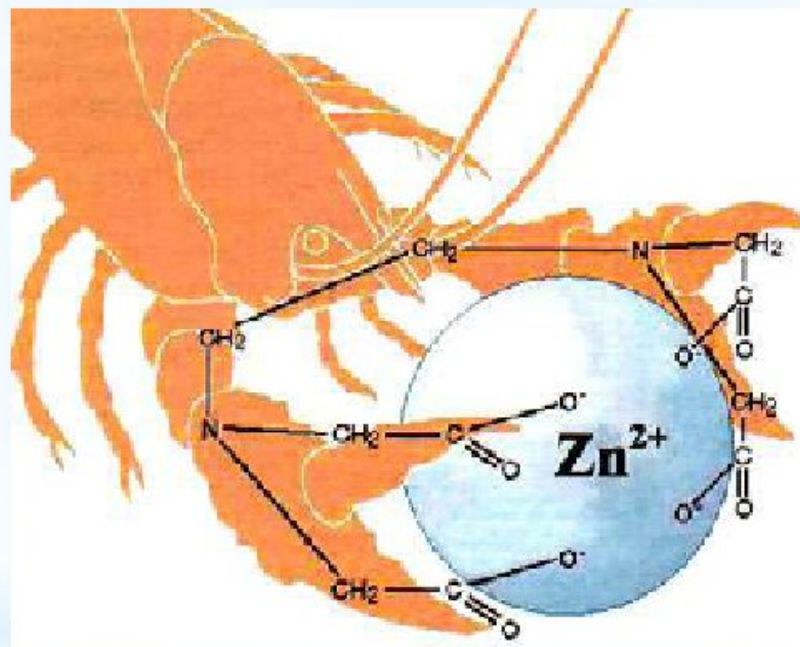




КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

- Опыт. В стеклянном стакане смешивают равные объемы растворов нитрата свинца (II) и йодида калия. Сразу же выпадает красивый оранжево-красный осадок йодида свинца (II), который в избытке йодида калия растворяется, образуя бесцветный раствор комплексной соли.



осадок



прозрачный раствор

- **Комплексные соединения - устойчивые химические соединения сложного состава, в которых обязательно имеется хотя бы одна связь, возникшая по донорно-акцепторному механизму.**

В живых организмах присутствуют комплексные соединения биогенных металлов

- с белками,

витаминами и др.

комплексные соединения играют роль

-ферментов

- выполняют специфические функции в обмене веществ.



Теорию комплексных соединений - (координационную теорию), разработал в 1893 г. швейцарский химик **Альфред Вернер**, который в 1913 стал лауреатом Нобелевской премии.

Его научная деятельность проходила в Цюрихском университете. Ученый синтезировал много новых комплексных соединений, систематизировал ранее известные и вновь полученные комплексные соединения и разработал экспериментальные методы доказательства их строения.

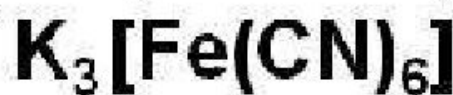
Положения координационной теории Вернера

- в центре комплексного соединения находится **центральный ион – комплексообразователь.**
- **Комплексообразователь** (центральный атом) - атом или ион, который является акцептором электронных пар, предоставляя свободные атомные орбитали, и занимает центральное положение в комплексном соединении.

Строение комплексного соединения

Внешняя
сфера

Внутренняя сфера



Координационное
число

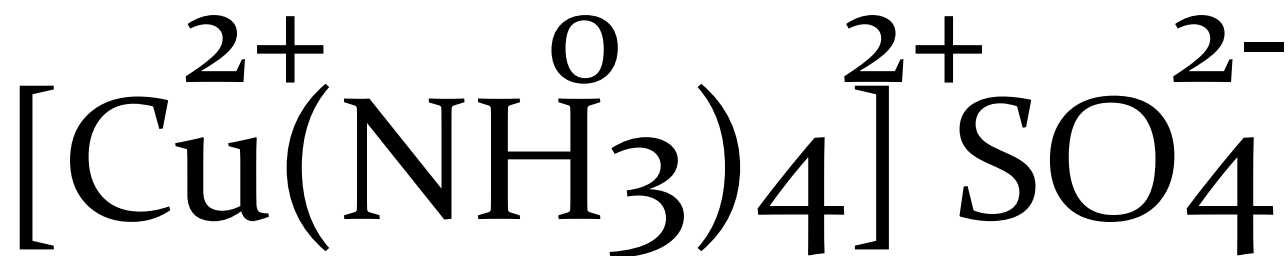
Ион-комплексобразователь
(центральный атом)

Лиганды

- Вокруг центрального иона-комплексобразователя находятся противоположно заряженные ионы или нейтральные молекулы, которые называются лигандами (от латинского "*ligare*" – *связывать*).
- Ион-комплексобразователь и лиганды составляют внутреннюю сферу комплекса, которую обозначают квадратными скобками.
- Число лигандов, которые координируются вокруг центрального иона-комплексобразователя, называется координационным числом.

- **Комплексные соединения** - это соединения, которые содержат катионный, анионный или нейтральный комплекс, состоящий из **центрального атома** (иона) и связанных с ним молекул или ионов – **лигандов**.

- Заряд комплексного иона равен алгебраической сумме зарядов иона-комплексообразователя и лигандов.

