



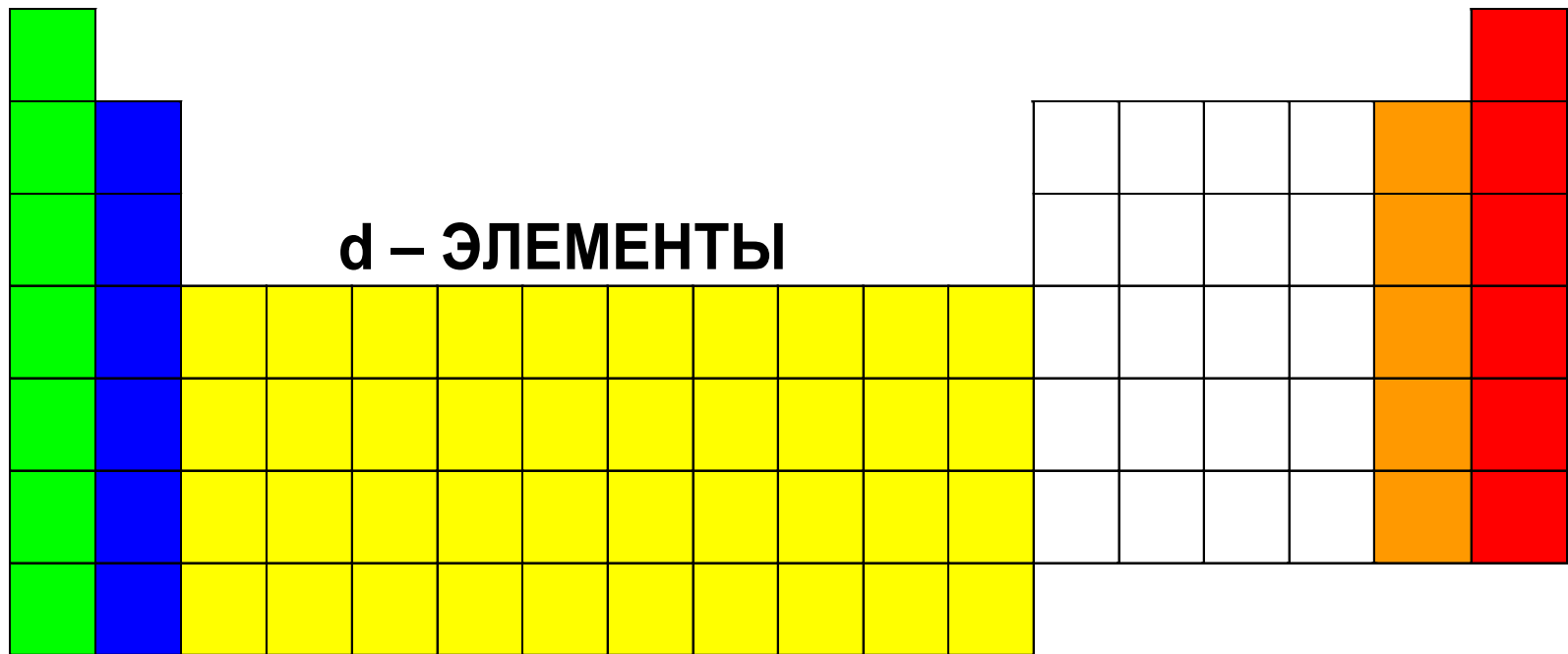
ХИМИЯ d-ЭЛЕМЕНТОВ

Комплексные соединения

d – ЭЛЕМЕНТЫ

Образуют В-подгруппы, 4 декады

Электронное строение $(n-1)d^{1-10} ns^{1-2}$



В РЯДУ d-ЭЛЕМЕНТОВ

с увеличением заряда ядра

- ***Радиус атома увеличивается***
- ***Увеличивается легкость отдачи электронов
(типичные металлы с положительными
степенями окисления)***
- ***Возрастает энергия ионизации***
- ***Увеличивается комплексообразующая
способность***

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

Координационная теория Вернера (1893 г)



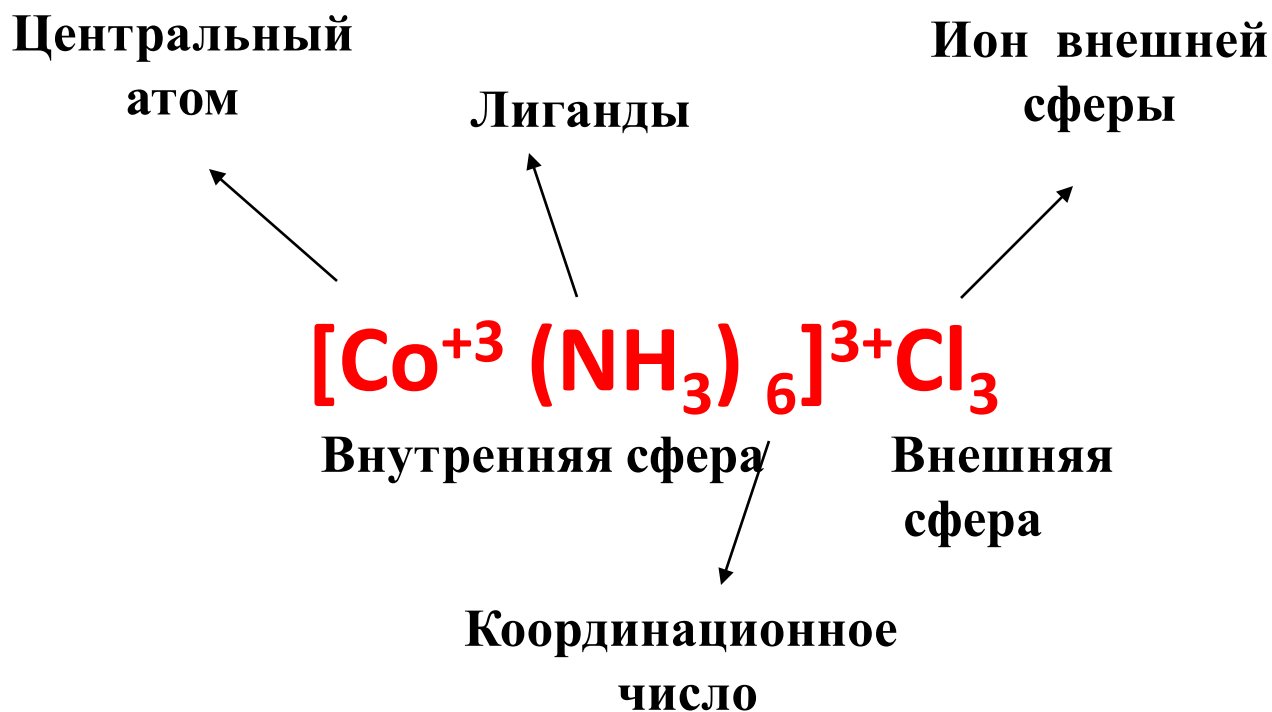
***Альфред Вернер (1866 - 1919)
– швейцарский химик, лауреат
Нобелевской премии по химии
1913 г.***

