

Волгоградский государственный медицинский университет  
Кафедра химии

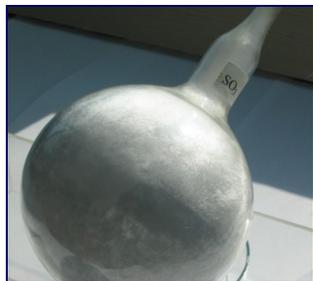
Занятие лекционного типа 5

# **Координационные соединения**

Координационная теория Вернера.  
Комплексные соединения.

# Простые и комплексные соединения

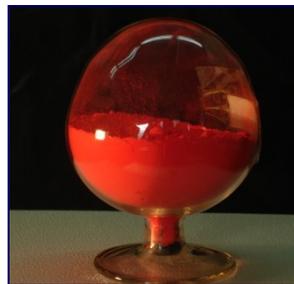
- $\text{HgI}_2 + 2\text{KI} = \text{K}_2[\text{HgI}_4]$
- $\text{HgI}_2(\text{т}) + 2\text{K}^+(\text{р}) + 2\text{I}^-(\text{р}) =$   
 $= 2\text{K}^+(\text{р}) + [\text{HgI}_4]^{2-}(\text{р})$
- $\text{SO}_3(\text{т}) + \text{K}_2\text{O}(\text{т}) =$   
 $= \text{K}_2\text{SO}_4(\text{т})$
- $\text{K}_2\text{O}(\text{т}) + \text{SO}_3(\text{т}) =$   
 $= 2\text{K}^+(\text{р}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{р})$



$\text{SO}_3$



$\text{K}_2\text{SO}_4$



$\text{HgI}_2$



$\text{KI}$



$\text{K}_2[\text{HgI}_4]$

## до 1893 г. строение КС не было известно

- название присваивались именами известных химиков:

$\text{Pt} \cdot 6\text{NH}_3 \cdot 4\text{Cl}$  ( $\equiv [\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$ ) – соль Дрекслея;

$\text{Pt} \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 2\text{Cl}$  ( $\equiv \text{транс-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ ) – соль Пейроне;

$2\text{Pd} \cdot 4\text{NH}_3 \cdot 4\text{Cl}$  ( $\equiv [\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PdCl}_4]$ ) – соль Вокелена;

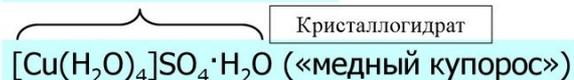
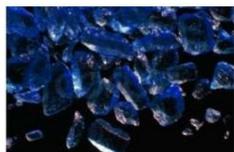
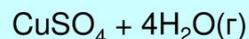
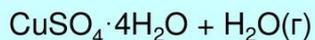
$2\text{Pt} \cdot 4\text{NH}_3 \cdot 4\text{Cl}$  ( $\equiv [\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ ) – зеленая соль Магнуса;

- или по окраске:

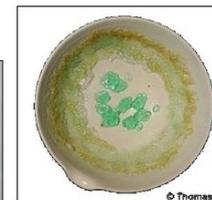
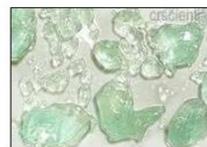
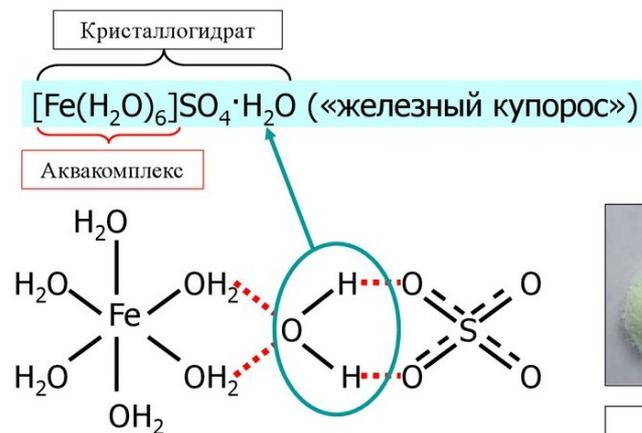
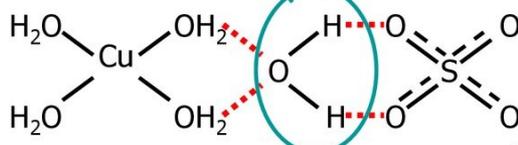
$\text{Co} \cdot 6\text{NH}_3 \cdot 3\text{Cl}$  ( $\equiv [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ ) – лутеосоли кобальта  
(от лат. *luteus* – желтый);



Термич. разложение:



Аквакомплекс



# Координационная теория (1893 г.)

- Внутренняя и внешняя сфера комплексного соединения  $[ML_x]Y_z$
- Комплексообразователь  $M^{\pm v}$
- Лиганды  $L^{\pm v}$
- Координационное число  $KЧ$
- Дентатность лигандов
- Многоядерные комплексы (мостиковые, смешанные, кластеры)



Альфред Вернер  
(1866-1919),  
швейцарский химик

# Комплексные (координационные) соединения



Красная  
кровяная соль



Медный купорос



Хромокалиевые  
квасцы

**Комплексами** называют сложные частицы, образованные из **реально** существующих более простых, способные к **самостоятельному** существованию:

- **в узлах кристаллической решетки**
- **в растворе**

# Внутренняя сфера [комплекс] Внешняя сфера (противоион)

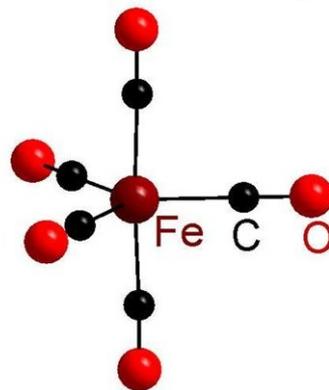
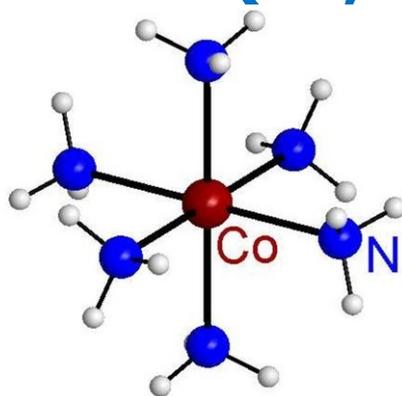
## Примеры

