

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Координационная

теория

А.Вернера

(1893)

1. Помимо главных валентностей у атомов существуют также побочные валентности, которые проявляют себя при некоторых реакциях.

2. Насыщение главных валентностей лежит в основе образования соединений первого порядка, например, простейших бинарных соединений, типа HCl, NH₃, CuCl₂, H₂O и т.д.

3. Насыщение побочных валентностей лежит в основе образования соединений высшего порядка, являющихся продуктами сочетания соединений первого порядка, например NH₄Cl, AlCl₃·6H₂O и т.д.

**Теория А.Вернера дополнена
работами отечественной
школы исследователей
комплексных соединений**

Л.А.Чугаевым,

И.И.Черняевым,

А.А.Гринбергом,

Б.В.Некрасовым и др.,

которые изучали природу сил,

обуславливающих

координационную связь, и

механизмы образования

комплексных соединений.

Комплексные соединения
состоят **из**
комлексообразователя **и**
лигандов, **образующих**
внутреннюю сферу, **и**
внешней сферы, **состоящей из**
ионов, которые компенсируют
заряд внутренней сферы.

Общая формула
комплексного соединения



М – центральный атом или ион-комплексообразователь -

это атом или ион, являющийся акцептором электронных пар, предоставляя свободные атомные орбитали.

М – атомы или ионы

f -, d-, p- и s-элементов; наиболее устойчивые комплексы образуют

f -, d-элементы

**Ni° , Fe° , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} ,
 Co^{3+} , Pt^{2+} , Ag^{+} , Mg^{2+} , Ca^{2+}**

L – лиганды – молекулы или ионы, являющиеся донорами электронных пар и непосредственно связанные с комплексообразователем

– молекулы: H_2O , NH_3 , CO , $\text{R}-\text{O}-\text{R}$, NH_2-NH_2

– ионы: F^- , Cl^- , Br^- , I^- , OH^- , CN^- , CNS^- , NO_2^-

n – координационное число –
число ионов или молекул,
непосредственно связанных с
центральным атомом –
комплексобразователем, т.е.
число лигандов,
координирующихся вокруг
комплексобразователя.

В зависимости от химической природы и геометрических размеров комплексообразователя и окружающих его лигандов координационное число может варьировать от 1 до 12, но чаще 2, 4, 6

(удвоенная степень окисления комплексообразователя)

$[M(L)_n]$ – внутренняя сфера (комплексный ион)