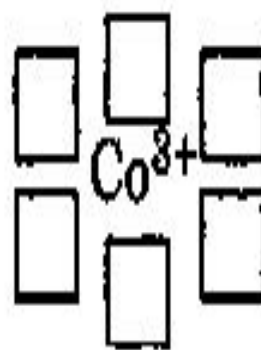
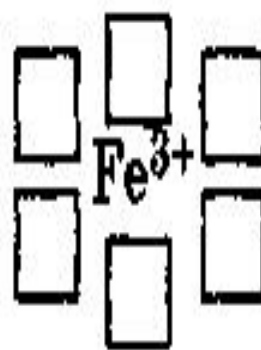
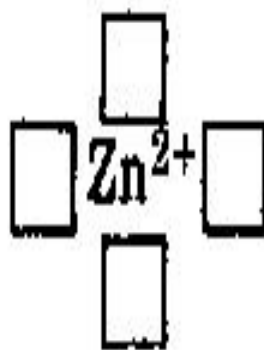
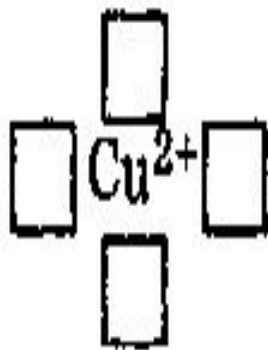


комплексный ион

ЦЕНТРАЛЬНЫЙ АТОМ

(ион-комплекссообразователь)

- Ионами –комплексобразователями являются катионы металлов, а также некоторые неметаллы, например B, P, Si.
- Наибольшую склонность к комплексообразованию проявляют ионы d-элементов: Cu, Ag, Pt, Cr, Fe, Zn и др.
- Число свободных атомных орбиталей, предоставляемых комплекссообразователем, определяет его **координационное число**- оно равно удвоенному заряду иона комплекссообразователя.



 Заряд центрального иона является основным фактором, влияющим на координационное число.

Заряд центрального иона	Координационное число
+1	2
+2	4, 6
+3	6, 4
+4	8, 6

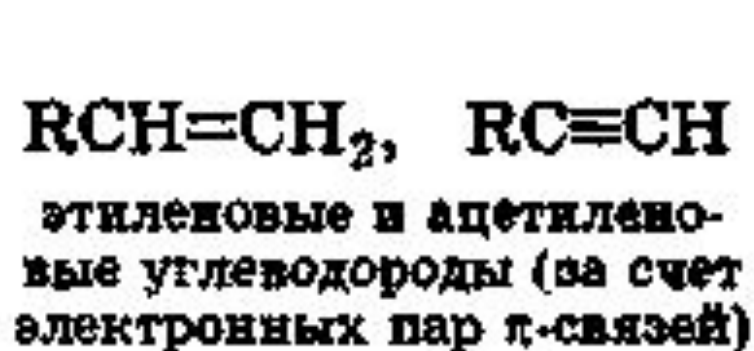
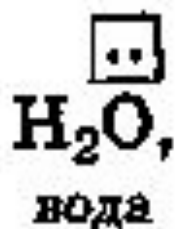
- Координационное число не является неизменной величиной. Даже для одних и тех же комплексообразователей и лигандов координационное число зависит от агрегатного состояния вещества, от концентрации, температуры.

ЛИГАНДЫ - молекулы или ионы, которые являются **донорами** электронных пар и непосредственно связаны с комплексообразователем.

Лигандами могут быть:

-нейтральные молекулы H_2O , NH_3 , CO ,
карбамида $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$,
этилендиамина $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$,
 α -аминоуксусной кислоты $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$,
этилендиаминтетрауксусной кислоты
(ЭДТА).

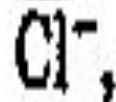
Лиганды-молекулы



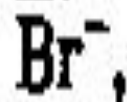
- ионы (CN^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_2^- , OH^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CO_3^{2-})



фторид



хлорид



бромид



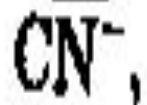
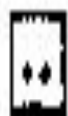
йодид