***Координационная теория Вернера – основа
современной теории строения
комплексных соединений***

Основные положения теории Вернера

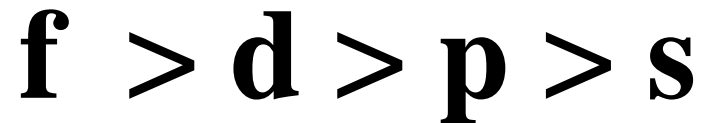
- **Координационная теория комплексных соединений Вернера включает в себя три основных положения:**
- **а) Элемент может иметь две валентности - главную (степень окисления) и побочную (так называемое координационное число).**
- **б) Каждый элемент стремится насытить обе эти валентности.**
- **в) Главная валентность не направлена, побочная валентность направлена к фиксированным положениям в пространстве.**

Составные части комплексных соединений



Характеристика центрального атома

**Комплексообразующая способность
элементов**



**Инертные газы также могут выступать в
качестве комплексообразователя:**

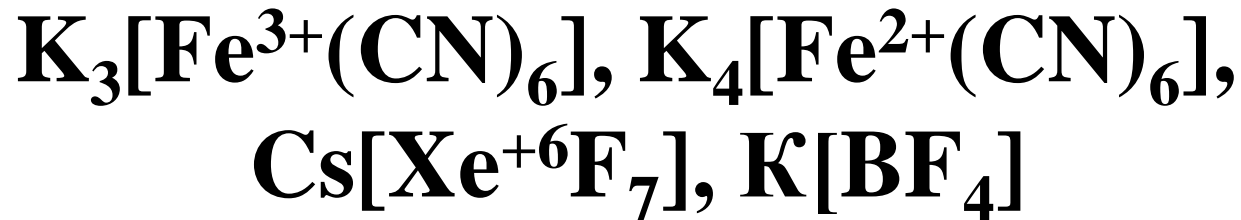


Важнейшие характеристики центрального атома :

- 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

Эмпирическое правило:

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

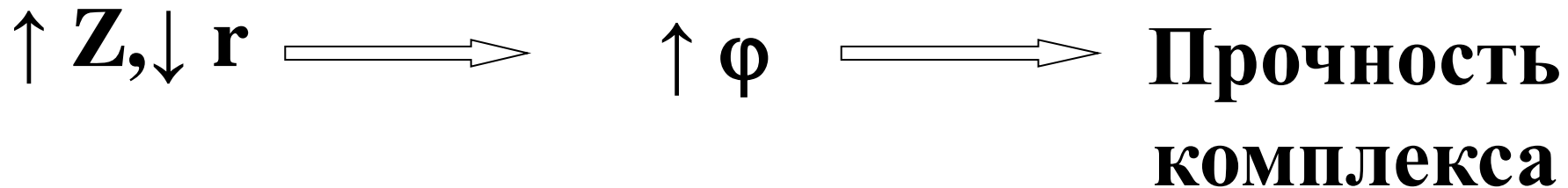
$$КЧ = 2Z$$

Ионный потенциал

$$\varphi = Z / r$$

Z – заряд иона ц.а.

r - радиус иона ц.а.