X_m – внешняя сфера



Na^+ - ион внешней сферы

Al^{3+} - ион

комплексообразователь

OH^- - лиганды

4 – координационное число

$[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ - внутренняя сфера

Классификация комплексных соединений

I. По заряду внутренней сферы

1. Катионный тип: заряд внутренней сферы положителен



**2. Анионный тип: заряд
внутренней сферы
отрицателен**



**3. Нейтральный тип: заряд
внутренней сферы 0**



II. По природе лиганд

1. Гидраты

(аквакомплексы): L – вода



2. Аммиакаты: L – аммиак



3. Карбонилы: L – CO



**4. Ацидокомплексы: L –
анионы кислотных остатков**



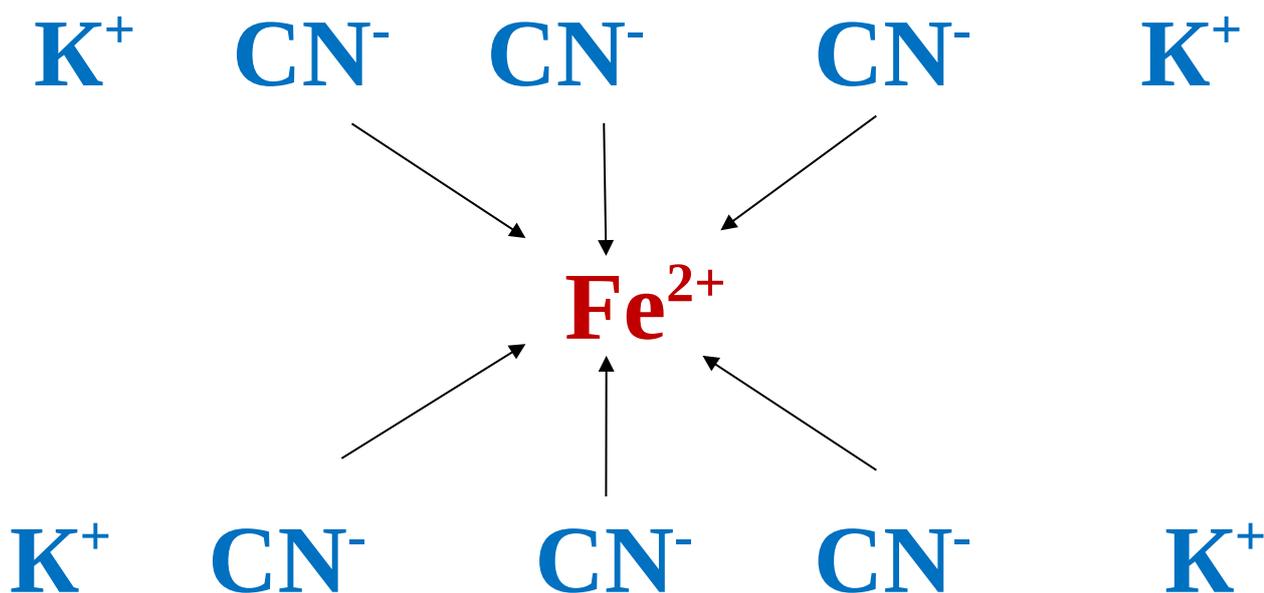
5. Гидроксокомплексы:

L – группа OH



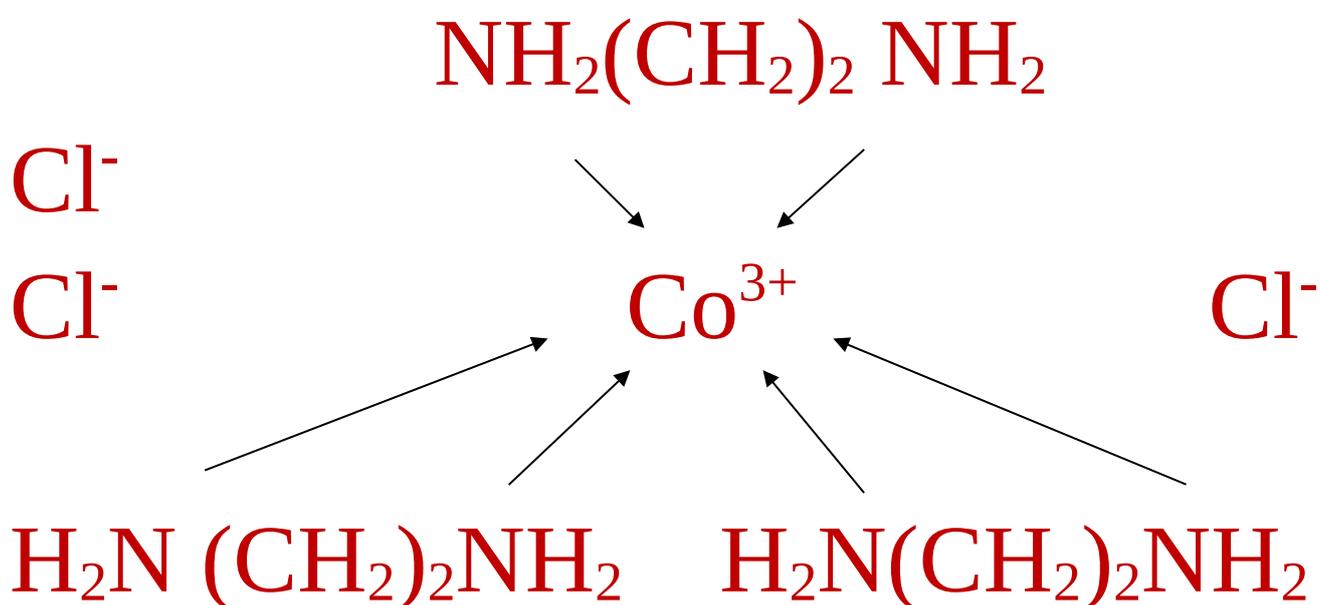
III. По числу связей, образуемых лигандом с комплексообразователем (по дентантности)

