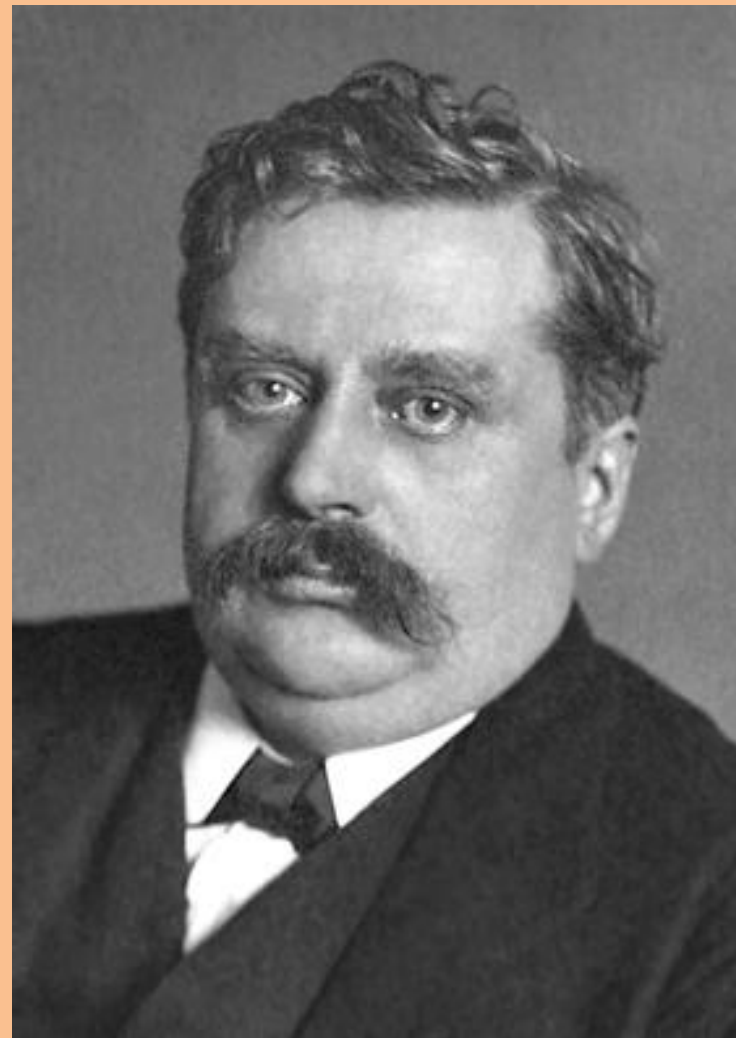


Комплексные соединения

**Захарова Екатерина
Константиновна,
кандидат химических наук**

Альфред Вернер

- Основателем координационной теории комплексных соединений является швейцарский химик Альфред Вернер (1866 – 1919); за работы в этой области ему в 1913 году была присуждена Нобелевская премия по химии.



ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Согласно координационной теории Вернера,

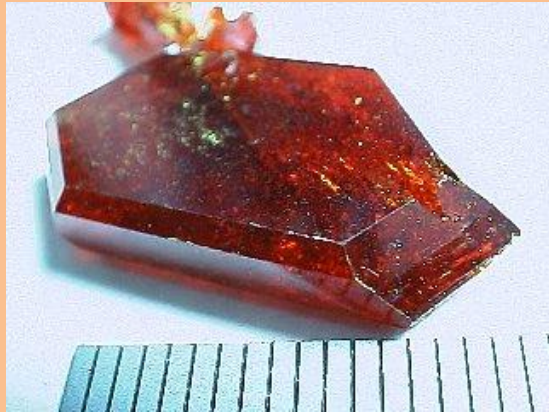
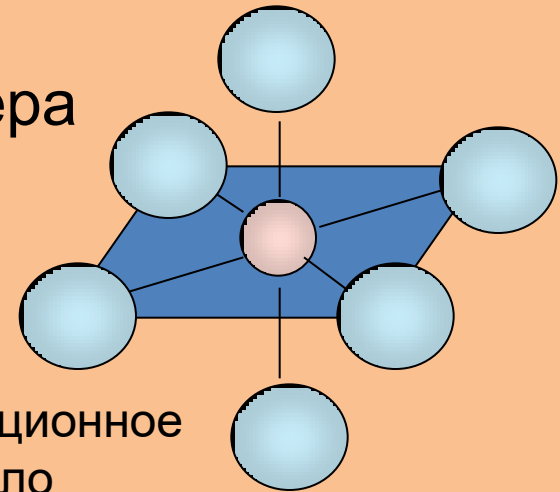
- ◎ Комплексные соединения – это координационные соединения сложного состава, содержащие центральный атом – *комплексобразователь* и непосредственно *связанные с ним молекулы или ионы*, так называемые *лиганды*.
- ◎ Комплексные соединения - устойчивые химические соединения сложного состава, в которых обязательно имеется хотя бы одна связь, образованная по донорно – акцепторному механизму.

- **Комплексообразователь и лиганды** составляют **внутреннюю сферу комплекса**, чаще заряженную + или -
- **Внешнюю сферу комплекса** будут формировать **противоионы**, которые с внутренней сферой связаны ионной связью
- $[ML_m]_n$ – общая формула комплексного иона

СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ. КЛАССИФИКАЦИЯ. НОМЕНКЛАТУРА

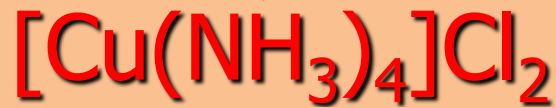
Внешняя
сфера

Внутренняя сфера



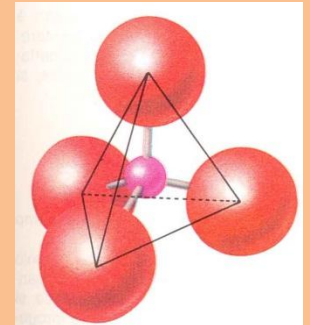
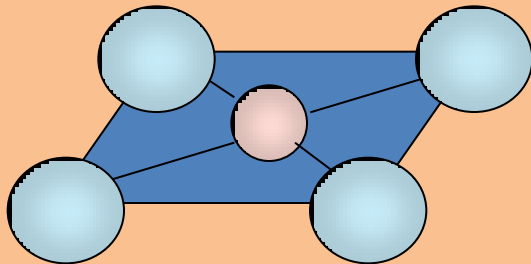
Ион-
Комплексо-
образователь

Координационное
число
Лиганды



Внутренняя
сфера

Внешняя
сфера



КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЬ

- Комплексообразователь (центральный атом) – атом или ион, который является акцептором электронных пар.
- В роли комплексообразователя (КО) выступают элементы, атомы которых имеют вакантные АО (d-, f-металлы)
 - ❖ Чаще всего – это катионы металлов, но могут быть и атомы металлов, например, $\text{Ni}(\text{CO})_4$ и неметаллов, например, I_3^- (здесь КО – I_2)

По способности к комплексообразованию

катионы металлов можно расположить в следующем порядке:

щелочные металлы (Na^+ , K^+) <

щелочноземельные металлы (Mg^{2+} , Ca^{2+}) <

переходные металлы (M)

- *Способность переходных металлов к комплексообразованию меняется обычно в соответствии с рядом Ирвинга-Вильямса:*



