

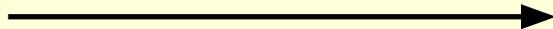
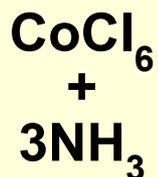
*Комплексные соединения.*

*Комплексообразующая способность*

*s, p, d элементов.*

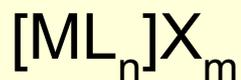
Соединения первого порядка  
(валентно-ненасыщенные)

Соединения высшего порядка  
(валентно-насыщенные)



# Комплексные соединения – ...

... молекулярные соединения, не показывающие в растворе всех свойств исходных для них, соединений первого порядка, т.е. соединения определённого состава, образованные в результате координации ионов или нейтральных молекул вокруг центрального атома или иона.



M – центральный атом

L – лиганд

X – внешняя сферическая частица

$ML_n$  – комплексный ион

# Теория А. Вернера (1893г.)

## Основные положения:

- Катионы могут проявлять не только основную валентность, но и дополнительную. Основные валентности насыщаются только анионами, дополнительные – и анионами, и нейтральными молекулами.
- Каждый комплекс имеет центральный ион (комплексообразователь).
- Каждый комплекс характеризуется координационным числом, которое показывает количество ионов или молекул, находящихся вокруг центрального атома.

# Теория А. Вернера (1893г.)

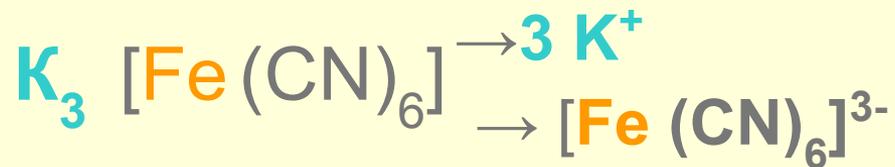
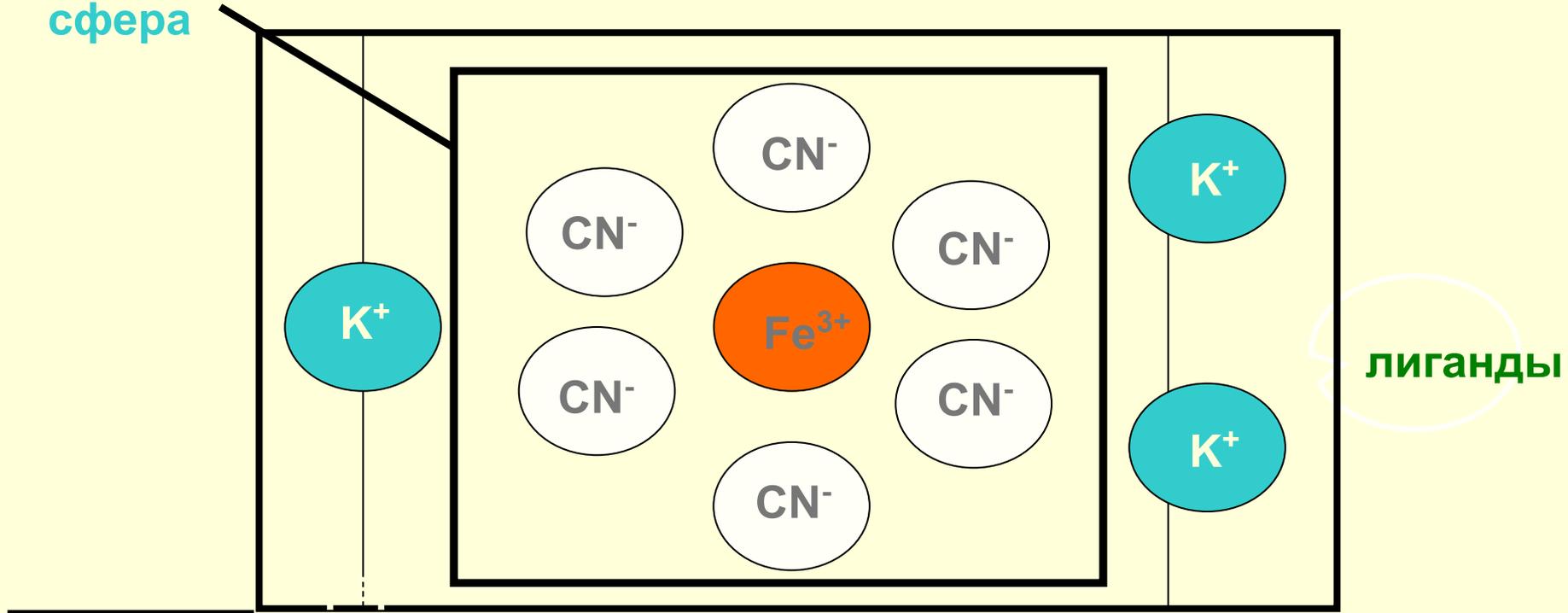
- Координированные ионы и молекулы называются лигандами, они образуют внутреннюю сферу координационного соединения.
- Ядро комплекса составляет центральный ион и внутренняя сфера. Ядро может быть заряженным и нейтральным.
- Если ядро заряжено, то комплекс имеет внешнюю сферу, т.к. ядро способно притягивать противоположно заряженный ион.