Лиганды



**Нейтральные
молекулы**

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

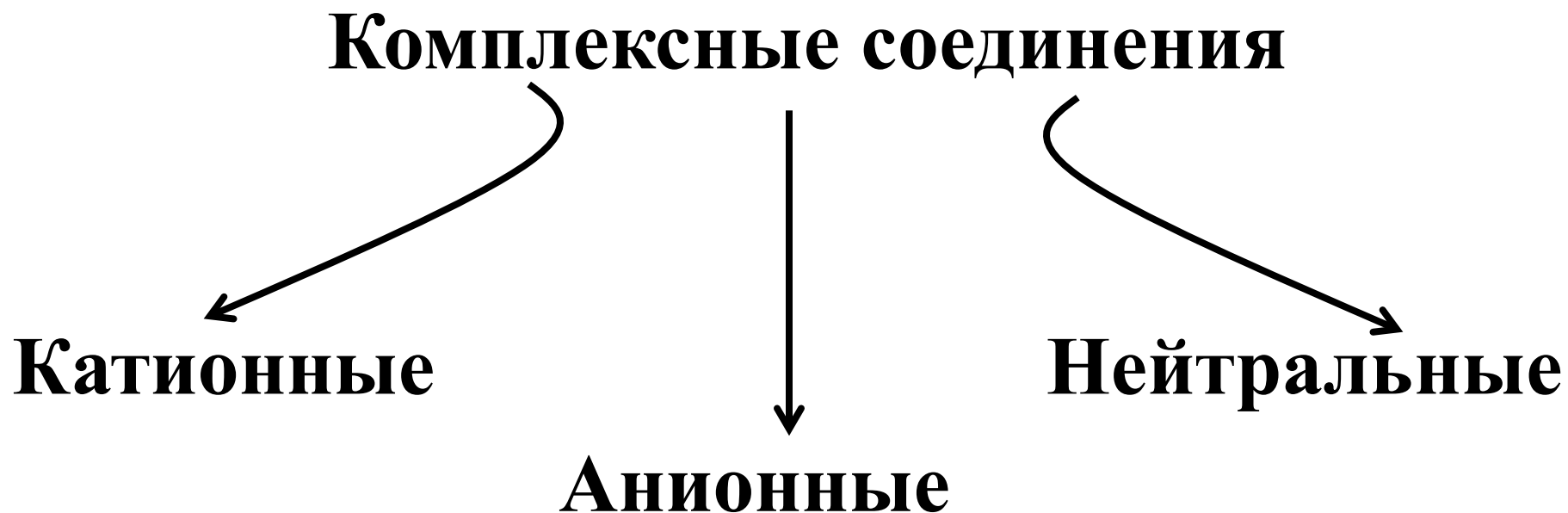
Анионы

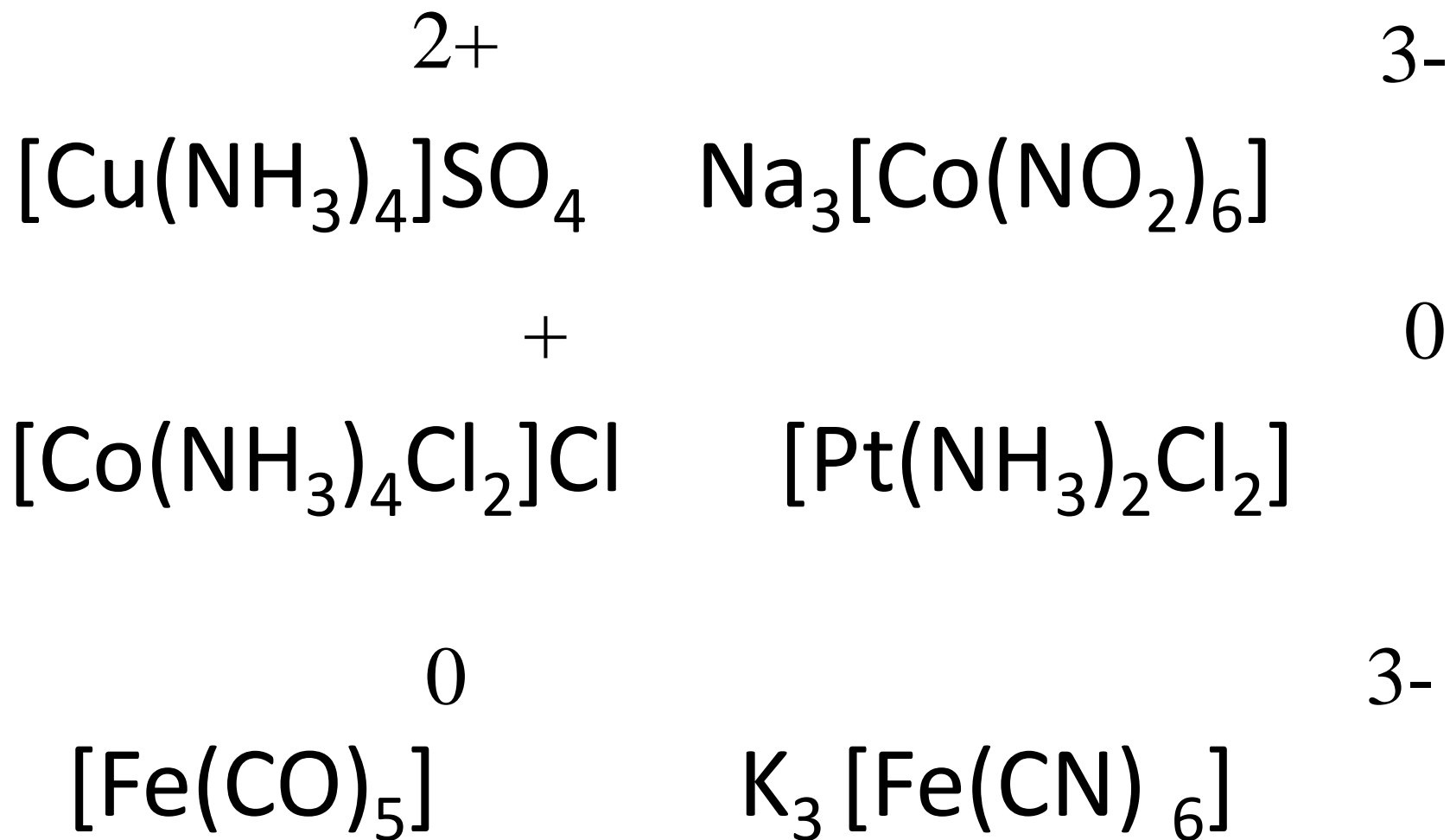
**Cl^- , Br^- , I^- , OH^- ,
 SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
и др.**

Крайне редко лигандами могут быть катионы

Классификация комплексных соединений

1. По заряду внутренней сферы





2. Классификация КС по природе лигандов

Лиганды	Название	Примеры
ОН⁻	Гидроксокомплексы	Na₃[Al(OH)₆], Na₂[Zn(OH)₄]
Анионы кислотных остатков: Cl⁻, Br⁻, SO₄²⁻, CO₃²⁻ и др.	Ацидокомплексы	K₂[HgI₄], K₄[Fe(CN)₆]
Нейтральные молекулы: NH₃, H₂O, и др.	Аммиакаты, аквакомплексы	[Zn (NH₃)₄]Cl₂ [Al(H₂O)₆]Cl₃

3. По дентатности

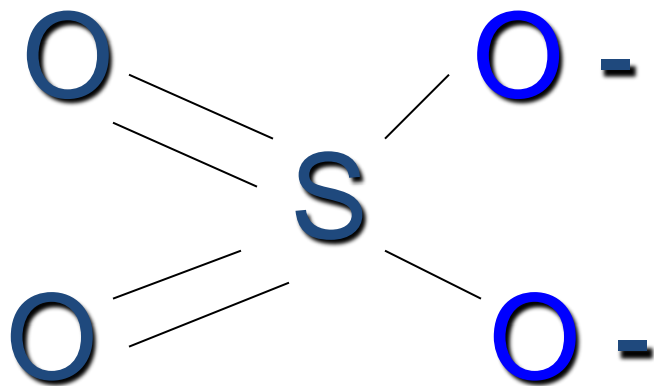
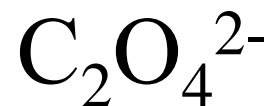
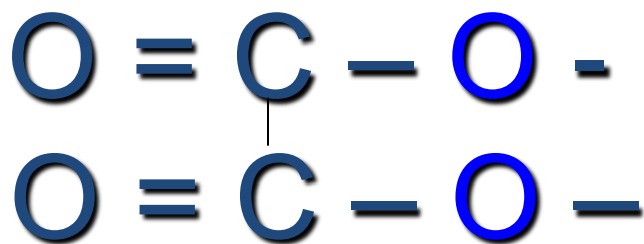
Число донорных атомов в лиганде характеризует его координационную ёмкость –

дентатность

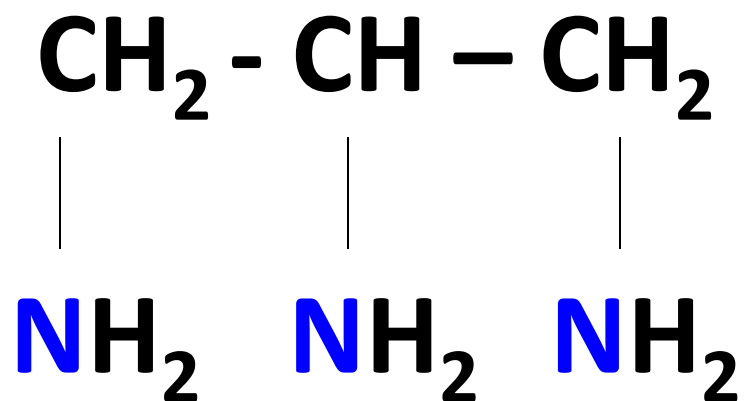
Лат. *dentalus* – имеющий зубы

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

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

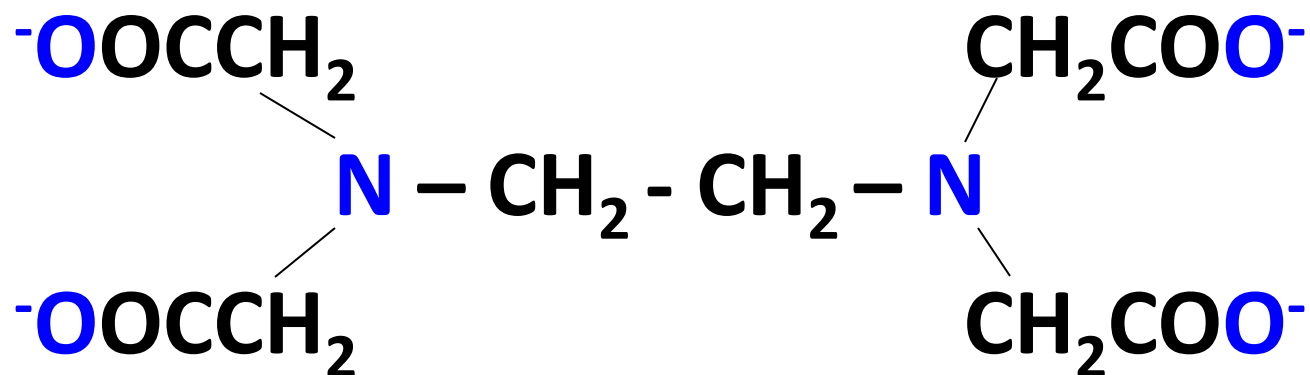


**-полидентатные лиганды
(образование хелатных комплексов):**



триаминопропан

ЭДТА (этилендиаминтетраацетат –анион)



Комплексы с полидентатными лигандами называют **хелатными**.

