

# КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

# КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

- ◎ Комплексные соединения — это соединения , образованные из простых, способные к самостоятельному существованию.
- ◎ Комплексные соединения образуют, как металлы, так и неметаллы.

# КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

- От комплексных соединений следует отличать молекулярные комплексы – соединения, образованные нейтральными молекулами, обычно не содержащие металлы.
- Основателем координационной теории комплексных соединений, является швейцарский химик Альфред Вернер.

# КООРДИНАЦИОННАЯ ТЕОРИЯ ВЕРНЕРА

- Большая часть элементов способна выступать в качестве комплексообразователей проявляя при этом два типа валентности: основную, соответствующую степени окисления, и побочную, соответствующую координационному числу.

# КООРДИНАЦИОННАЯ ТЕОРИЯ ВЕРНЕРА

- ◎ Элемент-комплексобразователь стремится к насыщению и главной и побочной валентности. При этом главная валентность насыщается только анионами, а побочная и анионами и нейтральными молекулами.
- ◎ Комплексные соединения характеризуются строго определенной геометрической формой.

# КООРДИНАЦИОННАЯ ТЕОРИЯ ВЕРНЕРА

- Согласно теории Вернера в большинстве комплексных соединений можно выделить внутреннюю и внешнюю сферы. Частицы внутренней сферы прочно связаны между собой и называются комплексным ионом. При записи комплексного иона его обычно заключают в квадратные скобки. Центральный атом или ион внутренней сферы носит название комплексообразователя. Ионы или молекулы, координирующиеся вокруг центрального атома во внутренней сфере называются лигандами.

# КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Центральный атом  
(комплексобразователь)

Лиганды



Катион внешней сферы

Внутренняя сфера  
(комплексный ион)

Координационное число

# ЦЕНТРАЛЬНЫЙ АТОМ

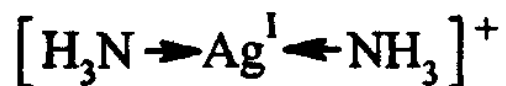
Центральный атом (комплексобразователь) - атом или ион, который занимает центральное положение в комплексном соединении. Роль комплексобразователя чаще всего выполняют частицы, имеющие свободные орбитали и достаточно большой положительный заряд ядра, а следовательно, могут быть акцепторами электронов (катионы d-, f-элементов).



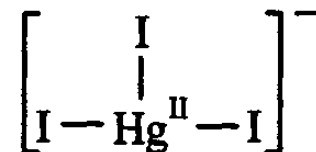
# КООРДИНАЦИОННОЕ ЧИСЛО

Число свободных атомных орбиталей, предоставляемых комплексообразователем, определяет его координационное число. Величина координационного числа зависит от многих факторов, но обычно она равна удвоенному заряду иона комплексообразователя.

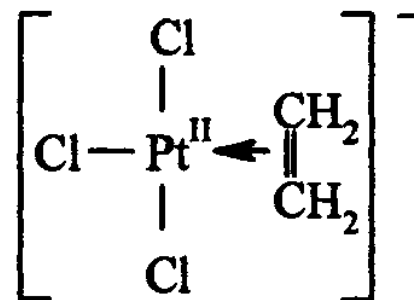
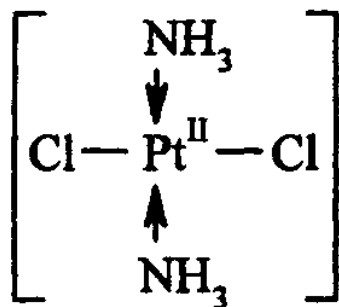
а) координационное число 2:



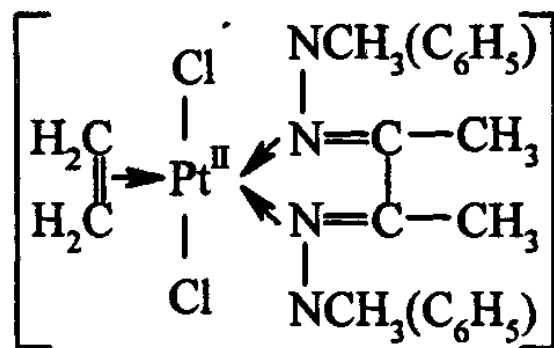
б) координационное число 3:



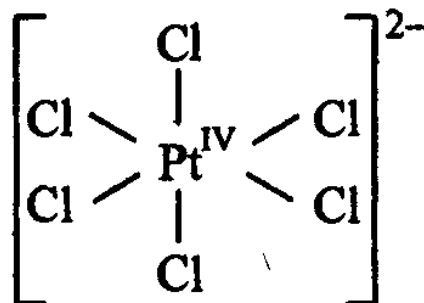
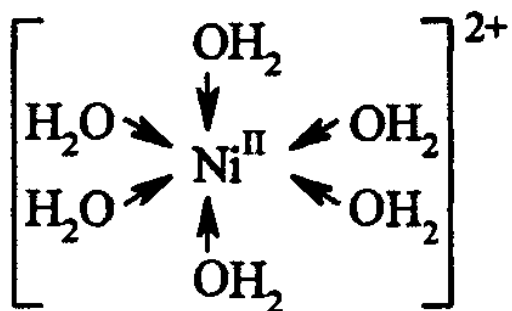
в) координационное число 4:



г) координационное число 5:



д) координационное число 6:



# ЛИГАНДЫ

Лиганды - ионы или молекулы, которые непосредственно связаны с комплексообразователем и являются донорами электронных пар. Эти электроноизбыточные системы, имеющие свободные и подвижные электронные пары, могут быть донорами электронов:

- ⊙ полярные молекулы —  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$ ;
- ⊙ простые ионы —  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{H}^+$ ;
- ⊙ сложные ионы —  $\text{CN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{OH}^-$ .

# КЛАССИФИКАЦИЯ КС ПО ЗАРЯДУ ВНУТРЕННЕЙ СФЕРЫ

○ Катионные комплексы образованы в результате координации вокруг положительного иона нейтральных молекул ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  и др.). Внутренняя сфера имеет положительный заряд.

$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  — хлорид тетраамминцинка(II)

# КЛАССИФИКАЦИЯ КС ПО ЗАРЯДУ ВНУТРЕННЕЙ СФЕРЫ

◎ Анионные комплексы: В роли комплексообразователя выступает ион с положительной степенью окисления, а лигандами являются простые или сложные анионы.