- $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$   
Внутр.сфера (под  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]$ )  
Внеш.сфера (под  $\text{Cl}_2$ )
- $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$   
Внутр.сфера (под  $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ )  
Внеш.сферы нет
- $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$   
Внеш.сфера (под  $\text{K}_4$ )  
Внутр.сфера (под  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ )
- $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$   
Внутр.сфера (под  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]$ )  
Внеш.сфера (под  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ )  
Внеш.сфера (под  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]_2$ )  
Внутр.сфера (под  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ )

# 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)



$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  - комплекс

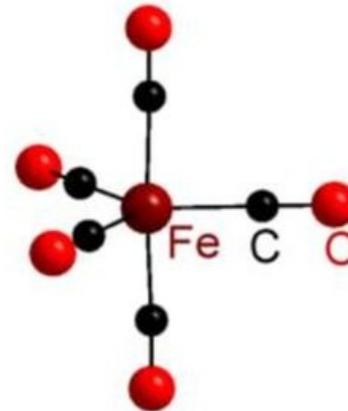
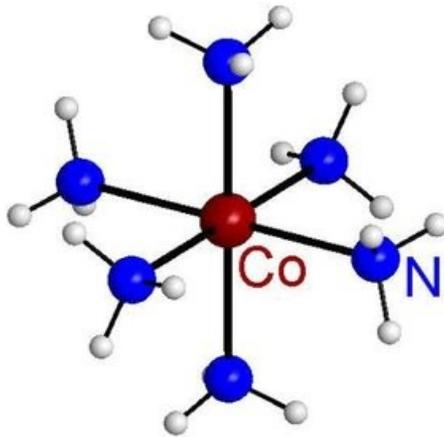
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  – комплексное соединение (соль).

$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  – комплекс и комплексное соединение

**Лиганд** – ион или нейтральная молекула, которые связаны с центральным атомом и могут существовать независимо от комплекса.

**Донорный атом** – атом в лиганде, который непосредственно связан с центральным атомом.

**Координационное число (КЧ)** – число донорных атомов, которые связаны с центральным атомом.



## **Лигандами могут быть:**

- а) полярные молекулы –  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$**
- б) простые ионы –  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{H}^+$**
- в) сложные ионы –  $\text{CN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{OH}^-$ .**

**Лиганды удерживают комплексообразователь с помощью химической связи, образованной по **донорно-акцепторному механизму**.**

# Примеры лигандов

Анионы бескислородных кислот

F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup> (фторо-лиганд и т.д.)

Пример: K<sub>2</sub>[HgI<sub>4</sub>] – *тетраиодомеркурат(II) калия*

Донорный атом O

Остатки кислородсодержащих кислот

CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> - ацетато-лиганд

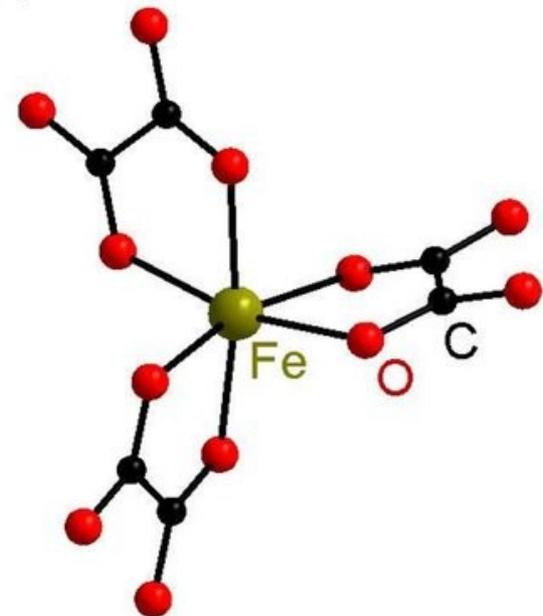
CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> - карбонато-лиганд

C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> - оксалато-лиганд

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> - сульфато-лиганд

Пример: K<sub>3</sub>[Fe(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] –

*триоксалатоферрат(III) калия*



## Донорный атом O

$\text{OH}^-$  - гидроксо-лиганд

$\text{O}^{2-}$  - оксо-лиганд

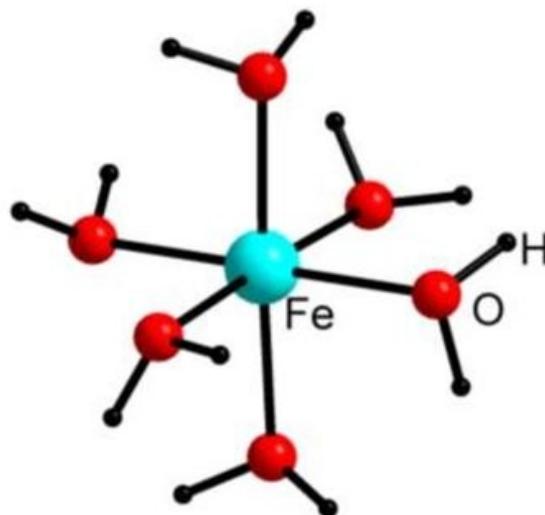
$\text{O}_2^{2-}$  - пероксо-лиганд

$\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$  – *тетрагидроксоцинкат(II) калия*



Электронейтральные молекулы с донорными атомами O:  $\text{H}_2\text{O}$  – аква-лиганд

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_3$  – *перхлорат гексаакважелеза(III)*



# Координационное число (КЧ)

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

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	$\text{H}_2[\text{SnCl}_6]$

