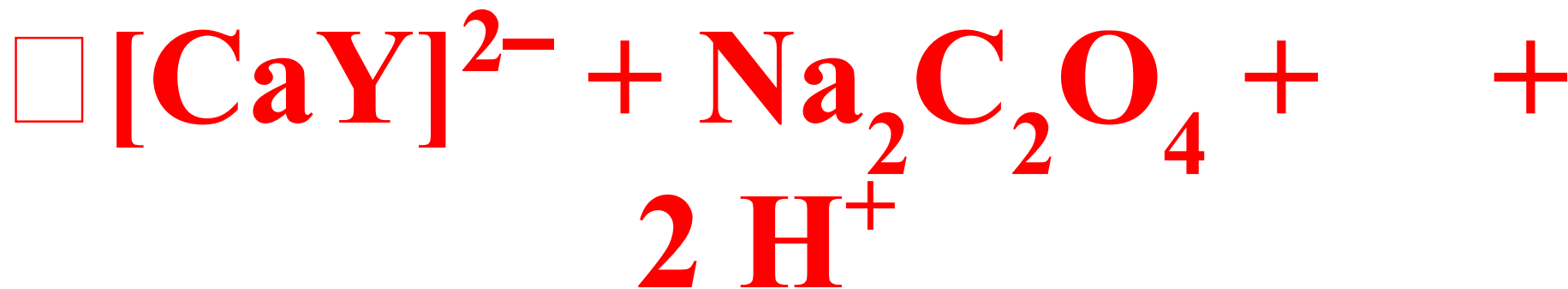
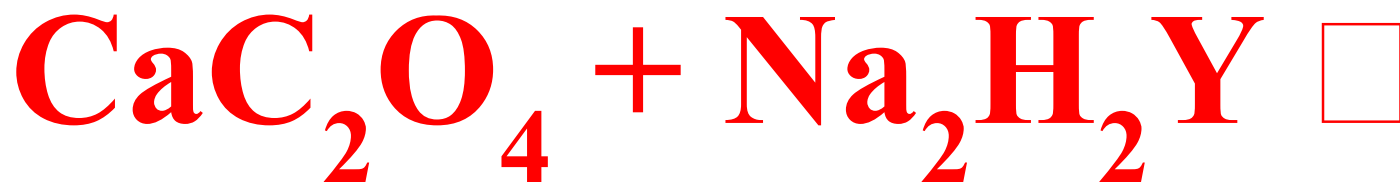
По данным ВОЗ дефицит железа в организме человека является одной из наиболее серьезных проблем современности. На земном шаре от дефицита железа страдает 4-5 миллиардов человек (66-80% населения Земли). Недостаток железа - один из десяти глобальных факторов риска, являющийся причиной смерти 800 000 человек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

Выведение ионов тяжелых металлов из организма под действием хелатирующих лигандов называется хелатотерапией.

Тетацин применяется как лекарственный препарат для детоксикации организма при отравлении тяжелыми металлами:



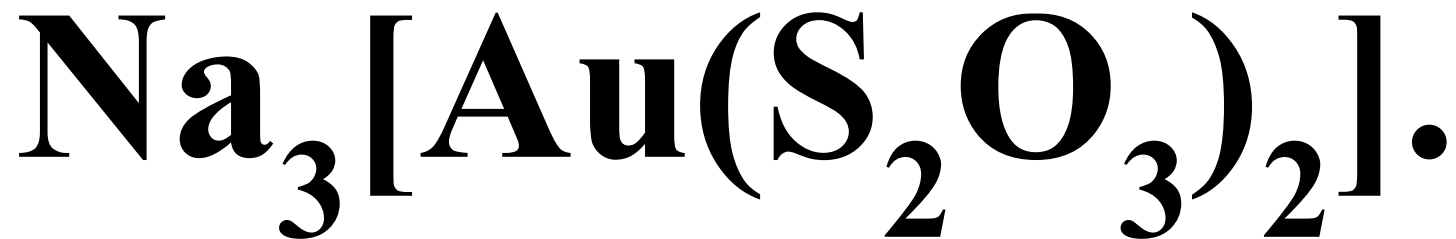
Комплексоны применяются для лечения мочекаменной болезни



Комплексы Pt используются
как противоопухолевые
препараты. Например, **соль**
Пейроне $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$
(синтезирована в 1850,
используется как препарат с
1969 года).

Комплексы Au

применяют для
лечения артритов
и туберкулеза



Строение, свойства и биологическая роль КС металлов с биолигандами является объектом изучения **бионеорганической химии, возникшей в середине 50-х годов 20 века, на стыке неорганической химии, биологии и медицины.**

Благодарим

за

ВНИМАНИЕ!!!