1. Монодентантные

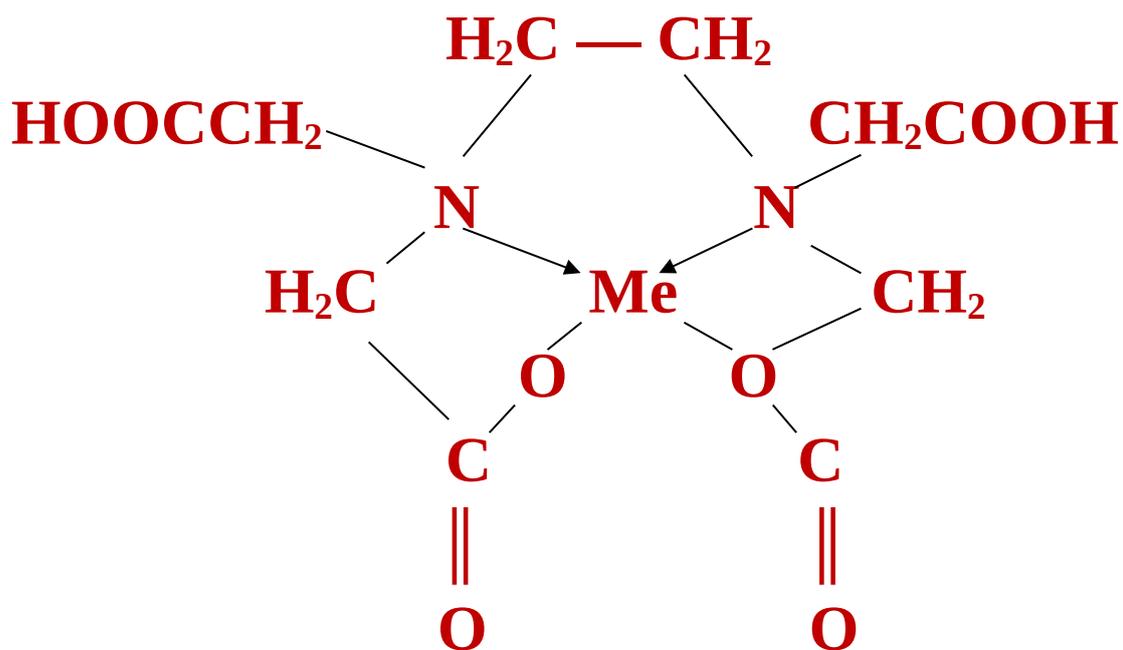


2. Циклические или *хелатные* (клешневидные) комплексные соединения

– бидентантные



– полидентантные



Комплексон III или трилон Б

Хелатные комплексы отличаются большой прочностью, так как комплексообразователь в них как бы «блокирован» циклическим лигандом.

Наибольшей устойчивостью обладают хелаты с пяти- и шестичленными циклами.

IV. По отношению к определенному классу

1. Соли



2. Кислоты



3. Основания



НОМЕНКЛАТУРА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Катионный тип:

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6] \text{Cl}_3$ – хлорид
гексааквахрома (III)

Анионный тип:

$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ –
гексацианоферрат (II) калия

Нейтральный тип:

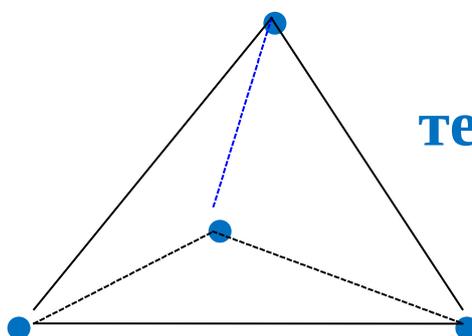
$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ -
пентакарбонилжелезо