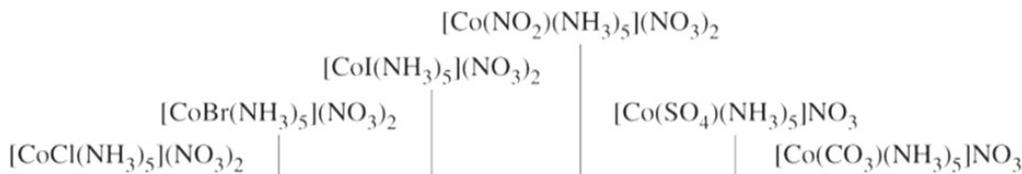
# Классификация комплексных соединений по заряду внутренней сферы

- **Катионные**  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$   
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$
- **Анионные**  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$   
 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
- **Нейтральные**  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$   
 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$

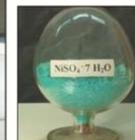
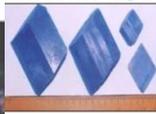
# Классификация КС по природе лигандов

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

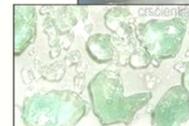
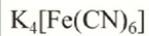
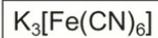
# Аммиакаты (амины)



## Аквакомплексы



## Ацидо- и гидридокомплексы



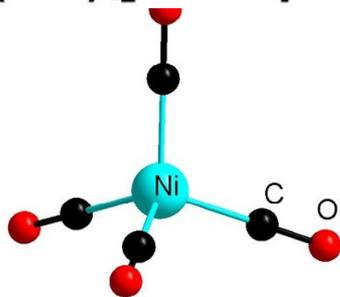
# Классификация комплексных соединений по дентантности

Число донорных атомов в лиганде характеризует его координационную ёмкость – **дентантность**

**монодентатные лиганды** - содержат 1 донорный атом ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ )

**бидентатные лиганды** - содержат 2 донорных атома и занимают два координационных места ( $\text{SO}_4^{2-}$  или  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ )

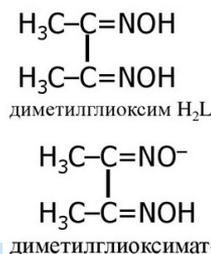
$\text{Ni}(\text{CO})_4$  – тетракарбонилникель



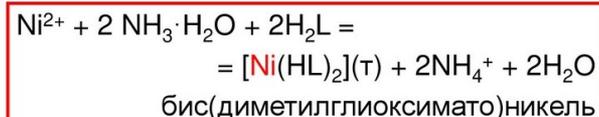
Тетраэдр



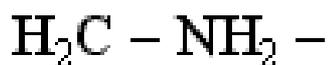
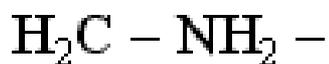
Л. А. Чугаев  
(1873–1922)



## Реакция Чугаева



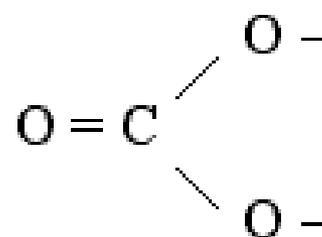
# Полидентатные лиганды



*этилендиамин*



*оксалат-ион*



*карбонат-ион*

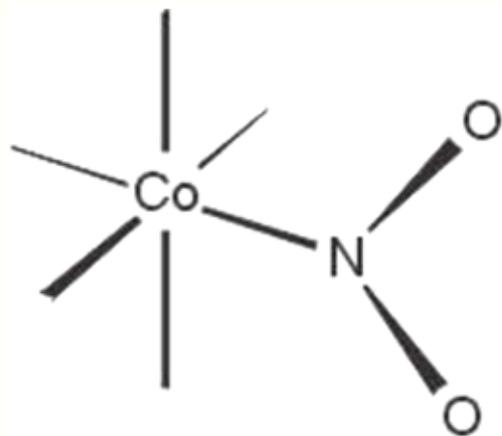


*этилендиаминтетрауксусная кислота*

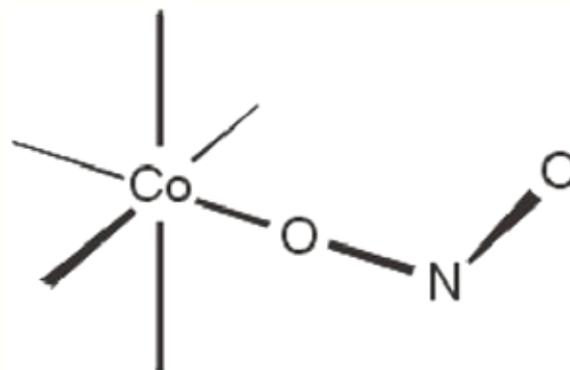
**Амбидентатные лиганды** – содержат несколько различных донорных атомов

Роданид анион  $\text{SCN}^-$ : если донорный атом S – **тиоцианато-лиганд**, если донорный атом N – **изотиоцианато-лиганд**

Цианид ион  $\text{CN}^-$ : если донорный атом C – **циано-лиганд**, если донорный атом N – **изоциано-лиганд**.



**нитро-лиганд**

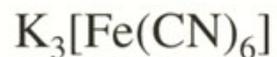


**нитрито-лиганд**

# 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.

## 1. Названия лигандов

$L^-$ : окончание «о»	
$F^-$	фторо-
$Cl^-$	хлоро-
$O^{2-}$	оксо-
$S^{2-}$	тио-
$OH^-$	гидроксо-
$SO_4^{2-}$	сульфато-
$CN^-$	циано-
$NO_2^-$	нитро-
$H^-$	гидридо-
$(H^+)$	(гидро-)

$L^0$ : название	
$H_2O$	аква
$NH_3$	аммин
$CO$	карбонил
$NO$	нитрозил
py	пиридин $C_5H_5N$
en	этилендиамин $NH_2CH_2CH_2NH_2$

$L^+$ : окончание «ий»	
$N_2H_5^+$	гидразиний
$H^+$	гидро-

## 2. Формулы и названия компл. соединений.



Число лигандов –  
греч. числит.

- 1 – (моно)
- 2 – ди
- 3 – три
- 4 – тетра
- 5 – пента
- 6 – гекса
- 7 – гепта ...

