

Лекция № 6

Строение и свойства комплексных соединений. Геометрическая форма КС, Медико-биологическое значение КС. Гемоглобин, строение и функции.

Основные вопросы

1. Комплексные соединения, основные положения координационной теории Вернера.
2. Классификация и номенклатура комплексных соединений.
3. Изомерия комплексных соединений.
4. Природа химической связи в комплексных соединениях с точки зрения метода валентных связей.
5. Диссоциация комплексов. Устойчивость комплексных соединений: K_u и K_n .
6. Биологическая роль комплексных соединений. Применение в медицине и фармации.

Основные положения координационной теории Вернера.

1. Большинство элементов проявляет два типа валентности – главную и побочную.
2. Атом элемента стремится насытить не только главные, но и побочные валентности.
3. Побочные валентности атома строго фиксированы в пространстве и определяют геометрию комплекса и его различные свойства.

Комплексное соединение – это вещество, в узлах кристаллической решётки которого находятся сложные частицы (комплексные ионы или молекулы), построенные за счёт координации **одним атомом** обычных молекул и ионов; эти частицы способны существовать и при переходе вещества в растворённое или расплавленное состояние.

Комплексные (координационные) соединения (КС) состоят из центрального атома *ЦА* или иона металла (d- и f-металлы, щелочно-земельные металлы) — **комплексобразователя (КО)**.

КО окружают анионы и полярные или легко поляризуемые нейтральные молекулы — **лиганды (Л)**.

КО и *Л* образуют **внутреннюю сферу** и записываются в квадратных скобках.

Остальные ионы образуют **внешнюю сферу**.

Координационное число (К.Ч.) — количество лигандов, связанных с центральным атомом во внутренней сфере (К.Ч. = 1–12).

Классификация комплексных соединений.

1. По заряду комплексного иона

Внутренняя сфера может быть:

А) заряжена положительно – такие комплексы называют **катионными**:

$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{+2}\text{SO}_4^{-2}$ – сульфат тетраамминцинка (II).

Б) заряжена отрицательно – комплексы называют **анионные**:

$\text{K}_2^{+2}[\text{BeF}_4]^{-2}$ – тетрафторобериллат (II) калия,

В) электронейтральные:

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^0$ – дихлородиаминоплатина (II)

Г) Соединения с комплексным катионом и анионом

$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{+2} [\text{PdCl}_6]^{-2}$ – гексахлоропалладат (IV)
тетраамминпалладия (II)

2. По природе входящих в комплексный ион лигандов:

А) Аминокомплексы.

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ – сульфат тетраамминмеди (II)

Б) Аквакомплексы.

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Br}_3$ – бромид гексааквахрома (III);

В) Гидроксокомплексы.

$\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$ – гексогидроксохромат (III) натрия

Г) Ацидокомплексы.

$\text{K}_2[\text{Be}(\text{SO}_4)_2]$ – дисульфатобериллат (II) калия.

Д) Карбонилы.

$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ – тетракарбонилникеля

Е) Смешанные комплексы.

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$ – хлорид хлоропентаамминплатины (IV).

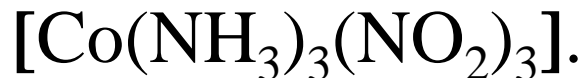
3. По способности к ионизации

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:



4. По дентантности.

А) Монодентантные лиганды

Cl^- , OH^- , Br^- , молекулы H_2O , NH_3 .

Б) Бидентантные лиганды

$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$; SO_4^{2-}

В) Амбидентантные лиганды

$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{COO}^-$ Н

Г) Полидентантные (хилатные) лиганды

- $\text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2$
| | |
- NH_2 NH_2 NH_2

триаминопропан

Номенклатура комплексных соединений

Для того чтобы составить название комплекса необходимо в соединении выделить **внутреннюю** и **внешнюю сферы**, определить тип комплексного иона (катионный, анионный, электронейтральный), заряд комплексообразователя, количество и природу лигандов.

Катионные комплексные соединения

Обозначается **внешняя сфера**, которая заряжена **отрицательно**.

Название **ионов внешней сферы** записывается **отдельным словом**, как бы разграничивая их с внутренней сферой комплексного соединения.

Затем **лиганды**, **указывая греческим числительным** (ди-, три-, тетра-, пента-, гекса-) их количество. Если в состав комплексного соединения входят лиганды различной природы, то описание состава лигандов начинают с отрицательно заряженных ионов, а затем описывают состав нейтральных молекул.