Внутренняя сфера имеет отрицательный заряд:

$K_2[BeF_4]$  — тетрафторобериллат (II) калия

# КЛАССИФИКАЦИЯ КС ПО ЗАРЯДУ ВНУТРЕННЕЙ СФЕРЫ

- Нейтральные комплексы образуются при координации молекул вокруг нейтрального атома, а также при одновременной координации вокруг положительно заряженного — комплексообразователя отрицательных ионов и молекул. Внешняя сфера отсутствует.  
 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  — дихлородиамминплатина(II)

# КЛАССИФИКАЦИЯ КС ПО ПРИРОДЕ ЛИГАНДА

◎ Аммиакаты — соединения, в которых лигандами служат молекулы аммиака: ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$  .

◎ Аквакомплексы — в которых лигандом выступает вода:  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ ,  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$  .

# КЛАССИФИКАЦИЯ КС ПО ПРИРОДЕ ЛИГАНДА

◎ Карбонилы — комплексные соединения, в которых лигандами являются молекулы оксида углерода (II):  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ ,  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ .

◎ Ацидокомплексы — комплексы, в которых лигандами являются кислотные остатки:  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ , комплексные кислоты:  $\text{H}_2[\text{CoCl}_4]$ ,  $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ .



# КЛАССИФИКАЦИЯ КС ПО ПРИРОДЕ ЛИГАНДА

## ○ Гидроксокомплексы

—

комплексные соединения, в  
которых в качестве лигандов  
выступают гидроксид-ионы:

$\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ ,  $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$  и др.

# КЛАССИФИКАЦИЯ КС ПО ДЕНТАТНОСТИ

◎ Дентатность лиганда — количественная характеристика донорно-акцепторной способности лиганда, измеряемая числом координационных мест, занимаемых одним лигандом во внутренней сфере комплекса.

# КЛАССИФИКАЦИЯ КС ПО ДЕНТАТНОСТИ

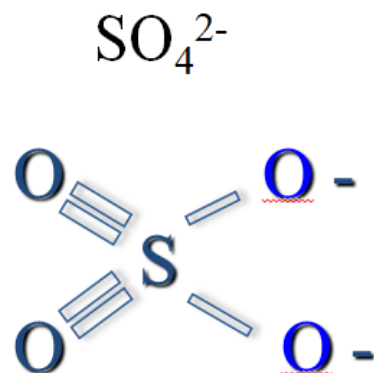
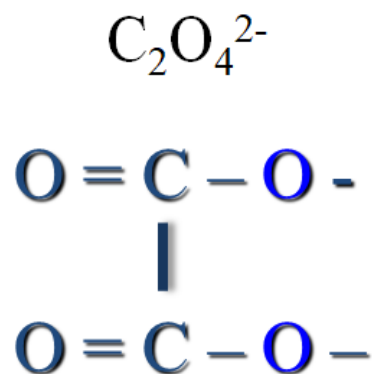
## А) Монодентантные лиганды

Пример:

$\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Br}^-$ , молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$

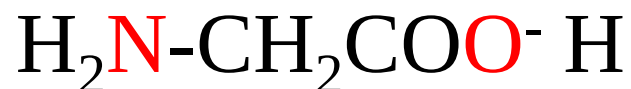
## Б) Бидентантные лиганды

Пример:

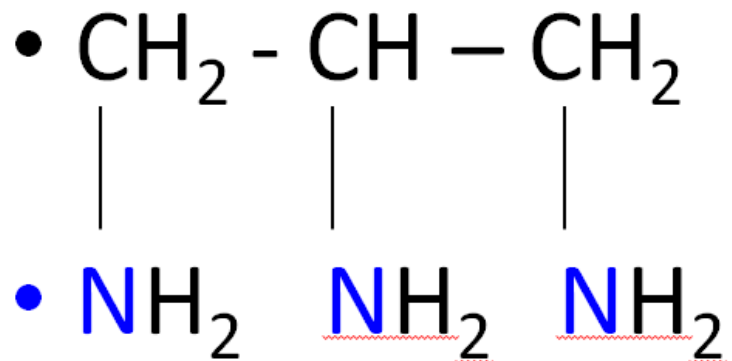


# КЛАССИФИКАЦИЯ КС ПО ДЕНТАТНОСТИ

## В) Амбидентатные лиганды



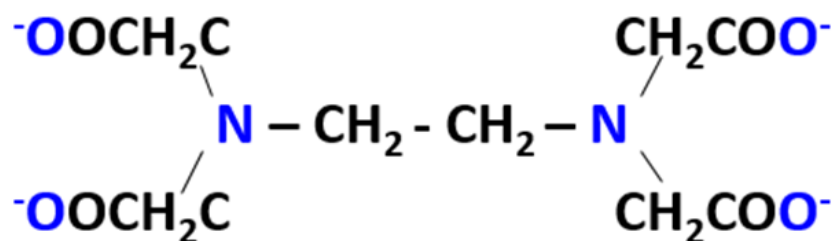
## Г) Полидентантные (хилатные) лиганды



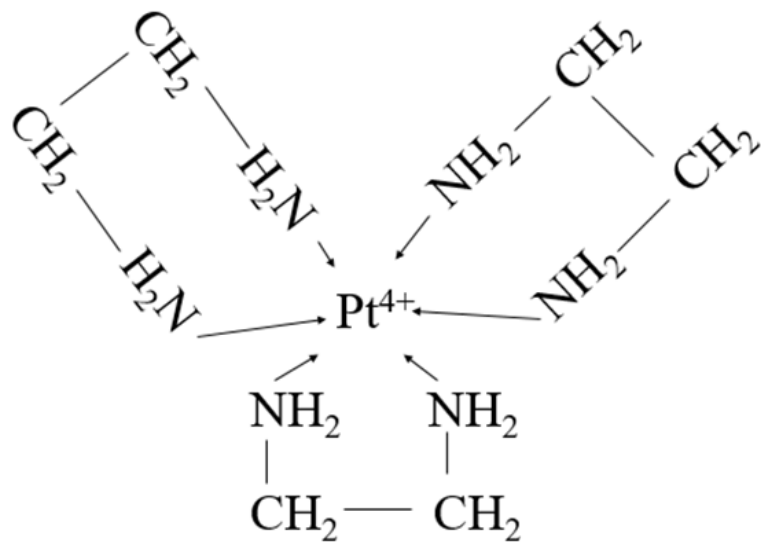
триаминопропан

# КЛАССИФИКАЦИЯ КС ПО ДЕНТАТНОСТИ

ЭДТА (этилендиаминтетраацетат –анион)



Этилендиаминовый комплекс платины(IV):



Chela (греч.) - клешня

# ПО СПОСОБНОСТИ К ИОНИЗАЦИИ

Комплексные соединения можно классифицировать на электролиты и неэлектролиты

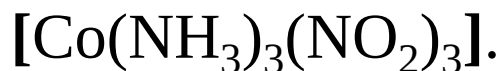
К электролитам относят:

А) Комплексные кислоты:  $\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

Б) Комплексные основания  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6] (\text{OH})_6$

В) Комплексные соли  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ ,  
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{OH})_6]$

К неэлектролитам относят нейтральные координационные соединения:



# НОМЕНКЛАТУРА КС

- В названии комплексного соединения первым указывают отрицательно заряженную часть — анион, затем положительную часть — катион.
- Название комплексной части начинают с указания состава внутренней сферы. Внутреннюю сферу называют с права на лево, начинают с координационного числа, затем называют лиганды и комплексообразователь.

