

Комплексные соединения



Основные вопросы темы:

- | Современные представления о строении и свойствах комплексных соединений.**
- | Биологическая роль и применение в медицине комплексных соединений.**

Реагенты в аналитической химии

Лекарственные препараты

Витамины

Катализаторы

Хлорофилл

Гемоглобин

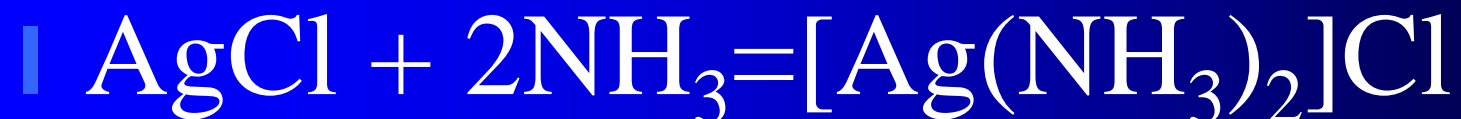
И др.

Чугаев Л.А.

Комплексные соединения (КС) – это продукт сочетания простых соединений, способных к самостоятельному существованию

КС – это такие соединения, в узлах кристаллической решётки которых находятся комплексы или комплексные ионы, способные к самостоятельному существованию

Примеры реакций комплексобразования





Кристаллогидраты: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$



Н - СВЯЗЬ

Альфред Вернер

Швейцарский химик,
1893г

Составные части комплексных соединений



Характеристика центрального атома

Комплексообразующая способность
элементов



Инертные газы также могут выступать в
качестве комплексообразователя:



Важнейшие характеристики центрального атома :

- Степень окисления
- Координационное число
- Ионный потенциал

Степень окисления

Положительная



Отрицательная



Нулевая



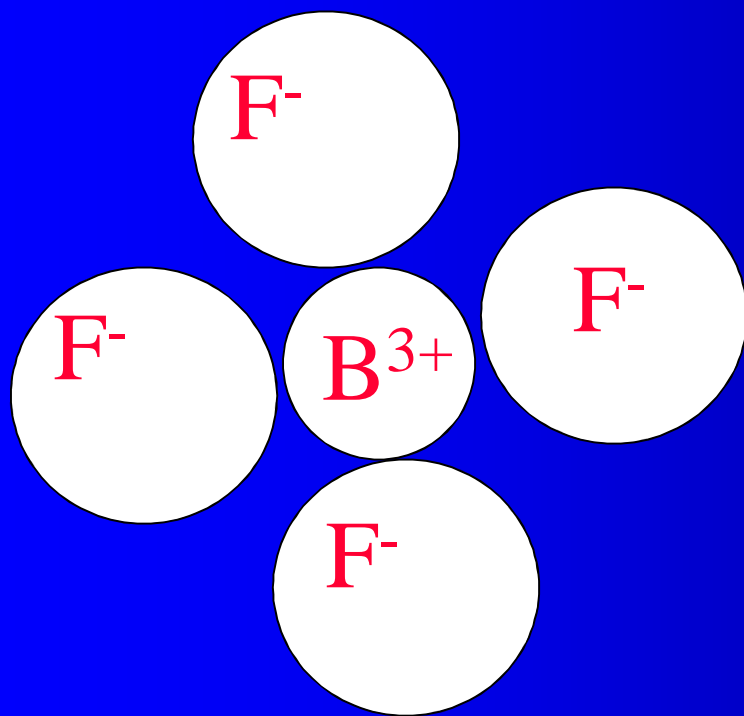
Координационное число (КЧ)

Это число атомов или групп атомов, непосредственно связанных с центральным атомом

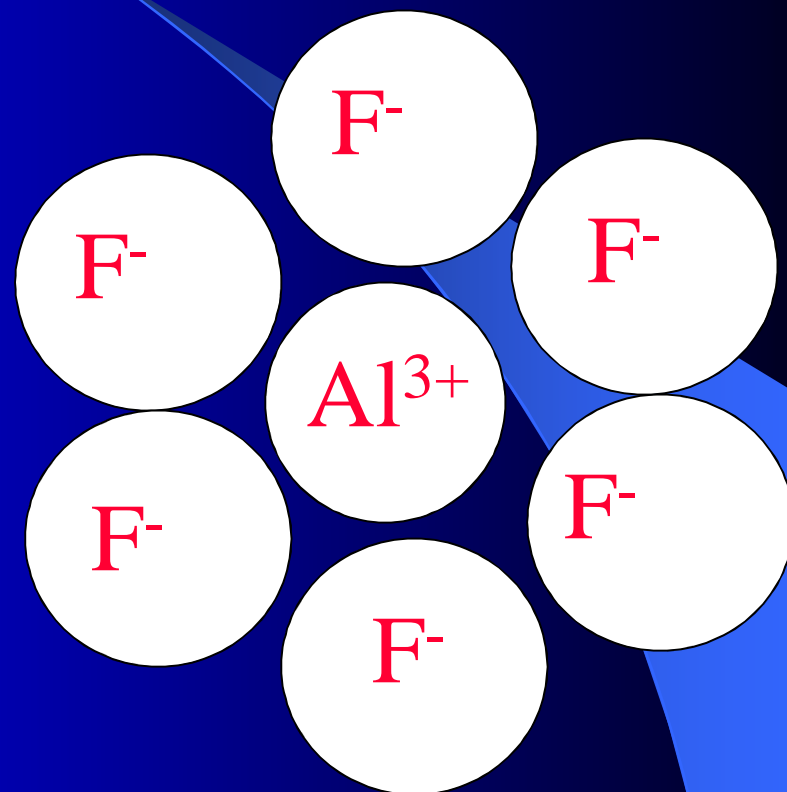
КЧ зависит:

- **от размеров центрального атома и лигандов.**

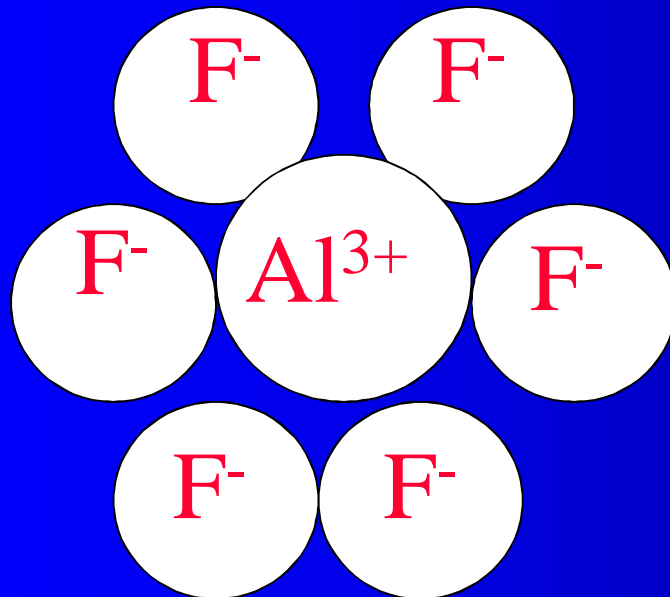
Лат. **liganda** -то, что должно быть связано