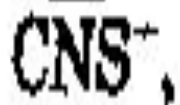
гидроксид



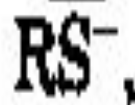
нитрат



цианид



роданид



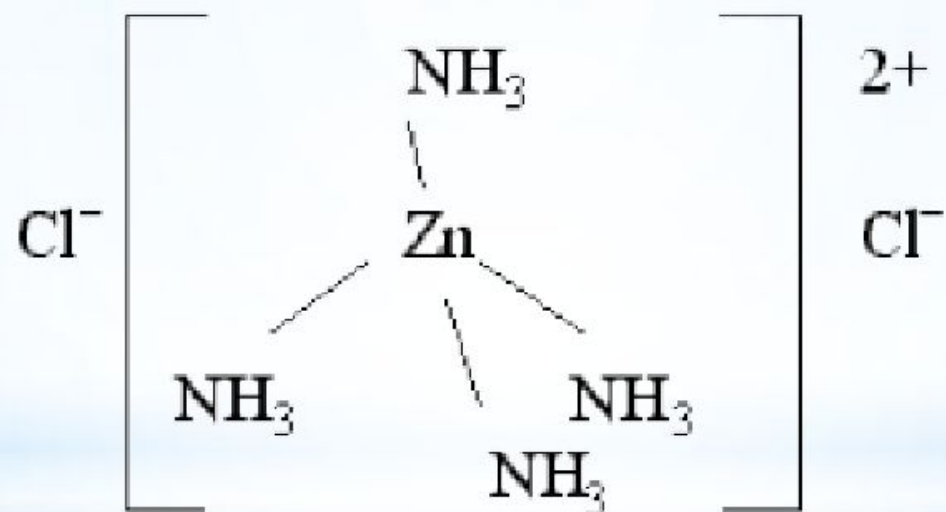
тиолат



карбоксилат

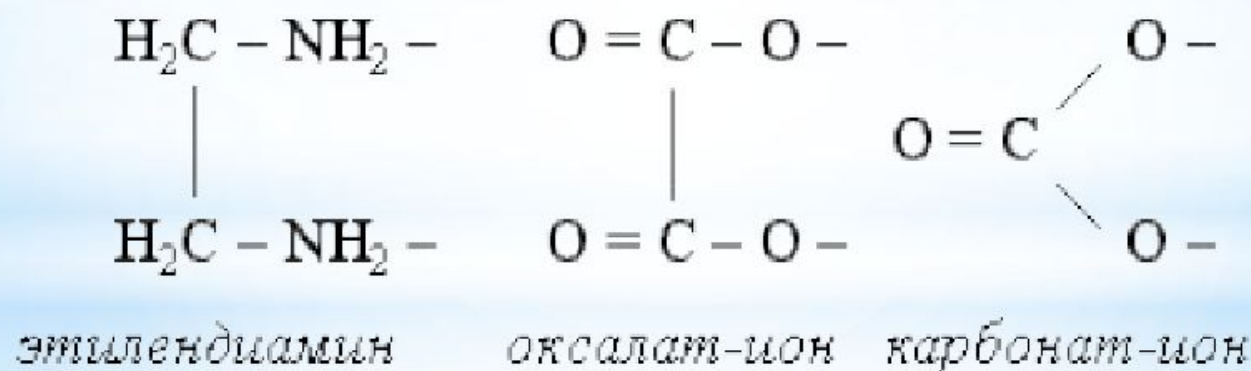
- **Дентатность** лиганда определяется числом координационных мест, занимаемых лигандом в координационной сфере комплексообразователя.
- Различают **монодентатные** лиганды, занимающие во внутренней сфере одно место, **бидентатные** лиганды, занимающие два места, и **полидентатные** лиганды, занимающие несколько мест.

К числу монодентатных лигандов относятся все галогенид-ионы, цианид-ион, аммиак, вода и другие.

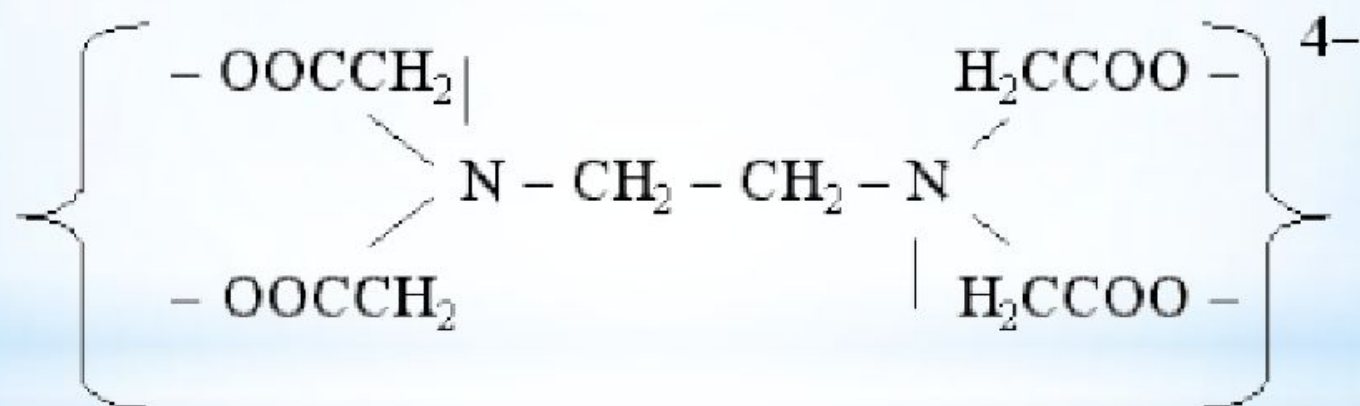


Существует целый ряд лигандов, которые в комплексах являются практически всегда **бидентатными**.

Это этилендиамин, карбонат-ион, оксалат-ион и др. Каждая молекула или ион бидентатного лиганда образует с комплексообразователем две химические связи в соответствии с особенностями своего строения:



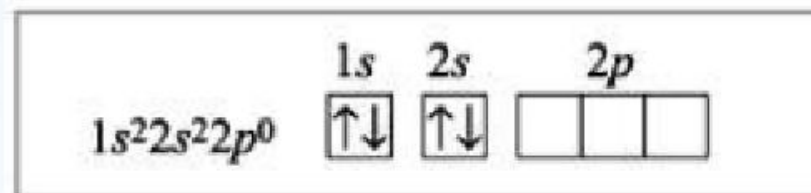
Примером гексадентатного лиганда может служить анион этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА):



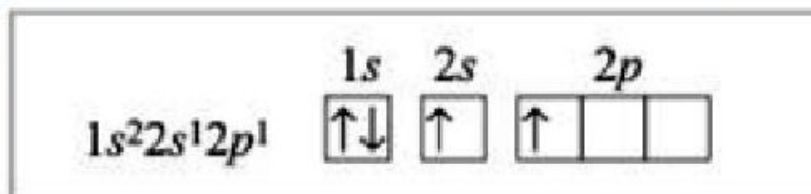
Природа химической связи в комплексных соединениях

- ❖ Во внутренней сфере между комплексообразователем и лигандами существуют ковалентные связи, образованные по обменному и по донорно-акцепторному механизму.
- ❖ Роль донора (поставщика электронов) играет лиганд, а акцептором, принимающим электроны, является комплексообразователь.
- ❖ Донорно-акцепторная связь возникает как результат перекрывания свободных валентных орбиталей комплексообразователя с заполненными орбиталями донора.
- ❖ Между внешней и внутренней сферой существует ионная связь.

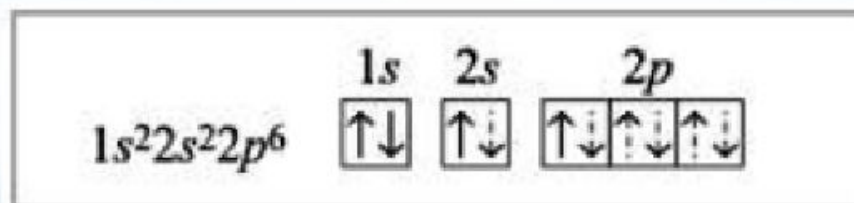
Электронное строение атома бериллия Be



Электронное строение атома Be в возбужденном состоянии



Электронное строение атома Be в комплексном ионе $[\text{BeF}_4]^{2-}$:

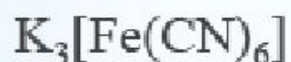


Пунктирными стрелками показаны электроны фтора; две связи из четырех образованы по донорно-акцепторному механизму. В данном случае атом Be является акцептором, а ионы фтора – донорами.