# НОМЕНКЛАТУРА КС

- Число монодентатных лигандов указывают греческими числительными: 1 — моно (часто не приводится), 2 — ди, 3 — три, 4 — тетра, 5 — пента, 6 — гекса. Для полидентатных лигандов (например, этилендиамин, оксалат) используют бис-, трис-, тетракис- и т. д.



# НОМЕНКЛАТУРА КС

⊙ Лиганды — анионы, прибавляя к их латинскому названию окончание «о».

Например:  $\text{Cl}^-$  — хлоро,  $\text{CN}^-$  — циано,  $\text{SCN}^-$  — тиоцианато,  $\text{NO}_3^-$  — нитрато,  $\text{SO}_3^{2-}$  — сульфито,  $\text{OH}^-$  — гидроксо и т. д. При этом пользуются терминами: для координированного аква — аммин, для воды — аква, для оксида углерода (II) — карбонил.

# НОМЕНКЛАТУРА КС

- ⊙ Затем называют комплексообразователь , римскими цифрами указывают (в скобках) степень окисления комплексообразователя..
- ⊙ После обозначения состава внутренней сферы называют внешнюю сферу.

# НОМЕНКЛАТУРА КС

Примеры:



дигидроксотетрахлороплатинат(IV) аммония



дихлоротетраамминплатины(IV)

# ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ КС

- ⊙ В образовании комплексных соединений важную роль играют донорно-акцепторные взаимодействия лиганда и центрального атома. Донором электронной пары, как правило, является лиганд. Акцептором - центральный атом, который имеет свободные орбитали. Связь эта прочна и не разрывается при растворении комплекса (неионогенна), и ее называют координационной.

# ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ КС

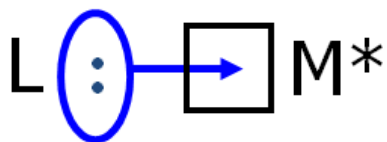
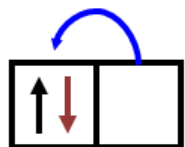
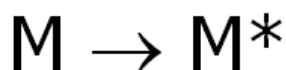
- ⊙ Мерой прочности химической связи является степень перекрывания орбиталей лиганда и центрального атома.
- ⊙ Направленность связей центрального атома определяет геометрию комплекса.

# ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ КС

- Для объяснения направленности связей используются представления о гибридизации атомных орбиталей центрального атома. Число гибридных орбиталей всегда равно числу исходных. Гибридные облака располагаются в атоме на максимальном удалении друг от друга.

# ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ КС

Метод валентных связей: связь — ковалентная, лиганд —  
донор, комплексообразователь — акцептор

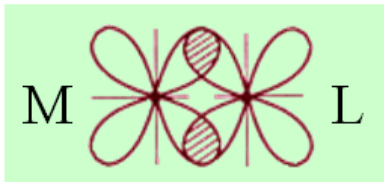
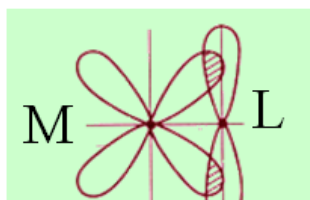
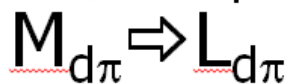
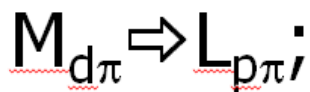


1) L предоставляет пару электронов

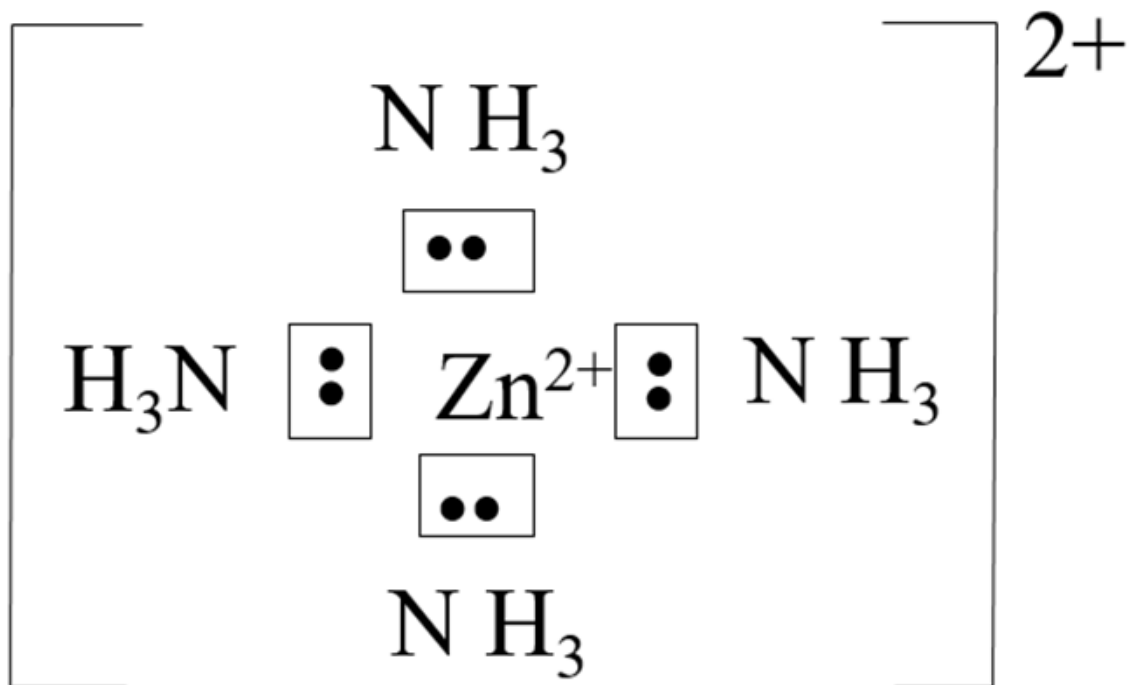
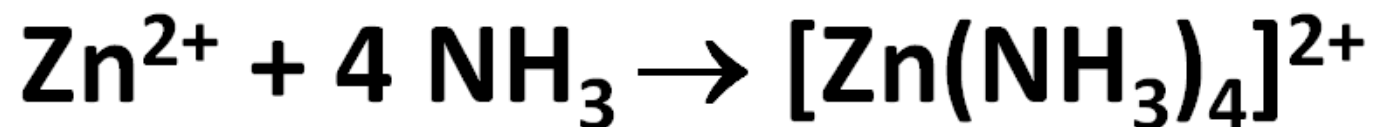
2) M переходит в возбужд. сост.,  
происходит гибридизация АО