*ионная связь*

# Строение комплексных соединений

Внутренняя сфера



Ион  
комплексообразователя

Калий гексацианоферрат (III)

# Номенклатура комплексных соединений

1. Первым называют анион, вторым – катион.
2. В комплексном ионе или молекуле первым указывают лиганды (сначала анион, затем – нейтральные, в алфавитном порядке).
3. Комплексным катионам пристраивается окончание «о»; нейтральные лиганды называются, как соответствующие молекулы. Например,  $\text{H}_2\text{O}$  – аква,  $\text{NH}_3$  – амин.

# Номенклатура комплексных соединений

4. Комплексообразователь (указывается его степень окисления римскими цифрами). В комплексном катионе названия русские, в анионе – латинские с суффиксами «ат».
5. Число лигандов каждого вида указывают приставками (ди-, три-, тетра- и т.д.).

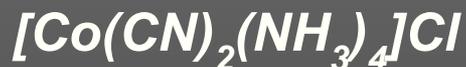
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}\text{Cl}_3$  – гексаамминхрома (III)

$[\text{CoF}_6]^{3-}\text{Na}_3$  – гексафторокобальтат (III)  
натрия

# Классификация комплексных соединений по разным признакам

## 1. По знаку электрического заряда комплекса

Катионные



хлорид  
тетраамминдициано  
-кобальт (III)

