

Комплексные соединения



Чугаев Л.А. – впервые ввел понятие о КС

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

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

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

Центральный атом

Лиганды

Ион внешней сферы



Внутренняя сфера

Внешняя сфера

Координационное число

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 химических связей,
непосредственно образованных
между центральным атомом и
лигандами в КС

- от размера и 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 ***KЧ***
устойчивого комплекса в
два раза больше степени
окисления ц.а.

$$KЧ = 2Z$$

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.

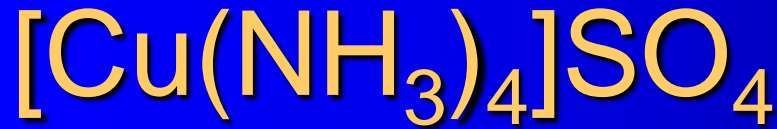
Крайне редко лигандами могут быть катионы

Классификация комплексных соединений

1. По заряду внутренней сферы



2+

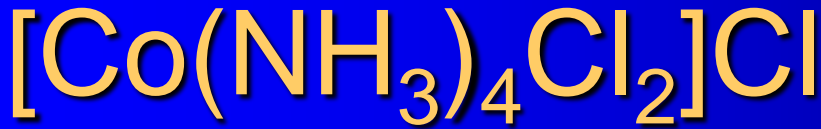


3-



+

0



0



3-



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

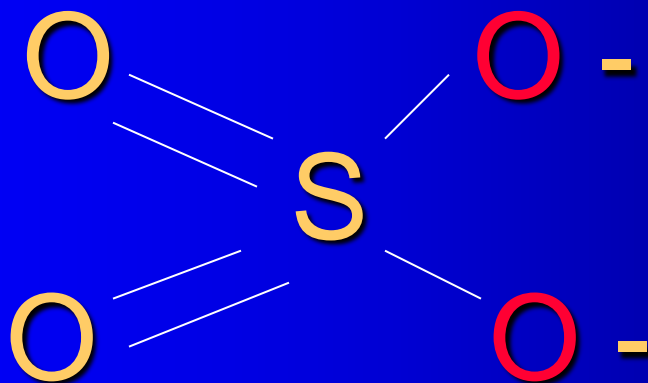
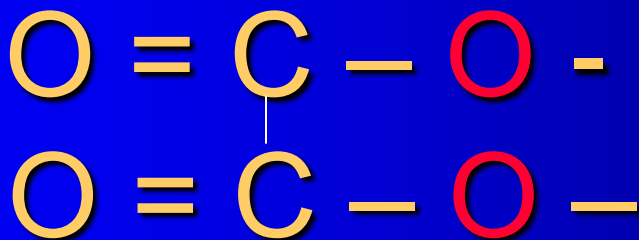
Число донорных атомов в лиганде характеризует его координационную ёмкость –

дентатность

Лат. *dentalus* – имеющий зубы

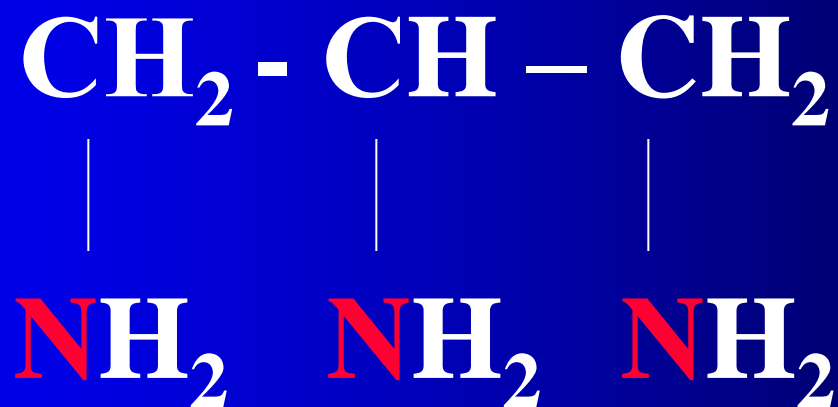
-монодентатные лиганды,
содержат 1 донорный атом (H_2O ,
 NH_3 , OH^- , Cl^- , Br^-)