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

Диссоциация комплексных соединений

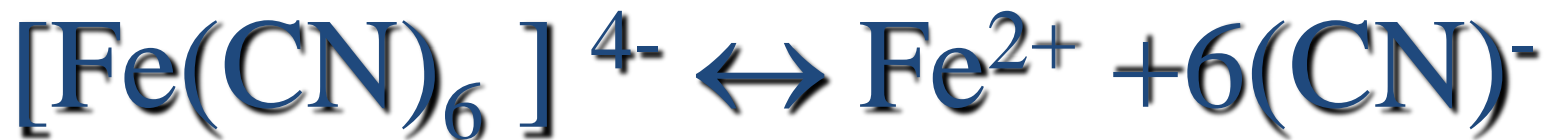
Ковалентная
(диссоциация по типу слабого
электролита)



Ионная связь
(диссоциация по типу сильного
электролита)



первичная диссоциация



вторичная диссоциация

Константа нестойкости ($K_{\text{н}}$):

$$K_{\text{н}} = \frac{[\text{Fe}^{2+}] [\text{CN}^-]^6}{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}} \quad K_{\text{н}} = 1 \cdot 10^{-31}$$

(очень прочный комплекс)

Константа устойчивости ($K_{\text{уст}}$):

$$K_{\text{уст}} = 1 / K_{\text{н}}$$

Классификация по величине K_H

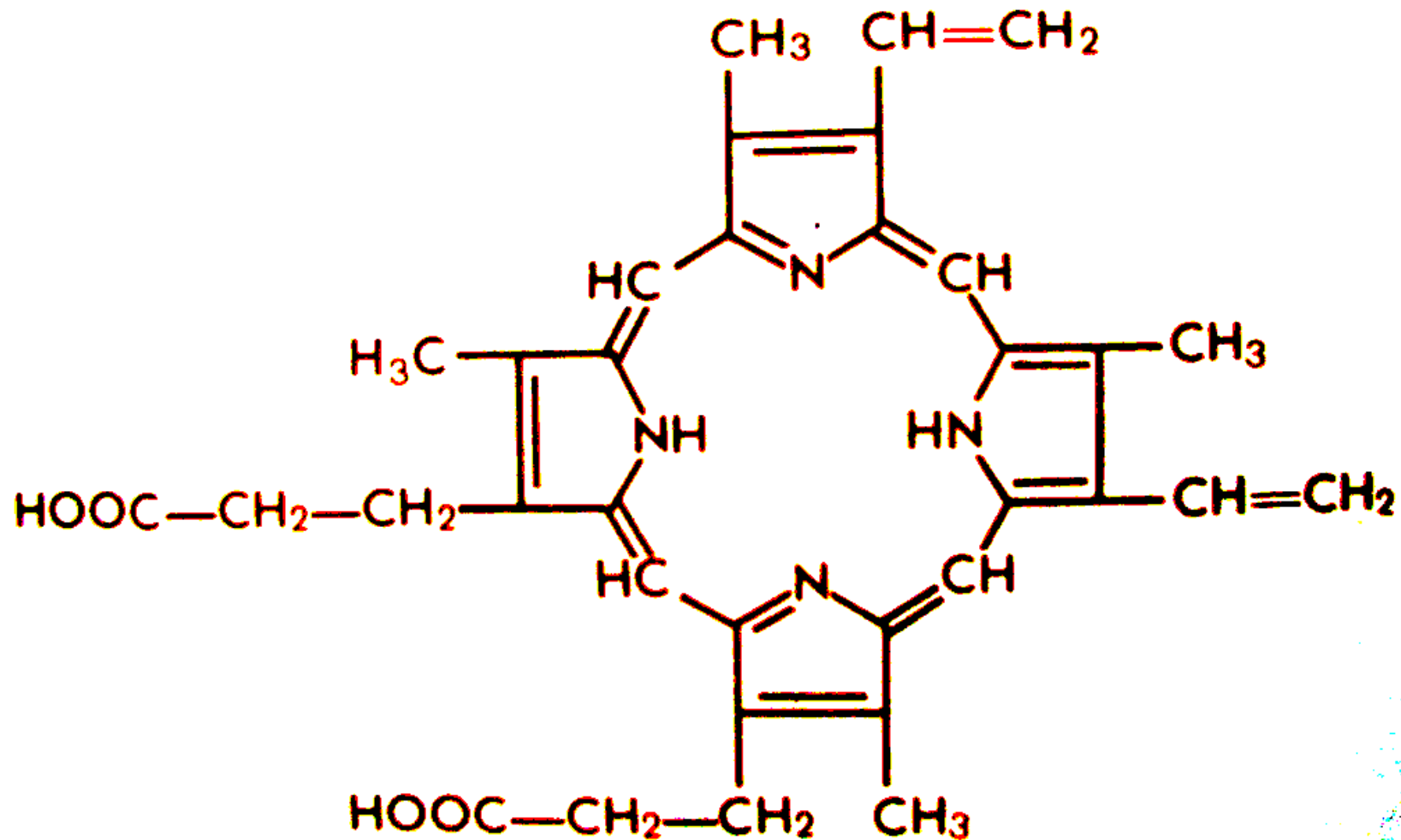
⊕

K_H	$10^{-1} \div 10^{-3}$	$10^{-4} \div 10^{-20}$	$< 10^{-20}$
Устойчивость компл. ионов	Нестойкие	Устойчивые	Очень устойчивые
Способ разрушения	Разбавлением раствора	Химическим воздействием на <u>лиганды</u>	Практически неразрушимы