Пространственное расположение лигандов вокруг центрального атома

Координационное число

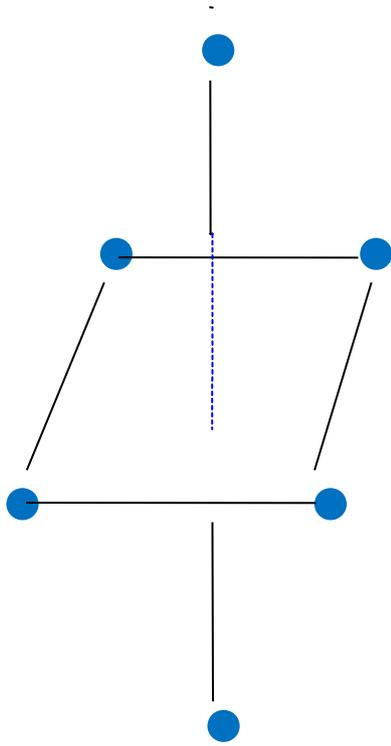
2 ● ————— ● **линейная**

4 ● ————— ●
|
|
|
|
● ————— ●
квадрат

 **тетраэдрическая**

The diagram shows a tetrahedral geometry with four blue dots representing ligands. Three dots form a triangle with solid black lines, and the fourth dot is positioned above the center of this triangle, connected to each of the three dots by a dashed black line. A blue dashed line also connects the top dot to the central dot.

6



октаэдрическая

ИЗОМЕРИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

**1. Сольватная (гидратная)
изомерия:**



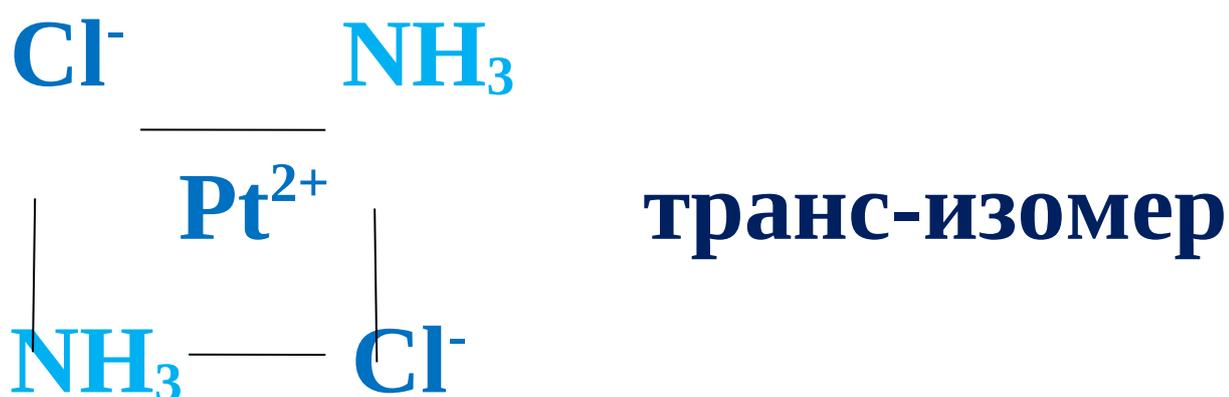
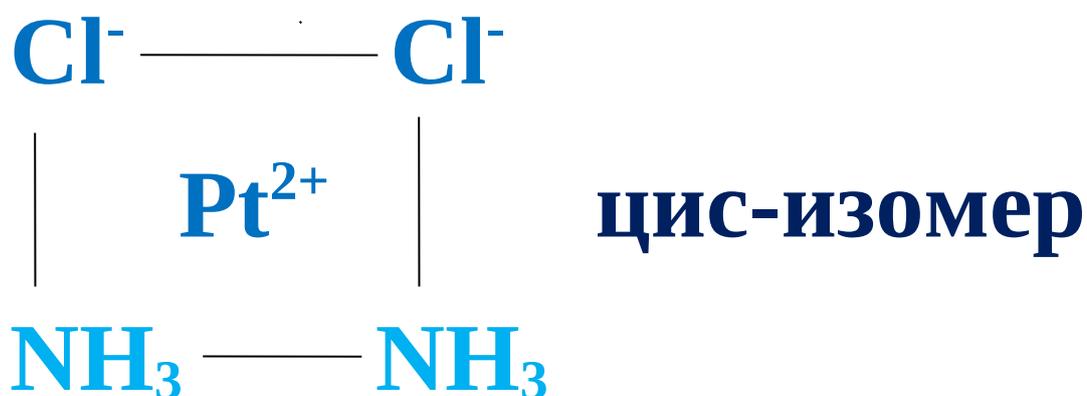
2. Ионизационная изомерия:



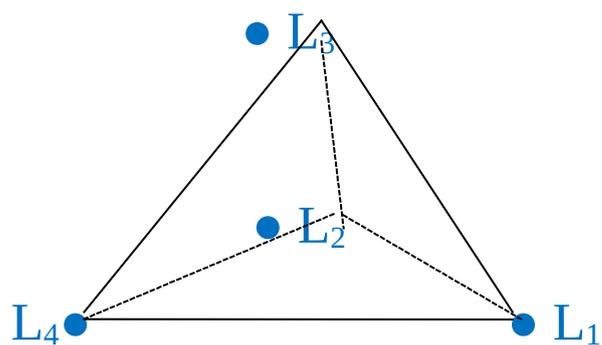
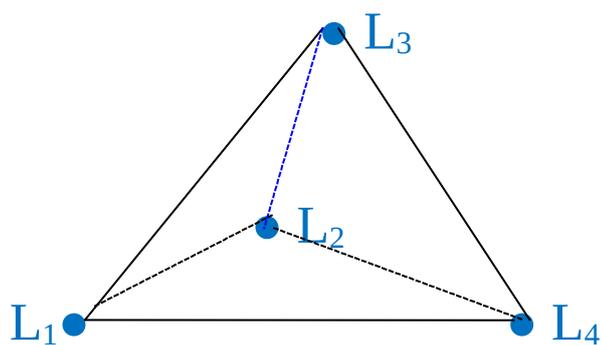
3. Координационная изомерия:



4. Геометрическая изомерия



5. Оптическая изомерия:



Образование комплексных соединений

1. Метод валентных связей

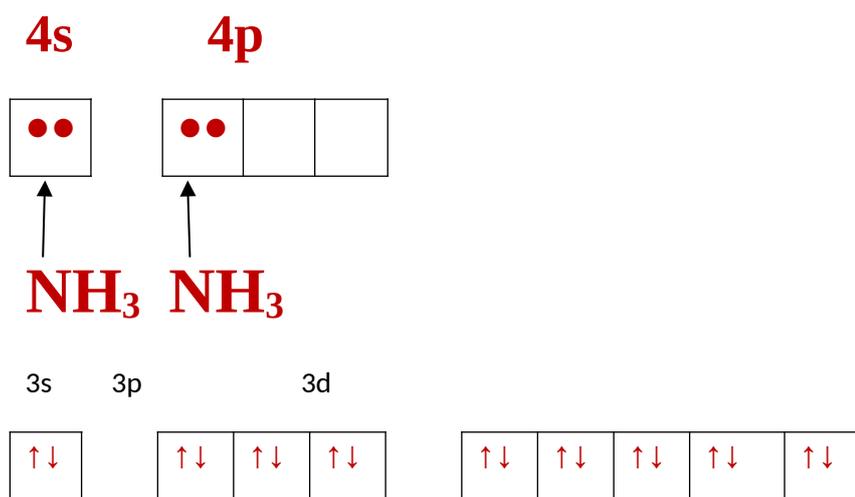
2. Метод молекулярных орбиталей

3. Электростатическая теория – теория кристаллического поля.