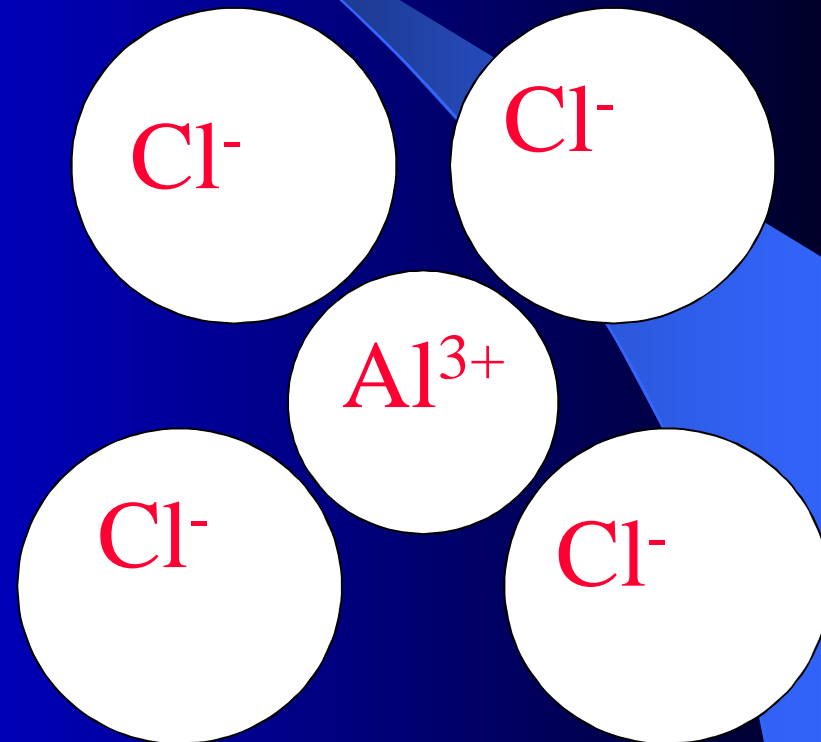
$r_{\text{B}^{3+}} = 0,02 \text{ HM}$



$r_{\text{Al}^{3+}} = 0,057 \text{ HM}$



$r_{\text{F}^-} = 0,133 \text{ HM}$



$r_{\text{Cl}^-} = 0,181 \text{ HM}$

- от степени окисления
центрального атома:

Степень окисления ц.а.	КЧ (подчеркнуто характерное)	Примеры
+1	<u>2</u> , 3	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$
+2	3, <u>4</u> , 6	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$
+3	4, 5, <u>6</u>	$\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$
+4	<u>6</u> , 8	$\text{H}_2[\text{SnCl}_6]$

Эмпирическое правило:

*чаще всего КЧ
устойчивого комплекса в
два раза больше степени
окисления ц.а.*

$$КЧ = 2Z$$

- концентрации исходных
компонентов :



Ионный потенциал

$$j = Z / r$$

Z – заряд иона ц.а.

r - радиус иона ц.а.

$\uparrow Z, \downarrow r \implies$

$\uparrow j$



Прочность
комплекса

Характеристика лигандов

Лиганды

A diagram with a central title 'Лиганды' (Ligands) in orange. Two white curved arrows point downwards from the title to two categories: 'Нейтральные молекулы' (Neutral molecules) on the left and 'Анионы' (Anions) on the right. Below each category are examples of ligands. At the bottom, a note states that cations are extremely rare as ligands.

Нейтральные
молекулы

NH_3 , H_2O , CO ,
 NO , N_2 , O_2
и др.

Анионы

Cl^- , Br^- , I^- , OH^- ,
 SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
и др.

Крайне редко лигандами могут быть катионы

Классификация КС по природе лигандов

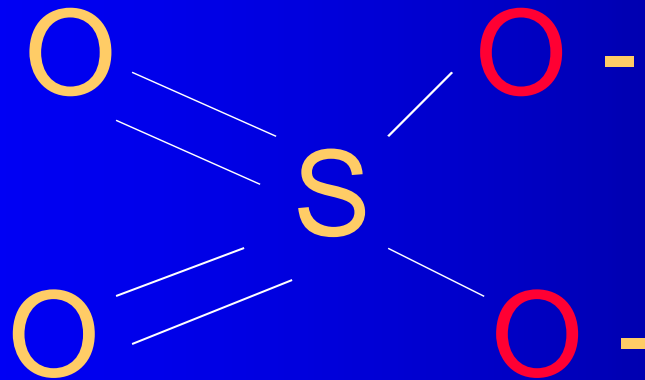
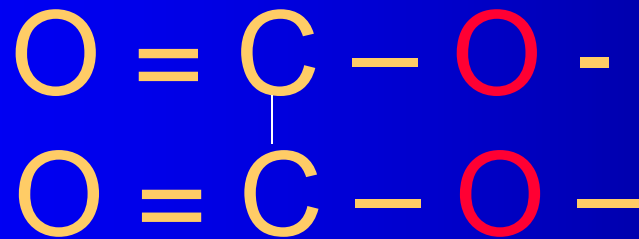
Лиганды	Название	Примеры
ОН ⁻	Гидроксокомплексы	Na ₃ [Al(OH) ₆], Na ₂ [Zn(OH) ₄]
Анионы кислотных остатков: Cl ⁻ , Br ⁻ , SO ₄ ²⁻ , CO ₃ ²⁻ и др.	Ацидокомплексы	K ₂ [HgI ₄], K ₄ [Fe(CN) ₆]
Нейтральные молекулы: NH ₃ , H ₂ O, и др.	Аммиакаты, аквакомплексы	[Zn (NH ₃) ₄]Cl ₂ [Al(H ₂ O) ₆]Cl ₃

Число донорных атомов в лиганде
характеризует его координационную ёмкость –
дентатность

Лат. *dentalus* – имеющий зубы

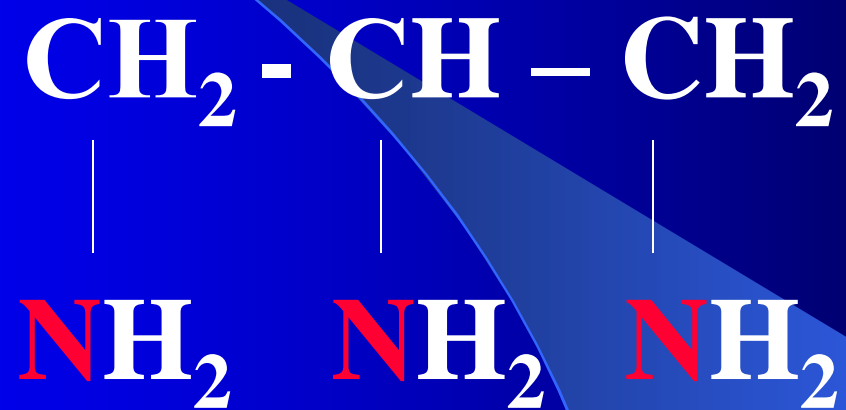
-монодентатные лиганды,
содержат 1 донорный атом
(H_2O , NH_3 , OH^- , Cl^- , Br^-)

-бидентатные лиганды, содержат
2 донорных атома и занимают два
координационных места:





-полидентатные лиганды:



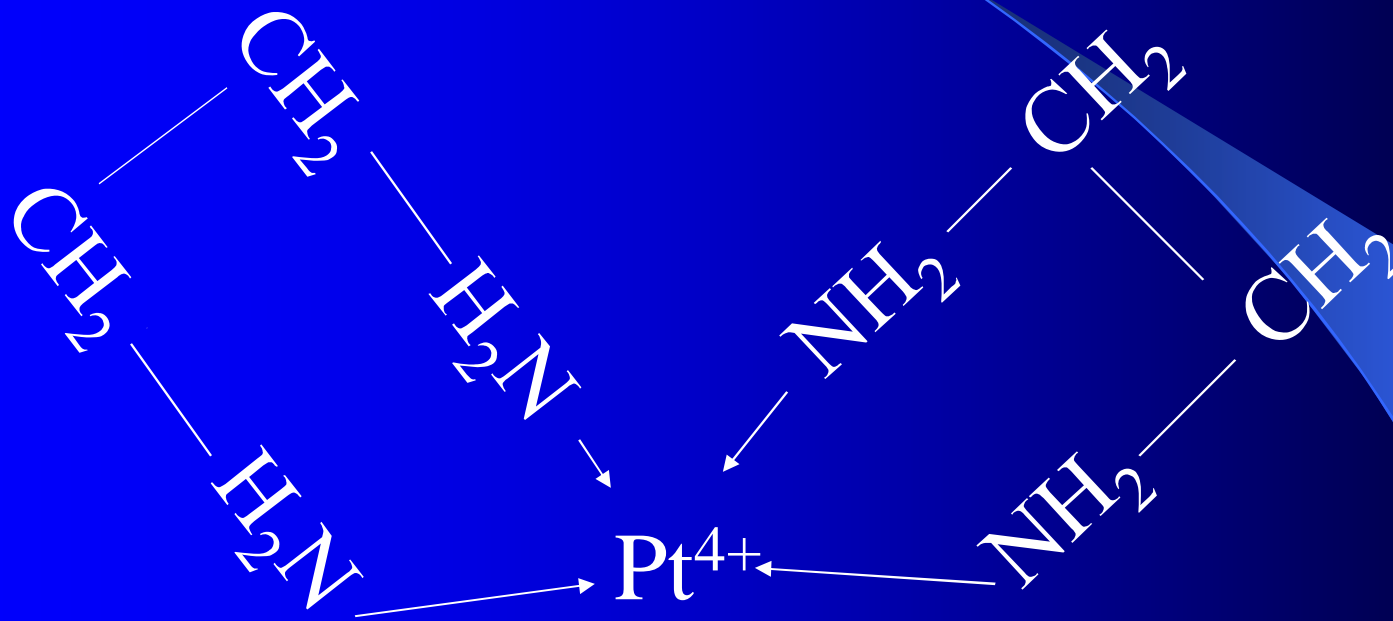
триаминопропан

ЭДТА (этилендиаминтетраацетат – анион)

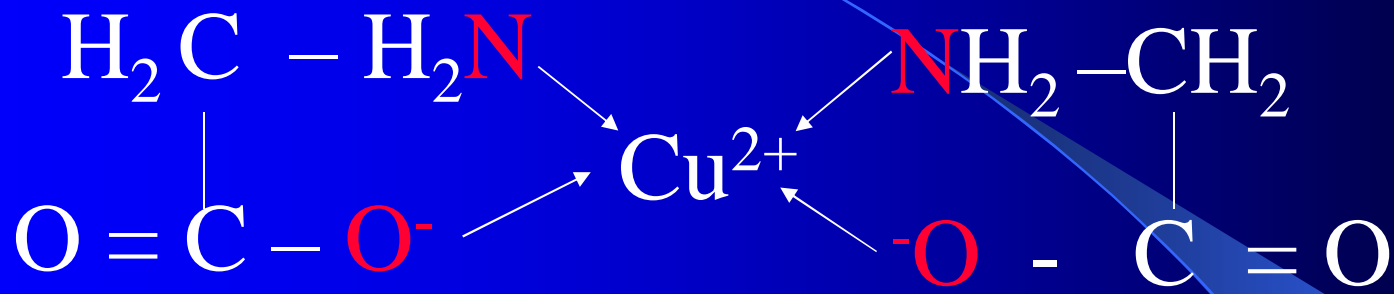


Комплексы с полидентатными лигандами
называют **хелатными**

Этилендиаминовый комплекс платины(IV):

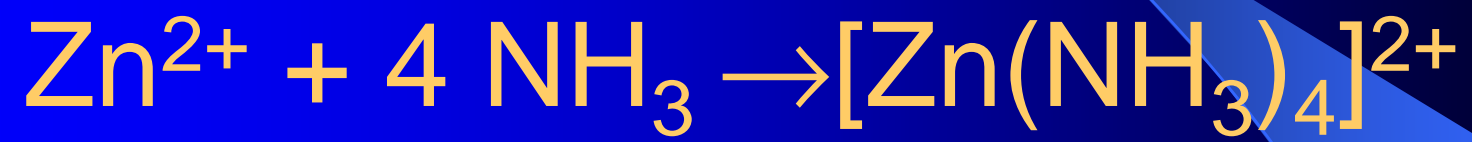


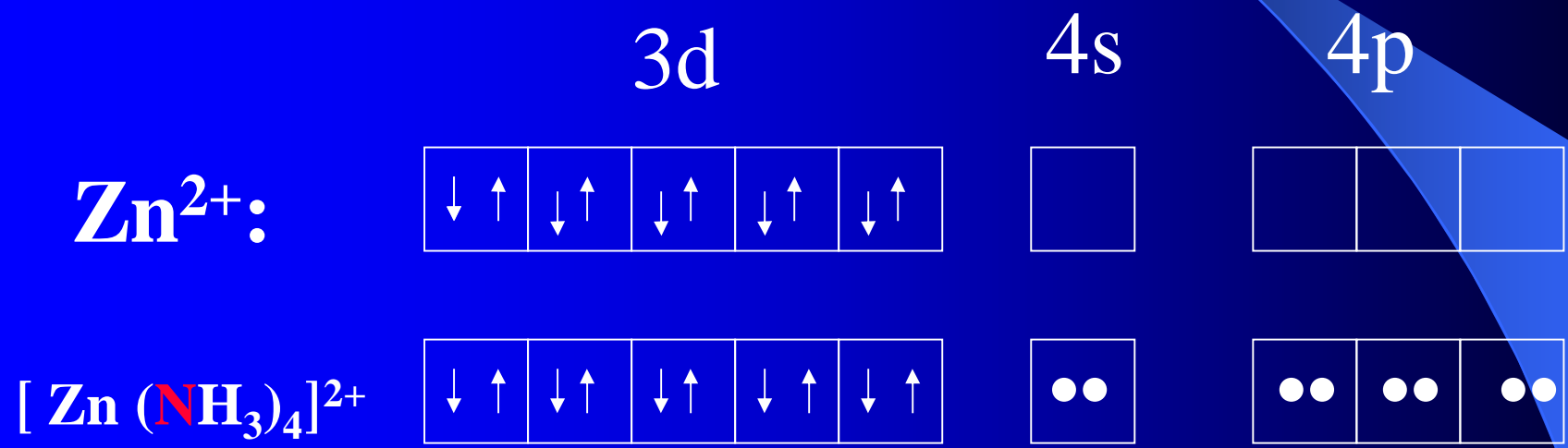
Chela (греч.) - клешня



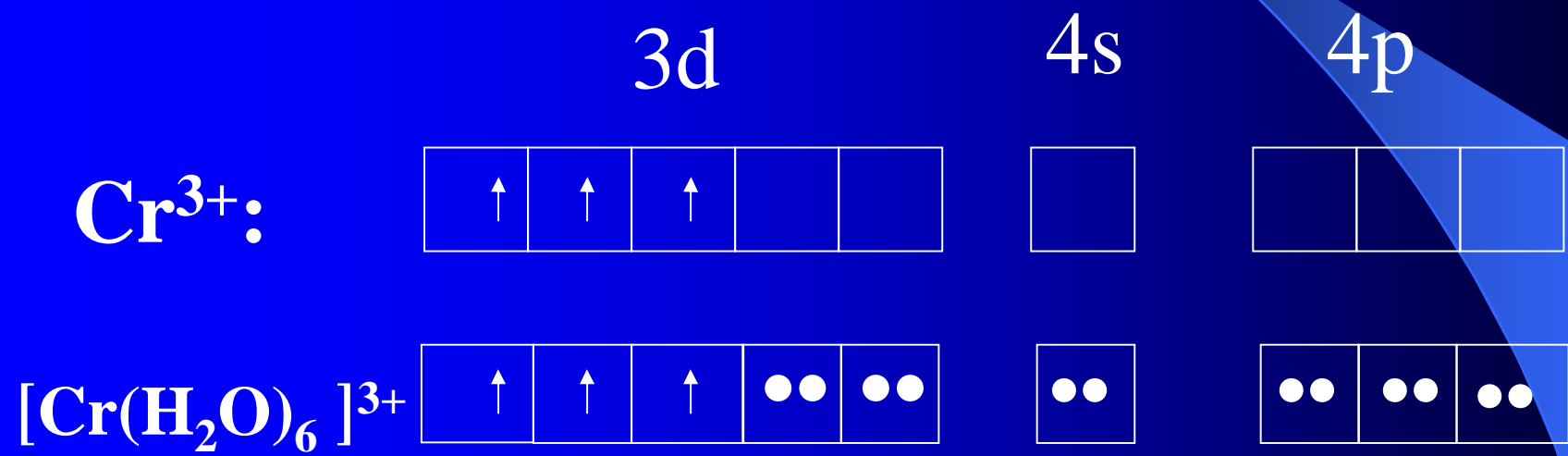
«Хелатный эффект» - увеличение
 устойчивости комплексов с полидентатными лигандами
 по сравнению с комплексами с монодентатными
 лигандами