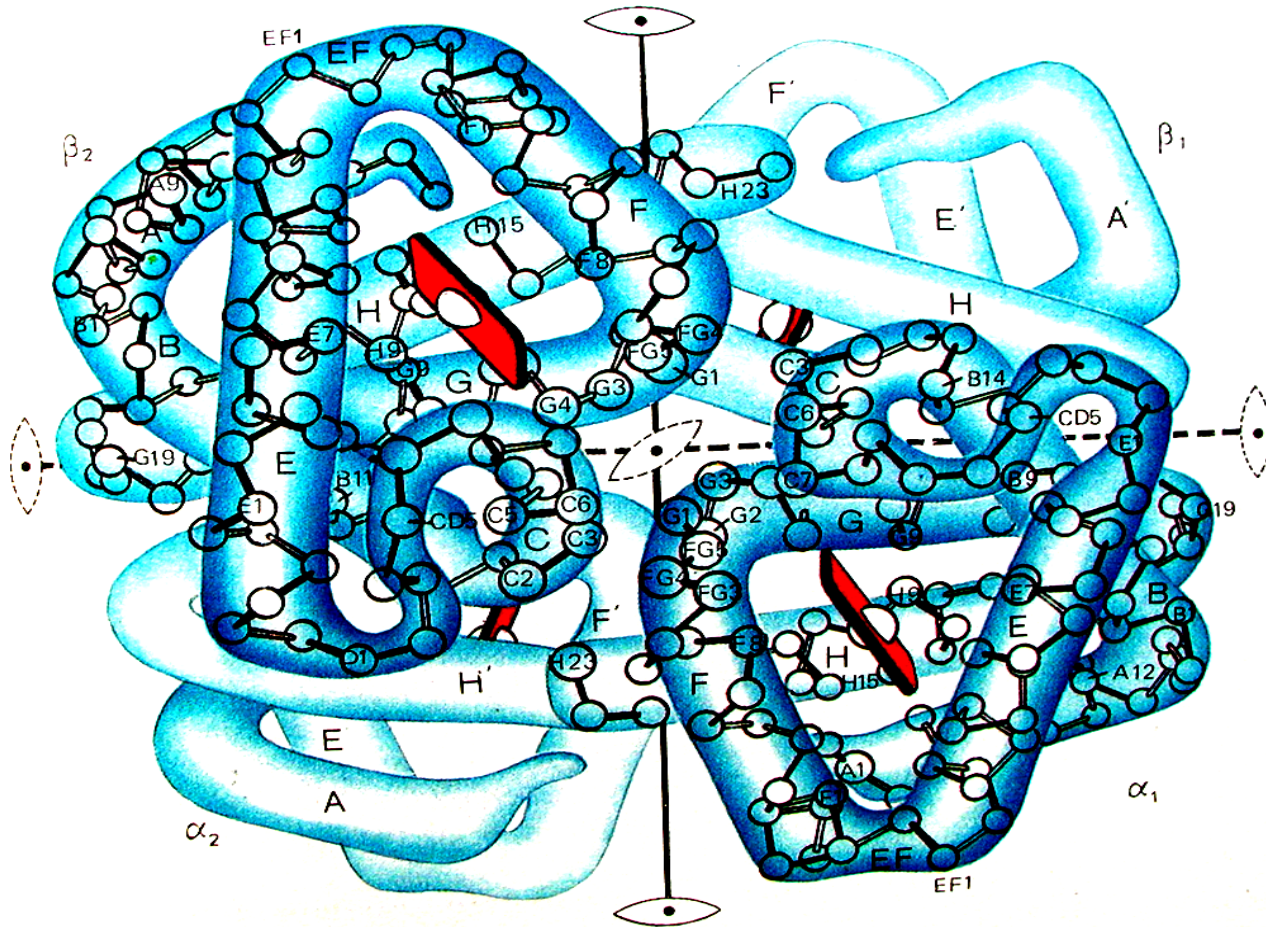
□

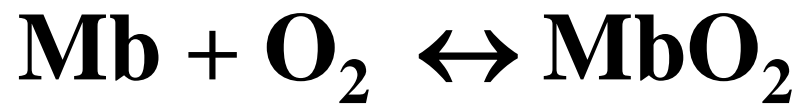
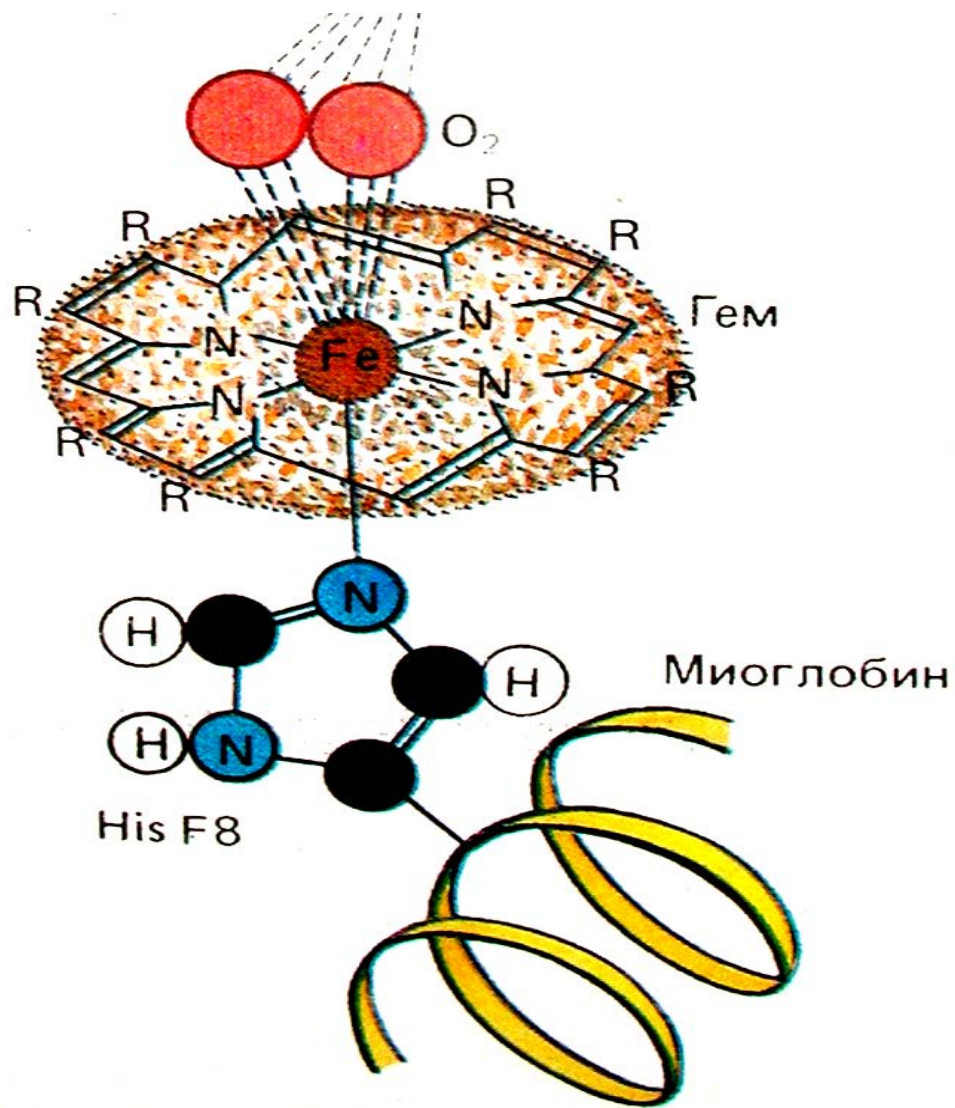
Биологическая роль комплексных соединений