Метод валентных связей

Координационное число 2:

sp – гибридизация, линейная координация лигандов



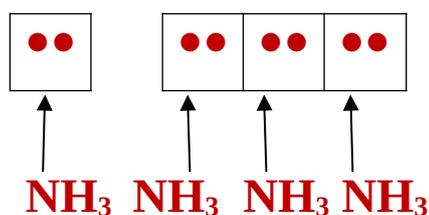
Координационное число 4:

**sp^3 – гибридизация,
тетраэдрическая
конфигурация**

**$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$,
 $[\text{HgI}_4]^{2-}$**

$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

4s 4p



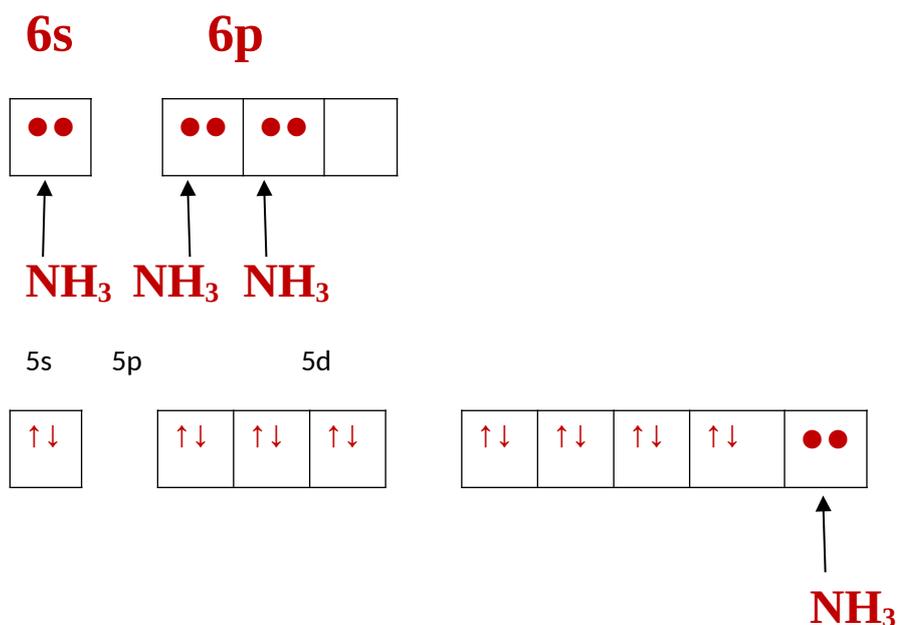
3s

3p

3d



dsp^2 – гибридизация, квадратная координация



Координационное число 6:

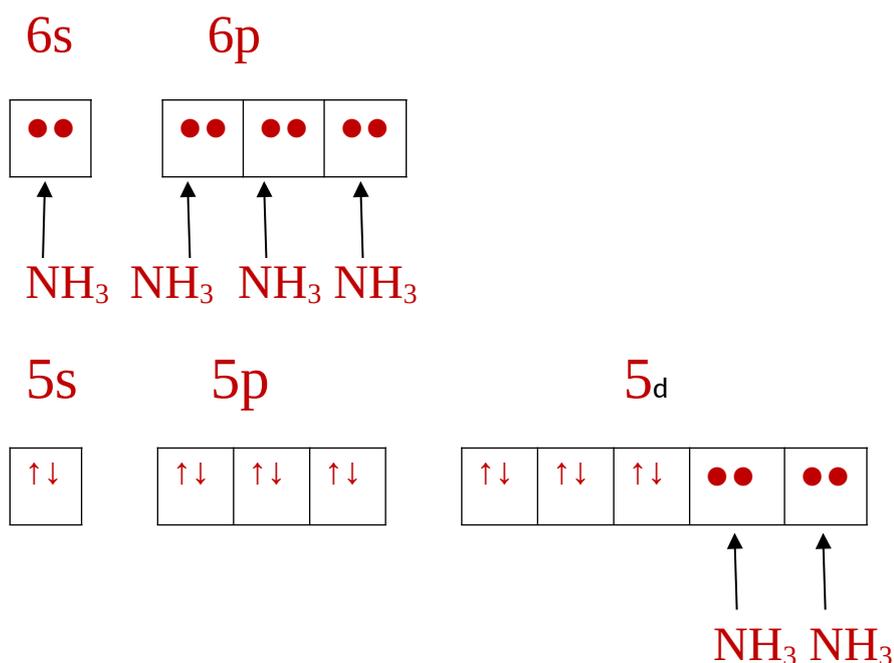
d^2sp^3 – гибридизация,

октаэдрическая координация

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$,

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{RhCl}_6]^{3-}$

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$



Устойчивость комплексных соединений

Первичная диссоциация комплексных соединений —

это распад комплексного соединения в растворе с образованием комплексного иона внутренней сферы и иона внешней сферы, необратимый процесс