Природа химической связи в комплексных соединениях

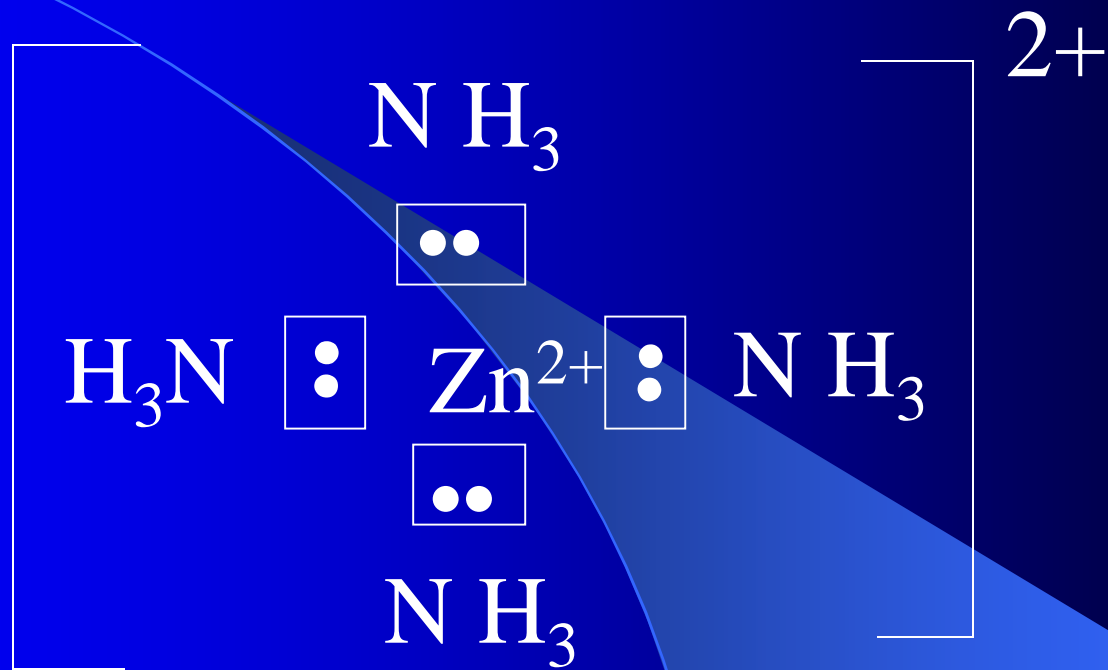




sp^3

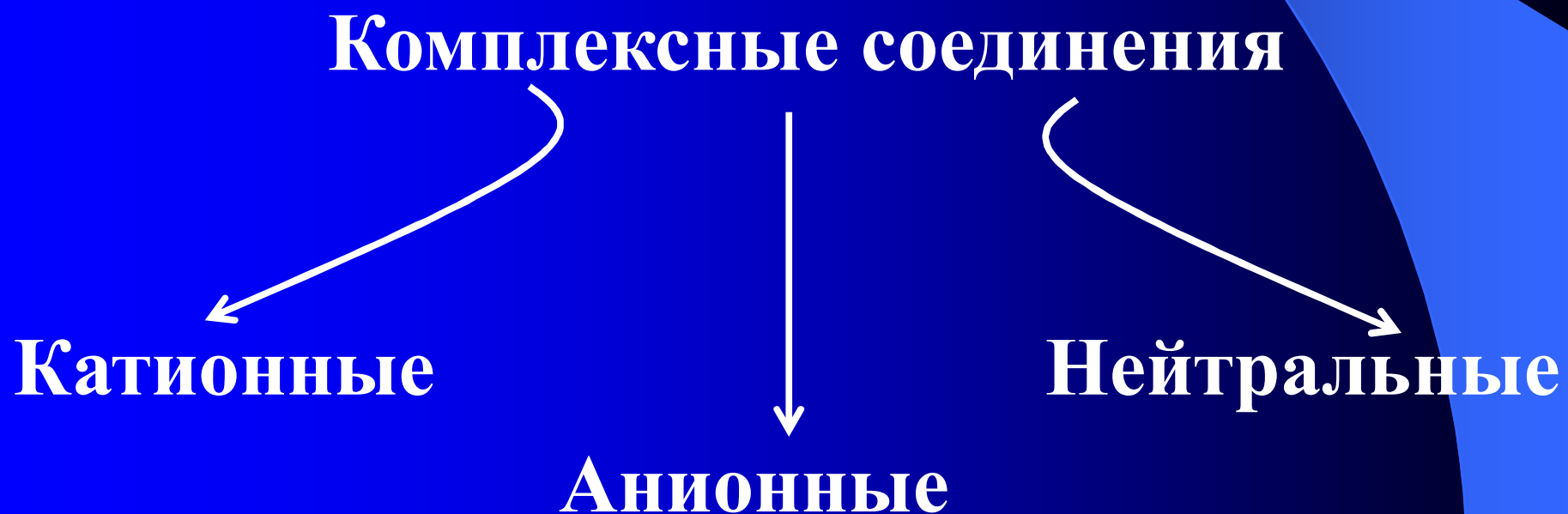


d^2sp^3



Классификация комплексных соединений

1. По заряду внутренней сферы



2+

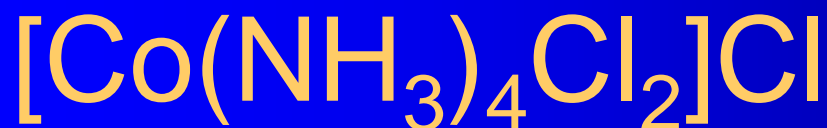


3-



+

0



0



3-



2. По природе лиганда:

- Гидроксокомплексы (OH^-)
- Аквакомплексы (H_2O)
- Аммиакатные комплексы (NH_3)
- Ацидокомплексы (CN^- - циано, CNS^- - родано, NO_2^- - нитро, Cl^- - хлоро, SO_4^{2-} - сульфато и т.д.)
- Карбонильные (CO)
- И др.

Номенклатура КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Лиганды	Название	Лиганды	Название	Лиганды	Название
F^-	фторо	$:OH^-$	гидро ксо	$:CN^-$	циано
Cl^-	хлоро	$:OH_2$	аква	$:SCN^-$	тиоци анато
Br^-	бром	$:NH_3$	амми н	$:NCS^-$	изоти оциан ато
I^-	иодо	$:CO$	карбо нил	$:NO_2^-$	нитро



Сульфат тетраамминмеди (II)



Гексанитрокобальтат (III) натрия



Дихлородиамминплатина



Бромид хлородиакватриамминхрома (III)

Диссоциация КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Ковалентная
(диссоциация по типу слабого
электролита)



Ионная связь
(диссоциация по типу сильного
электролита)



первичная диссоциация



вторичная диссоциация

Константа нестойкости (K_{H}):

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

$$K_{\text{H}} = 1 \cdot 10^{-31}$$

(очень прочный комплекс)



$$K_{\text{H}} = 2 \cdot 10^{-9}$$

(непрочный комплекс)

$$K_{\text{уст.}} = 1 / K_{\text{H}}$$

K_H и K_y относятся ТОЛЬКО К
КОМПЛЕКСНОМУ ИОНУ!