Анионные



гексацианоферрат  
(II) калий

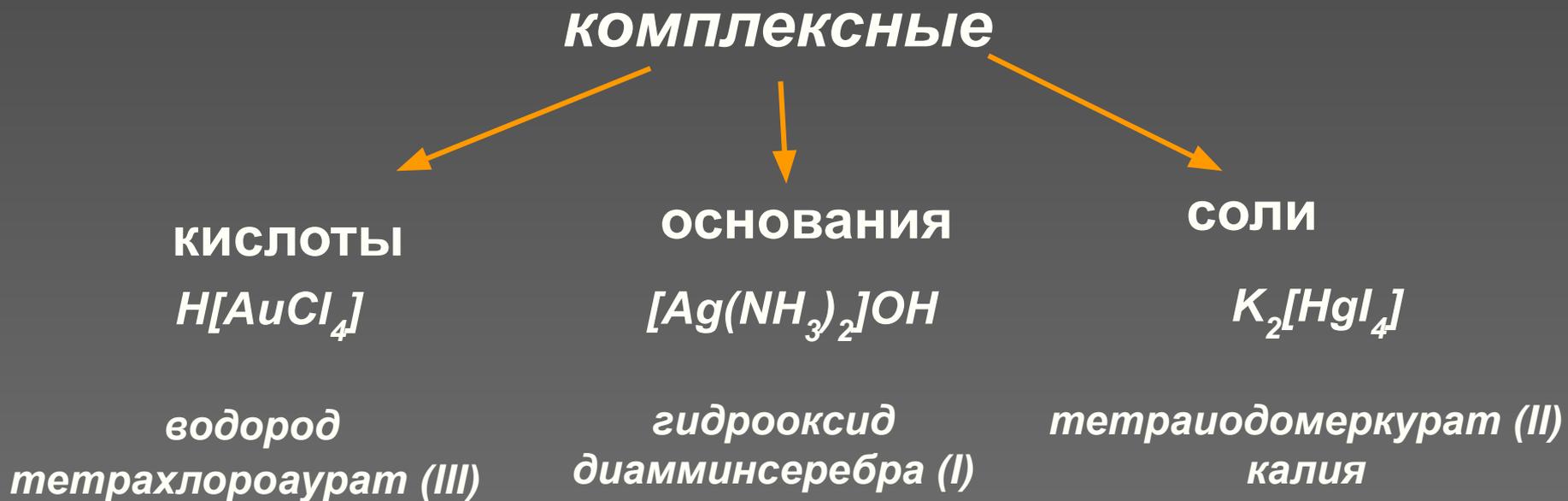
Нейтральные



Тетракарбонил  
никель (II)

# Классификация комплексных соединений по разным признакам

## 2. По принадлежности к определённому классу соединений



# Классификация комплексных соединений по разным признакам

## 3. По природе лигандов

Аквакомплексы



Ацидокомплексы



Разнолигандные



Аммиакаты



Цианидные



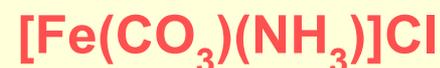
Гидроксокомплексы



Карбонилы



Карбонатные



# Классификация комплексных соединений по разным признакам

## 4. По наличию или отсутствию циклов

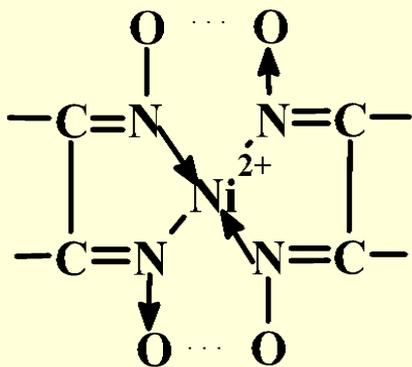
Простые



берлинская лазурь

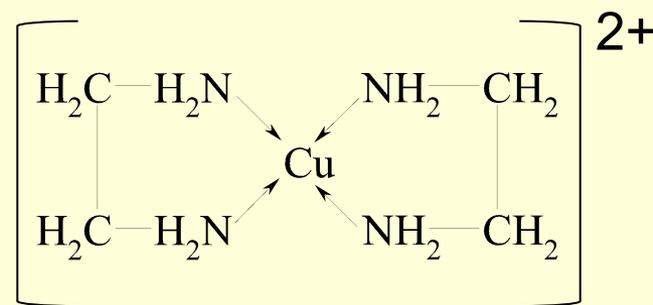
Циклические

Внутрикомплексные соединения



диметилглиоксимат никеля (II)

Хелаты



Хлорид

[(бис-этилендиамин)медь (II)]

# Классификация лигандов

1. Монодентатные:  $\text{H}_2\ddot{\text{O}}$ ,  $\ddot{\text{N}}\text{H}_3$ ,  $\text{C}\ddot{\text{O}}$ .