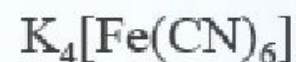
Номенклатура

Основы современной номенклатуры комплексных соединений были заложены Альфредом Вернером. До его работ в этой области химии не существовало никакой системы. Комплексные соединения называли, руководствуясь их внешним видом или происхождением, например:

красная кровяная соль



желтая кровяная соль



НОМЕНКЛАТУРА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

ЧИСЛИТЕЛЬНЫЕ:

2- ди-

3- три-

4- тетра-

5- пента-

6- гекса-

НАЗВАНИЯ ЛИГАНДОВ:

H_2O - аква

NH_3 - аммин

CO - карбонил

OH^- - гидроксо

$(\text{CN})^-$ - циано

$(\text{NO}_3)^-$ - нитро

**F^- , Cl^- , Br^- , I^- - фторо-, хлоро-,
бром-, йодо-**

НОМЕНКЛАТУРА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

НАЗВАНИЯ комплексообразователей

(лат.):

Fe - феррат

Cu - купрат

Ag - аргентат

Au - аурат

Hg - меркурат

Zn - цинкат

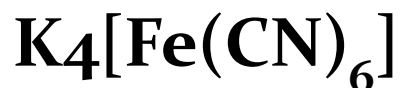
Al - алюминат

Соль содержит комплексный катион



- называют анион соли (хлорид);
- называют входящие во внутреннюю сферу лиганды-анионы с окончанием на «о» (хлоро), указывая их количество (2-ди): дихлоро;
- называют лиганды, представляющие собой нейтральные молекулы (аммин), указывая их количество (4-тетра);
- называют центральный ион в русской транскрипции в родительном падеже (кобальта)
- указывают в скобках заряд иона-комплексобразователя римскими цифрами (III)
хлорид дихлоротетраамминкобальта (III)

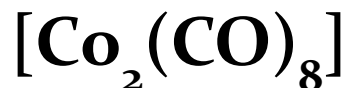
Соль содержит комплексный анион



- называют лиганды-анионы с окончанием на «о» с указанием их количества (**гексациано**);
- называют комплексообразователь, используя латинское название элемента с прибавлением суффикса «ат» (**феррат**);
- указывают в скобках заряд иона-комплексообразователя римскими цифрами (**II**);
- называют катион внешней сферы в родительном падеже (**калия**)

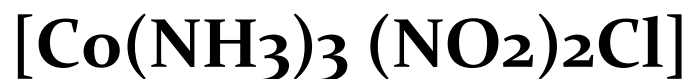
гексацианоферрат (II) калия

Нейтральный комплекс



- названия комплексов без внешней сферы состоят из одного слова;
- указывается число и названия лигандов (для лигандов каждого вида отдельно);
- называют центральный атом в именительном падеже (в случае многоядерных комплексов – с указанием числа центральных атомов).

октакарбонилдикобалът



хлородинитритотриамминкобалът

НОМЕНКЛАТУРА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ



тетрагидроксоцинкат натрия



хлорид гексааквахрома (III)



тетрайодомеркурат (II) калия

Классификация комплексных соединений по разным признакам

1. По знаку электрического заряда комплекса

Катионные



Хлорид
тетраамминдициано
-кобальта (III)

Анионные



гексацианоферрат
(II) калия

Нейтральные



Тетракарбонил
никель (II)

КЛАССИФИКАЦИЯ комплексных соединений

по составу:



По природе лиганда

- 1) Аммиакаты — комплексы, в которых лигандами служат молекулы аммиака, например:

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$ и др.

- 2) Аквакомплексы — комплексы, в которых лигандом выступает вода:

$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ и др.

- 3) Карбонилы — комплексные соединения, в которых лигандами являются молекулы оксида углерода(II):

$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$.

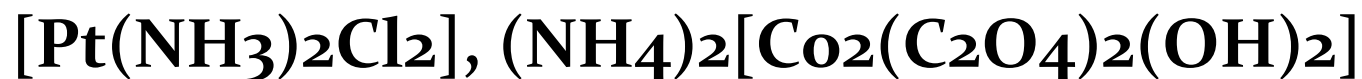
4) **Ацидокомплексы** — комплексы, в которых лигандами являются кислотные остатки.



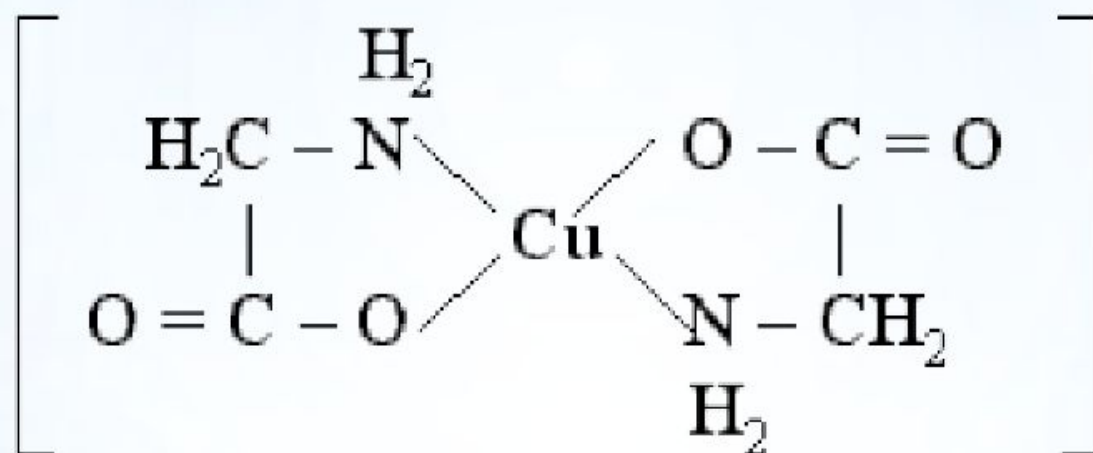
5) **Гидроксокомплексы** — комплексы, в которых в качестве лигандов выступают гидроксид-ионы:



6) **Смешанные комплексы** включают в себя различные лиганды. Например:



8) **Внутрикомплексные соединения** – комплексы, в которых полидентантный лиганд образует с центральным атомом циклическое соединение за счет разных типов связи: донорно-акцепторной и ионной.