После этого добавляется **название комплексообразователя**, которое ставится **в родительном падеже**, и далее в скобках, римскими цифрами указывается его степень окисления.

L^- : окончание «о»

F^-	фторо-
Cl^-	хлоро-
O^{2-}	оксо-
S^{2-}	тио-
OH^-	гидроксо-
SO_4^{2-}	сульфато-
SO_3^{2-}	сульфито-
CN^-	циано-
NO_2^-	нитрито-
NO_3^-	нитро-
H^-	гидридо-
(H^+)	(гидро-)

L^0 : название	
H_2O	аква
NH_3	аммин
CO	карбонил
NO	нитрозил

Число лигандов
– греч. числит.

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

Пример:
 $[Ag^I(NH_3)_2]OH$ –
гидроксид
диамминсеребра(I)

Анионные комплексные соединения

Название начинают составлять с описания строения **внутренней сферы** комплекса. Аналогично катионному типу описывают лиганды, а затем **латинское название комплексообразователя** с прибавлением к нему суффикса – **ат**, что указывает на отрицательный заряд комплексного иона. Затем указывается степень окисления центрального иона и **отдельным словом** название **ионов внешней сферы** в **родительном падеже**.

Ag – аргент-

Au – аур-

Cu – купр-

Fe – ферр-

Hg – меркур-

Пример:

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

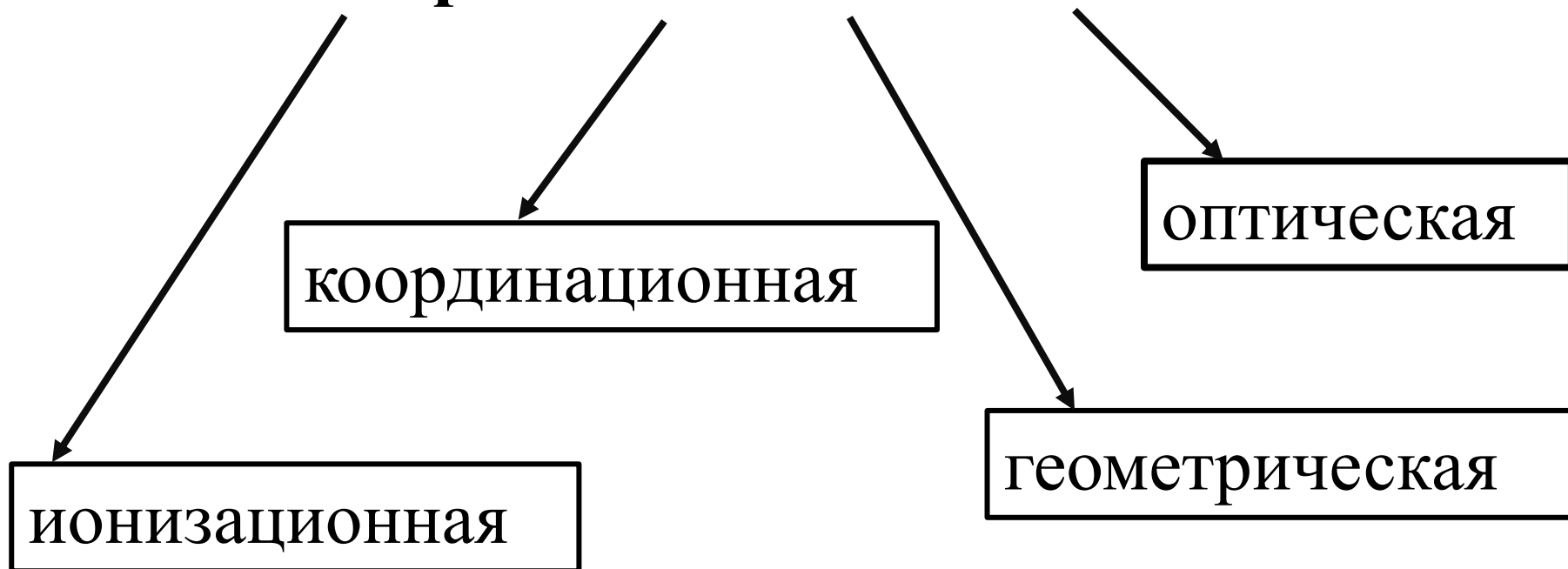
Электронейтральные комплексные соединения

Электронейтральные комплексные соединения называют, описывая строение комплексного иона, так как отсутствуют ионы внешней сферы.