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



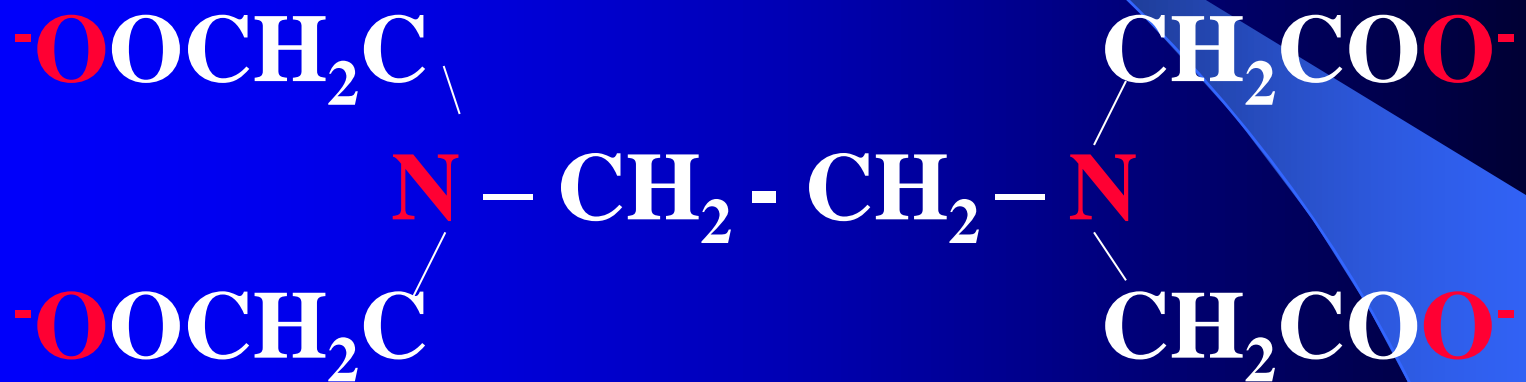


**-полидентатные лиганды
(образование хелатных комплексов):**



триаминопропан

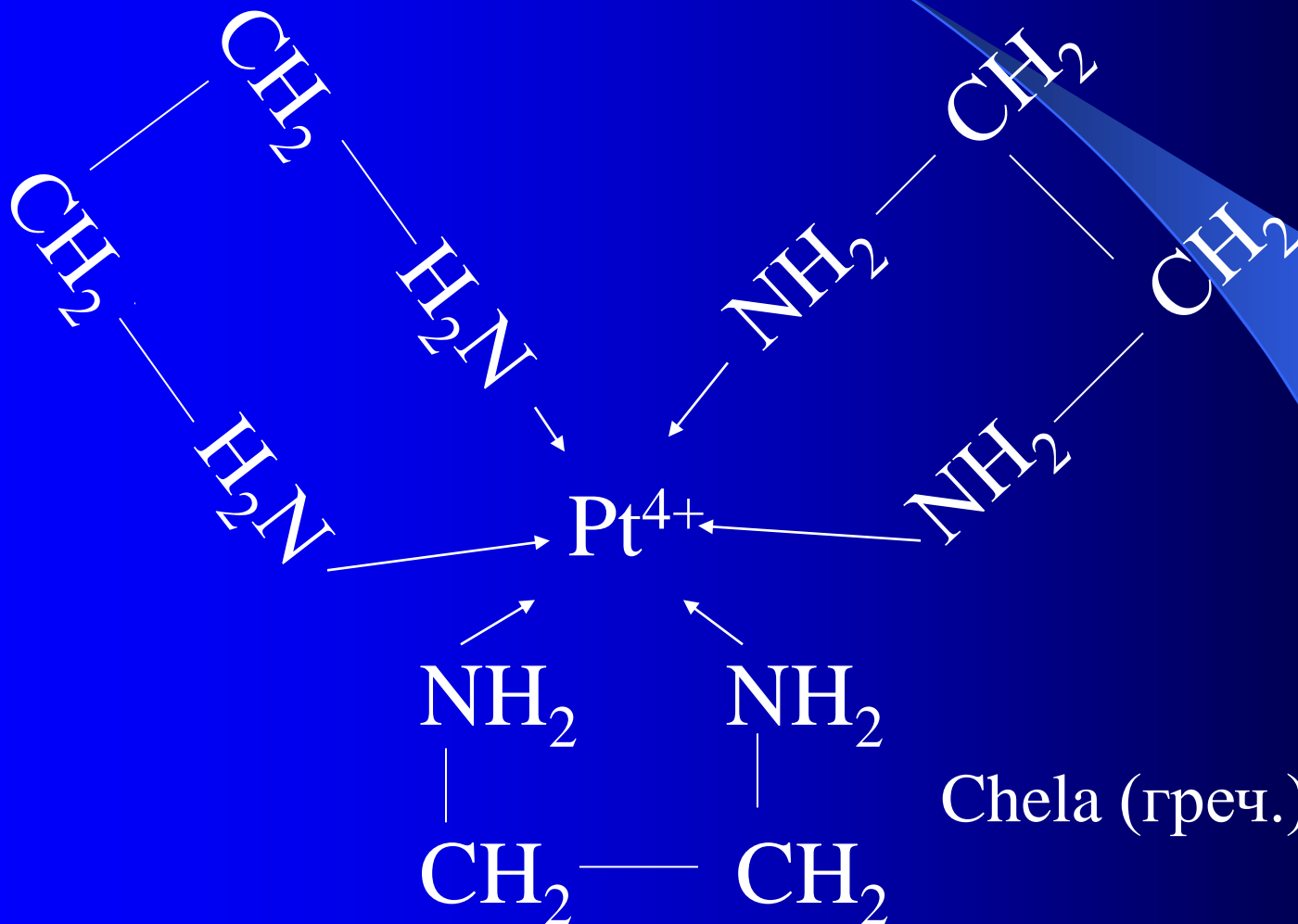
ЭДТА (этилендиаминтетраацетат – анион)



Комплексы с полидентатными лигандами называют **хелатными**.

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

Этилендиаминовый комплекс платины(IV):



Chela (греч.) - клешня

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 ($K_{\text{уст}}$):