ЛИГАНДЫ

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

- В роли лигандов выступают элементы, атомы которых имеют **неподеленные (свободные) электронные пары**:

NH_3 , $\text{NH}_2\text{-R}$, H_2O , HOR , сложные эфиры, карбоновые кислоты, R-SH , RSR ,

PH_3 , CO , CO_2 , O_2 , -CN , -OH , Cl^- , Br^- , I^- , фосфаты, SO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

Примеры лигандов

Анионы бескислородных кислот

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

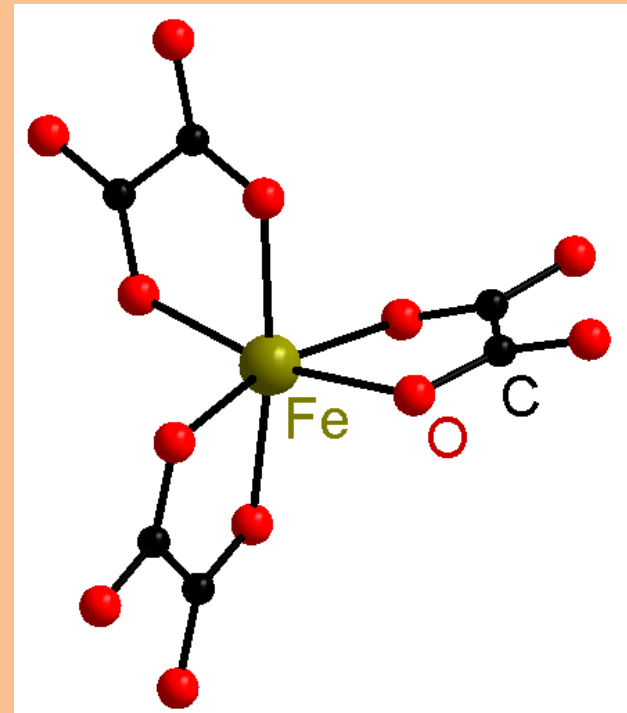
Остатки кислородсодержащих кислот

CH_3COO^- - ацетато-лиганд

CO_3^{2-} - карбонато-лиганд

$C_2O_4^{2-}$ - оксалато-лиганд

SO_4^{2-} - сульфато-лиганд

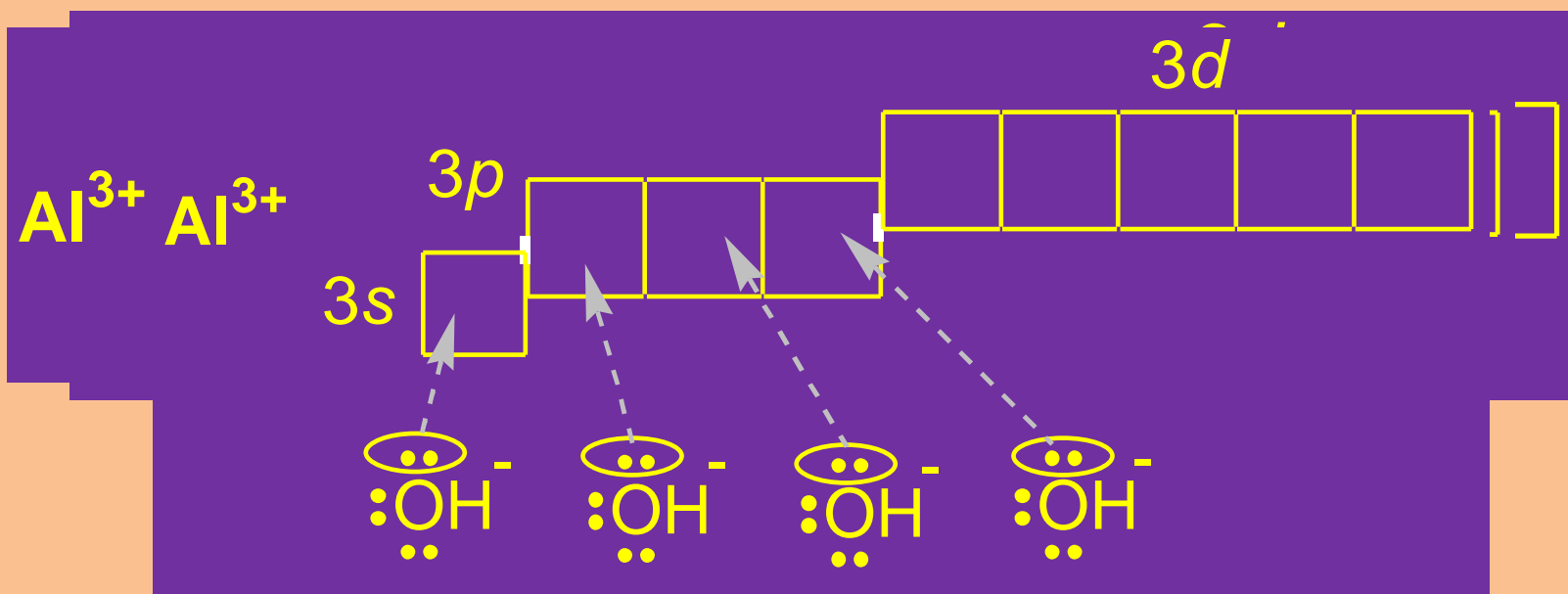


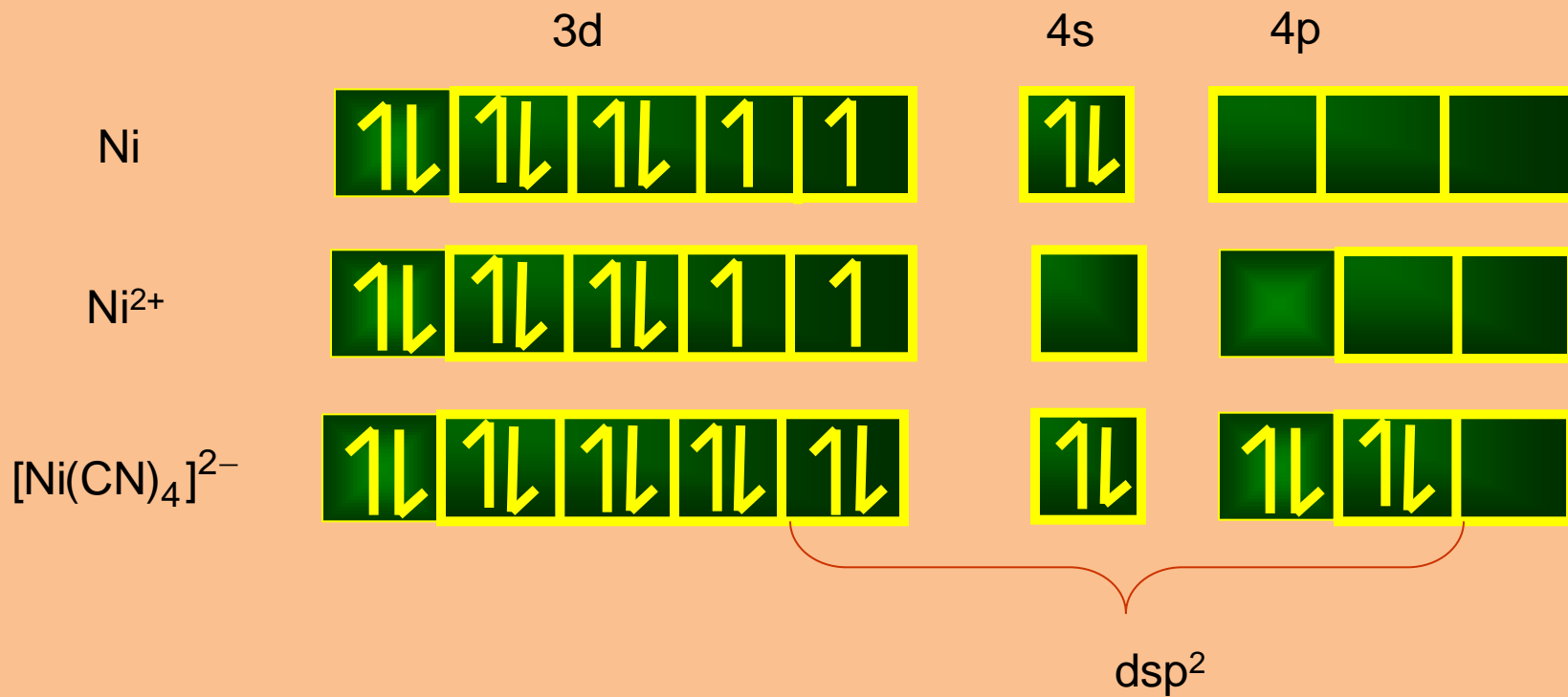
КООРДИНАЦИОННОЕ ЧИСЛО

- Координационное число (к.ч.) – это число свободных атомных орбиталей, предоставляемых комплексообразователем.
- Обычно к.ч. равно удвоенному заряду иона комплексообразователя.
- Наиболее характерные координационные числа – 2,4,6.

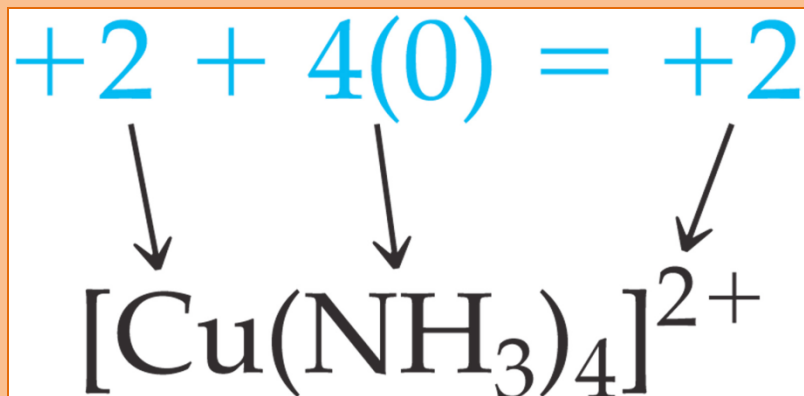
Комплексообразователь	Координационное число
Ag^+	2
$\text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$	4
$\text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{3+}$	6

МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСНОГО ИОНА