3) Объед. неспар. эл-нов комплексообр.  
(обр. вакантных АО)

4) Перекрывание АО пары эл-нов L и  
вакантной АО M\*

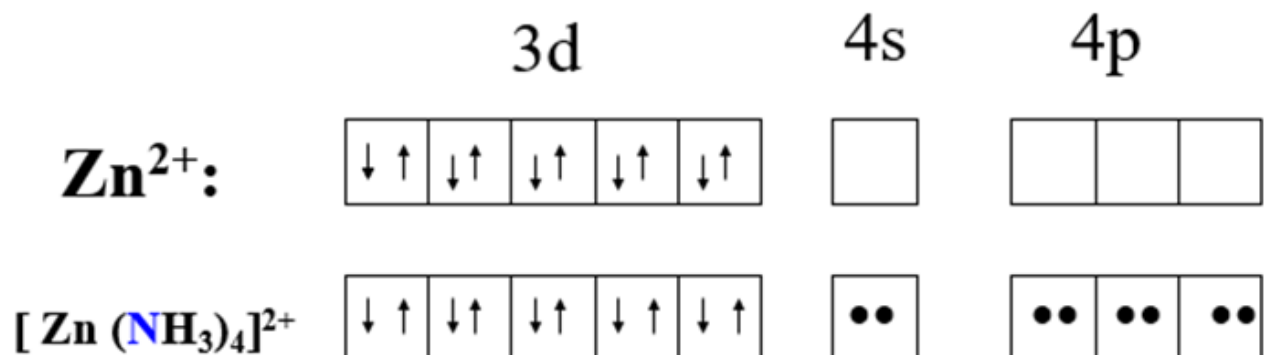
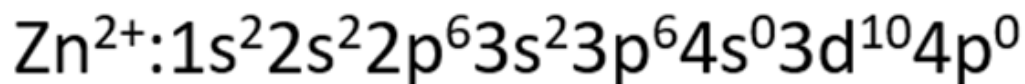
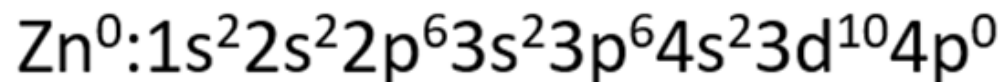


# ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ КС



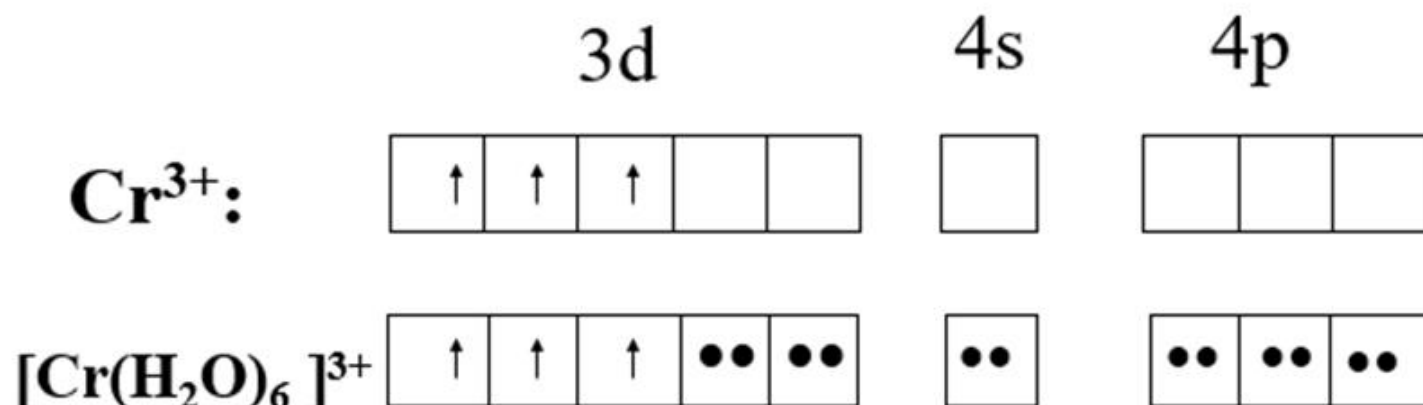


# ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ КС



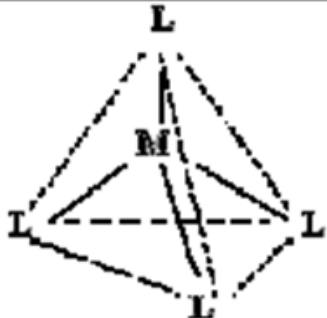
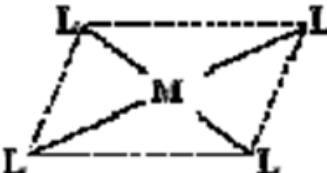
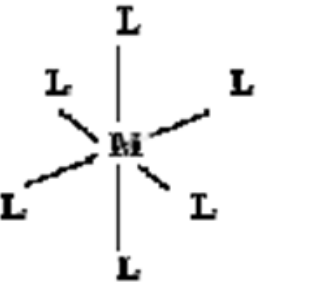
**sp<sup>3</sup> гибридизация АО**  
**тетраэдрическая структура**

# ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ КС



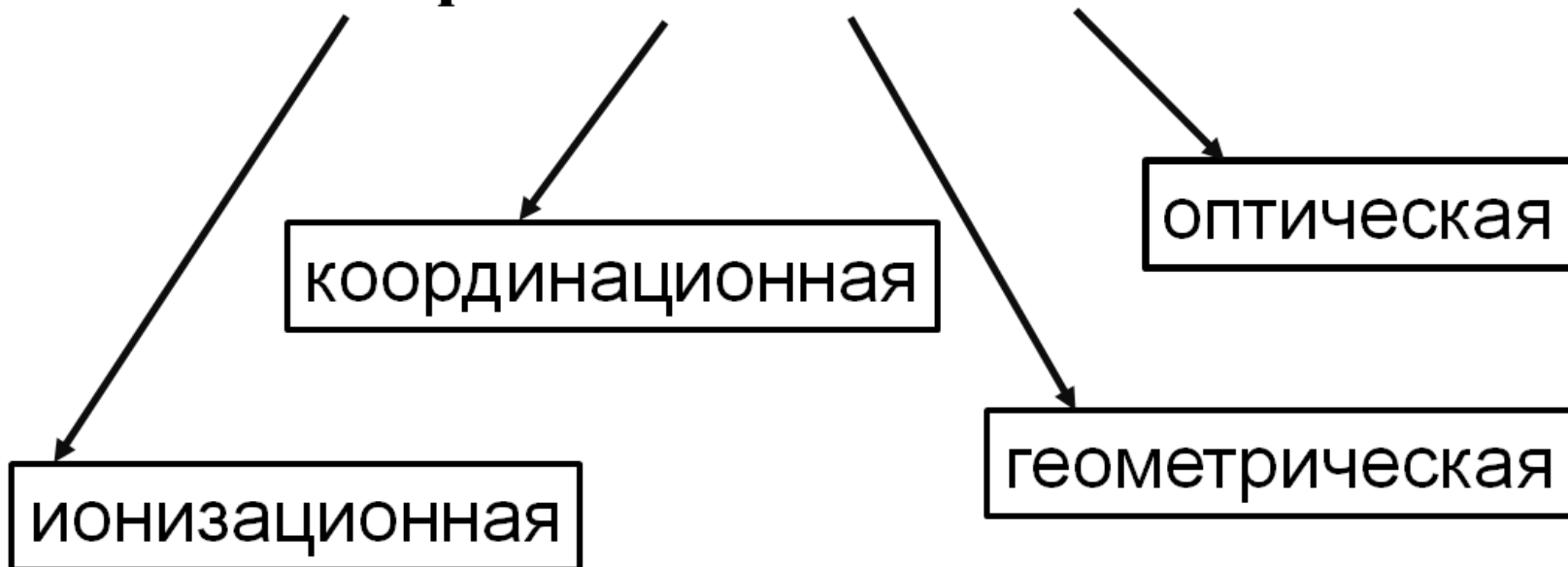
$d^2sp^3$  гибридизация АО  
октаэдрическая структура

# ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ КС

| К.Ч. | Тип гибридизации                                         | Геометрия расположения связей                                                       | Структура             | Пример комплексного соединения                                               |
|------|----------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|------------------------------------------------------------------------------|
| 2    | sp                                                       | L – M – L                                                                           | линейная              | $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$                                               |
| 4    | $\text{sp}^3$                                            |    | тетраэдрическая       | $[\text{BF}_4]^-$<br>$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$                       |
| 4    | $\text{sp}^2\text{d}$                                    |   | квадратно-плоскостная | $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$<br>$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ |
| 6    | $\text{sp}^3\text{d}^2$ ,<br>( $\text{d}^2\text{sp}^3$ ) |  | октаэдрическая        | $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3+}$<br>$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4+}$           |

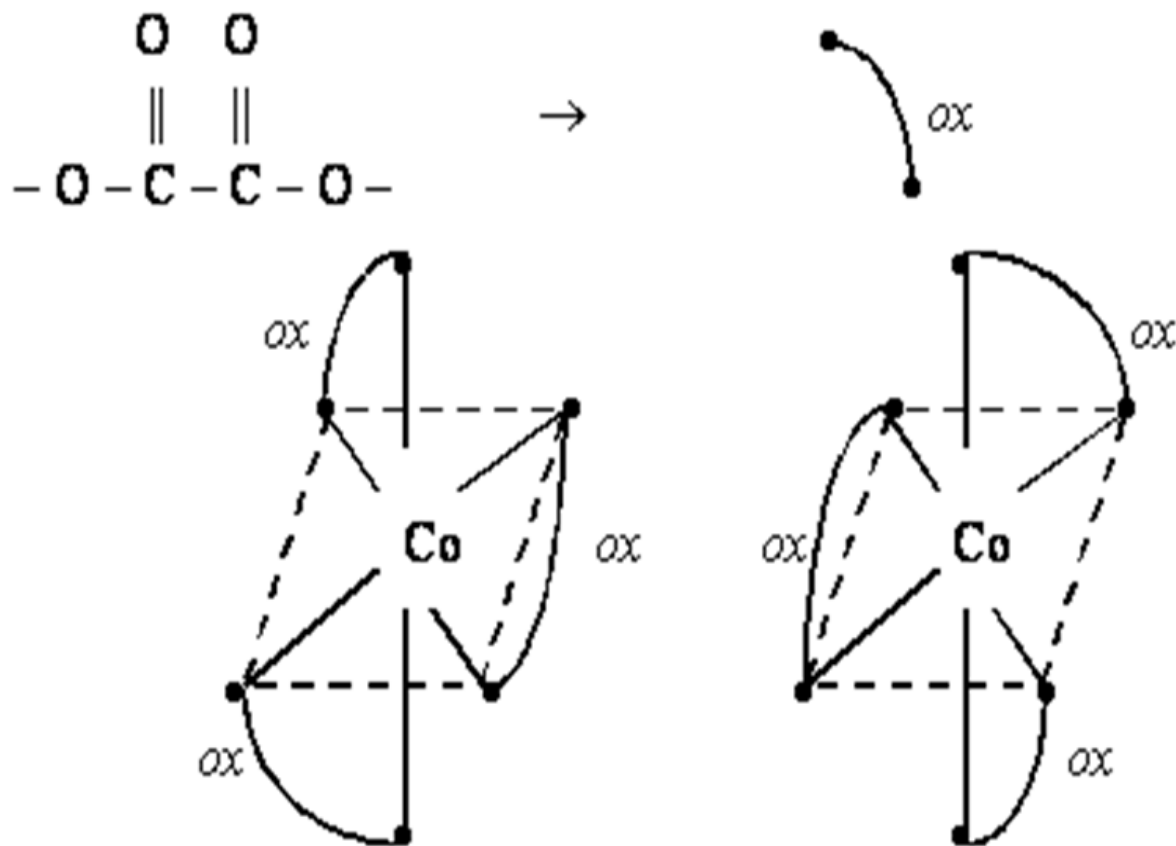
# ИЗОМЕРИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

## Изомерия комплексных соединений.



# ИЗОМЕРИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

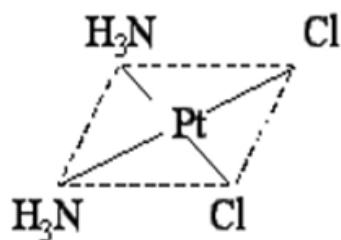
## Оптическая изомерия



Триоксалатокобальтат(III)- ион  $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$

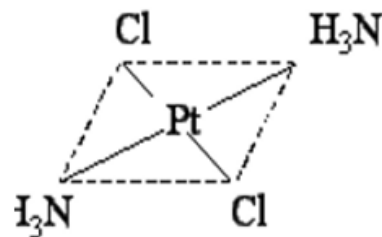
# ИЗОМЕРИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