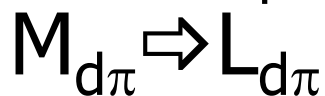
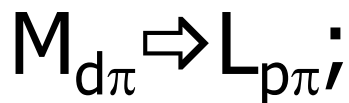
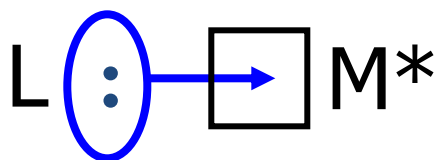
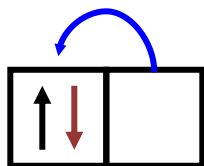
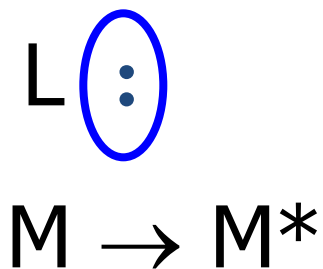
Пример:

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

Изомерия комплексных соединений.



Метод валентных связей: связь – ковалентная, лиганд – донор, комплексообразователь - акцептор

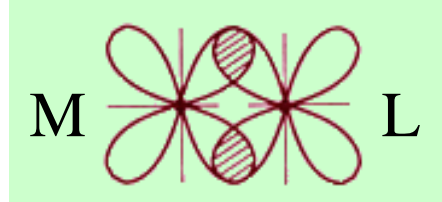
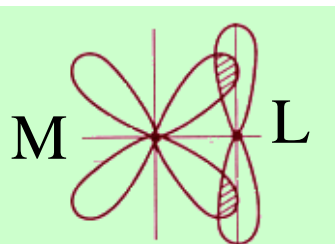


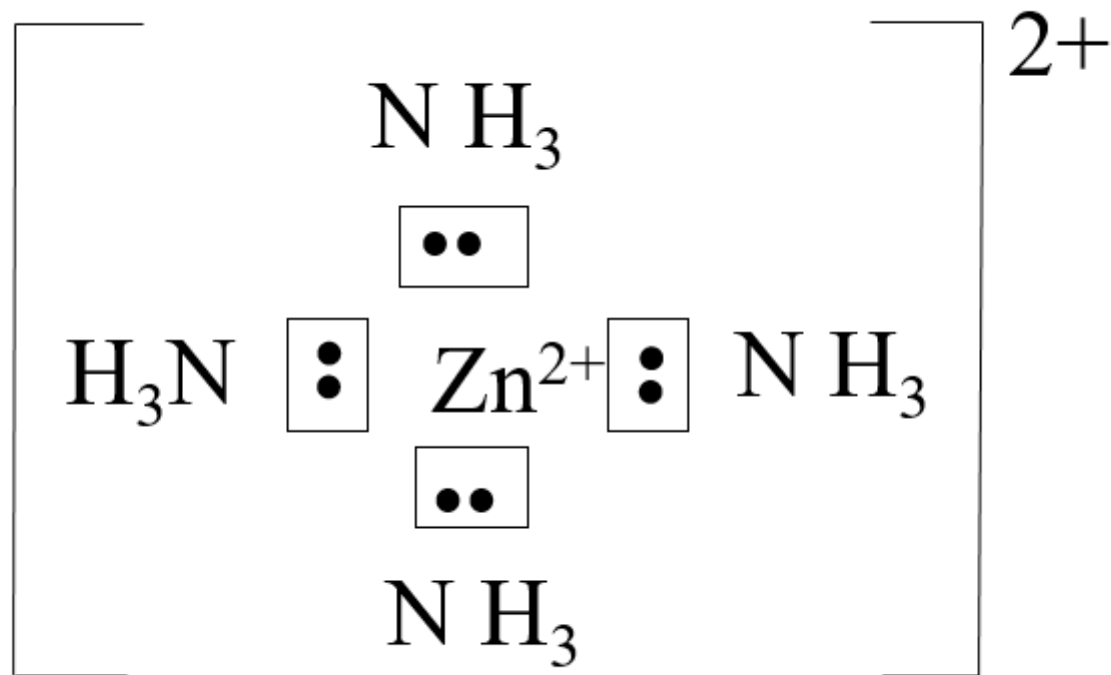
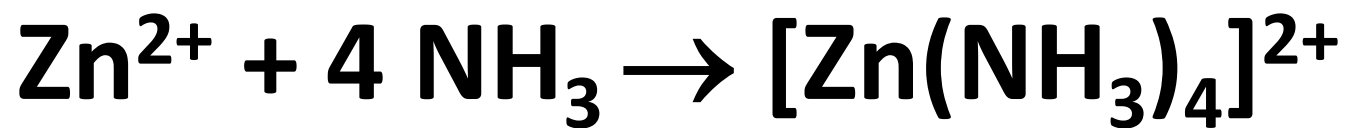
1) L предоставляет пару электронов