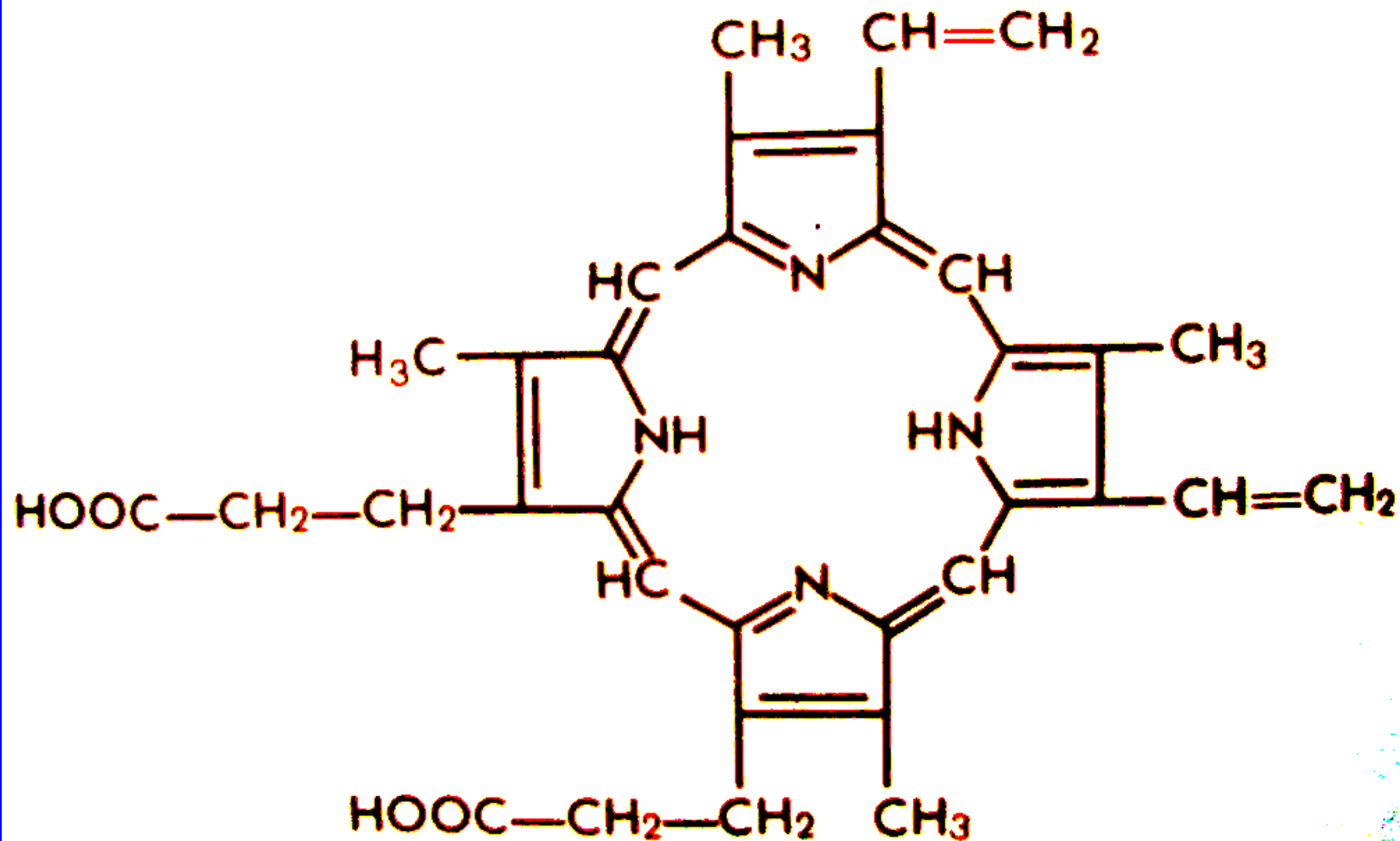
$$K_{\text{уст}} = 1 / K_{\text{н}}$$

Классификация по величине K_H

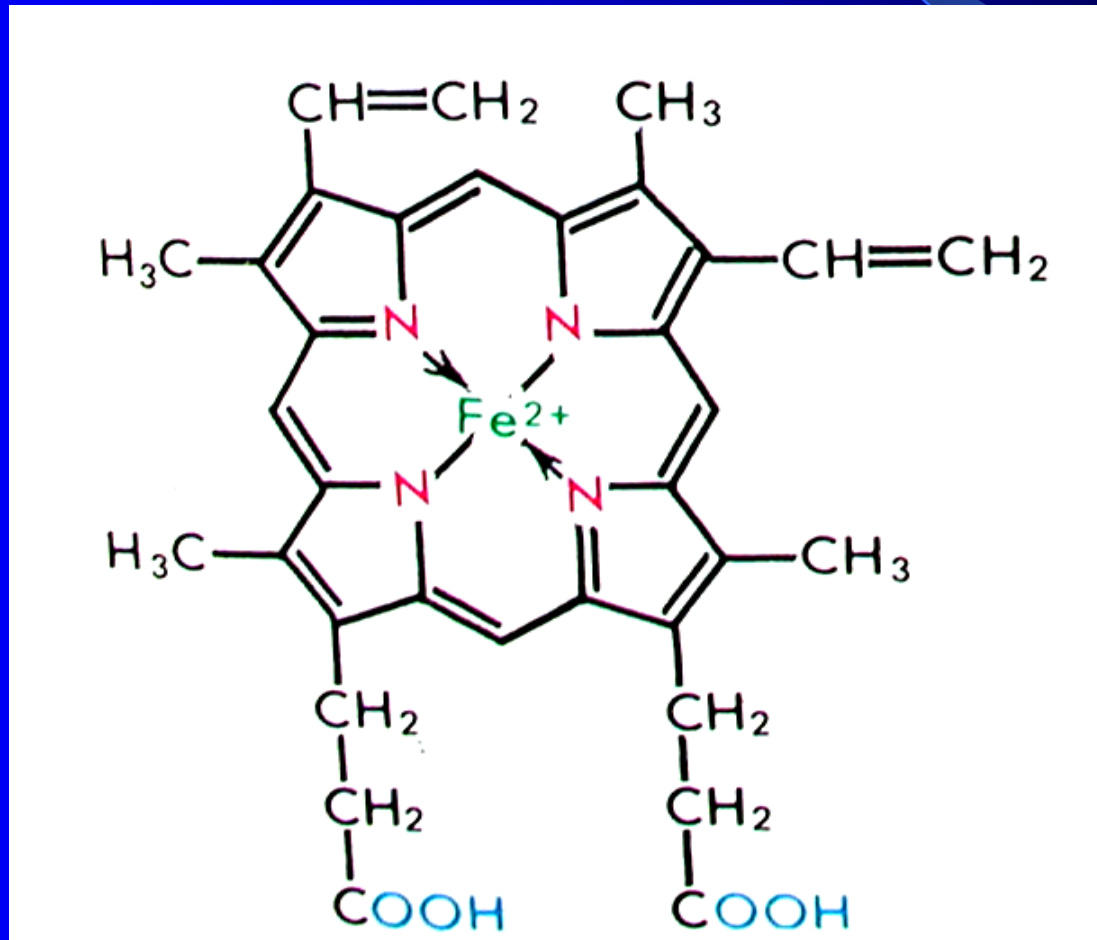
K_H	$10^{-1} \div 10^{-3}$	$10^{-4} \div 10^{-20}$	$< 10^{-20}$
Устойчивость комп. ионов	Нестойкие	Устойчивые	Очень устойчивые
Способ разрушения	Разбавлением раствора	Химическим воздействием на <u>лиганды</u>	Практически неразрушимы

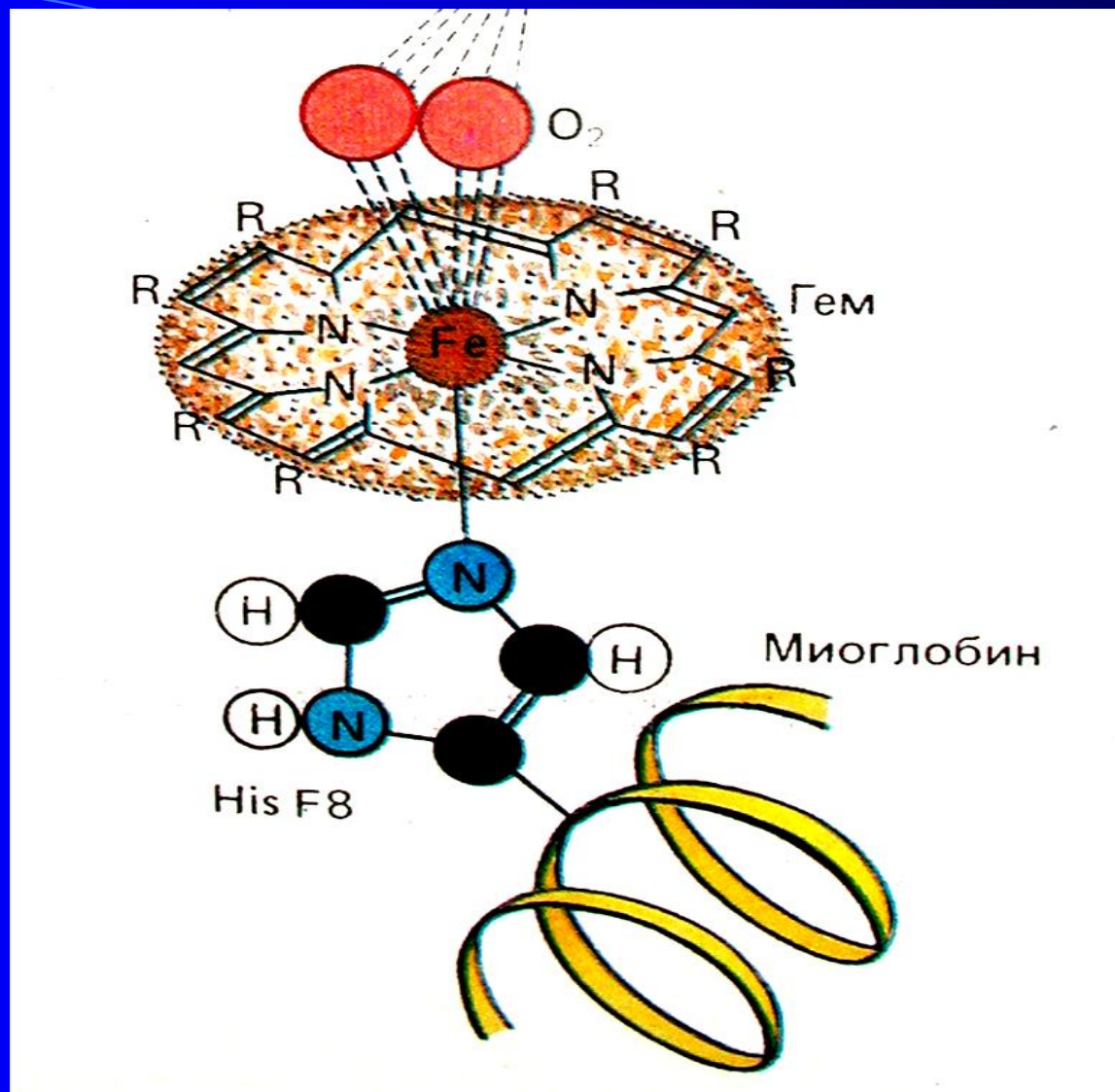
Биологическая роль комплексных соединений