**Название комплекса:**

**число лигандов каждого  
типа → название  
лигандов → название  
комплексобр. в нужной  
форме**

- Число сложных лигандов:  
*бис-, трис-, тетракис-,  
пентакис- ...*
- $[M(en)_4]$  -  
*тетракис(этилендиамин)...*
- $[M(SO_4^{2-})_2]$  *бис(сульфато-)...*

### 3. Названия комплексных соединений

А) Комплексы без внешней сферы



Примеры:

$[Ni(CO)_4]$  – тетракарбонилникель;

$[Co_2(CO)_8]$  – октакарбонилдикобальт;

$[Al_2Cl_6]$  – гексахлородиалюминий;

$[Co^{+III}(NH_3)_3Cl_3]$  – трихлоротриамминкобальт(III)

$[Co^{+II}(H_2O)_4(NO_2)_2]$  – динитротетрааквакобальт(II)

# Названия комплексных соединений

- Б) Комплексный катион



«анион катиона»:  $n \rightarrow L \rightarrow M(\text{ст.ок.})$

Примеры:



гидроксид диамминсеребра(I);



хлорид-дигидроксид гексаамминкобальта(III);



хлорид дигидроксоноаамминдихрома(III)

# Названия комплексных соединений

- В) Комплексный анион



«анион катиона»:

анион  $n \rightarrow L \rightarrow M(\text{ст.ок.})$ -«ат»

Примеры:

$[Fe(CN)_6]^{3-}$  – гексацианоферрат(III)-ион

$[Ag(CN)_2]^-$  – дицианоаргентат(I)-ион

$K_2[HgI_4]$  – тетраиодомеркурат(II) калия

$K_2[PtCl_6]$  – гексахлороплатинат(IV) калия

Ag – аргент-

Au – аур-

Cu – купр-

Fe – ферр-

Hg – меркур-

Mn – манган-

Ni – никкол-

Pb – плюмб-

Sb – стиб-

Sn – станн-

# Комплексные соединения в растворах

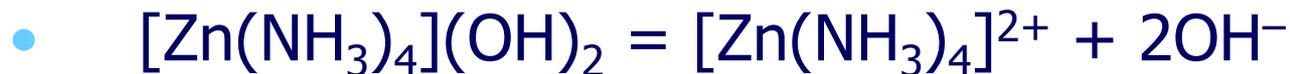
## 1. Неэлектролиты (слабые электролиты)



## 2. Сильные электролиты



соль



с. осн.

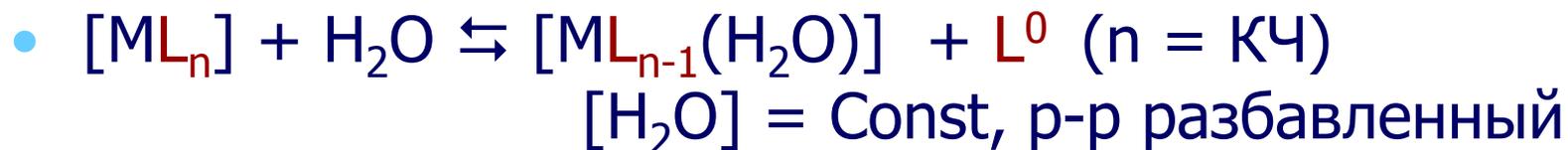
$\text{pH} \gg 7$



с. к-та

$\text{pH} \ll 7$

# Реакции обмена лигандов



- **Ступенчатая диссоциация** комплекса:

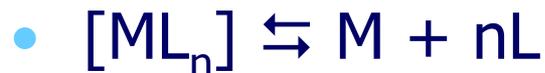


- ...



Постепенное  
разрушение комплекса

**Суммарное** уравнение **диссоциации** комплекса:



# Ступенчатая константа образования комплекса

- $M + L \rightleftharpoons [ML]; \quad K_{1(обp)} = \frac{[ML]}{[M][L]}$
- $[ML] + L \rightleftharpoons [ML_2]; \quad K_{2(обp)} = \frac{[ML_2]}{[ML][L]}$
- ...
- $[ML_{(n-1)}] + L \rightleftharpoons [ML_n]; \quad K_{n(обp)} = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}][L]}$

Чем больше значение  $K_{i(обp)}$ , тем сильнее смещено равновесие в сторону образования данного комплекса.

# Полные (суммарные) константы образования

- $M + L \rightleftharpoons [ML]; \quad \beta_1 = \frac{[ML]}{[M][L]}$
- $M + 2L \rightleftharpoons [ML_2]; \quad \beta_{2(обр)} = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2}$
- .....
- $M + nL \rightleftharpoons [ML_n]; \quad \beta_{n(обр)} = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n}$

Характеристика **устойчивости** комплексного соединения: чем больше значение  $\beta_n(обр)$ , тем более устойчив комплекс данного состава.

# Связь между полной и ступенчатой константами образования

$$\beta_{n(\text{обp})} = K_{1(\text{обp})} \cdot K_{2(\text{обp})} \cdot K_{3(\text{обp})} \cdot \dots \cdot K_{n(\text{обp})}$$

# Сравнение устойчивости аммиачных комплексов

## Ступени комплексообразования

- $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$   $K_{2(\text{обр})} = 5,0 \cdot 10^4$
- $[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^+$   $K_{1(\text{обр})} = 1,4 \cdot 10^6$

## Природа комплексообразователя

- $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$   $\beta_{2(\text{обр})} = 7,0 \cdot 10^{10}$
- $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$   $\beta_{2(\text{обр})} = 1,1 \cdot 10^7$

Комплекс Cu(I) устойчивее, чем комплекс Ag(I)

## Степень окисления комплексообразователя

- $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$   $\beta_{6(\text{обр})} = 1,3 \cdot 10^5$
- $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$   $\beta_{6(\text{обр})} = 3,2 \cdot 10^{32}$

Комплекс Co(III) устойчивее, чем комплекс Co(II)