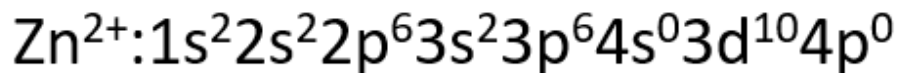
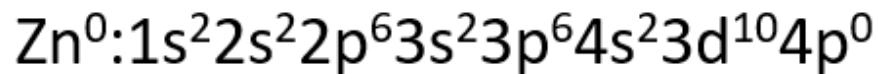
2) M переходит в возбужд. сост., происходит гибридизация АО

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

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





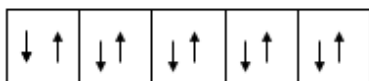


3d

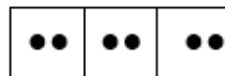
4s

4p

Zn²⁺:



[Zn(NH₃)₄]²⁺



sp³ гибридизация АО

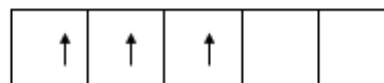
тетраэдрическая структура

3d

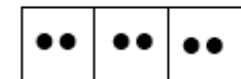
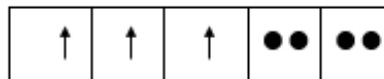
4s

4p

Cr³⁺:



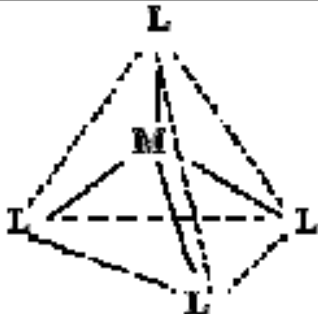
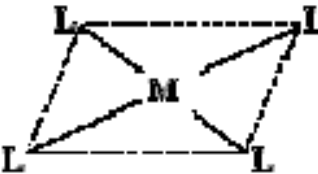
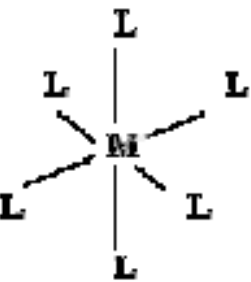
[Cr(H₂O)₆]³⁺



d²sp³ гибридизация АО

октаэдрическая структура

Тип гибридизации комплексообразователя и структура внутренней сферы комплексного соединения.

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	$[Fe(CN)_6]^{3+}$ $[Fe(CN)_6]^{4+}$

Диссоциация комплексов. Устойчивость комплексных соединений: K_u и K_n .

Первичная диссоциация



Вторичная диссоциация



$$K_n = \frac{[Fe^{2+}] \cdot [CN^-]^6}{[[Fe(CN)_6]^{4-}]}$$

$$K_n = 1 \cdot 10^{-31}$$

(очень прочный комплекс)

Использование реакций комплексообразования в фармацевтическом анализе:

Для обнаружения ионов. Например, ионы кобальта (II) можно отыскать реакцией с рубеноводородной кислотой в результате которой образуется коричнево-желтый осадок

$$\begin{array}{ccccccc} \text{H}_2\text{N} - \text{C} - \text{C} - \text{NH}_2 & \leftrightarrow & \text{HN} = \text{C} - \text{C} = \text{NH} & + & \text{Co}^{2+} & \leftrightarrow & \text{HN} = \text{C} - \text{C} = \text{NH} \downarrow + \text{H}^+ \\ \parallel & & | & | & & & | & | \\ \text{S} & & \text{HS} & \text{SH} & & & \text{S} & \text{S} \end{array}$$

Co

Для разделения ионов. Так, если надо ионы Cu^{2+} и Mg^{2+} отделить друг от друга, то в раствор, содержащий их, добавляют избыток NH_4OH . При этом ионы меди (II) переходят в раствор в виде тетраамминмеди (II), а катионы Mg^{2+} осаждаются в гидроксид магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Для маскировки мешающих ионов.