ПРИМЕР РАСЧЕТА ЗАРЯДА ВНУТРЕННЕЙ СФЕРЫ:
заряд внутренней сферы комплексного соединения Z равен алгебраической сумме зарядов комплексообразователя и лигандов.



ПРИМЕР СОСТАВЛЕНИЯ КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ:

Дано:

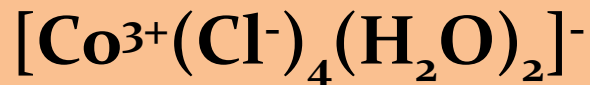
Комплексообразователь – Co^{3+}

Лиганды – Cl^- , H_2O

КЧ (Co^{3+}) = 6

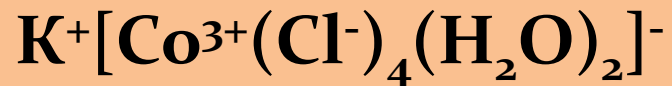
Ион внешней сферы K^+

Решение:



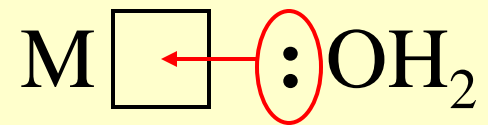
$$Z = 1 \cdot (+3) + 4 \cdot (-1) + 2 \cdot 0 = -1$$

Дописываем ионы внешней сферы:



ТИПЫ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

1. АКВАКОМПЛЕКСЫ

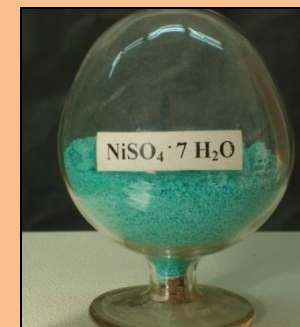
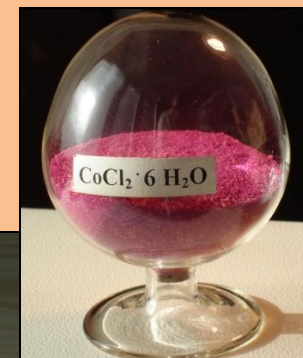
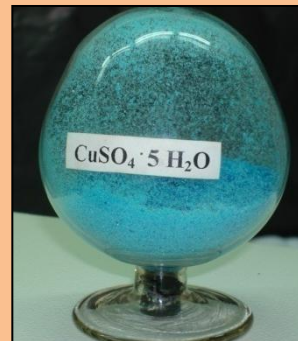


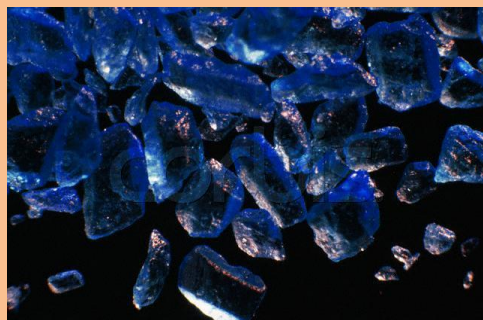
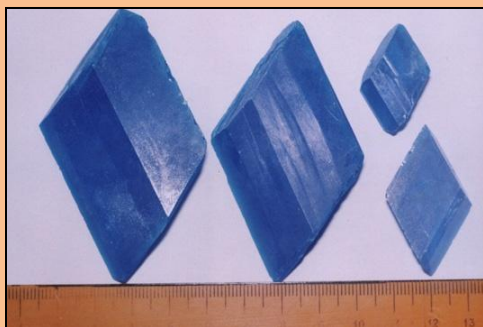
В водных растворах:

- $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$
- $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
- $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \dots$

Кристаллогидраты:

- $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$
- $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$
- $[\text{K}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2$
- $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