## Геометрическая (цис – транс) изомерия



*цис-изомер*

соль Пейроне



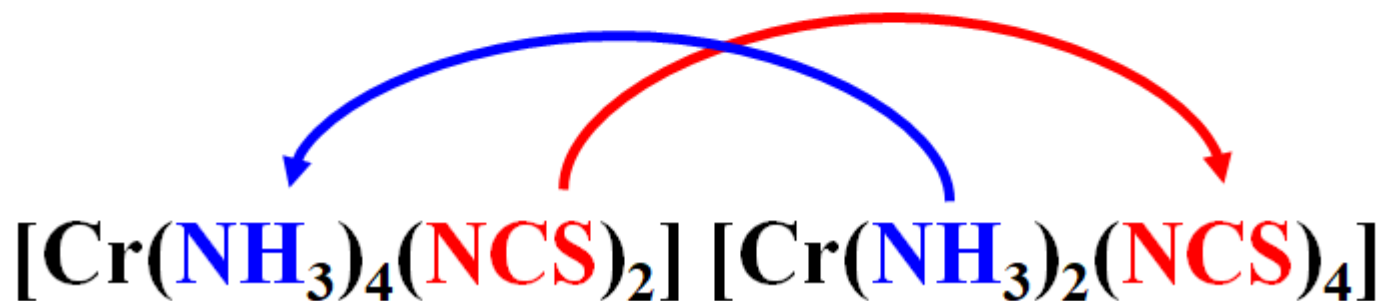
*транс-изомер*

соль Рейзе

цис- и транс-изомеры дихлородиамминплатины(II)

# ИЗОМЕРИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

## Координационная изомерия

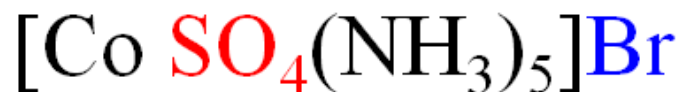


# ИЗОМЕРИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

## Ионизационная изомерия



красно-фиолетовый цвет



красный цвет





## ПЕРВИЧНАЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ КС



При первичной диссоциации комплекса, имеющего ионы во внешней сфере, соединение ведет себя как сильный электролит - распадается на ионы полностью.

# ДИССОЦИАЦИЯ КС ПО ВНУТРЕННЕЙ СФЕРЕ (ВТОРИЧНАЯ ДИССОЦИАЦИЯ)



$$K_{\text{H}_1} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+ \cdot [\text{NH}_3]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]}$$