Не забывайте !

Разрушение комплексных соединений

Разрушить
комплекс



Связать
один из ионов

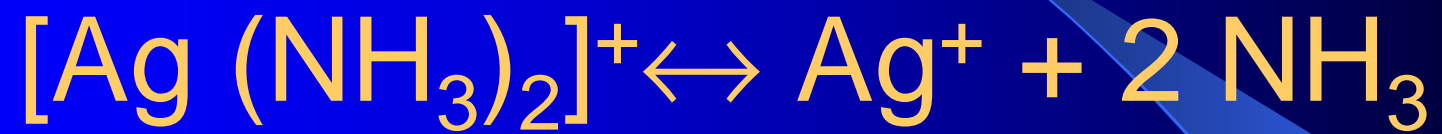
Труднорастворимый осадок

Слабый электролит

Окислить или восстановить

Выделить в виде газа

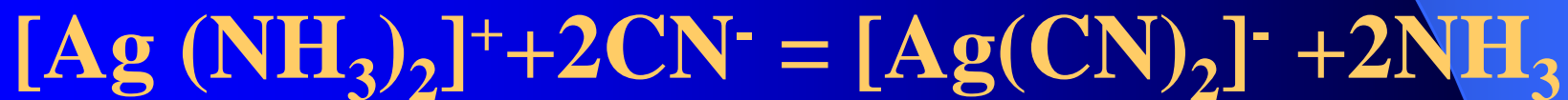
Связать в более прочный комплекс



$$K_H = 9,3 \cdot 10^{-8}$$



$$\text{ПР}_{\text{AgI}} = 1,5 \cdot 10^{-16}$$



$$K_{\text{H}} = 8 \cdot 10^{-22}$$



+ KI

Образование
труднорастворимого
осадка

+ KCN

Образование
более прочного комплекса