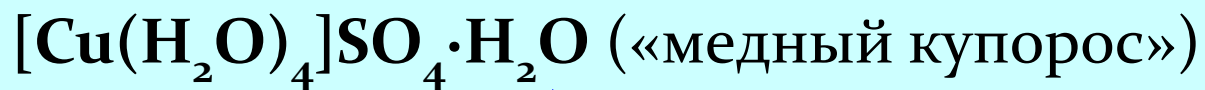




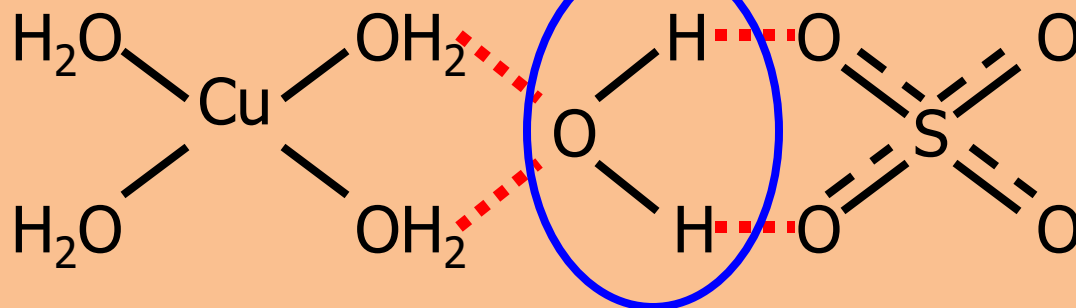
Кристаллогидраты



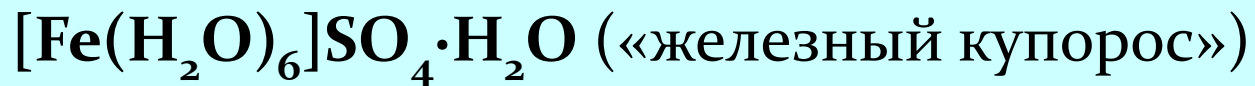
Кристаллогидрат



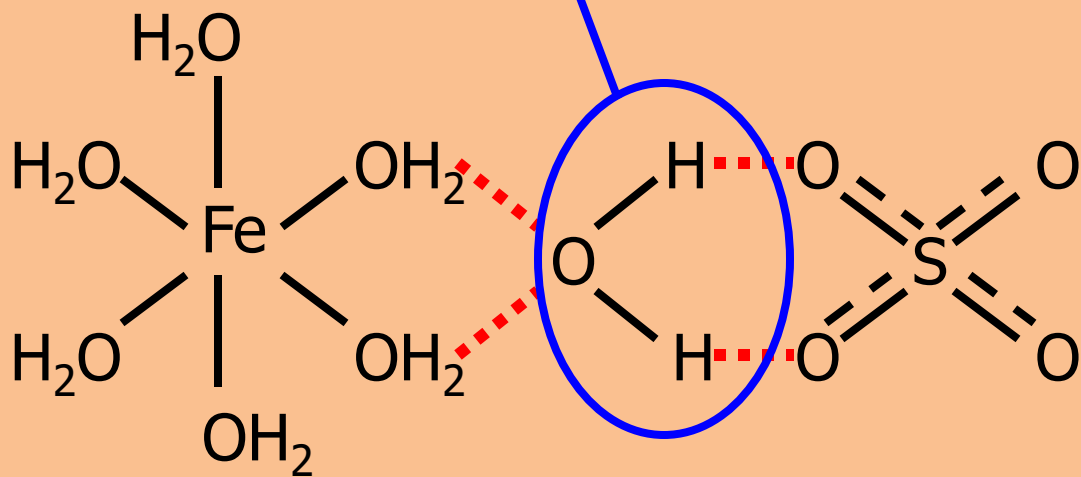
Аквакомплекс



Кристаллогидрат

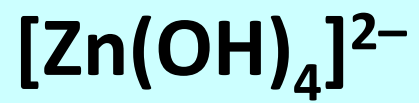
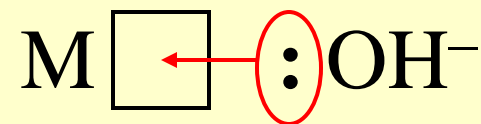


Аквакомплекс

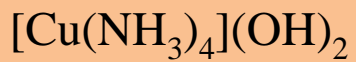
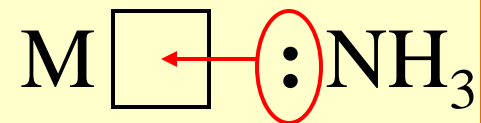


© Thomas 9.

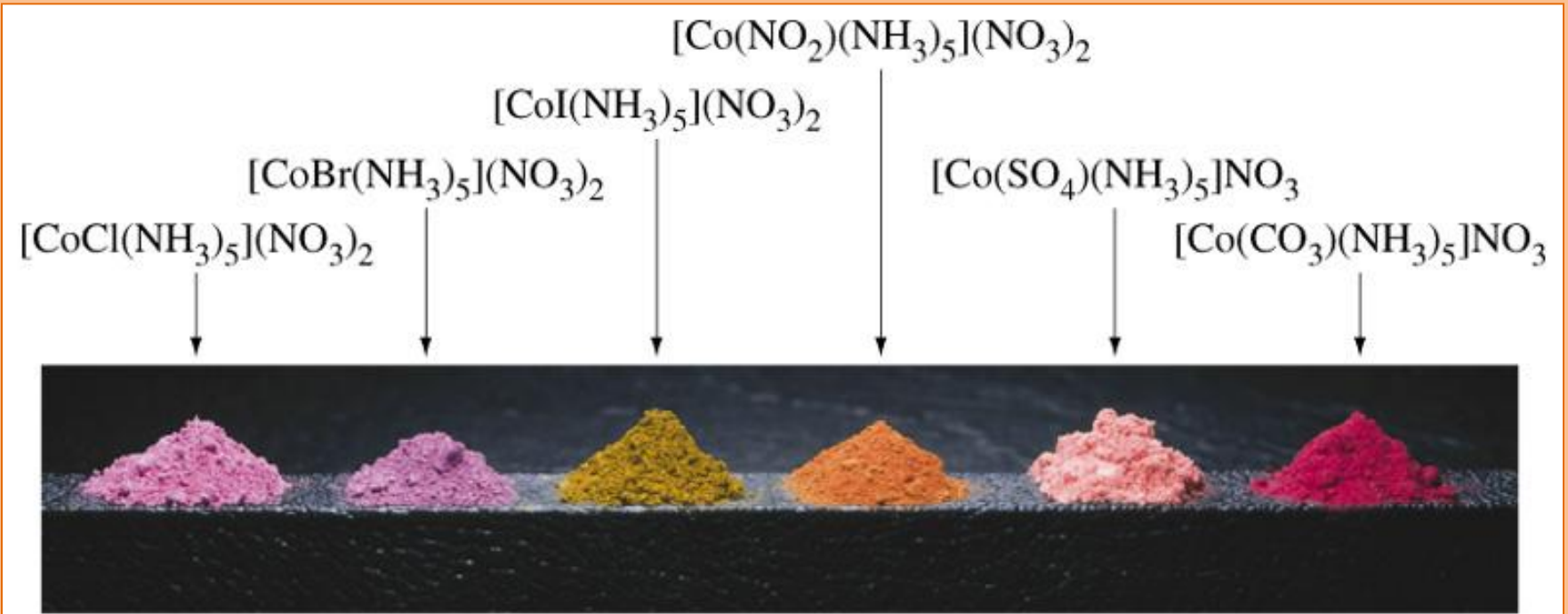
2. ГИДРОКСОКОМПЛЕКСЫ



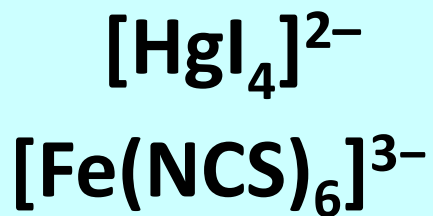
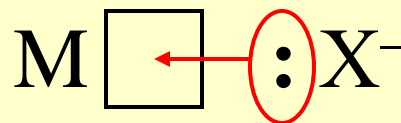
3. АММИНЫ (АММИАКАТЫ)