# Разрушение комплексных соединений

Разрушить комплекс  Связать один из ионов

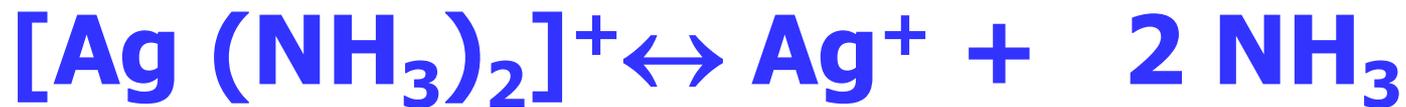
Труднорастворимый осадок

Слабый электролит

Окислить или восстановить

Выделить в виде газа

Связать в более прочный комплекс



+ KI

+ KCN

+ HNO<sub>3</sub>

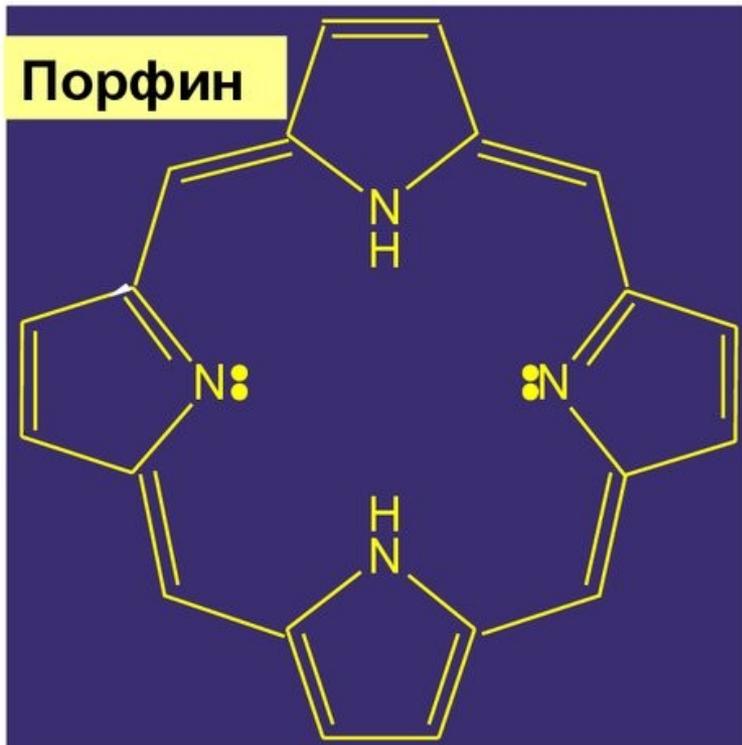
NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>

Образование  
труднорастворимого  
осадка

Образование  
более прочного комплекса

## Медико-биологическое значение темы

**Многие вещества организма (аминокислоты, белки, нуклеиновые кислоты, витамины, гормоны) являются активными лигандами.**