Лиганд $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ (глицинат-ион) относят к категории **бидентатных** лигандов, образующих две химические связи с комплексообразователем – через атом кислорода карбоксильной группы и через атом азота аминогруппы.

Химические свойства

Комплексные соединения можно условно разделить на две большие группы: электролиты и неэлектролиты.

К неэлектролитам относят нейтральные комплексы.

1. Отщепление ионов внешней сферы

Комплексы, имеющие ионную внешнюю сферу, в растворе подвергаются диссоциации на комплексный ион и ионы внешней сферы и ведут себя в разбавленных растворах как сильные электролиты.



Если во внешней сфере комплексного соединения находятся гидроксид-ионы, то это соединение – **сильное основание** (диссоциация идет нацело, $\text{pH} > 7$).

Пример соединения этого типа – гидроксид тетраамминцинка (II):

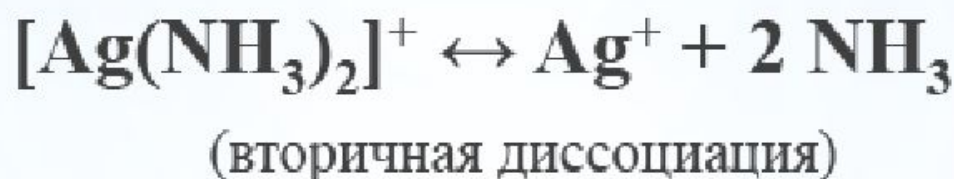
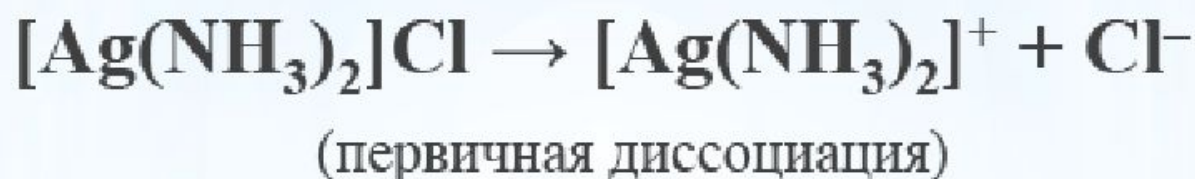


Комплексные соединения с внешнесферными катионами водорода, например, тетрафторобората водорода в водном растворе **нацело** подвергаются протолизу. Они являются **сильными кислотами**:



2. Обратимая диссоциация комплексов.

Комплексные ионы подвергаются обратимой электролитической диссоциации как слабые электролиты.



Вторичная диссоциация подчиняется закону действия масс и характеризуется соответствующей константой равновесия, которая называется константой нестойкости комплексного иона:

$$K_{\text{н е с т}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]}$$

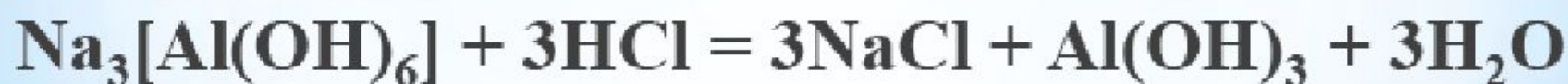
- Чем меньше константа диссоциации, тем устойчивее комплекс.
- Чем больше константа устойчивости, тем устойчивее комплекс.

$$K_{уст} = \frac{[Ag(NH_3)_2]^+}{[Ag^+][NH_3]^2}$$

На прочность комплекса, на константу диссоциации влияют природа комплексообразователя, т.к. от природы комплексообразователя зависит заряд, радиус, степень гидратации, формы его электронных орбиталей

2. При действии сильных кислот происходит разрушение гидроксокомплексов, например:

а) при недостатке кислоты



б) при избытке кислоты

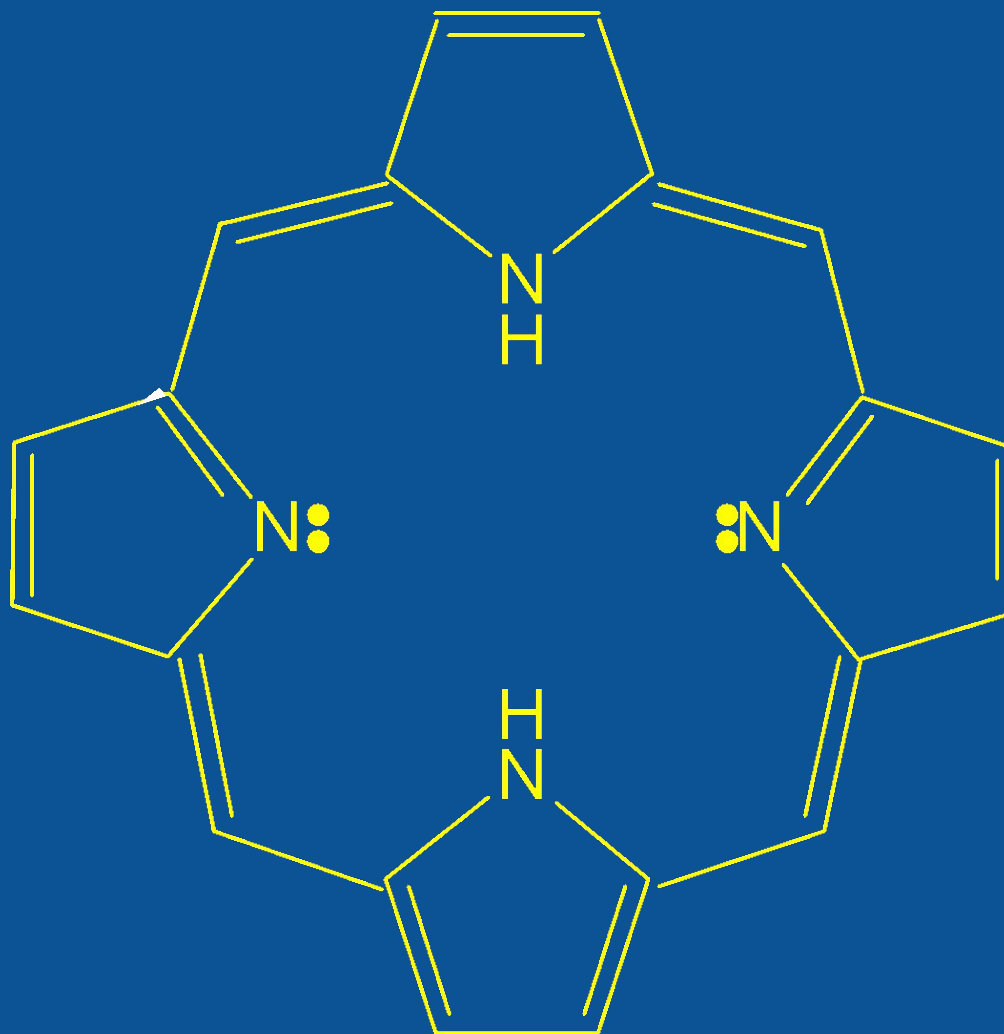


3. Нагревание (термолиз) всех аммиакатов приводит к их разложению, например:

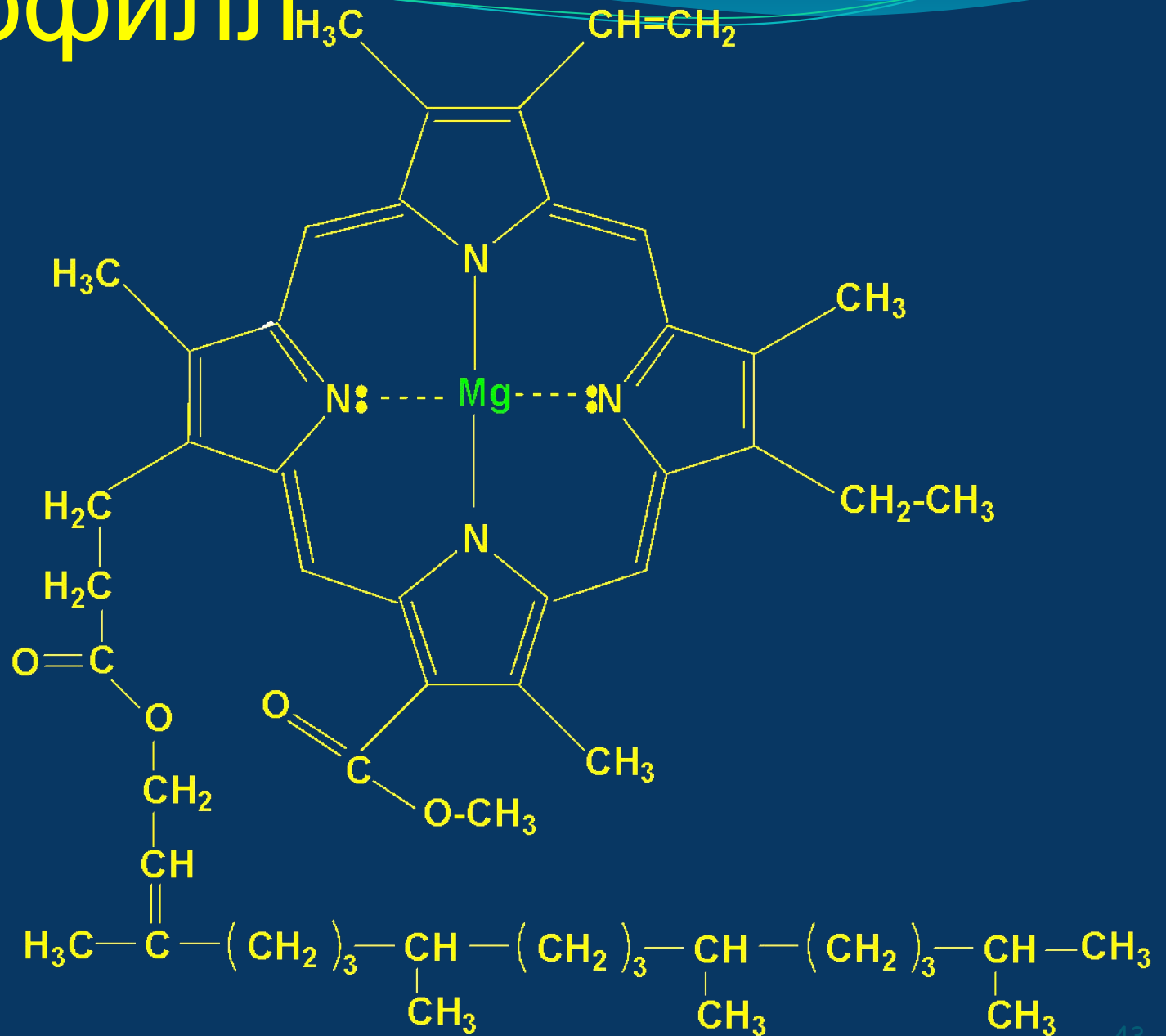


- В живых организмах в полидентных лигандах донорные атомы связаны в **единое кольцо-цикл**.
- - **порфирины** [железо в гемоглобине, магний в хлорофилле, кобальт в витамине B₁₂].