аммиакаты



4. АЦИДОКОМПЛЕКСЫ



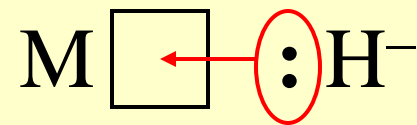
Получение и разрушение тиоцианатного к-са Fe(III)



$K_3[Fe(CN)_6]$

$K_4[Fe(CN)_6]$

5. ГИДРИДОКОМПЛЕКСЫ



$Li[AlH_4]$

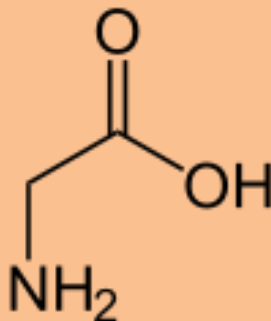
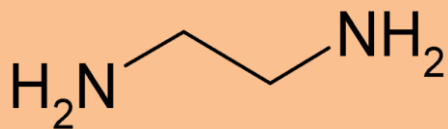


$Na[BH_4]$

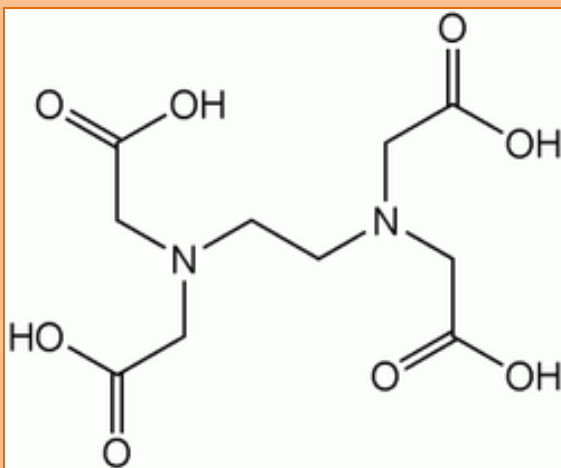
КЛАССИФИКАЦИЯ ЛИГАНДОВ

(по числу образуемых связей)

- Монодентатные (доноры одной электронной пары)
- Бидентатные (молекулы или ионы, содержащие две ФГ, т.е. доноры двух электронных пар)



- Полидентатные



Дентатность – число связей, которое образует лиганд с комплексообразователем.

УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

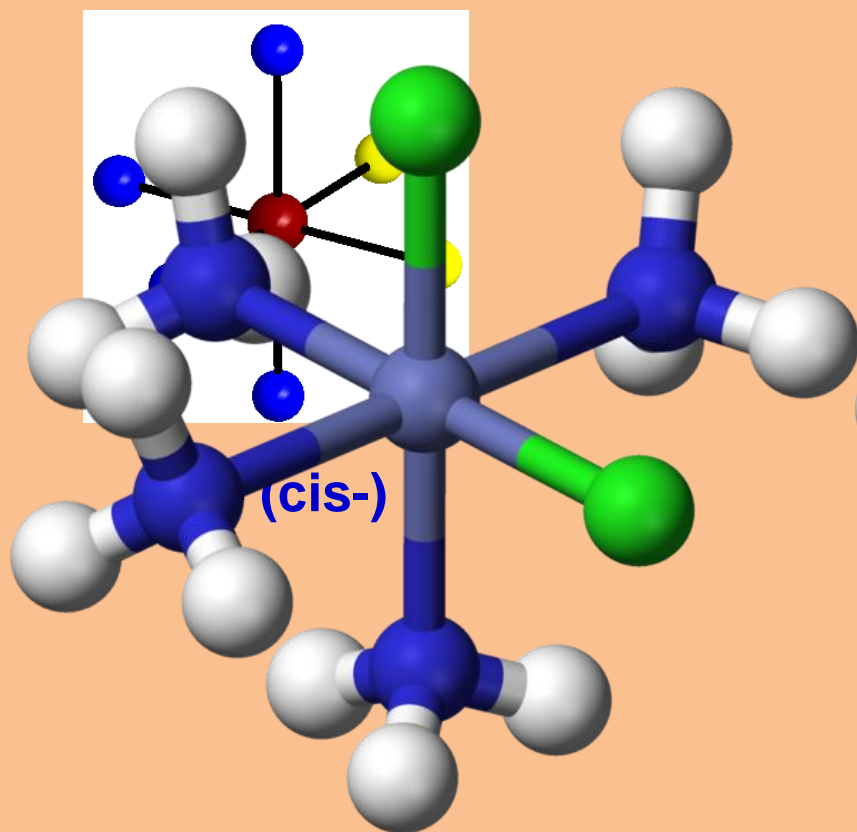
Устойчивость комплексных ионов характеризуется константой нестойкости ($K_{\text{нест}}$), которая определяется на основании закона действующих масс.

$$K_{\text{н}} = \frac{[\text{Ag}^+] [\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = 5,89 \cdot 10^{-8}$$

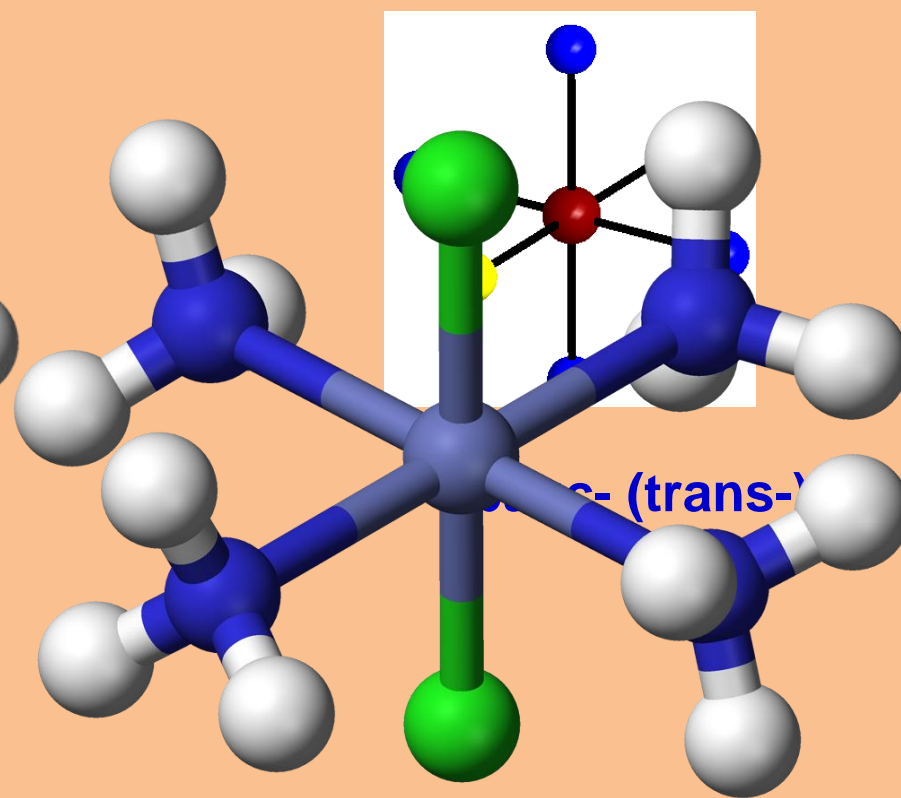
КОНСТАНТЫ НЕСТОЙКОСТИ НЕКОТОРЫХ КОМПЛЕКСОВ