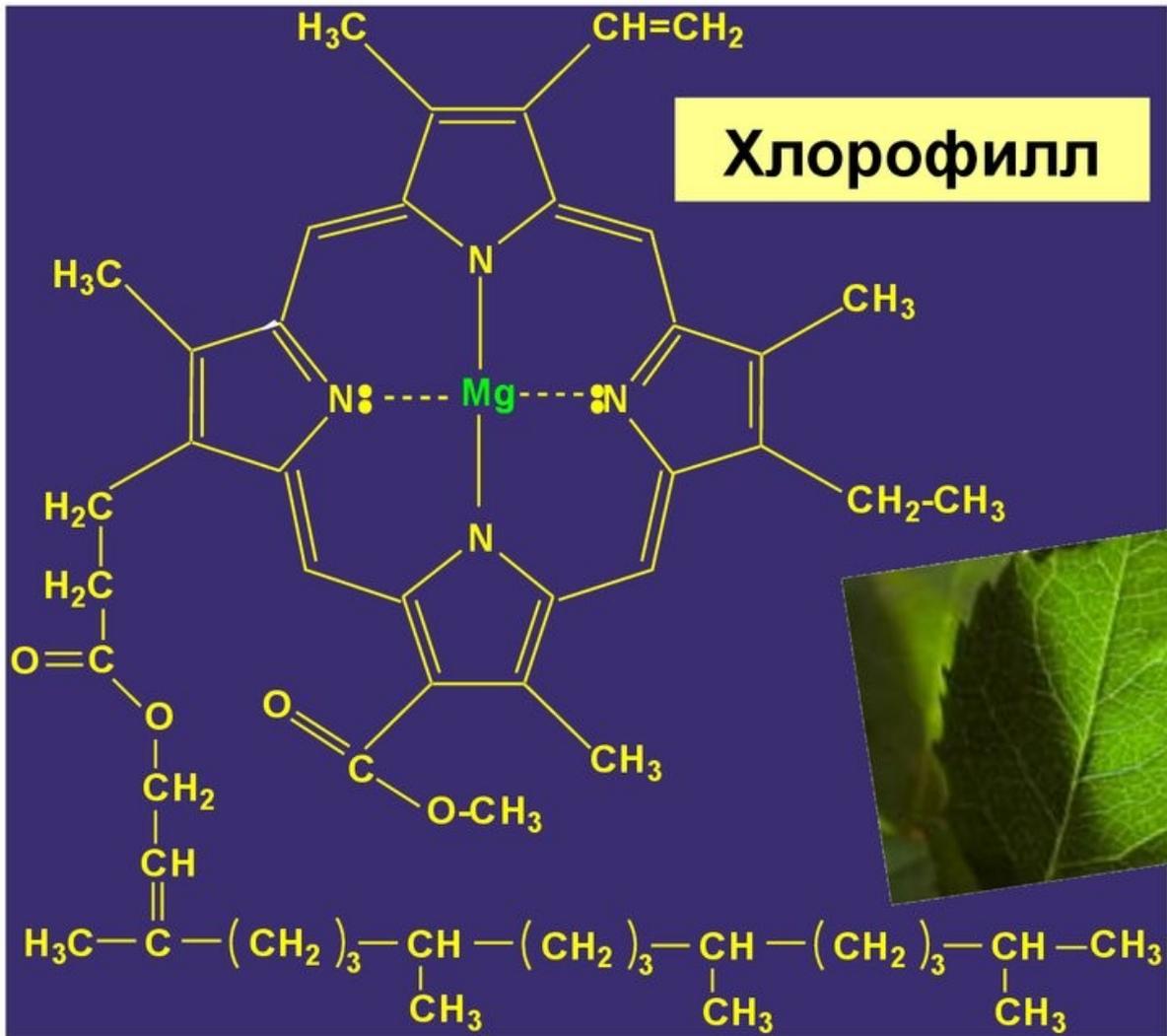


**Они связывают катионы металлов в различные биологически важные комплексные соединения.**

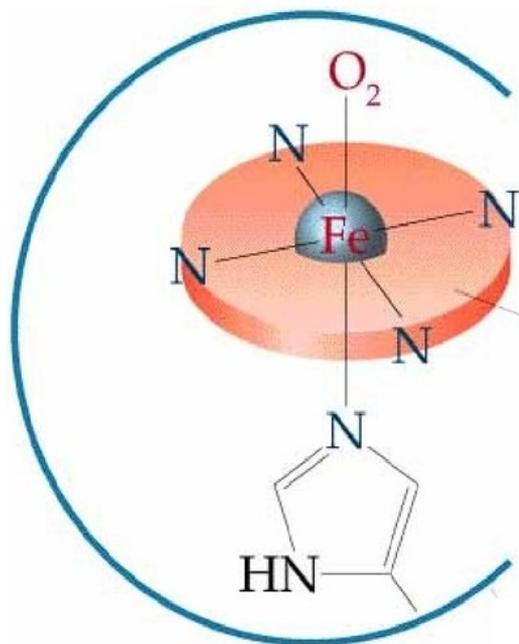
**Пример: Порфирины - азотосодержащие пигменты, входят в состав небелковой части молекулы гемоглобина, хлорофилла, ряда ферментов.**

Медико-биологическое значение темы

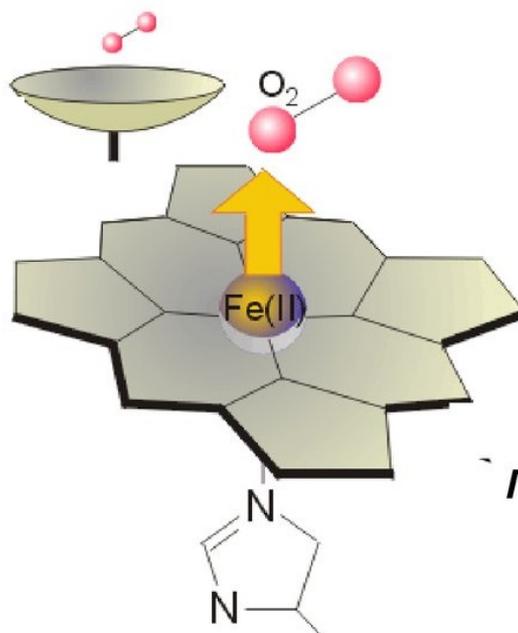
Хлорофилл



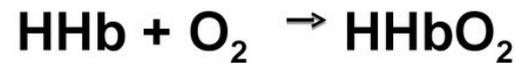
Медико-биологическое значение темы



Гемoglobin крови (Hb), выполняющий функцию переносчика кислорода, содержит гем-хелатный комплекс порфирина с ионами  $Fe^{2+}$  (к.ч. =6), в котором осуществляется 4 связи. Одну связь  $Fe^{2+}$  образует с белком-

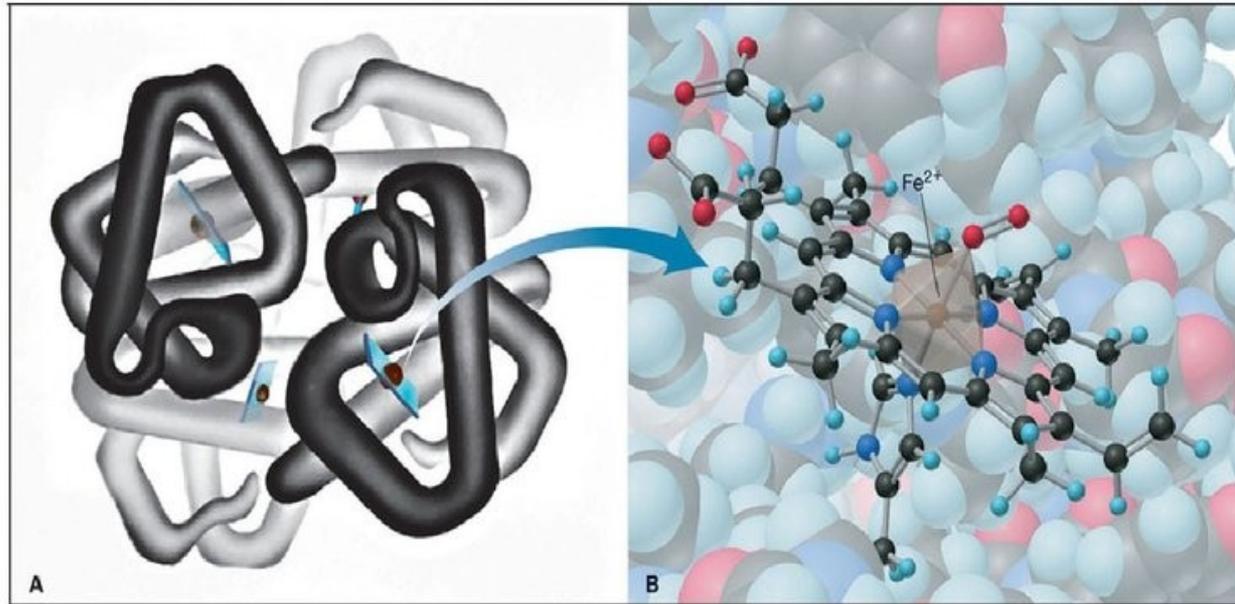


В легких, где парциальное давление  $O_2$  высоко, он присоединяется к  $Fe(II)$  на шестую координационную связь, а в тканях, из-за снижения парциального давления, кислород освобождается.