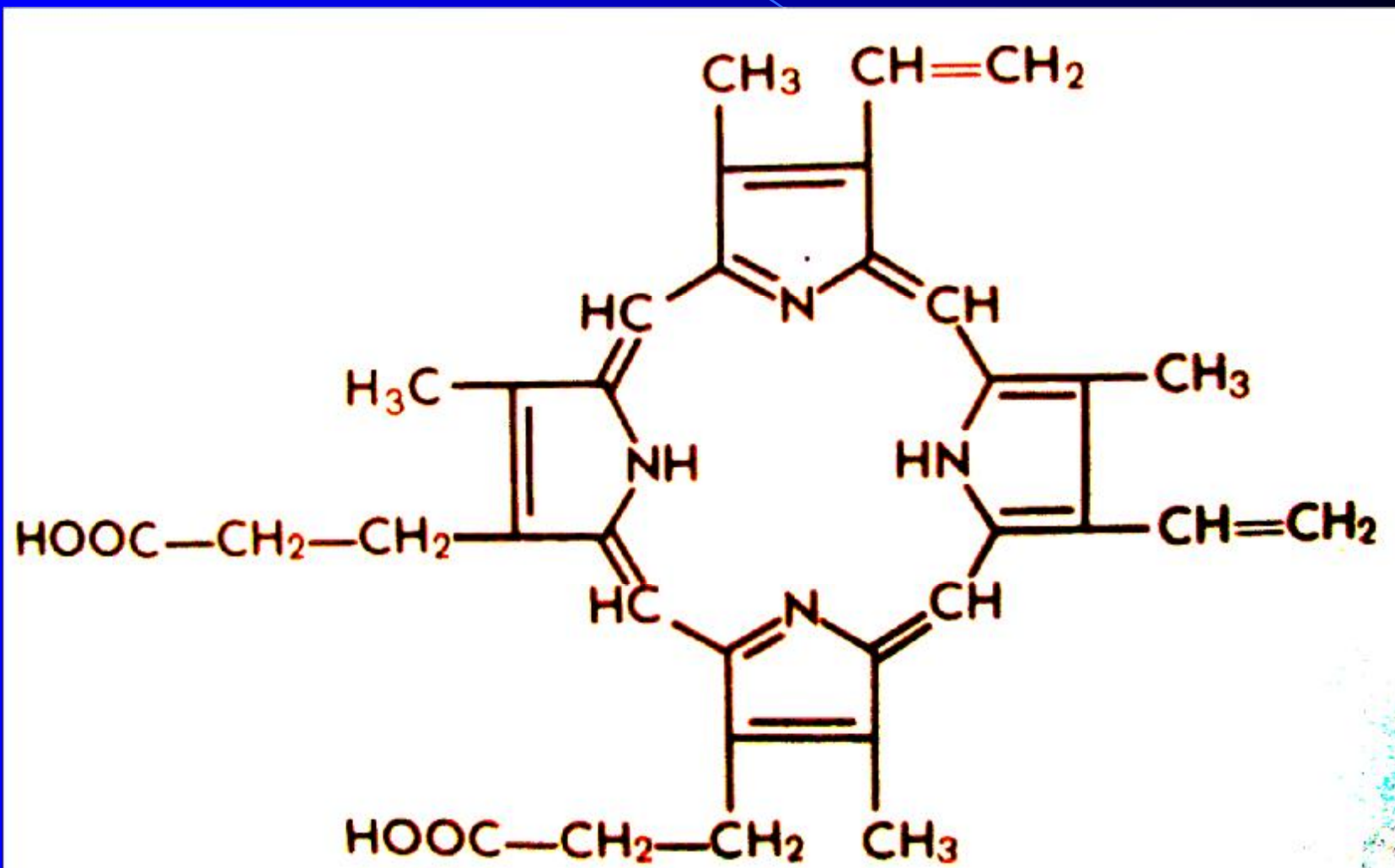
+ HNO₃

NH₄NO₃

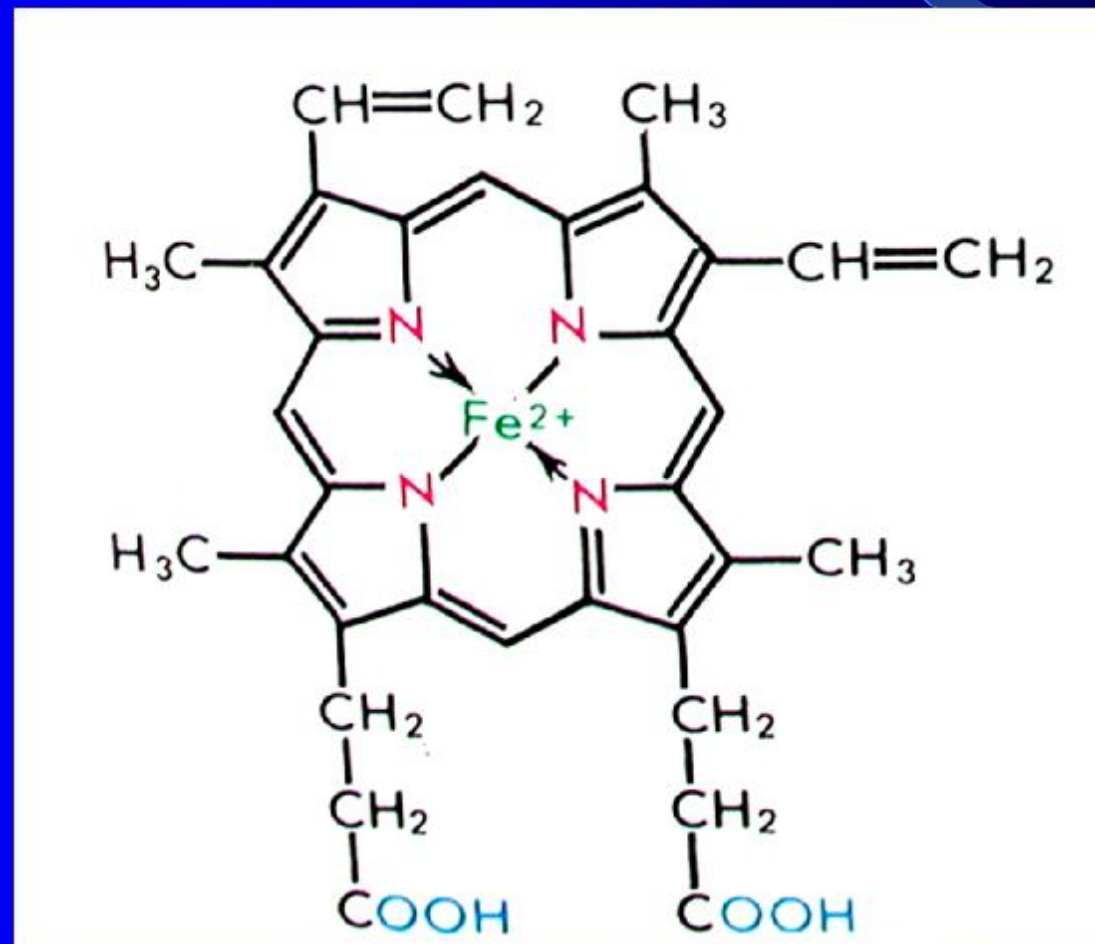
The background is a solid blue color with a subtle gradient. A thin, light blue curved line starts from the top left and arcs across the upper portion of the slide. On the right side, there is a dark blue triangular shape pointing towards the center, and a vertical blue bar at the bottom right corner.

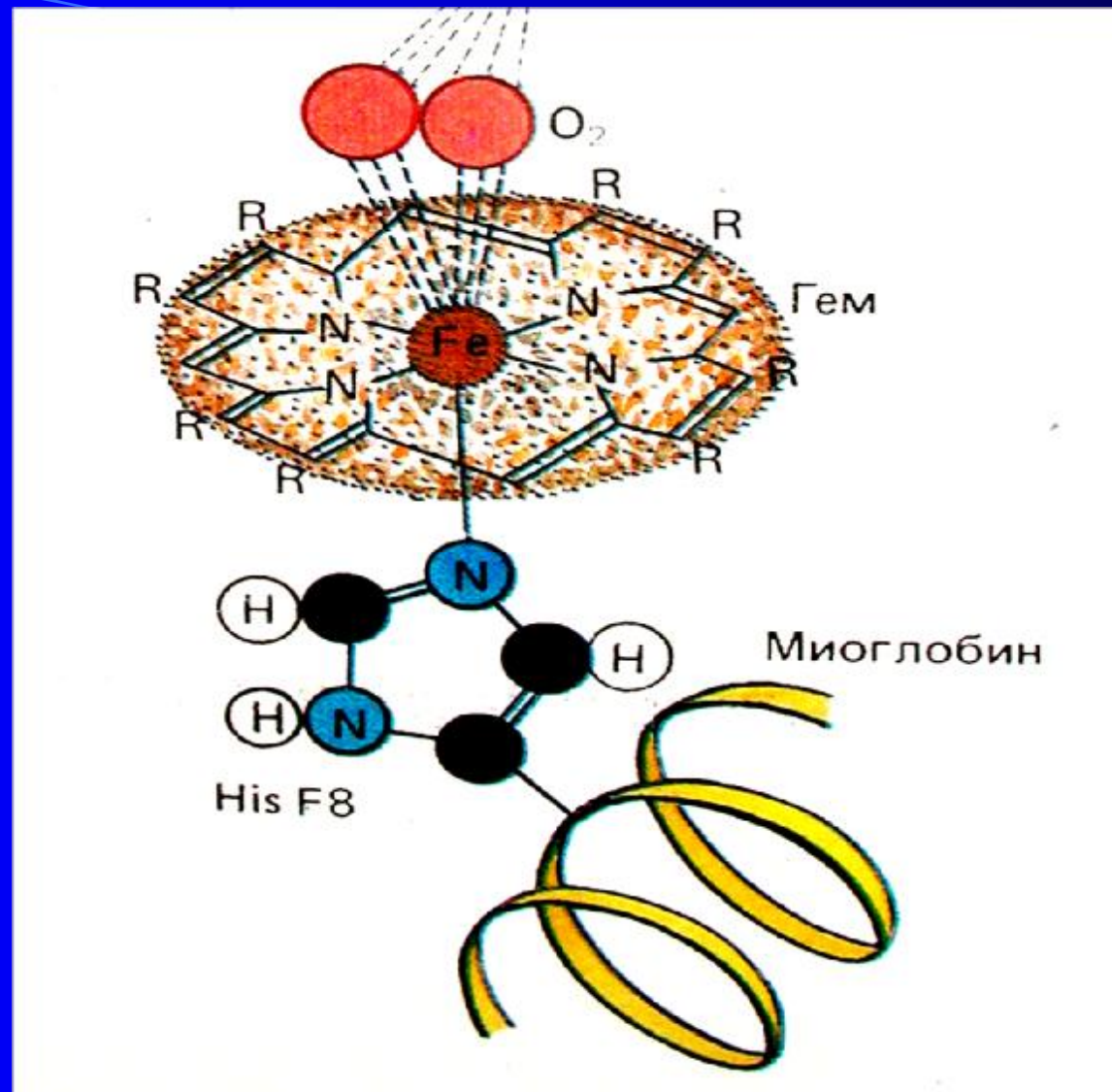
Биологическая роль комплексных соединений

Порфирин:



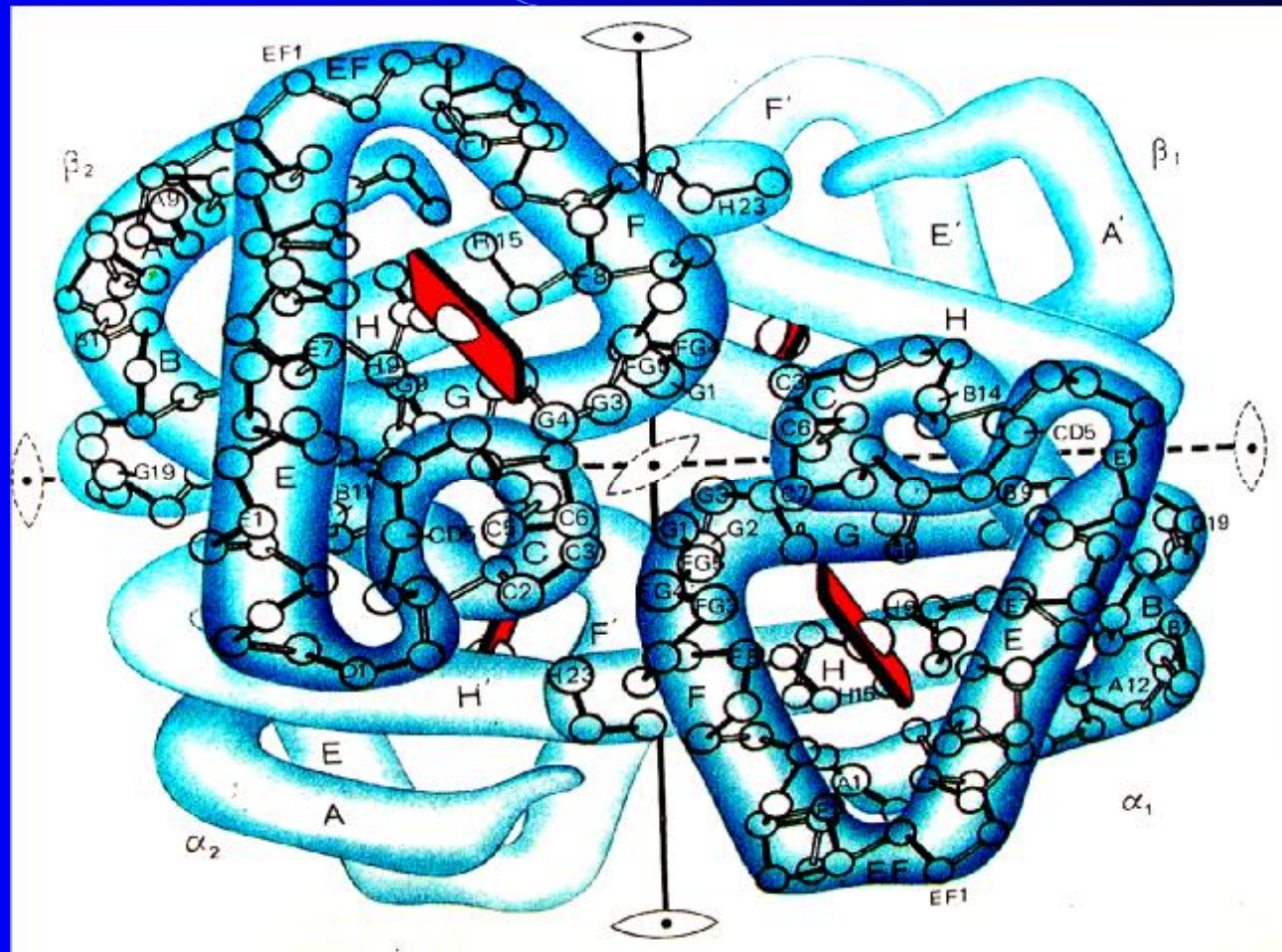
Активный центр миоглобина –
макроциклическое соединение –
гем:



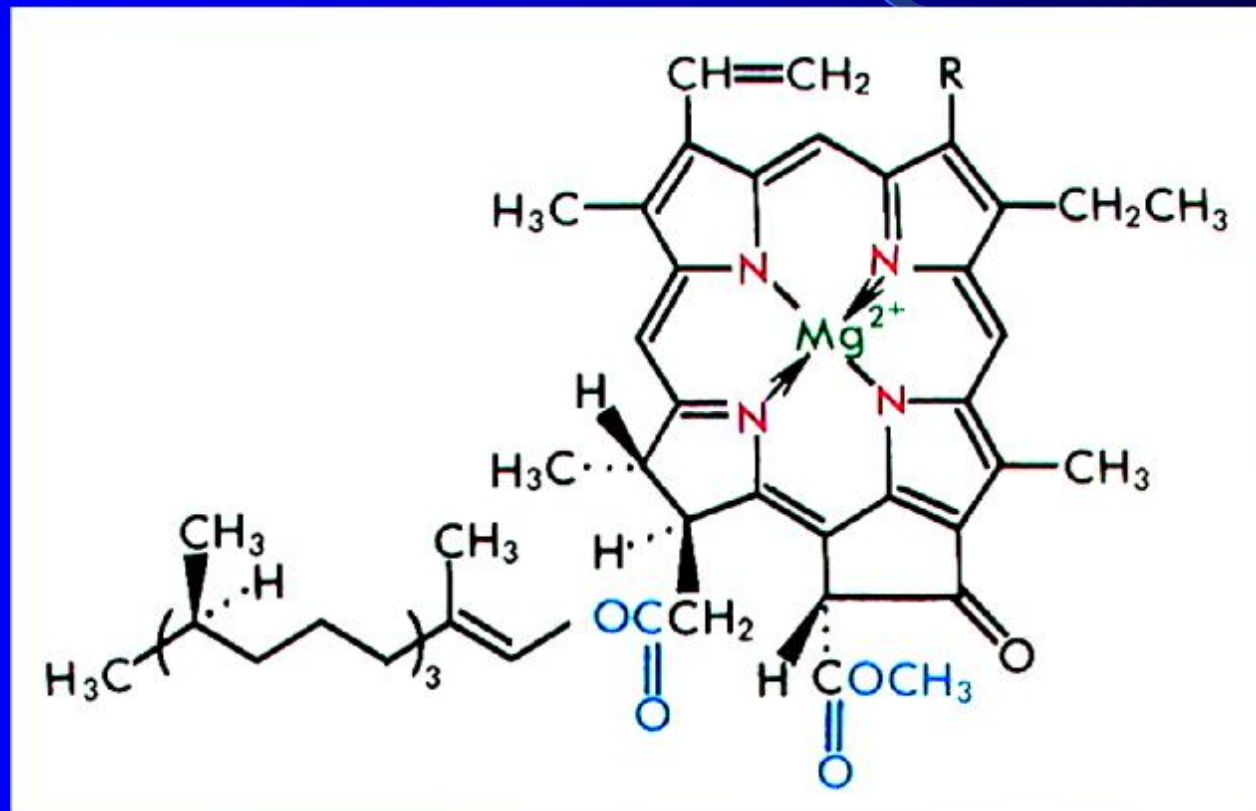


Создаёт депо кислорода в мышцах

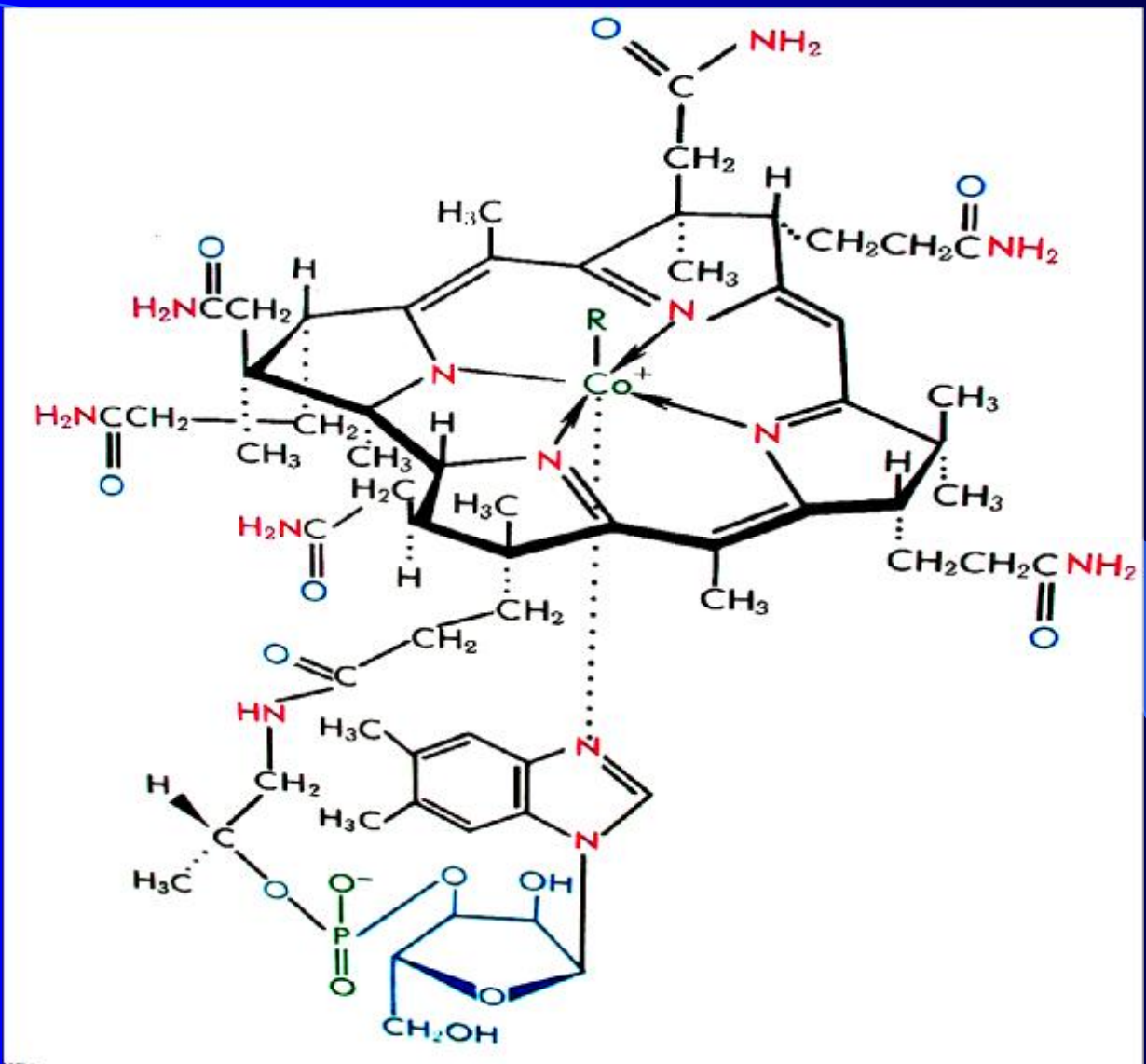
Гемоглобин:



Зеленый пигмент растений – хлорофилл:



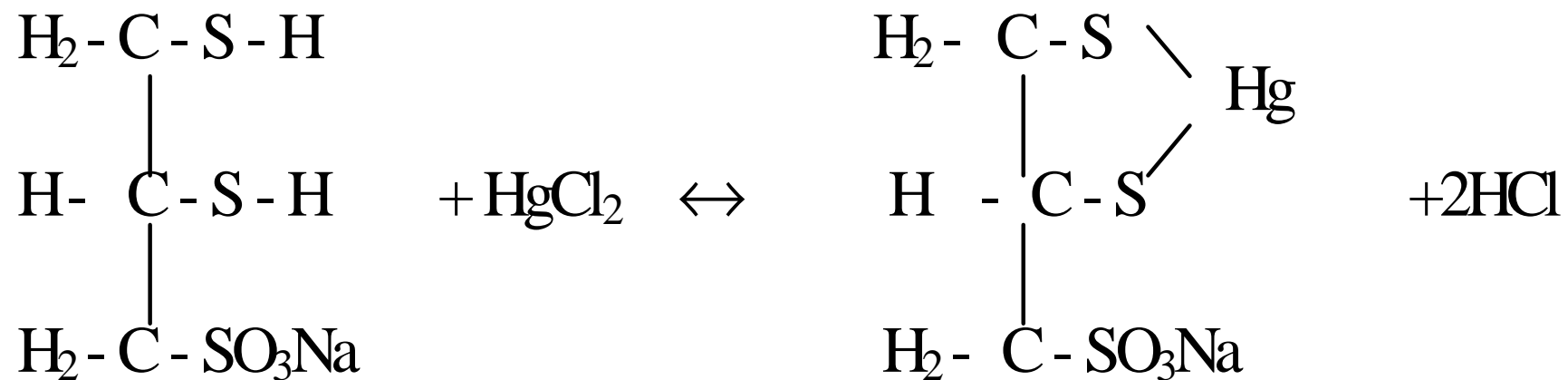
Синтезирует реакцию фотосинтеза



Витамин В₁₂

-антидоты: (унитиол)

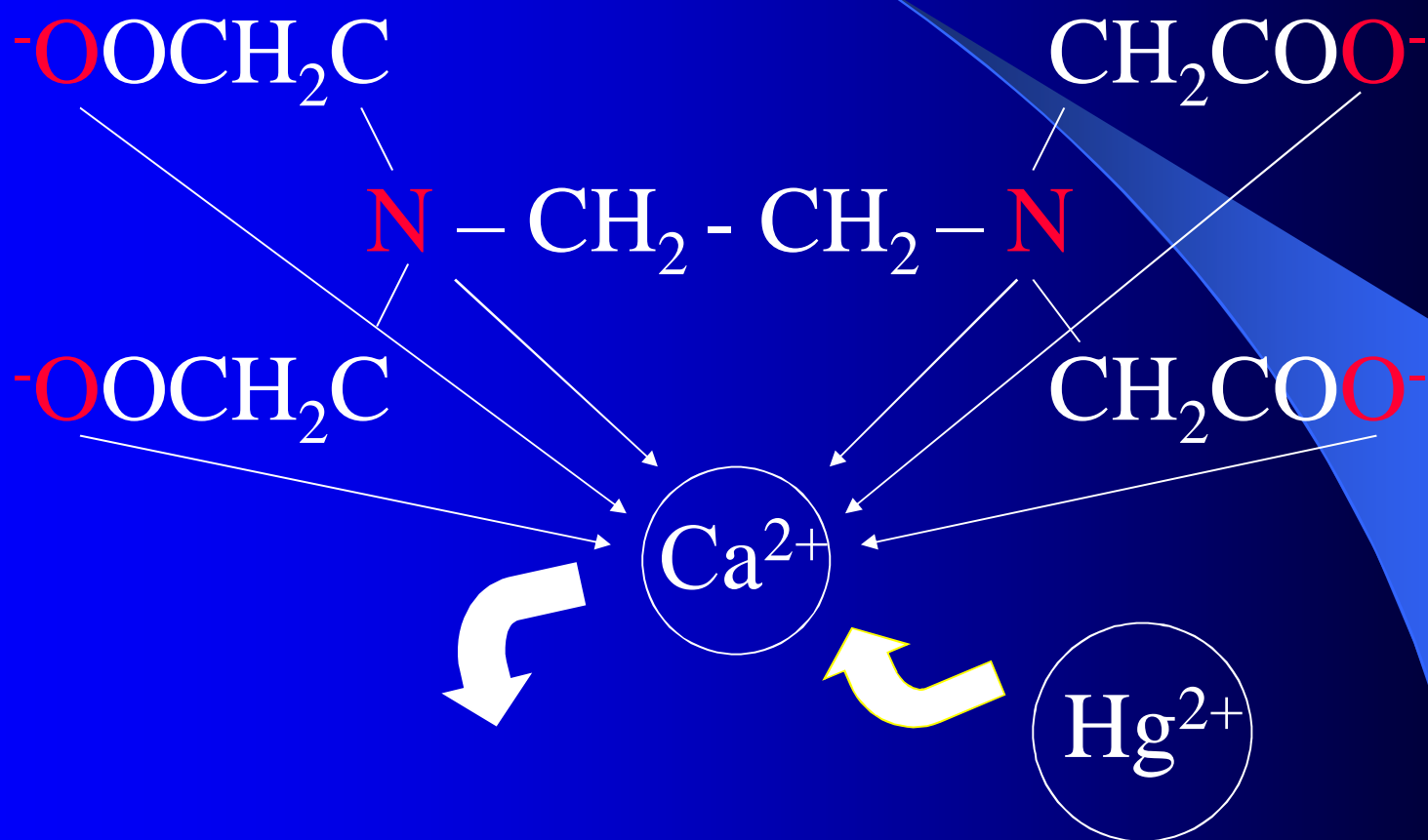
Меркаптидная связь



ЭДТА, Na₂ЭДТА, Na₂CaЭДТА

Применение комплексных соединений в медицине

-КОМПЛЕКСОНЫ: (тетрацин)



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