2. Бидентатные:  $\text{H}_2\ddot{\text{N}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \ddot{\text{N}}\text{H}_2$ ,

3. Полидентатные:

$$\begin{array}{ccc} \ddot{\text{O}} & & \ddot{\text{O}} \\ | & & | \\ -\text{OOCCH}_2 & & \text{CH}_2\text{COO}^- \\ & \diagdown \quad \diagup & \\ & \ddot{\text{N}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \ddot{\text{N}} & \\ & \diagup \quad \diagdown & \\ \ddot{\text{O}} & & \ddot{\text{O}} \\ | & & | \\ -\text{OOCCH}_2 & & \text{CH}_2\text{COO}^- \end{array}$$

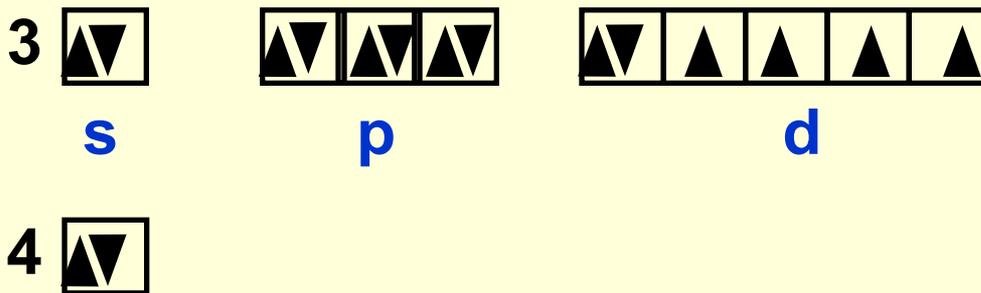
# Гибридизация – ...

... смешение и выравнивание по форме и энергии орбитали, принадлежащих разным уровням и подуровням.

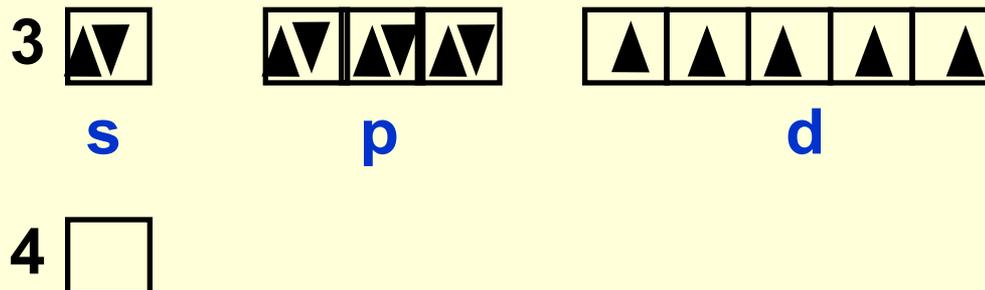
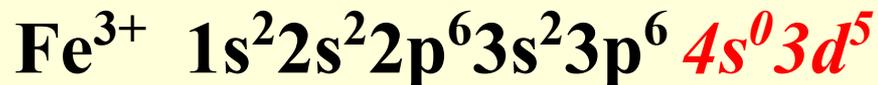
Заряд комплексообразователя	Координационное число	Тип гибридизации	Геометрическая конфигурация
1+	2	sp	Линейная
2+	4	dsp <sup>2</sup> sp <sup>3</sup>	Квадратная Тетраэдрическая
	6	d <sup>2</sup> sp <sup>3</sup> / sp <sup>3</sup> d <sup>2</sup>	Октаэдрическая
3+	4	dsp <sup>2</sup> sp <sup>3</sup>	Квадратная Тетраэдрическая
	6	d <sup>2</sup> sp <sup>3</sup> / sp <sup>3</sup> d <sup>2</sup>	Октаэдрическая

# Типы гибридизации орбиталей центрального иона

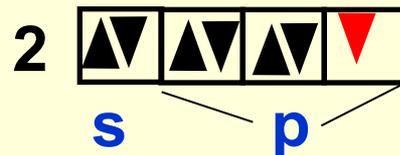
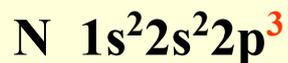
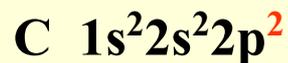
## Атом Fe:



## Ион Fe<sup>3+</sup>:



## Ион CN<sup>-</sup>:



## Внутрисферный комплекс $[\text{FeCN}_6]^{3-}$

под действием силы поля лигандов происходит спаривание электронов на d-подуровне.