Порфирин:



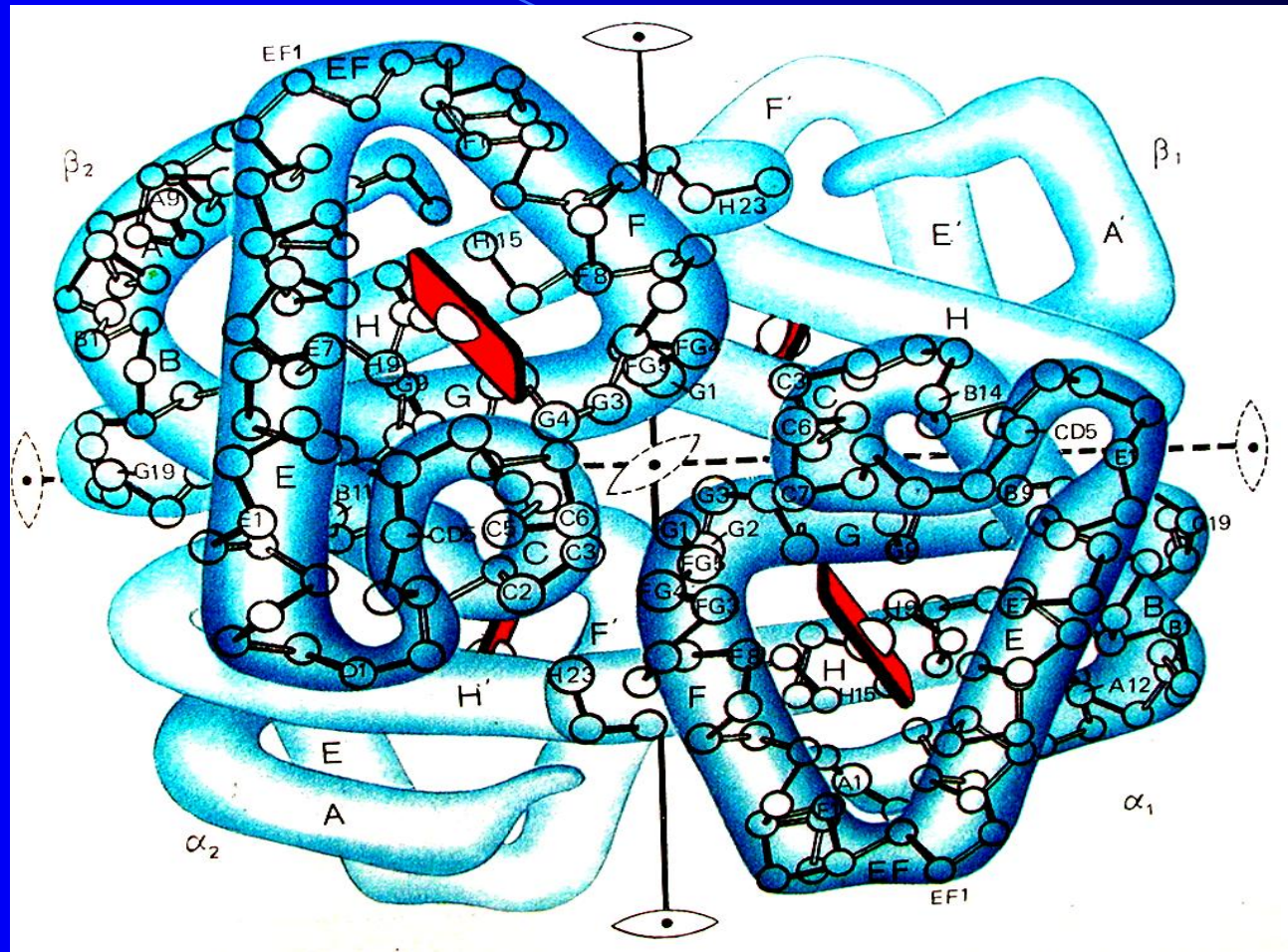
Активный центр – макроциклическое соединение – гем:



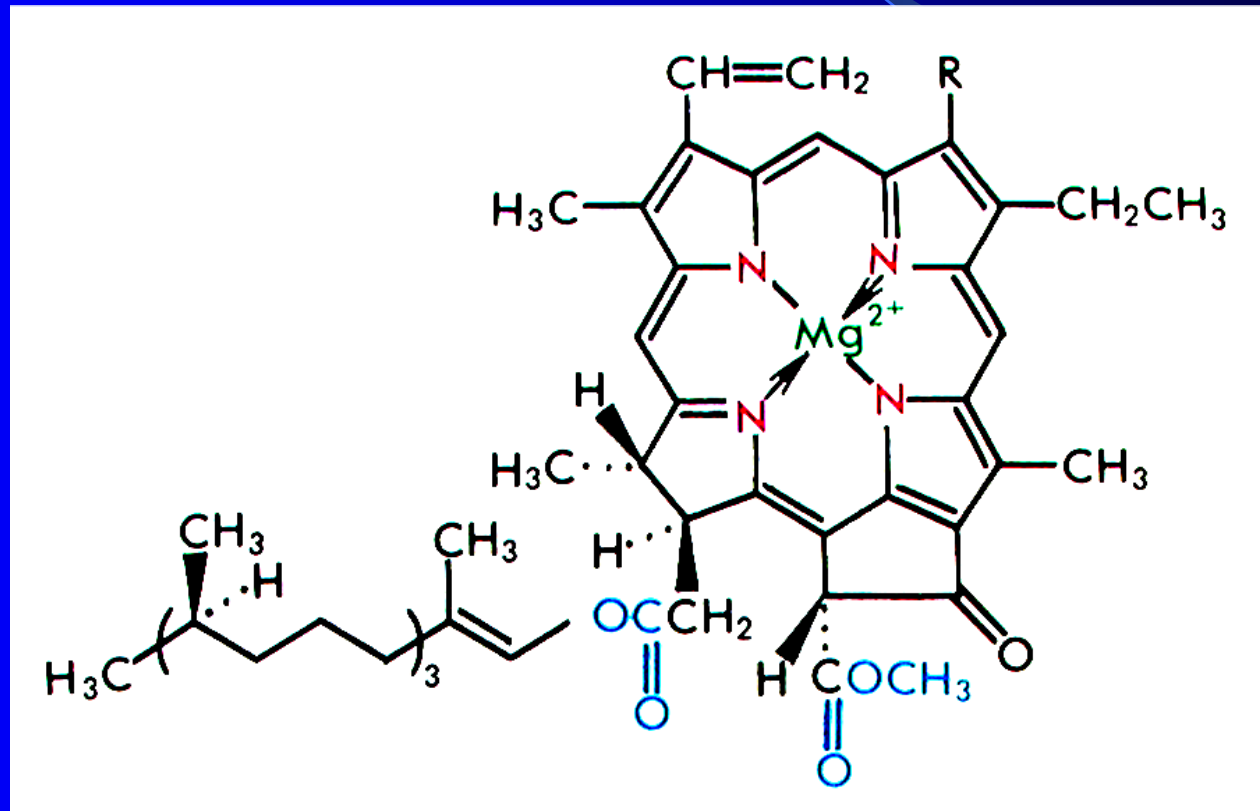


Создаёт депо кислорода в мышцах

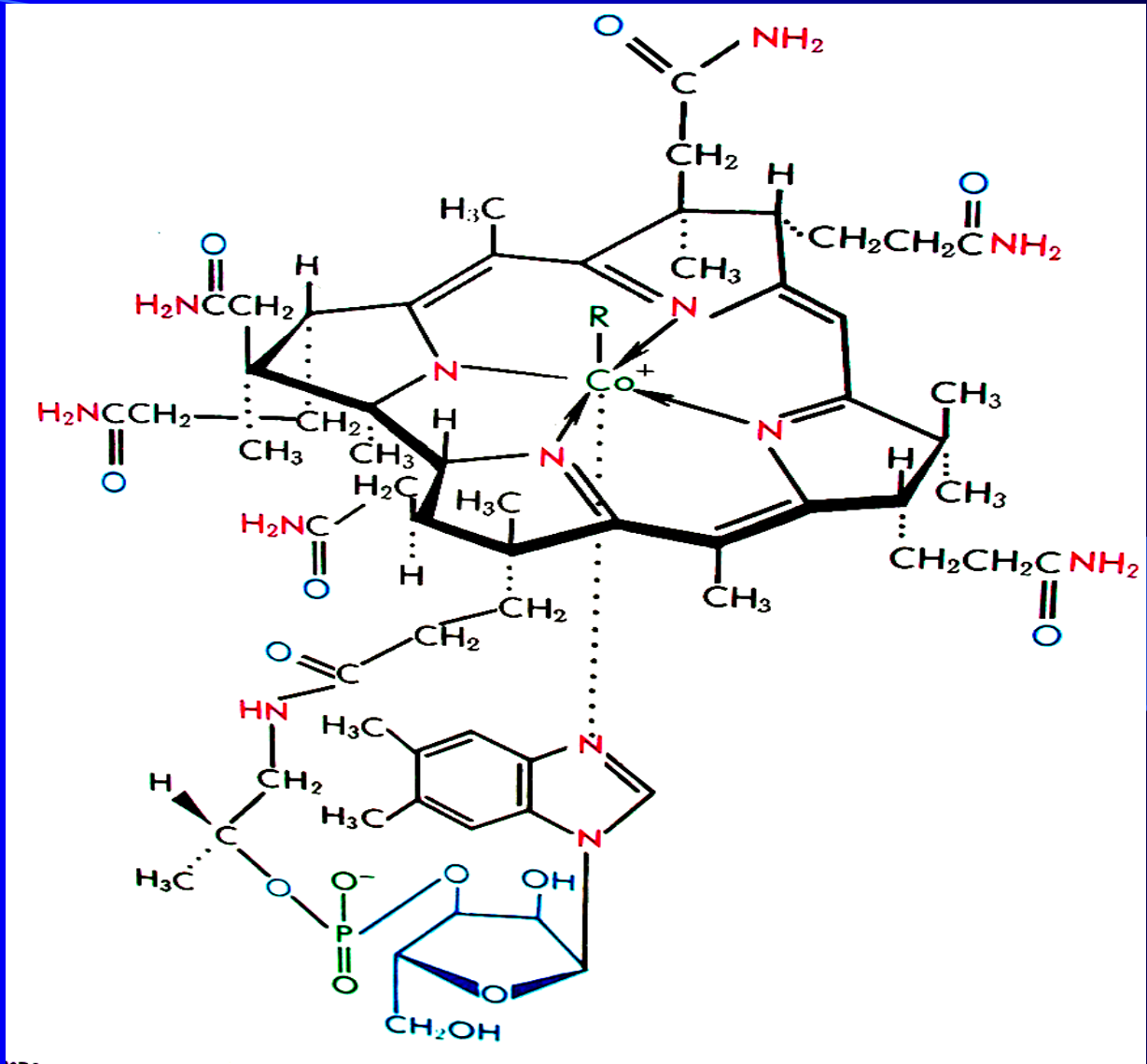
Гемоглобин:



Зеленый пигмент растений – хлорофилл:



Катализирует реакцию фотосинтеза



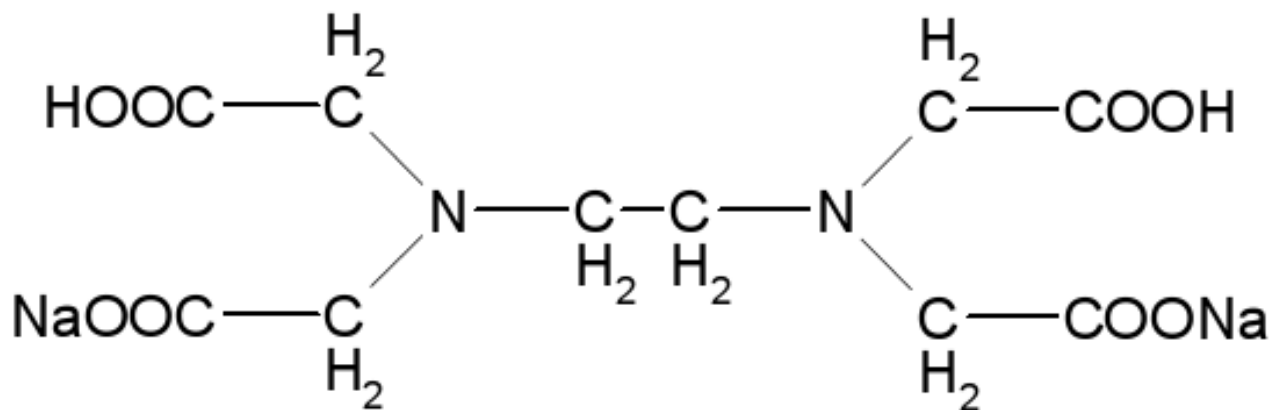
Витамин В₁₂

Применение в медицине и фармации

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

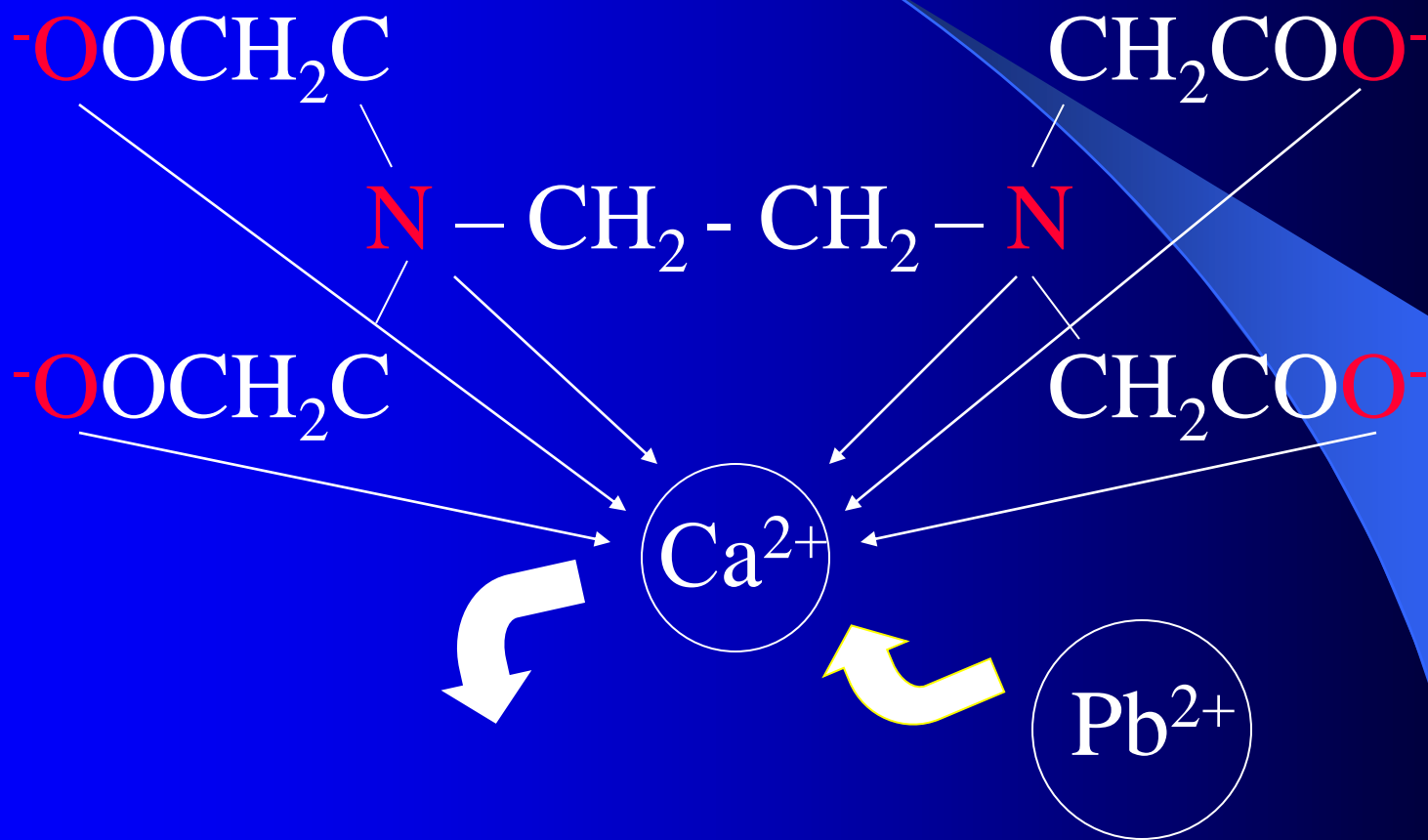
Антидоты (детоксиканты)

- Na₂ЭДТА (Трилон Б)