Комплексный ион	Константа нестойкости
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$1,0 \cdot 10^{-31}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$1,0 \cdot 10^{-36}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$7,75 \cdot 10^{-6}$
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$9,31 \cdot 10^{-8}$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$2,14 \cdot 10^{-13}$
$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	$3,6 \cdot 10^{-16}$

ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЯ



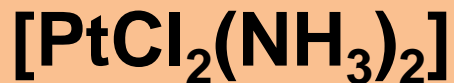
cis-[CoCl₂(NH₃)₄]⁺



trans-[CoCl₂(NH₃)₄]⁺

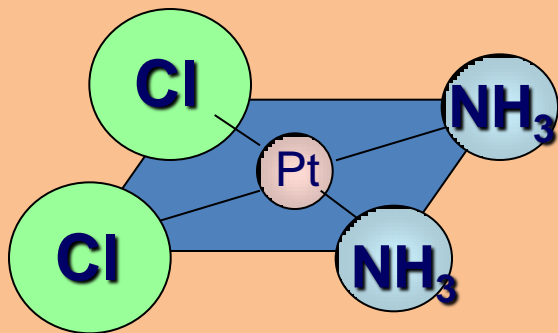
Геометрическая изомерия

Например:



Соль Пейроне

1844 г. М. Пейроне



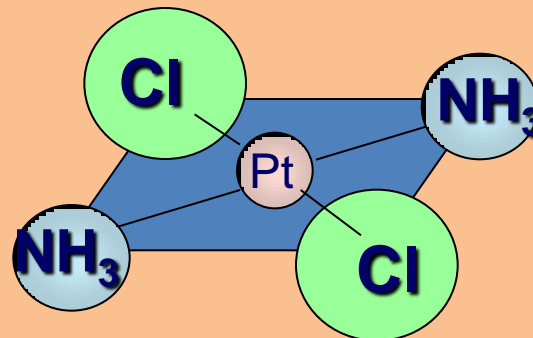
Цис-изомер

Оранжево-желтый

Противоопухолевая активность!