**Вторичная диссоциация
комплексных соединений –
это распад внутренней сферы
комплекса на составляющие
ее компоненты**



(1 ступень)



(2 ступень)

**Константа нестойкости
комплексного иона – мера
устойчивости комплекса**

$$K_{\text{нест.}} = \frac{[\text{Ag}^+] [\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}$$

**Чем меньше концентрация
продуктов распада, т.е. чем
устойчивее комплекс, тем
меньше его константа
нестойко**

$$K_{\text{уст.}} = \frac{1}{K_{\text{нест.}}} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{Ag}^+] [\text{NH}_3]^2}$$

Наиболее устойчивые в растворах комплексные частицы имеют наименьшие константы нестойкости.

Например,



В данном ряду устойчивость комплекса возрастает сверху вниз.

Медико-биологическое

значение

комплексных соединений

Хлорофилл – **зеленый**
пигмент **растений** –
комплексное **соединение**
магния **с** **органическим**
макроциклом – **порфирином**.

Гемоглобин – **сложный**
железосодержащий **белок**
кровосодержащих **животных,**
способный **обратимо**
связываться **с** **кислородом,**
обеспечивая **его** **перенос** **в**
ткани.

У позвоночных животных содержится в эритроцитах, у большинства беспозвоночных растворяется в плазме крови и может присутствовать в других тканях.

Главная функция гемоглобина заключается в трех этапах или процессах, определяющих три свойства гемоглобина.

Первый этап - присоединение молекулярного кислорода к гемоглобину.

Второй этап - образование сложных взаимоотношений между гемом и кислородом, а

именно превращение молекулярного кислорода в синглетный кислород.

Данный этап является этапом трансформации молекулярного кислорода в его реакционно-способную форму, необходимую для дальнейшего взаимодействия с клетками и является сущностью гемоглобина и смыслом его главной функции.

Третий этап - отдача синглетного кислорода в ткани.

Нормальным содержанием гемоглобина в крови человека считается:

**у мужчин 130—170 г/л
(нижний предел — 120,**

верхний предел — 180 г/л),

у женщин 120—150 г/л;

у детей нормальный уровень гемоглобина зависит от возраста и подвержен значительным колебаниям.

Витамин В12 (комплекс кобальта с порфириновым макроциклом) — цианокобаламин.

Витамин

B12

предотвращает **появление**
анемии,
важен для нормального роста
и улучшения аппетита,
усиливает **иммунитет,**
играет важную роль в
регуляции функции
крововетворных органов,
увеличивает **энергию,**
поддерживает **нервную**
систему в здоровом
состоянии,
улучшает **концентрацию,**
память и равновесие,
снижает
раздражительность.

Единственный водорастворимый витамин, способный аккумулироваться в организме, накапливаясь в печени, почках, легких и селезенке.

Цитохромы – ферменты класса оксидоредуктаз, в которых комплексообразователями являются катионы **железа** или **меди**, а лигандами – четырехдентатный порфирин и белок. Цитохромы катализируют процессы переноса электронов в митохондриях.

**Значительное
лекарственных
содержит
металлов**

**количество
препаратов
комплексы**

инсулин (комплекс цинка);

**комплексные соединения
цинка используются в
дерматологии как
противомикробные средства;**

**комплексные соединения
платины; важное значение
имеет электронейтральный
комплекс**

цис-дихлордиаминплатина
[Pt(NH₃)₂Cl₂],
проявляющий
противоопухолевую
активность.

Доказано, что в пораженной
злокачественной опухолью
клетке **цис-**
дихлордиаминплатина
связывается с молекулами
ДНК, ингибируя их синтез.
Транс-изомер **этого**
соединения не проявляет
никакой биологической
активности.

комплексные соединения
золота:

**лечение проказы, туберкулеза,
ревматоидных артритов
(хризолан $\text{Na}_3[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$);**

**комплексные соединения
железа; применяют для
лечения железо дефицитных
анемий (ферроцерон).**