Например, при обнаружении ионов Ni^{2+} в присутствии Fe^{3+} , последний связывают в устойчивый комплексный ион гексафтороферрат (III):



После маскировки Fe^{3+} проводят аналитические реакции на ионы никеля (II).

Для растворения осадков.

При добавлении к хлориду серебра концентрированной хлороводородной кислоты осадок AgCl растворяется :



Для изменения окислительно-восстановительных свойств ионов.

Например

молибден (VI) в виде $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ не окисляет бензидин, а комплексный ион $[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]^{7-}$ по отношению к нему является окислителем.

В экстракционном концентрировании и разделении веществ

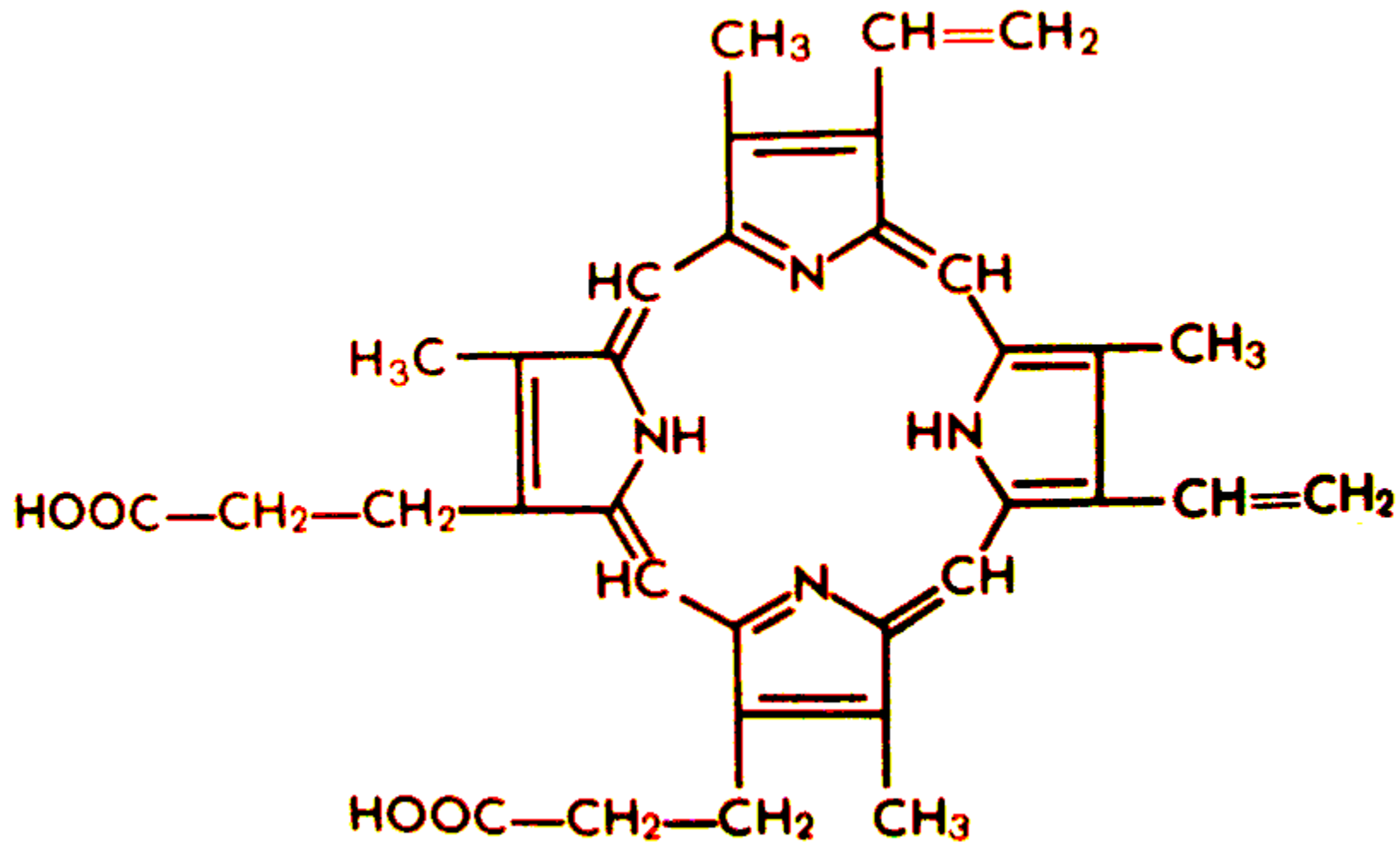
получают нейтральные комплексы, способные переходить из воды в органический растворитель, не смешивающийся с ней.