Порфирин:



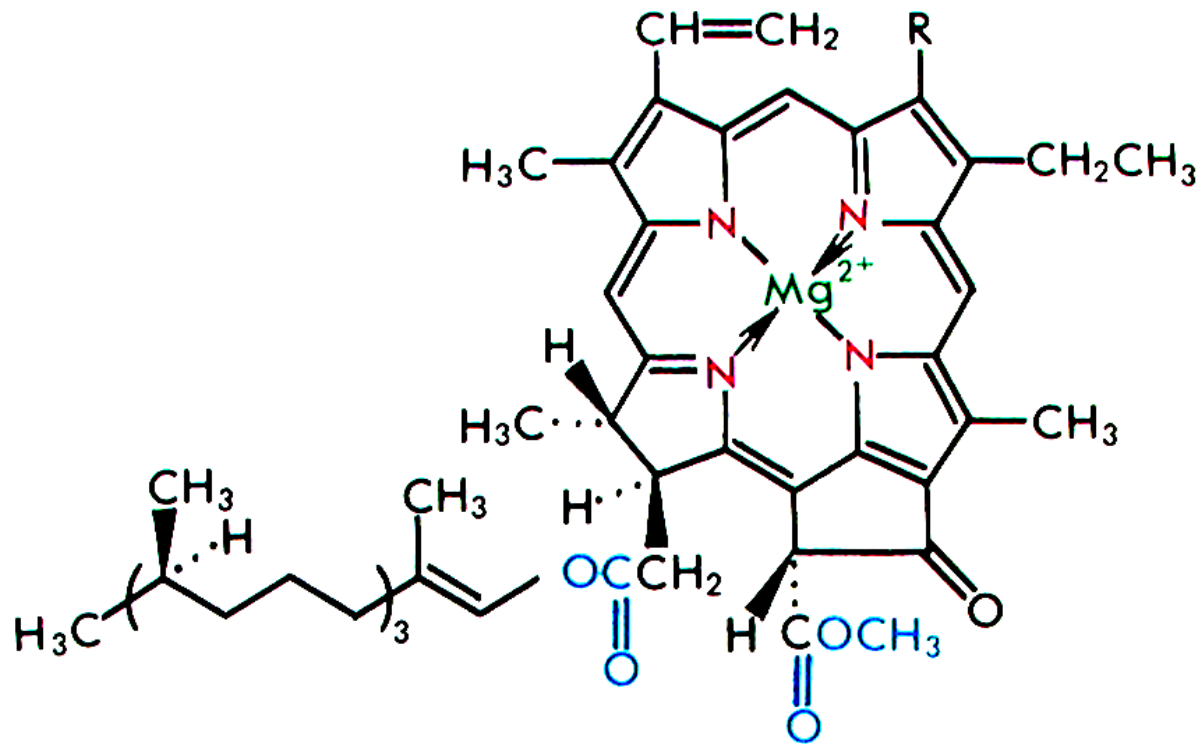
Гемоглобин:



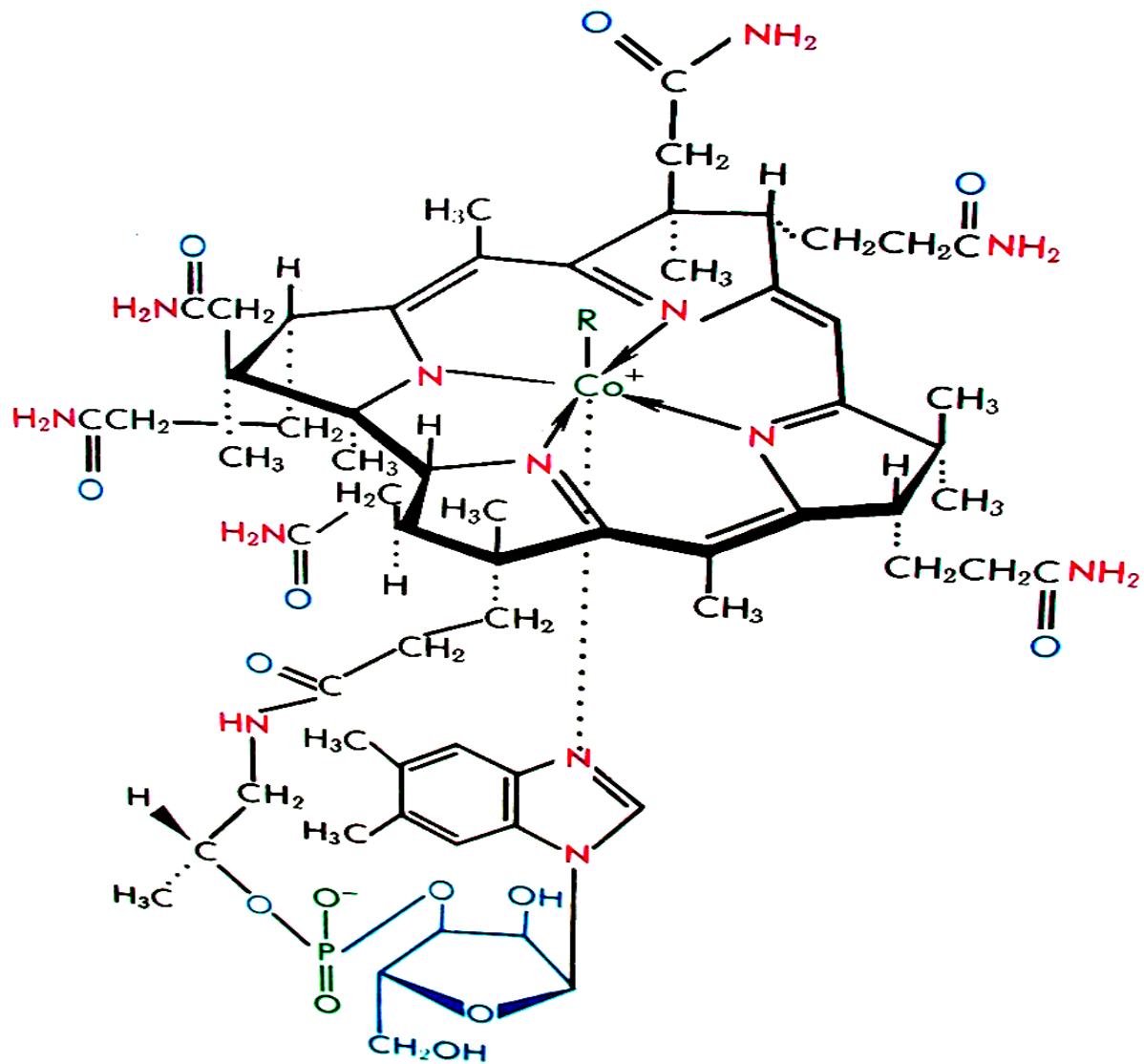


Создаёт депо кислорода в мышцах

Зеленый пигмент растений – хлорофилл:



Катализирует реакцию фотосинтеза



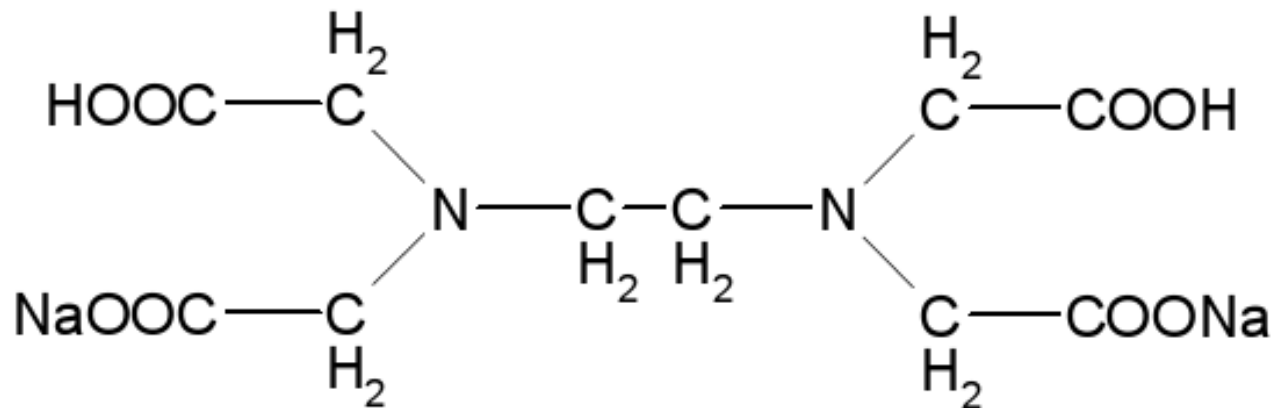
Витамин В₁₂

Применение в медицине и фармации

- 1. Консерванты
- 2. Антидоты
- 3. Лекарственные препараты

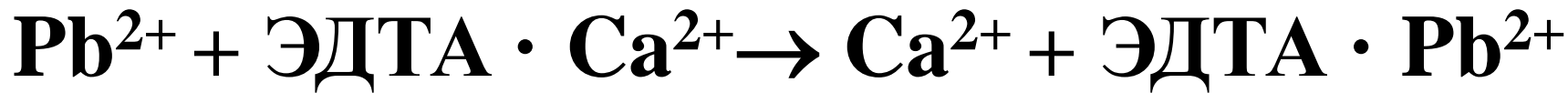
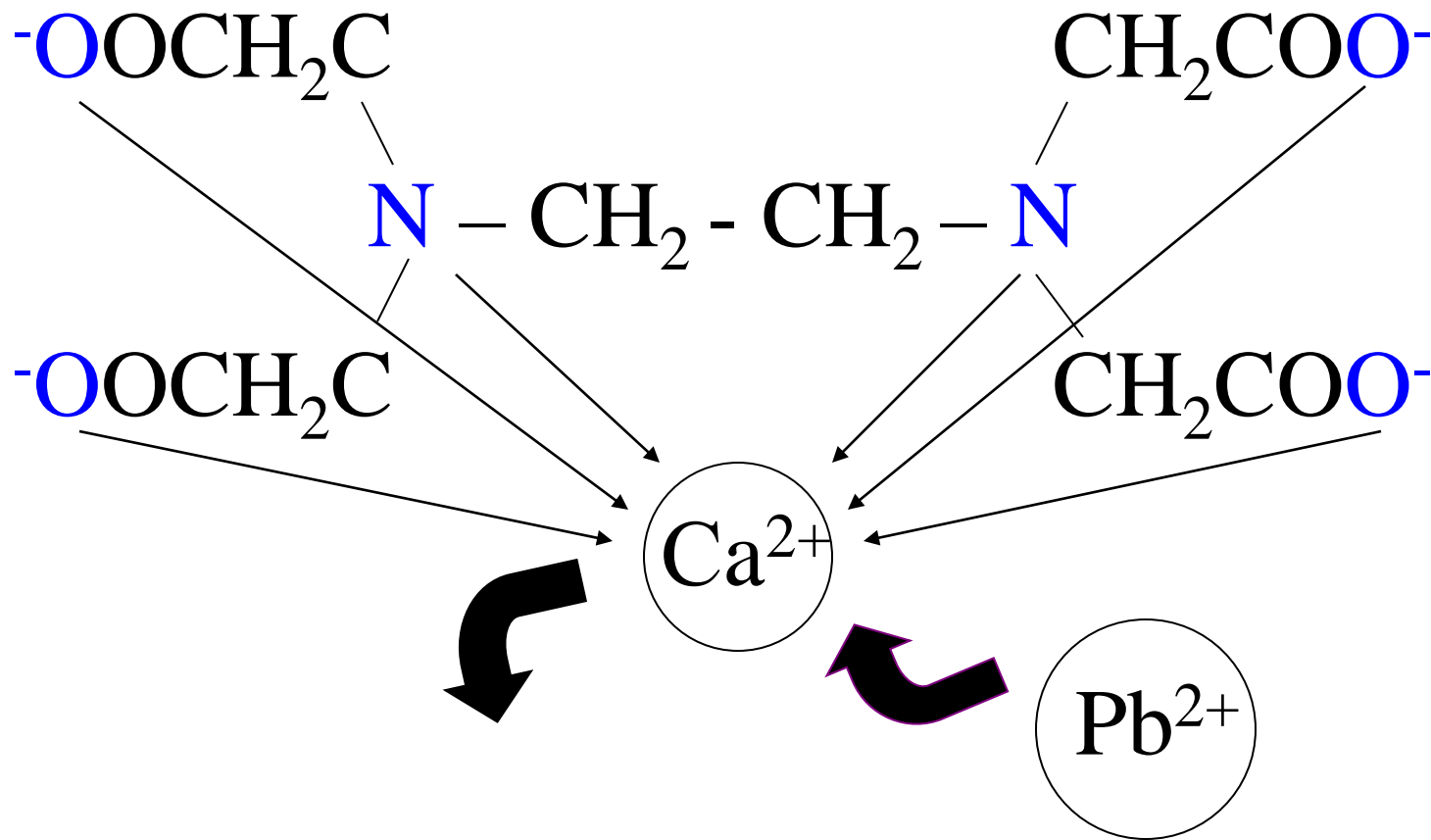
Антидоты (детоксиканты)

- Na₂ЭДТА (Трилон Б)