Хлорид второго основания

Рейзе

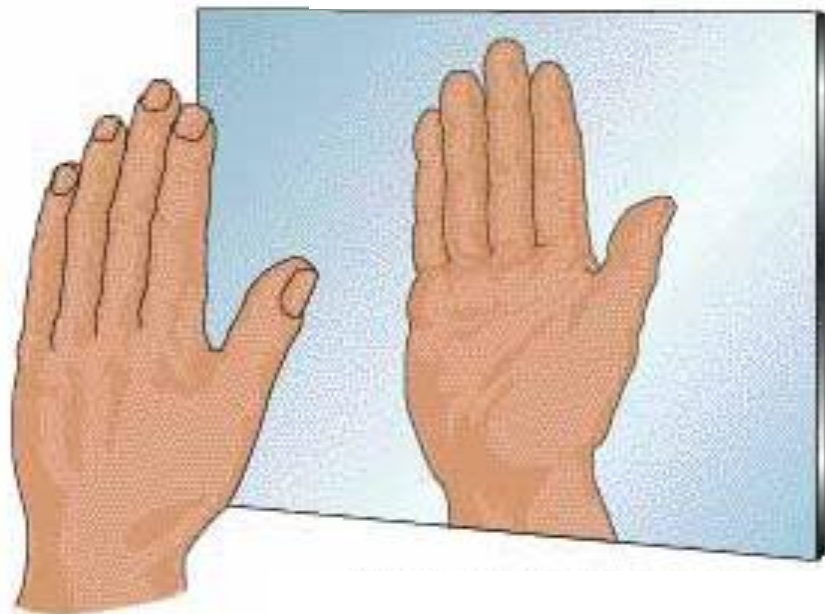


Транс-изомер

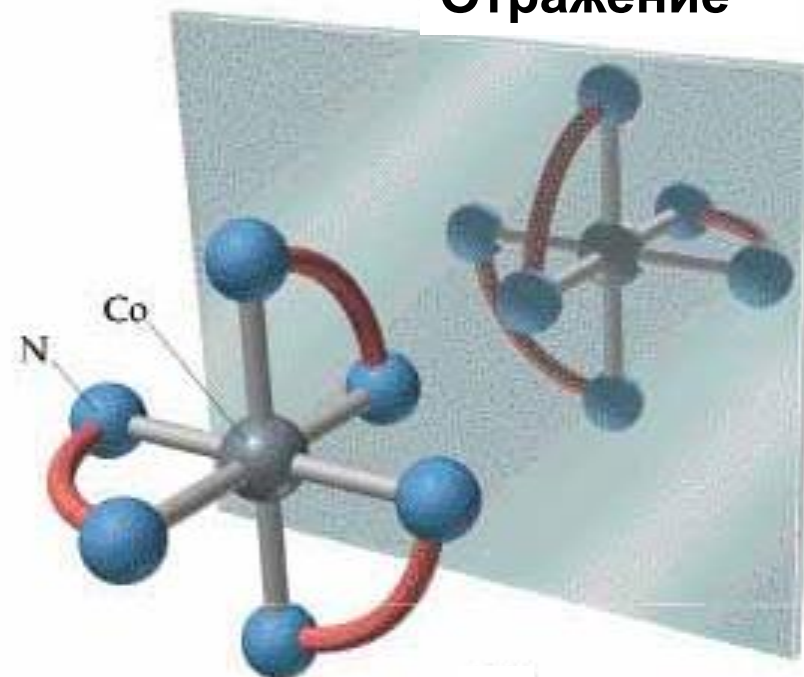
Светло-желтый

Оптическая изомерия

Отражение

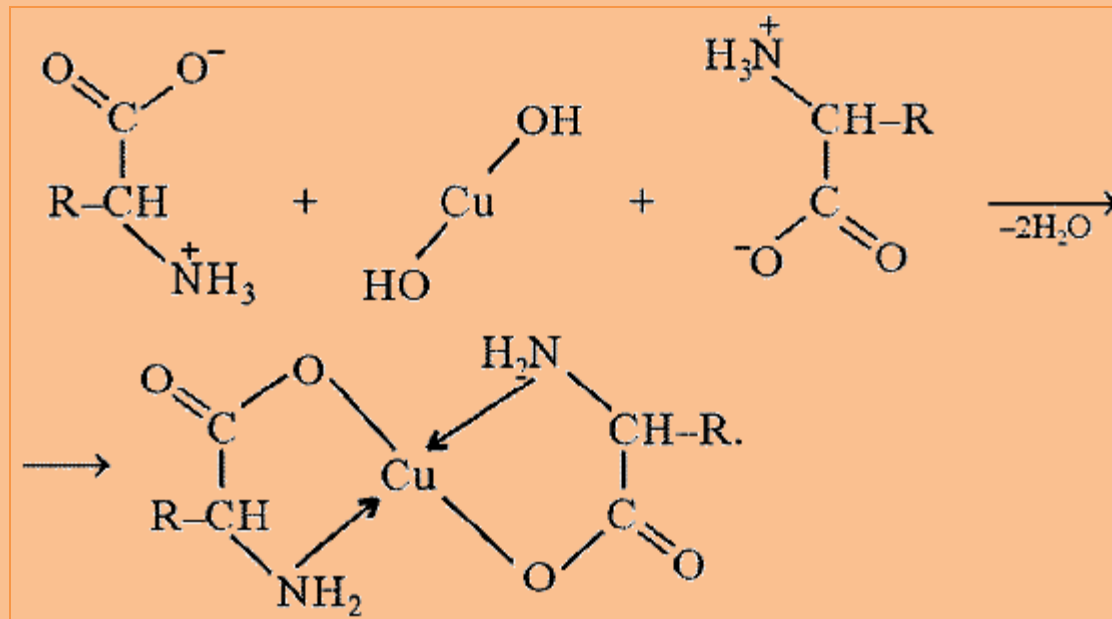


Отражение

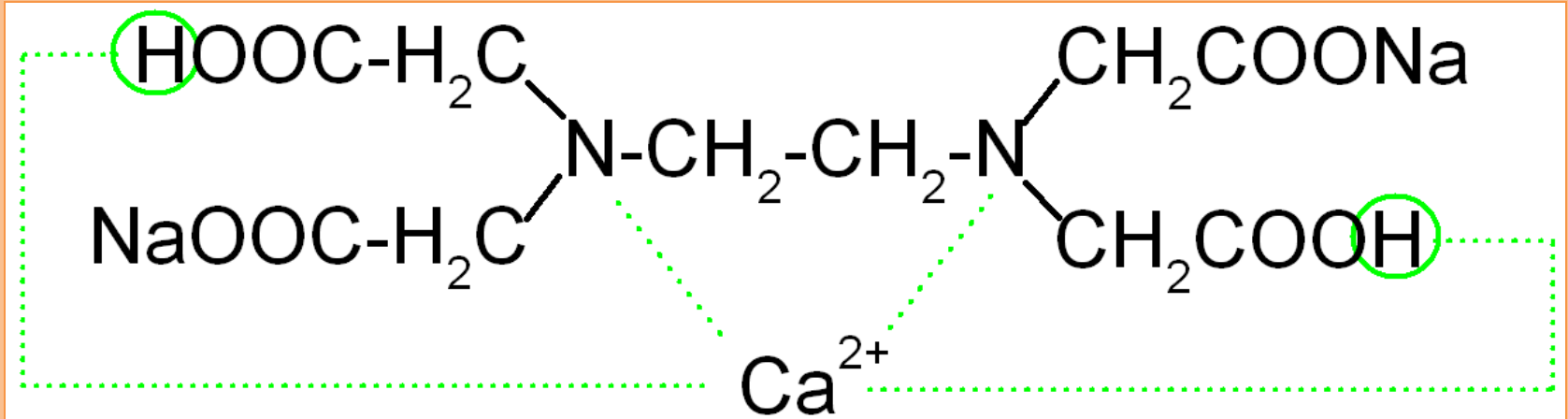


ХЕЛАТЫ

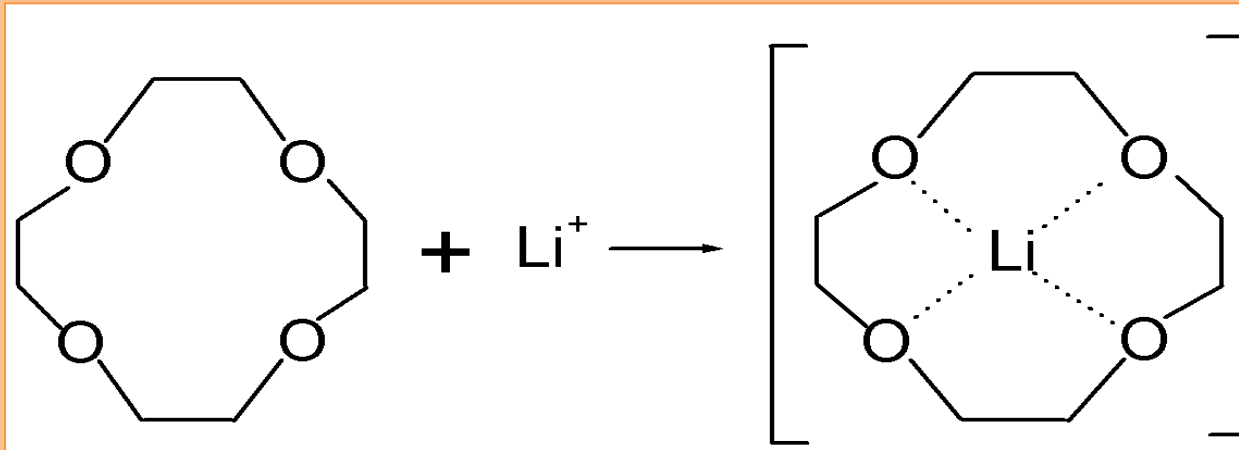
- Образование хелатного комплекса аминокислотой:



ТРИЛОН Б



КРАУН-ЭФИРЫ

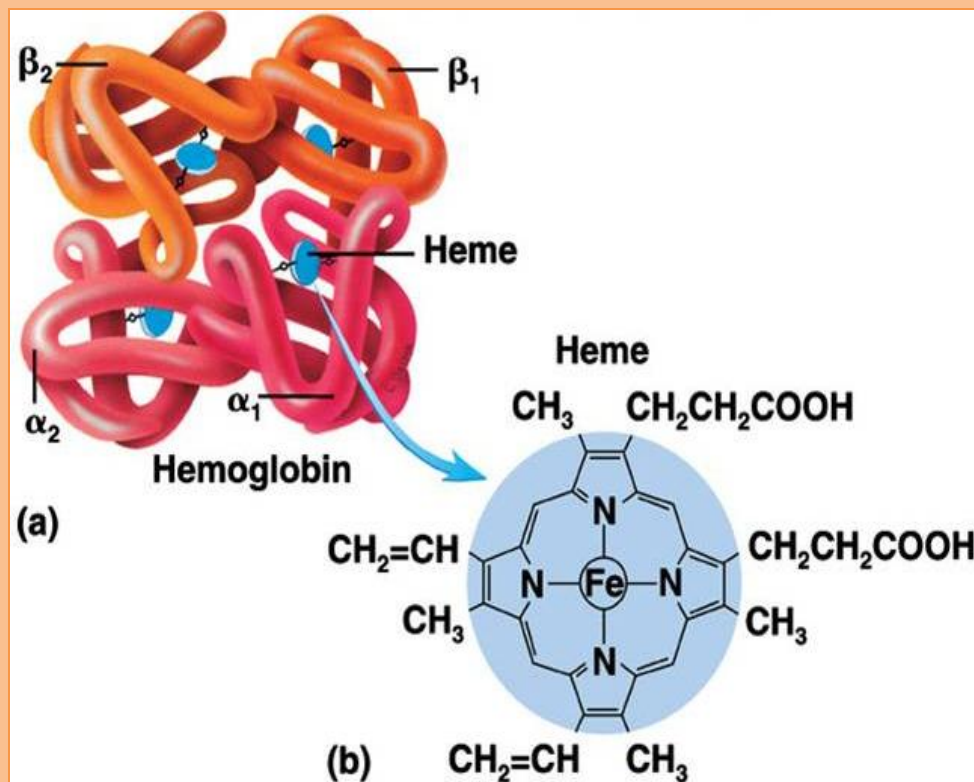


С помощью краун-эфиров из организма выводятся некоторые токсичные элементы, например ^{90}Sr , Cd^{2+} , Tl^+ и др.

ПРИРОДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ С МАКРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

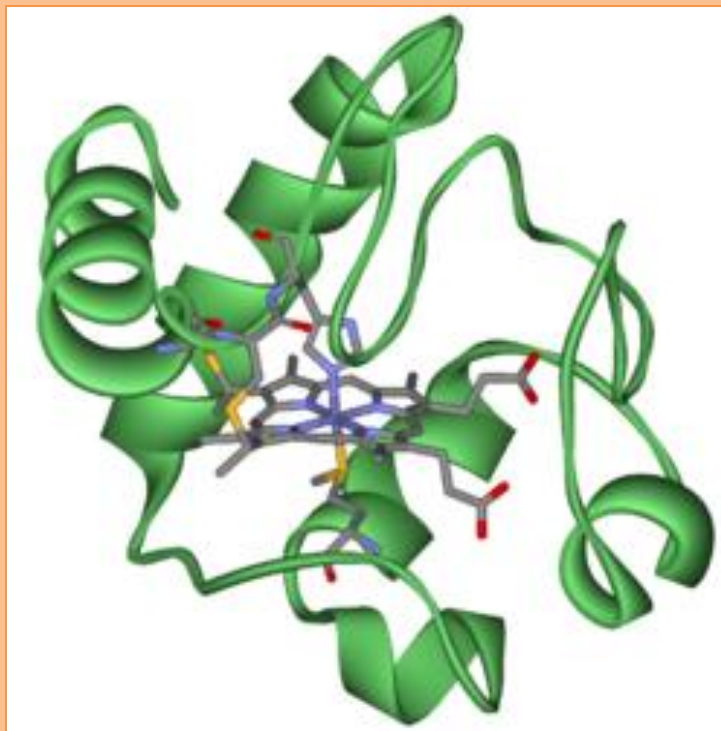
- Гемоглобин

Гемоглобин –
комплексное
соединение
железа(II) с
порфиринами



ПРИРОДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ С МАКРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

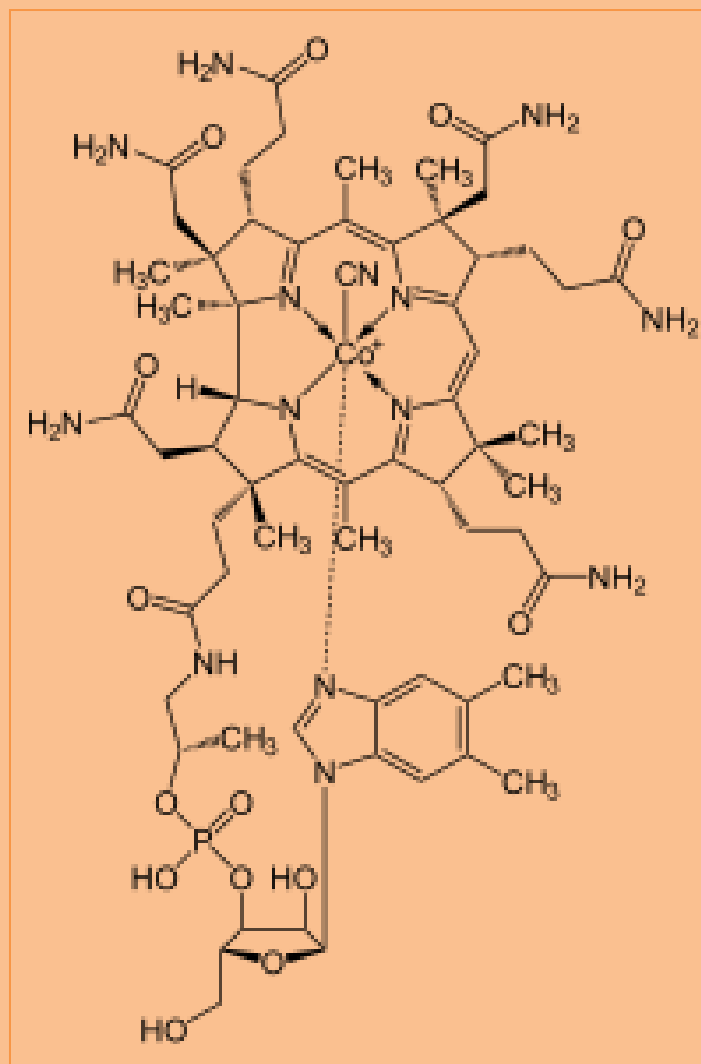
- Цитохромы (гемопротейны)



ПРИРОДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ С МАКРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

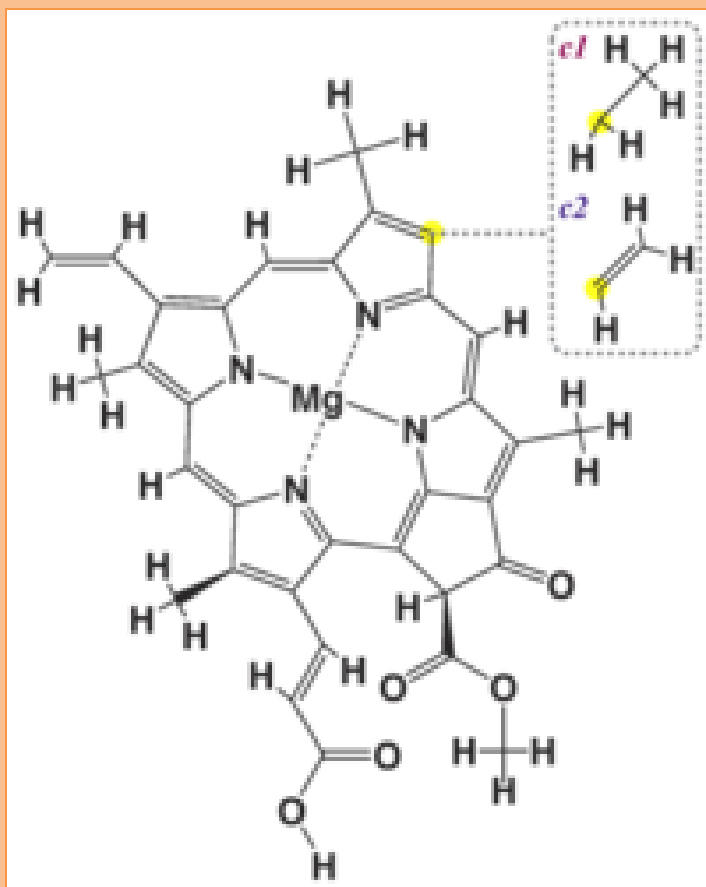
- Витамин В12

Витамин В12 –
комплекс
кобальта



ПРИРОДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ С МАКРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

- Хлорофилл



Хлорофилл –
комплексное
соединение
магния с
порфиринами

- Благодарю за внимание