**Для количественного определения
различных химических соединений в
том числе и лекарственных веществ,**

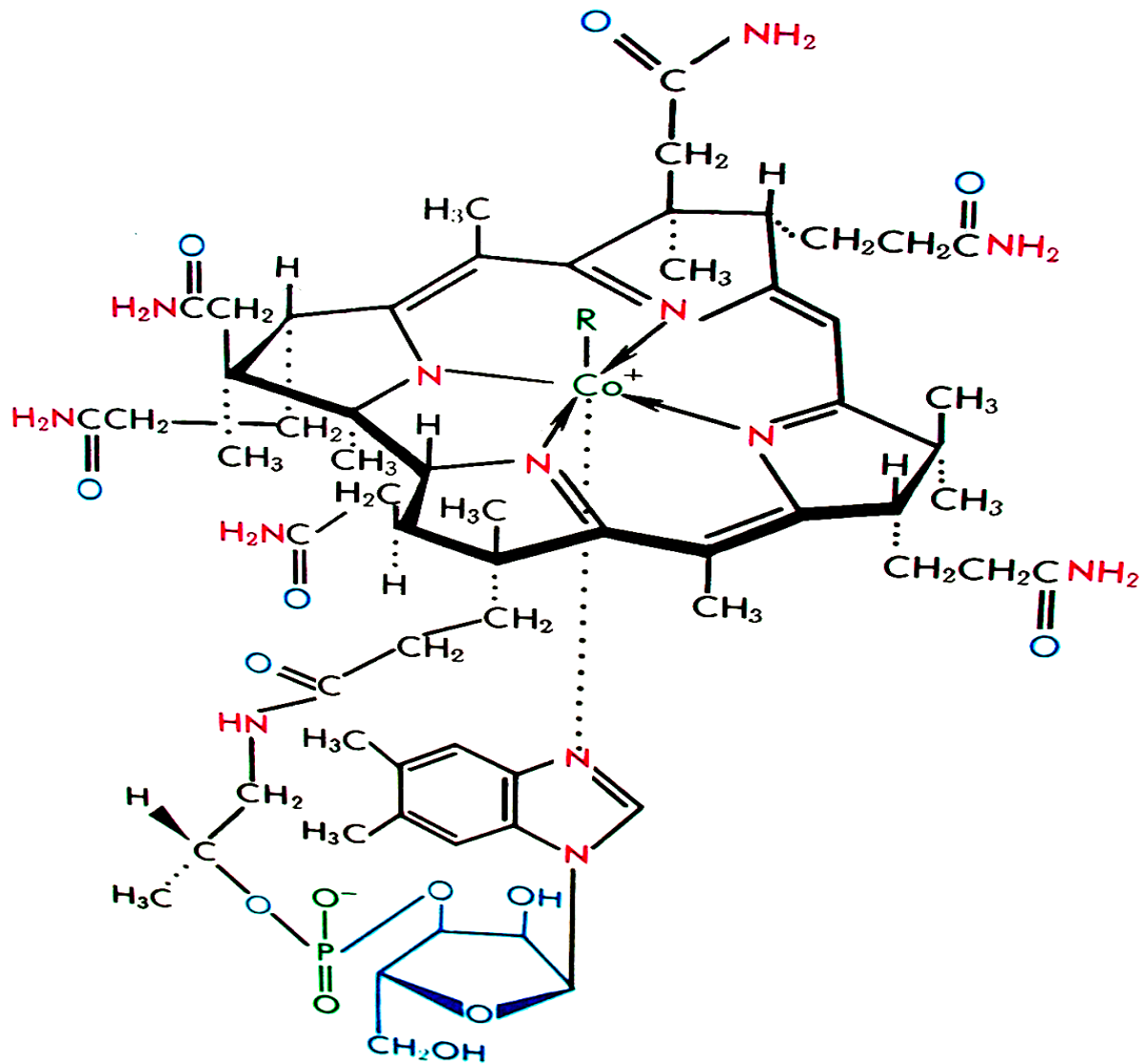
в состав которых входят анионы, способные образовывать с титрантом комплексные соединения. Для этой цели применяют такие методы, как комплексометрия, куприметрия и другие.

Биологическая роль комплексных соединений

Порфирин:



Применение комплексных соединений в медицине



Витамин В₁₂ (цианокобаламин). Дефицит его является причиной некоторых видов анемий.

Благодарю за внимание!