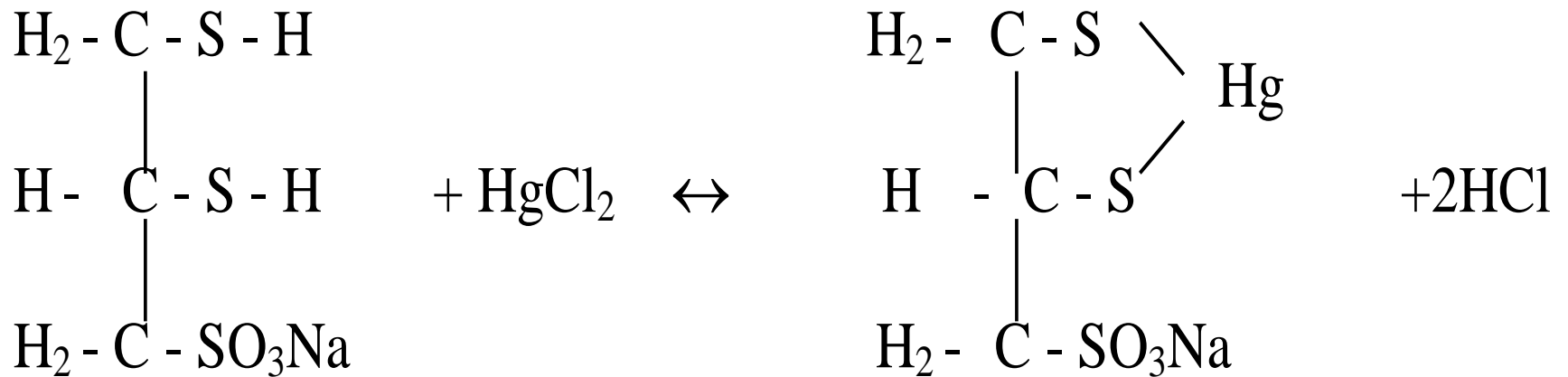
Трилон Б

Тетацин



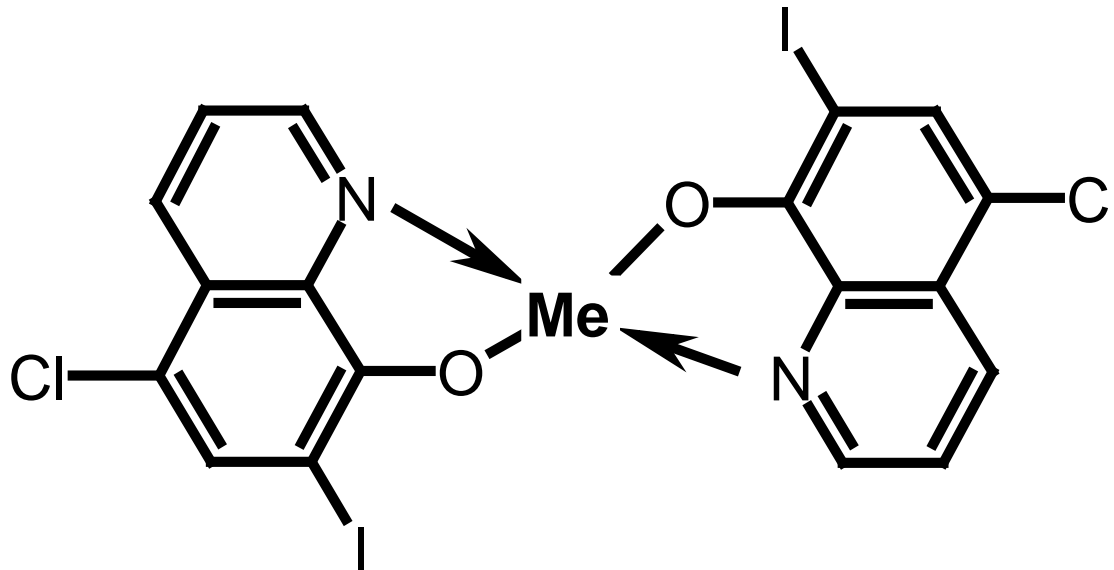
УНИТИОЛ

Меркаптидная связь



Антибактериальные препараты (5-НОК, нитроксалин, энтеросептол)

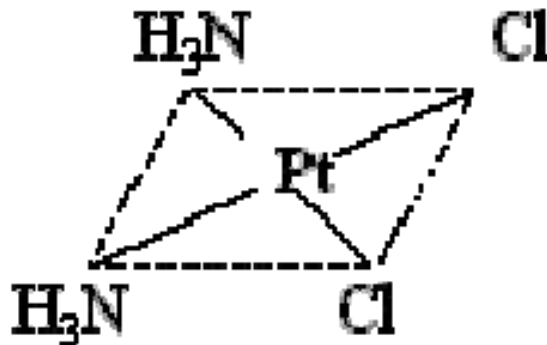
- Например, энтеросептол



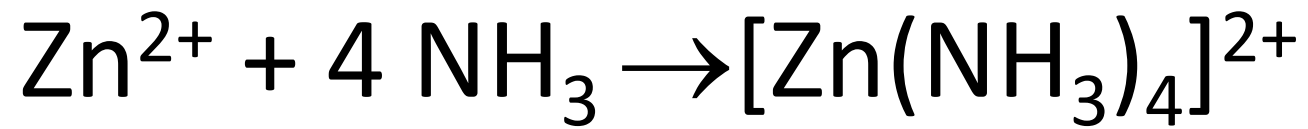
Противоопухолевый препарат:

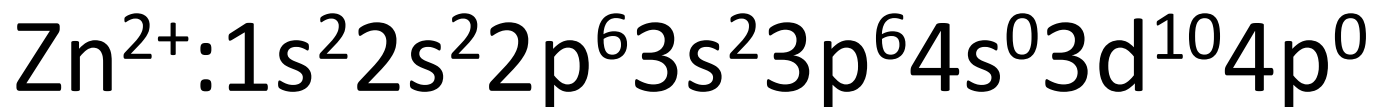
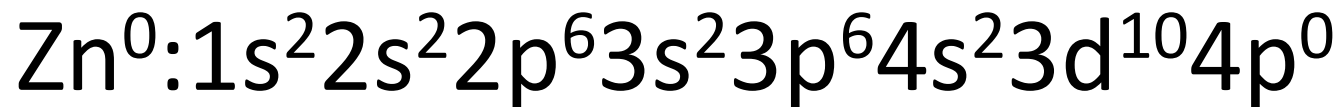
**цис-дихлородиамминплатины
(цис-платин)**

цис- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ или соль Пейроне



**Природа химической связи
в комплексных
соединениях**



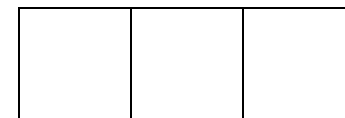
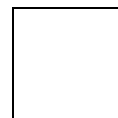
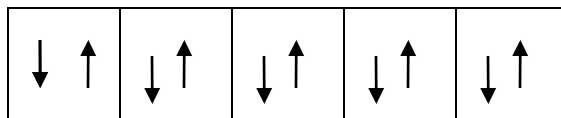


3d

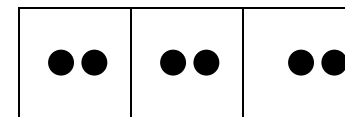
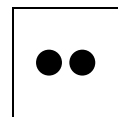
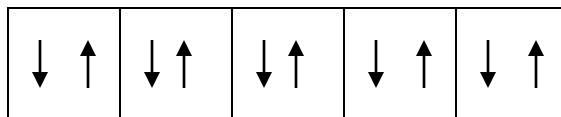
4s

4p

Zn²⁺:



[Zn(NH₃)₄]²⁺



sp³

Строение комплексных соединений

(метод валентных связей)