Порфирин

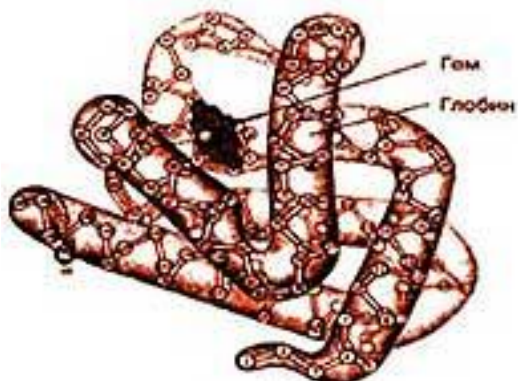


Хлорофилл

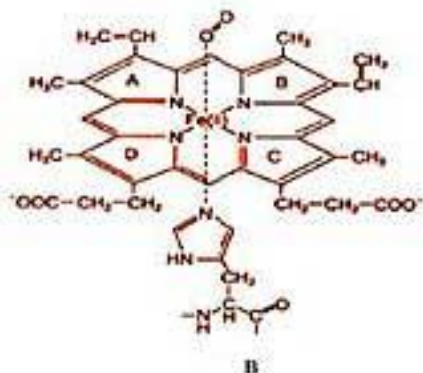




а



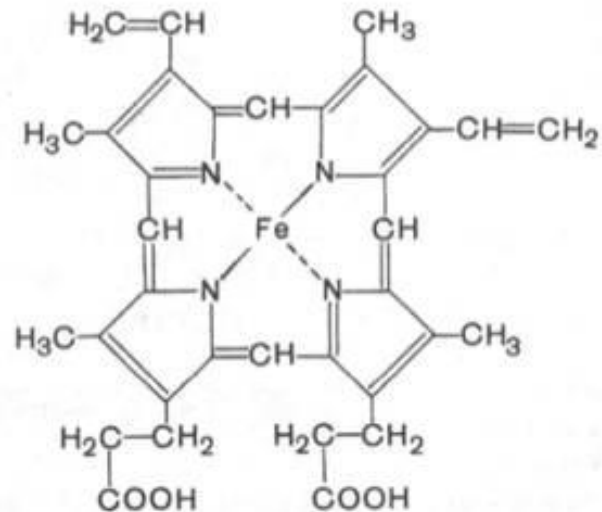
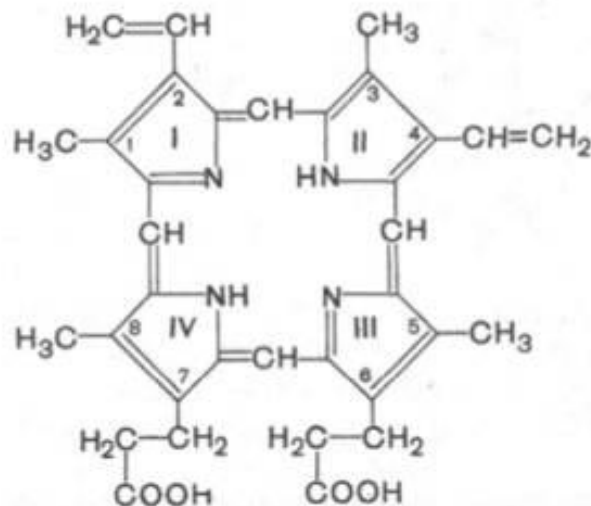
б