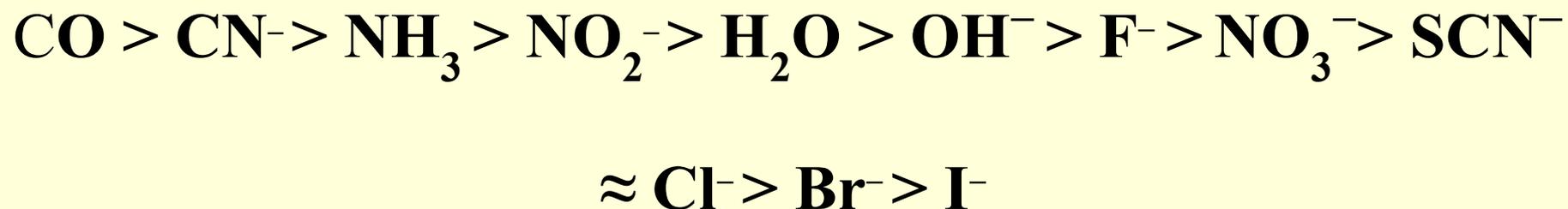
Ион  $\text{F}^-$ :



$d^2sp^3$

Внешнесферный комплекс  $[\text{FeF}_6]^{3-}$

## Спектрохимический ряд



- Сильные обладают способностью спаривать электроны центрального иона. Слабые – никогда.

## Влияние поля лигандов на окраску комплексов



розовый



ярко-розовый



оранжевый

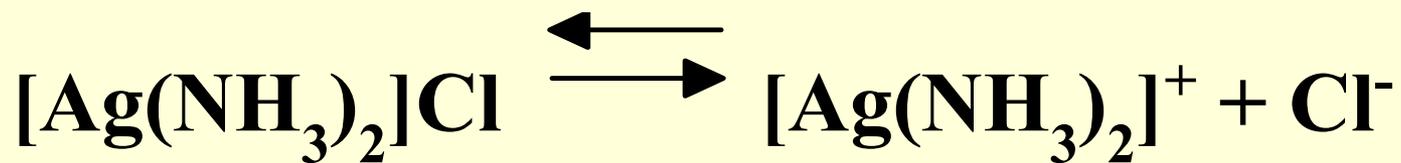
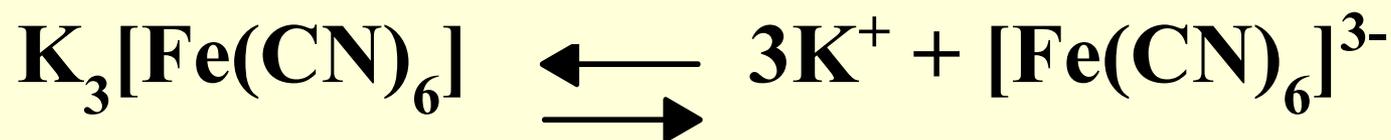