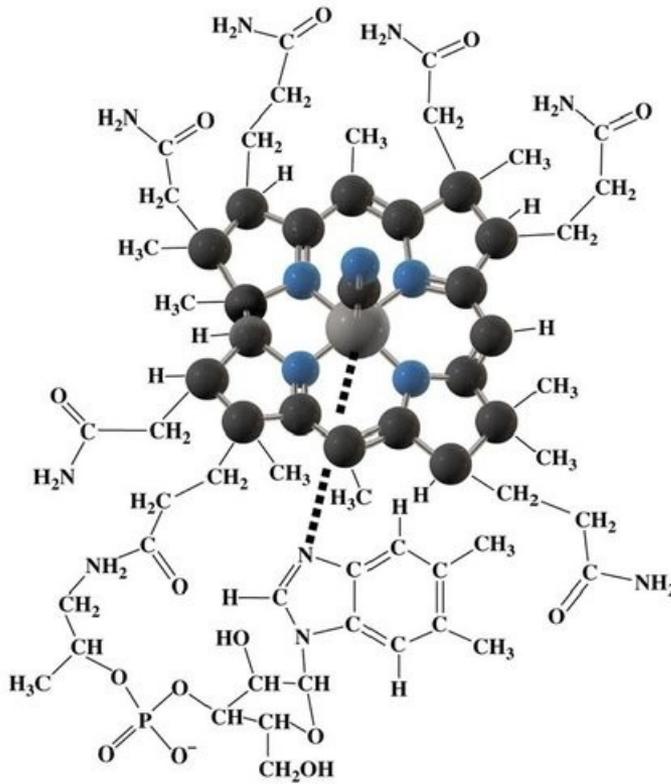
Гемоглобин                      оксигемоглобин

## Медико-биологическое значение темы

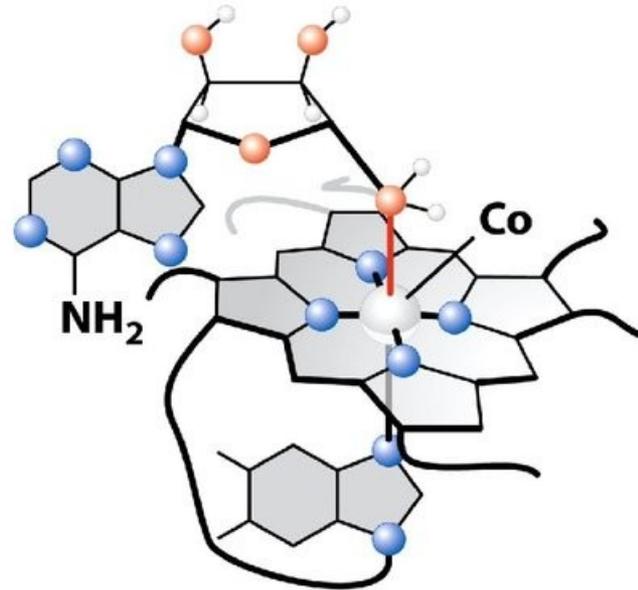


***В условиях патологии лигандами могут быть другие вещества - например угарный газ (CO). Он образует с гемоглобином хелатный комплекс в 300 раз более устойчивый, чем с кислородом. Этим объясняется токсическое действие угарного газа на организм.***

Медико-биологическое значение темы

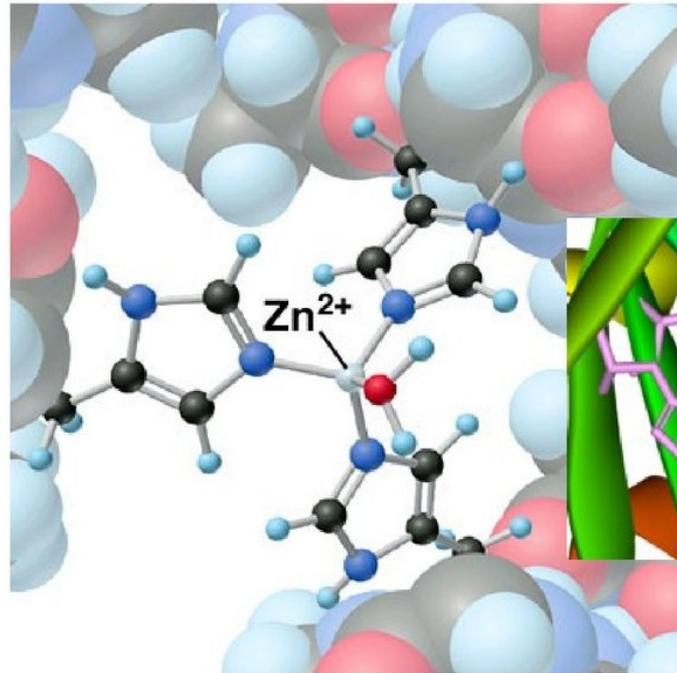
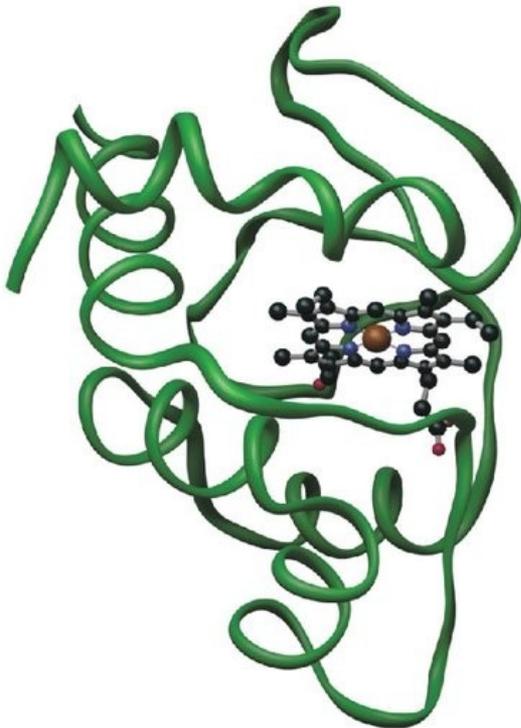