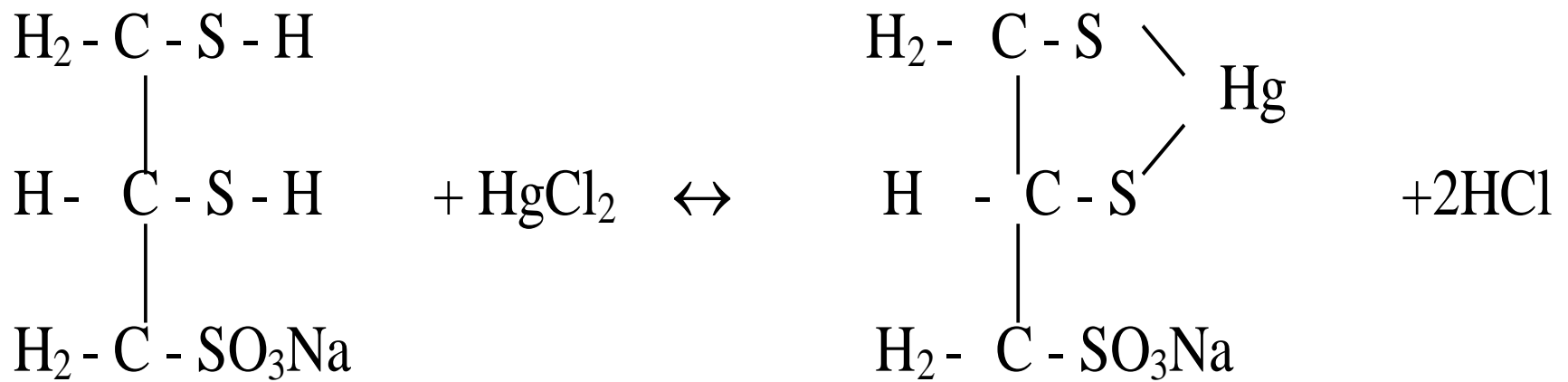
Трилон Б

Тетацин



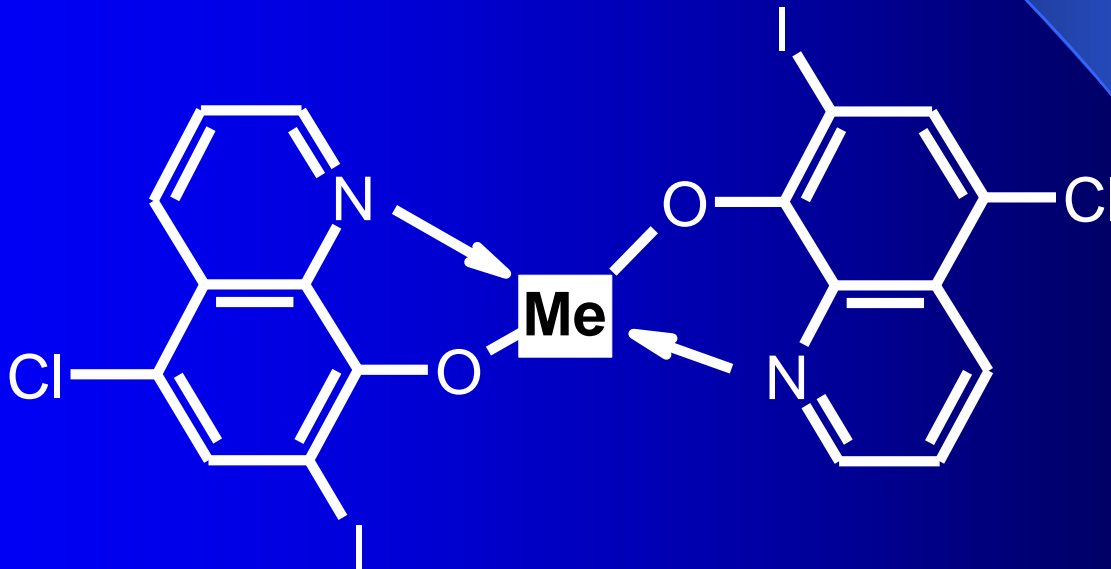
УНИТИОЛ

Меркаптидная связь



Антибактериальные препараты (5-НОК, нитроксалин, энтеросептол)

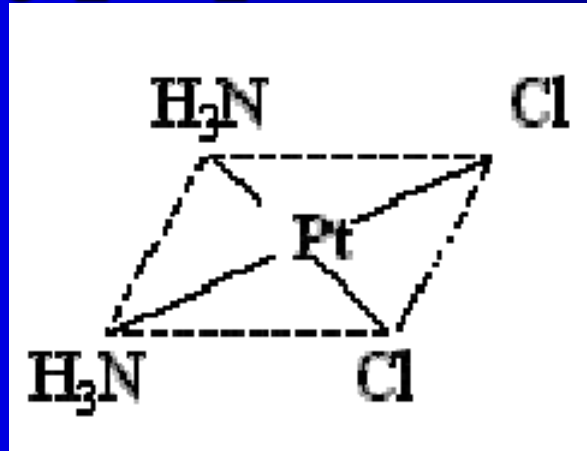
- Например, энтеросептол



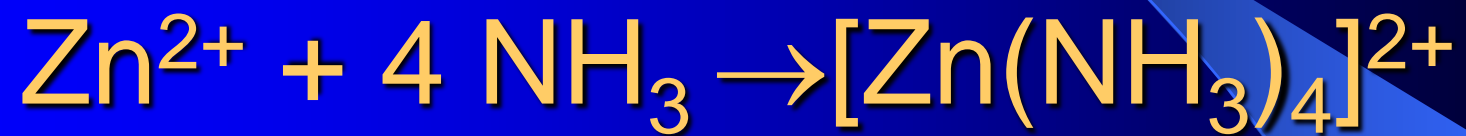
Противоопухолевый препарат:

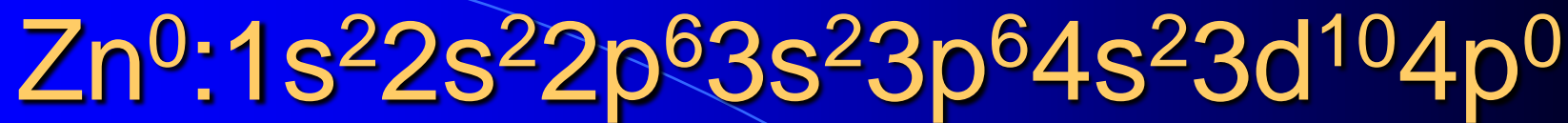
**цис-дихлородиамминплатины
(цис-платина)**

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



Природа химической связи в комплексных соединениях



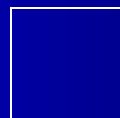
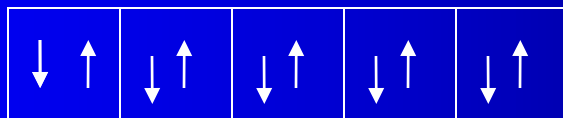


3d

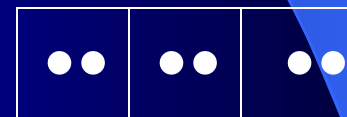
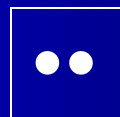
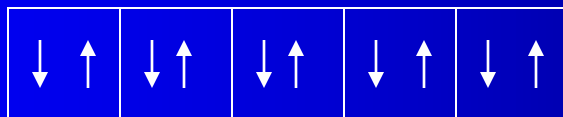
4s

4p

Zn²⁺:



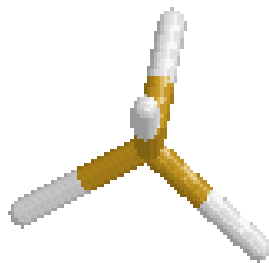
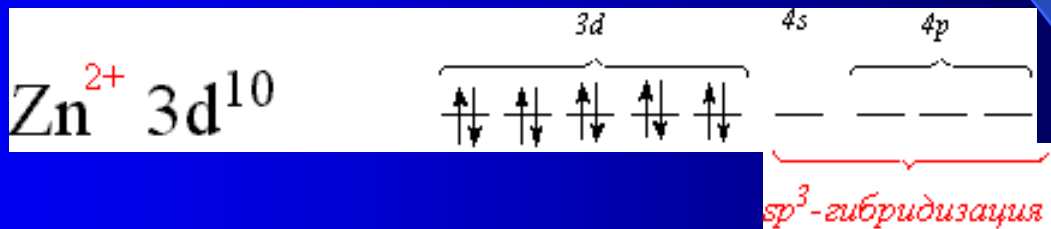
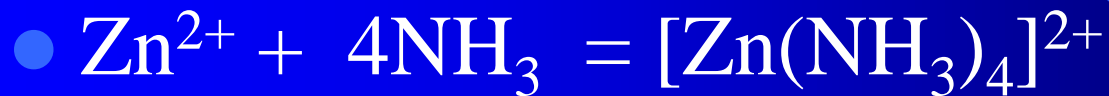
[Zn(NH₃)₄]²⁺

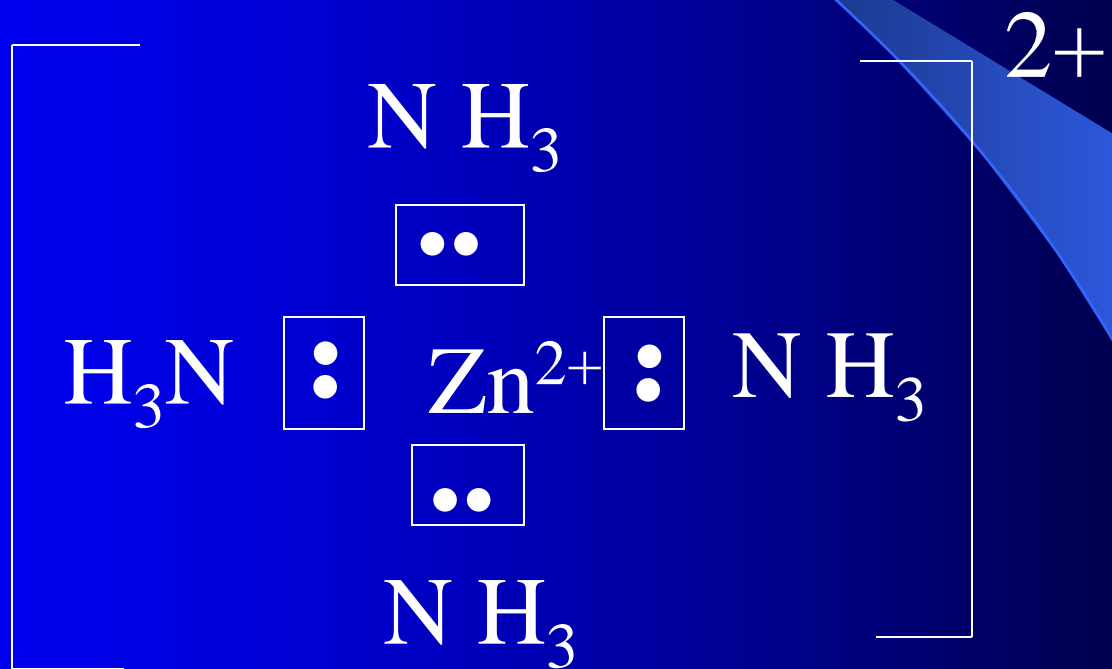


sp³

Строение комплексных соединений

(метод валентных связей)



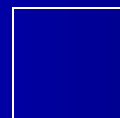
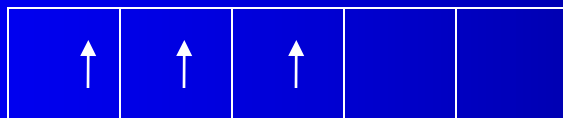


3d

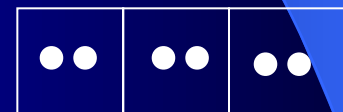
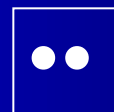
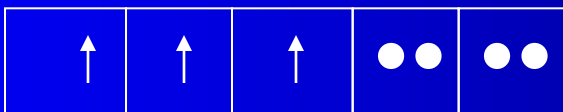
4s

4p

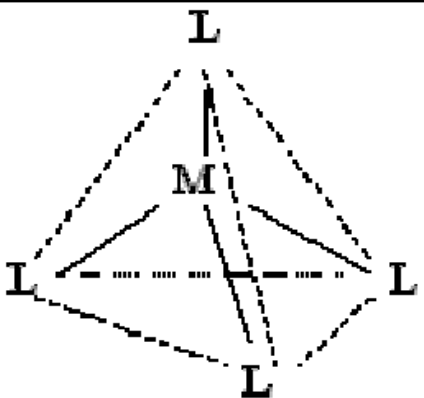
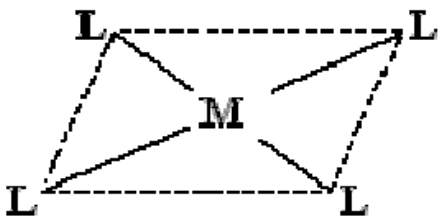
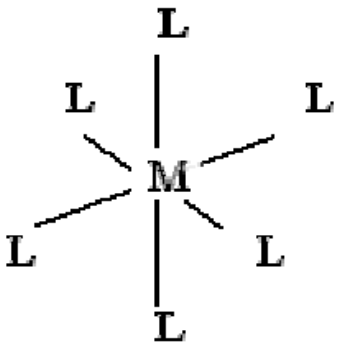
Cr^{3+} :



$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$



d^2sp^3

К. Ч.	Тип гибридизации	Геометрия расположения связей	Структура	Пример комплексного соединения
2	sp	$L - M - L$	линейная	$[Ag(NH_3)_2]^+$
4	sp^3		тетраэдрическая	$[BF_4]^-$ $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$
4	sp^2d		квадратно-плоскостная	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$
6	sp^3d^2 , (d^2sp^3)		октаэдрическая	$[Fe(CN)_6]^{3+}$ $[Fe(CN)_6]^{4+}$

Спасибо за внимание!