буро-розовый

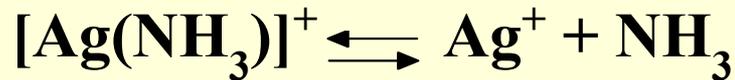


**Усиление поля лигандов**

**Диссоциация КС  
по внешней сфере  
(первичная диссоциация)**



## Диссоциация КС по внутренней сфере (вторичная диссоциация)



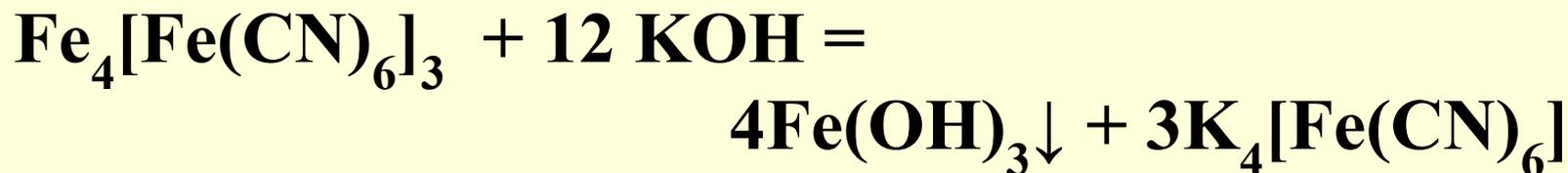
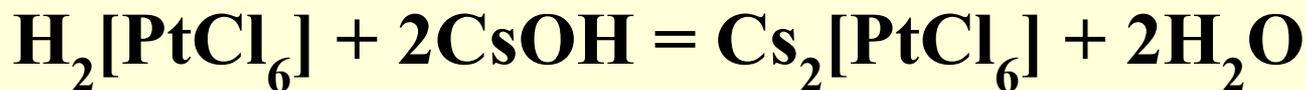
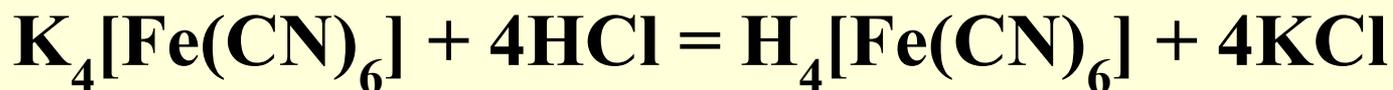
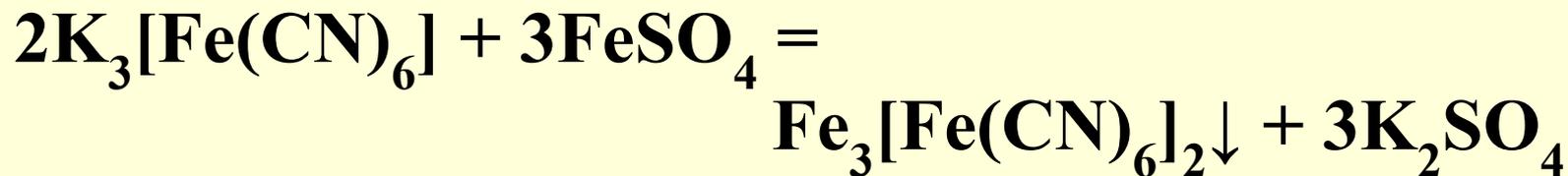
$$K_{\text{H}2} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+ [\text{NH}_3]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = 1,1 \cdot 10^{-4}$$

$$K_{\text{H}1} = \frac{[\text{Ag}^+] [\text{NH}_3]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+} = 4,8 \cdot 10^{-4}$$



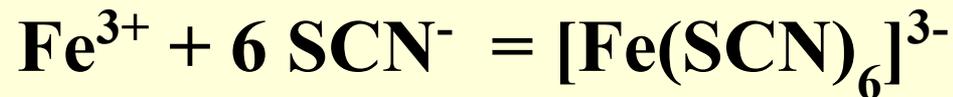
$$K_{\text{уст}} = \frac{1}{K_{\text{H}}} \quad K_{\text{H}} = \frac{[\text{Ag}^+] [\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = 5,8 \cdot 10^{-8}$$