**B<sub>12</sub> - это хелат Co<sup>3+</sup> с порфирином**

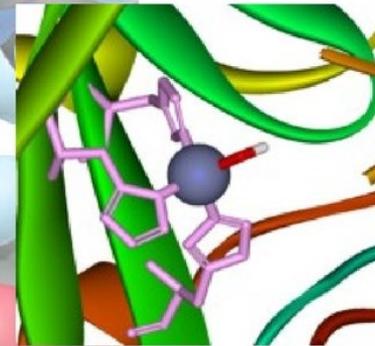


**Металлоферменты - это комплексы металлов с белками.**

**Цитохром С в своей структуре содержит гем, является компонентом дыхательной цепи митохондрий.**

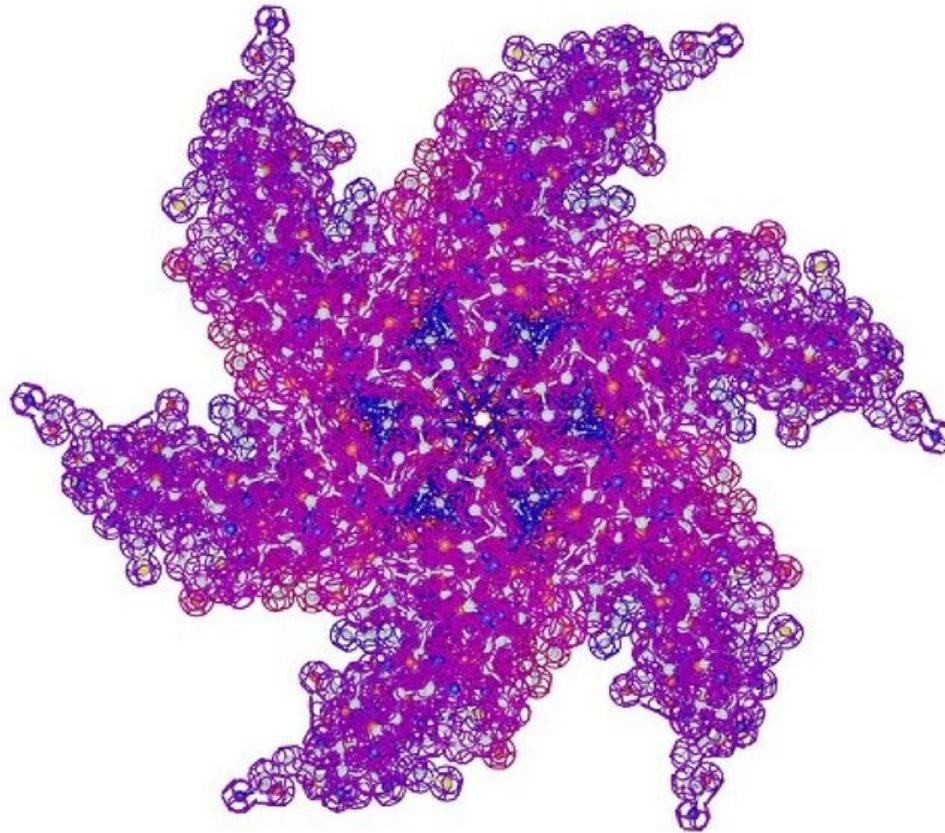


**Карбоксипептидазы относятся к Zn-металлоферментам.**



Медико-биологическое значение темы

**Гормон инсулин - хелат  $Zn^{2+}$  с белком.**

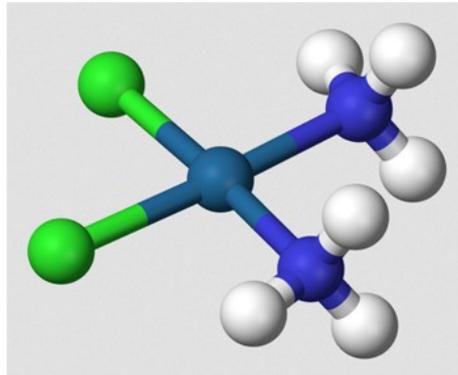
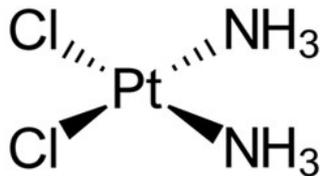


**Медико-биологическое значение темы**

**Комплексные соединения входят в состав фарм. препаратов: применяются для растворения камней в почках, печени и желчном пузыре.**

**Гликозидные комплексы с ионами  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  играют важную роль в механизме действия сердечных препаратов.**

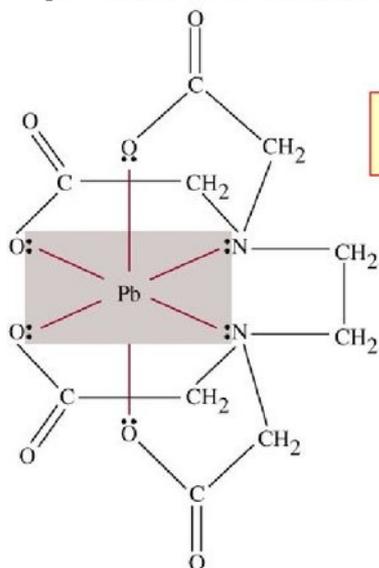
**Соль Пейроне обладает противоопухолевой активностью.**



**Соль Пейроне**

## Медико-биологическое значение темы

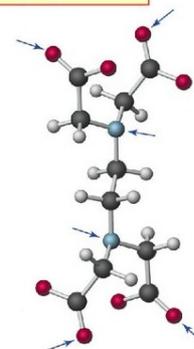
**Комплексоны используются для маскировки (связывания и обезвреживания) ионов металлов, присутствующих в лекарственных препаратах в виде загрязнений, а также для вывода из организма токсических ионов.**



**ЭДТА**



**ЭДТА**



**Антикоагулянт**