$$K_{\text{H}_2} = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+}$$

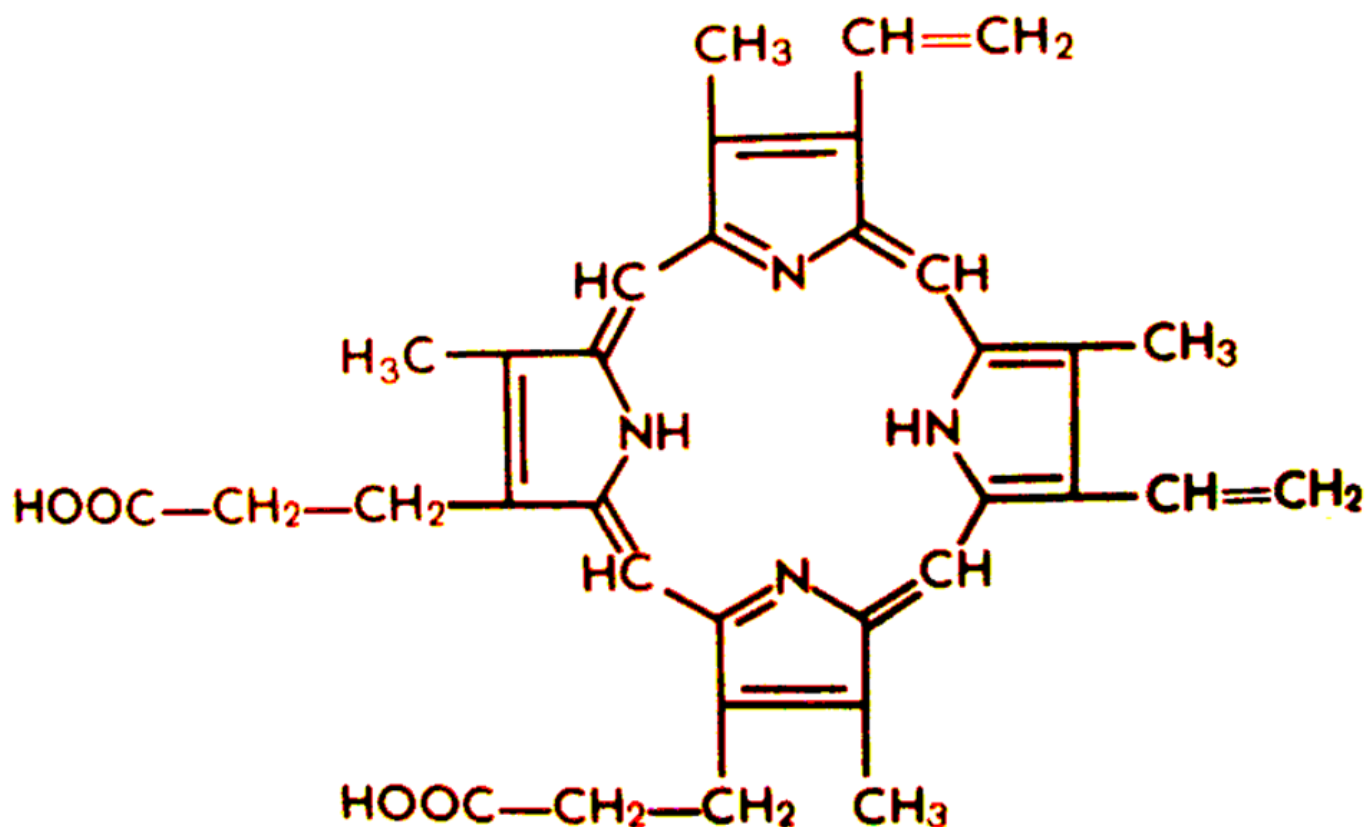
**Суммарное уравнение диссоциации:**



$$K_{\text{H}} = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]}$$

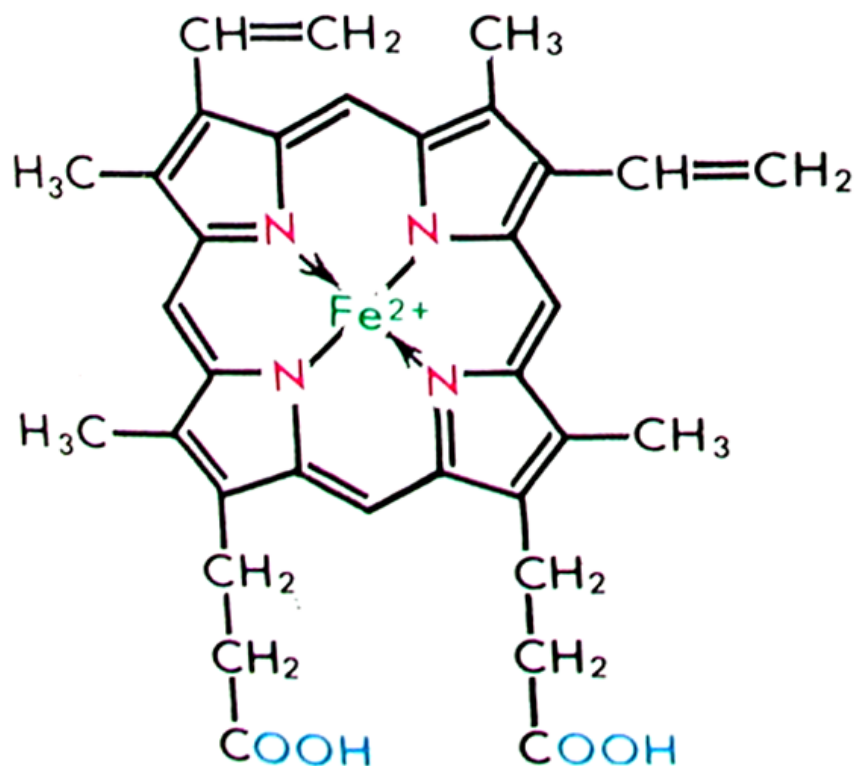
# БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

## Порфирин:

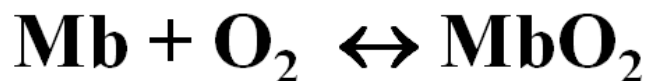
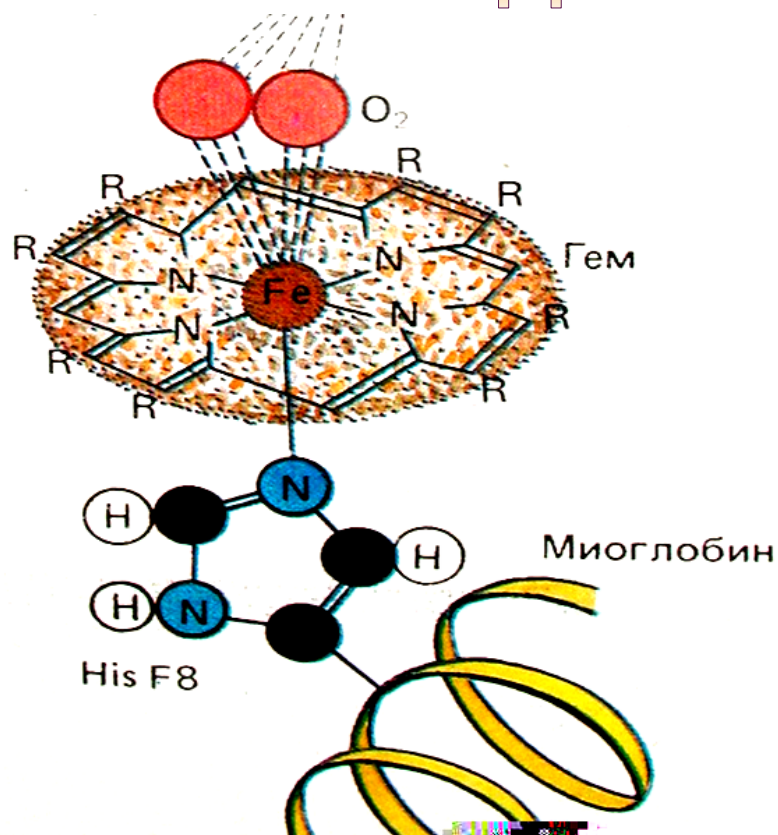


# БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Активный центр миоглобина (кислород-связывающий белок скелетных мышц и мышцы сердца) – макроциклическое соединение – гем:



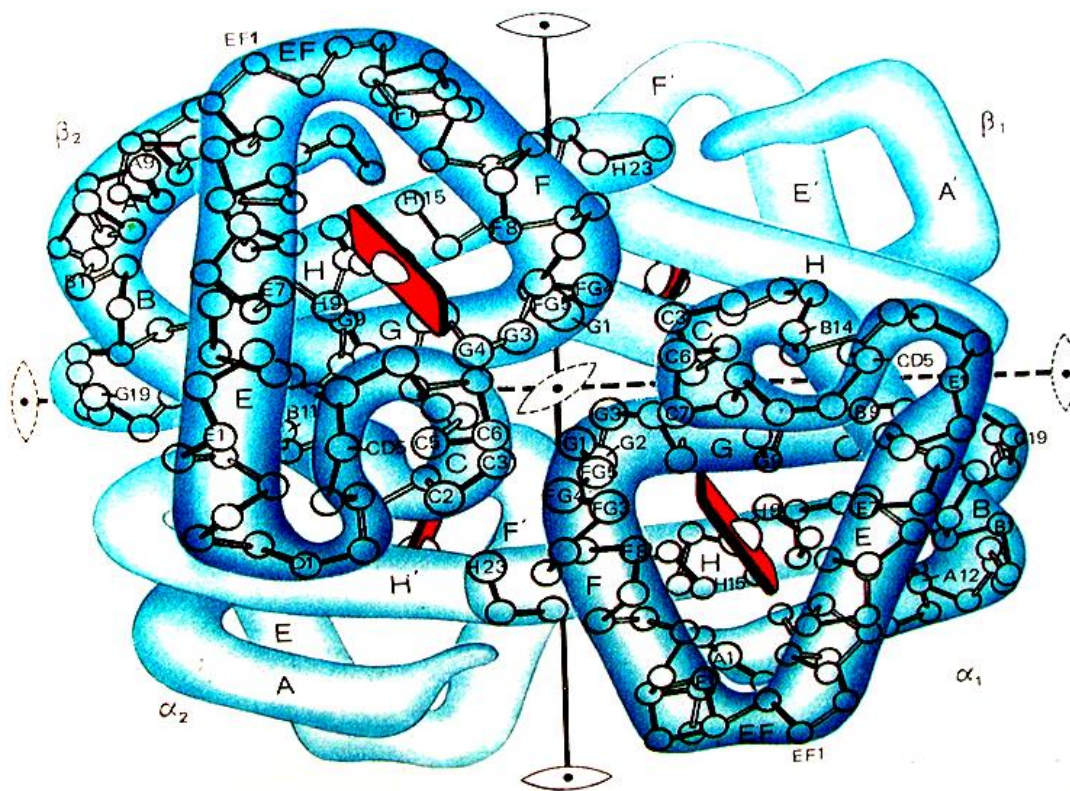
# БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ



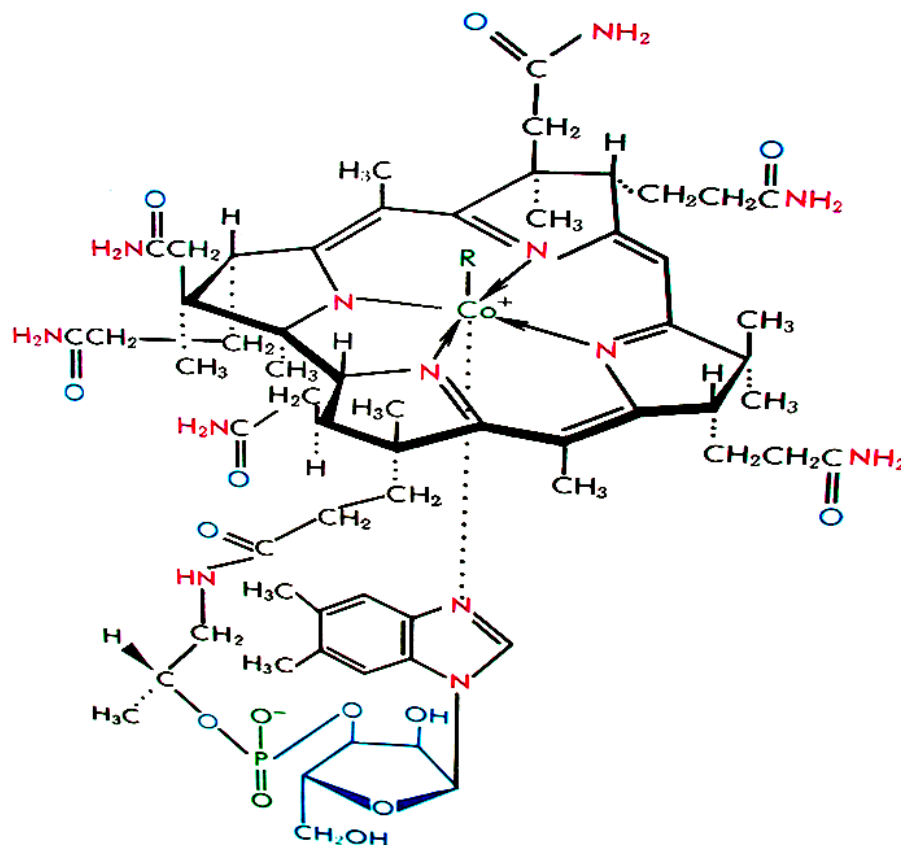
Создаёт депо кислорода в мышцах

# БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

## Гемоглобин:



# ПРИМЕНЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В МЕДИЦИНЕ



**Витамин В<sub>12</sub> (цианокобаламин). Дефицит его является причиной некоторых видов анемий.**

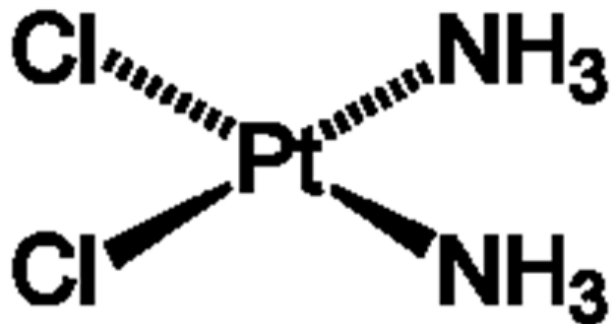


# ПРИМЕНЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В МЕДИЦИНЕ

Противоопухолевый препарат:

цис-изомер дихлородиамминплатины

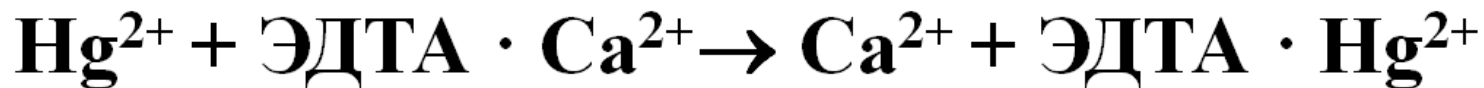
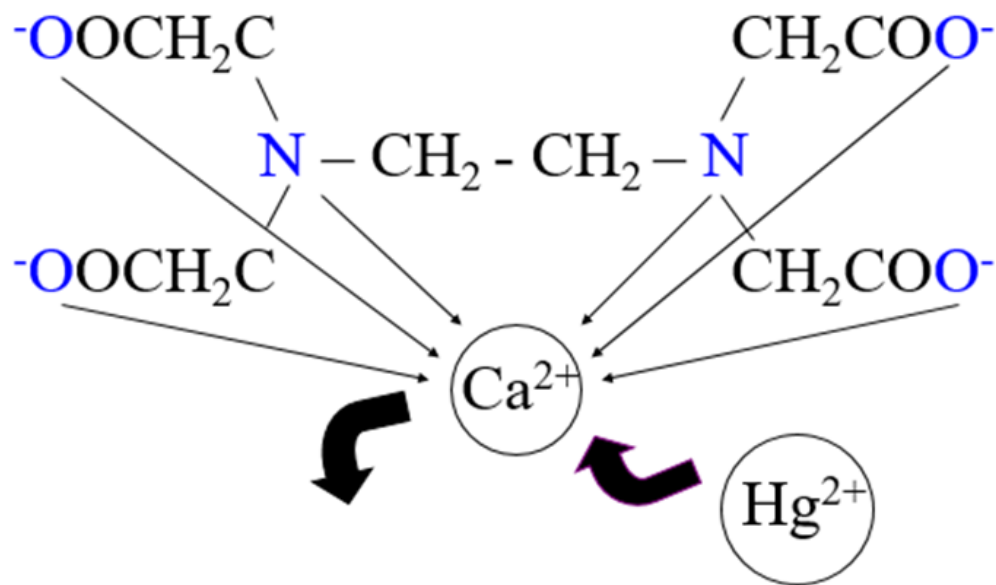
**ЦИСПЛАТИН** — оказывает противоопухолевое, цитостатическое, иммунодепрессивное, алкилирующее фармакологическое действие.





# ПРИМЕНЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В МЕДИЦИНЕ

Комплексоны (ЭДТА,  $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$ ,  $\text{Na}_2\text{CaЭДТА}$ ): тетацин



# ПРИМЕНЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В МЕДИЦИНЕ

Унитиол - антидот при отравлениях соединениями мышьяка, ртути и солями тяжелых металлов)

## Меркаптидная связь