в

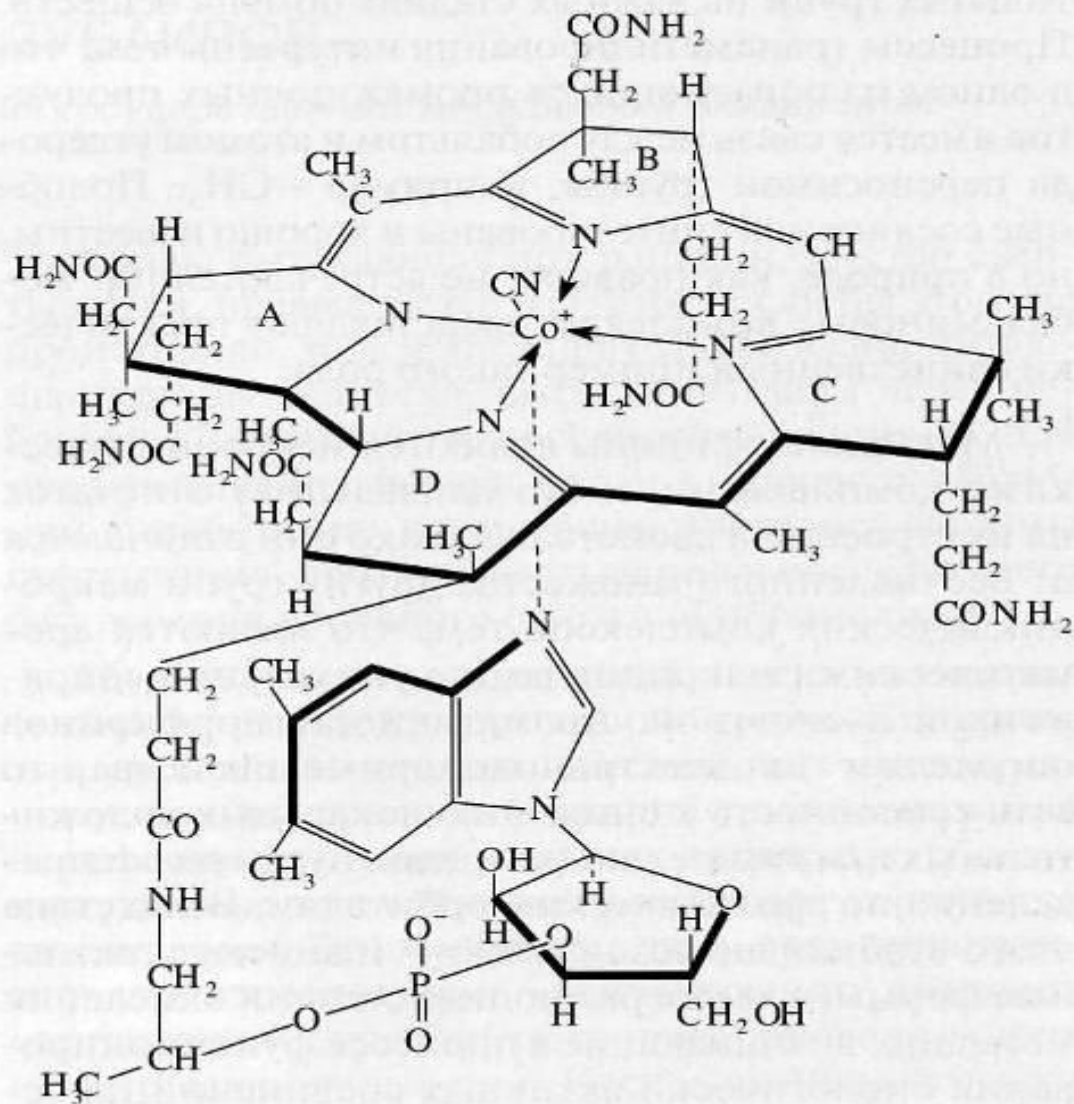
Гемоглобин

Н



Протопорфирин IX
(1,3,5,8-тетраметил-2,4-дивинил-
6,7-Дипропионовокислый порфин)

Гем



B₁₂

- Полидентные лиганды связываются с ионами металла гораздо сильнее, чем монодентные с теми же донорными атомами [прочность комплексов на 8–10 порядков выше].
- Повышенная прочность комплексных соединений с полидентными лигандами называется **хелатным эффектом**.
- Чем **выше** заряд ионов-комплексообразователей и **выше** основность лигандов, тем **выше** хелатный эффект.
- Хелатный эффект **снижается**, если ион **сильно** гидратирован и имеет **малый** радиус.
- Так как ионы H^+ конкурируют с ионами металла, **повышение** кислотности среды **снижает** хелатный эффект.

..... Изомерия комплексных соединений.

1. Сольватная [гидратная]: различие в распределении воды во внутренней и внешней сфере:

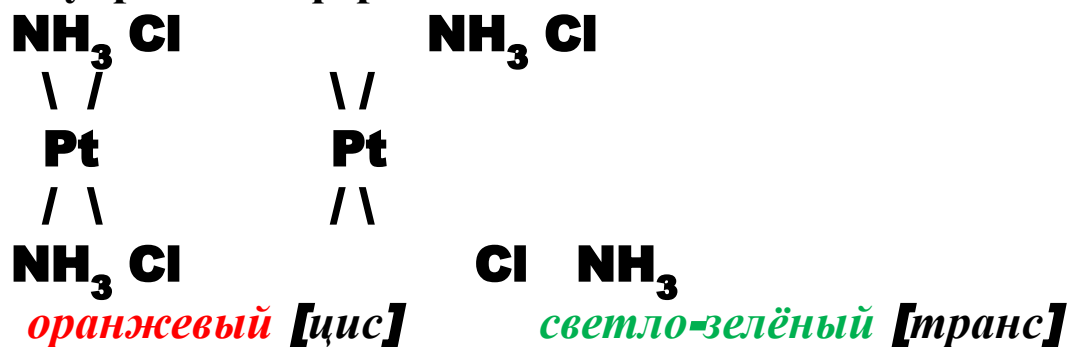


2. Ионизационная

изомерия: различное распределение ионов между внешней и внутренней сферами:



3. Геометрическая изомерия обусловлена различным пространственным расположением лигандов неоднородного комплекса в одной и той же внутренней сфере:



Различное биологическое действие: *цис*-изомер используется в онкологической практике.

4. Координационная изомерия [переход лигандов от одного комплексообразователя к другому].

● Комплексообразователи и лиганды нашего организма.

- $\text{Ca}^{2+} < \text{Mg}^{2+} < \text{Mn}^{2+} < \text{Fe}^{2+} < \text{Cd}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+}$
- - $[\text{Na}^+ \text{ и } \text{K}^+]$ присутствуют в основном в свободном виде,.
- - Ca^{2+} , Mg^{2+} существуют как в свободном виде, так и в виде комплексов.
- - Ионы тяжёлых металлов — Fe^{2+} — легче связываются с атомами азота и серы, например, в порфиринах.

Общие понятия об активном центре металлоферментов.

ферменты представляют собой комплексные соединения с металлами, ионы которых определяют активный центр фермента и пространственную структуру [конформацию] фермента. Кроме того, в силу хелатного эффекта они придают прочность белкам.

В состав ферментов входят микроэлементы:

Mn — в состав 12 ферментов;

Fe — в состав 70 ферментов;

Cu — в состав 30 ферментов;

Zn — в состав более 100 ферментов;

Mo и Co — в состав нескольких ферментов.

Значение комплексов в медицине.

Биохимик Дж.Вуд писал: «Биохимия — это координационная химия живых систем».

В медицине применяются:

1. **Лекарственные препараты** на основе комплексов металлов в онкологии, психиатрии, при воспалительных заболеваниях.
2. **Радиодиагностика** — использование комплексов металлов, меченых радиоактивными изотопами для выяснения путей перемещения лекарств.
3. **Радиотерапия** — направление радиоактивного изотопа в поражённый участок с целью локального воздействия на него.
4. **Хелатотерапия** — при металлотоксикозах и металлоаллергических заболеваниях.



**СПАСИБО
ЗА
ВНИМАНИЕ!**