## Реакции комплексных соединений по внешней сфере

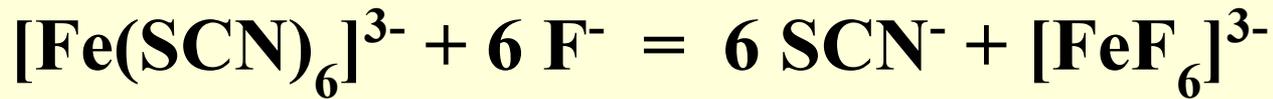


# Реакции комплексных соединений с разрушением комплекса

## 1. Образование более прочного комплекса



**красная окраска**

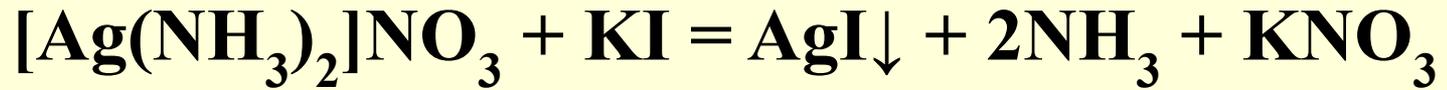


**отсутствие окраски**

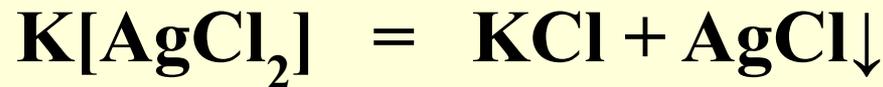


**отсутствие окраски**

## 2. Образование малорастворимого соединения



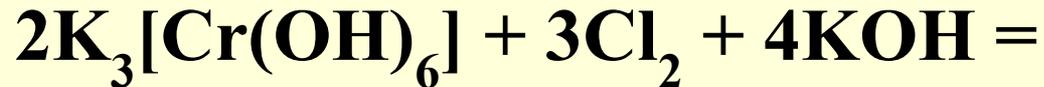
## 3. Разбавление



## 4. Нагревание



## 5. Окислительно-восстановительные реакции



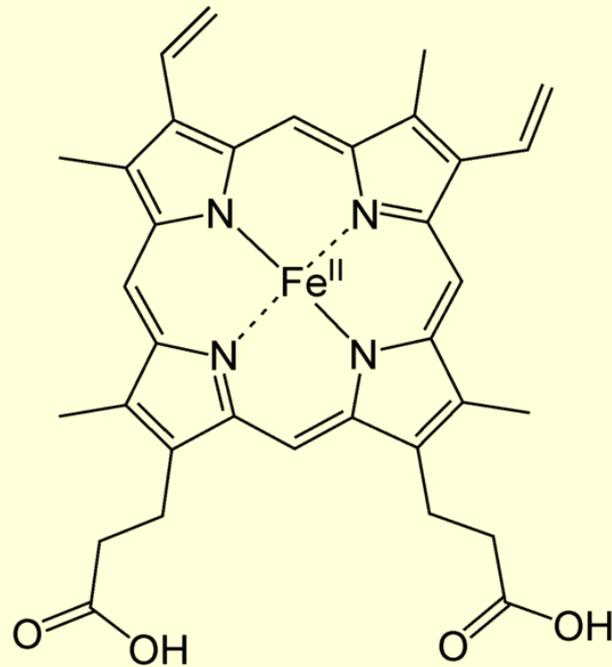
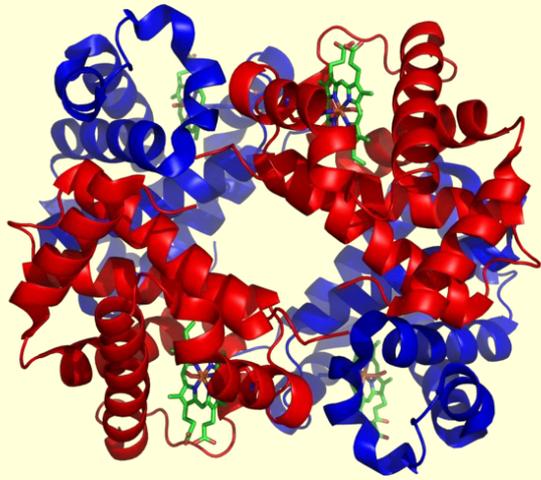
# Комплексообразующая способность s, p, d элементов

**Типичные комплексообразователи – d элементы.**

- Mn – комплексы с белками, нуклеиновыми кислотами. Эти комплексы – составная часть металлоферментов (аргиназа, холинэстераза)

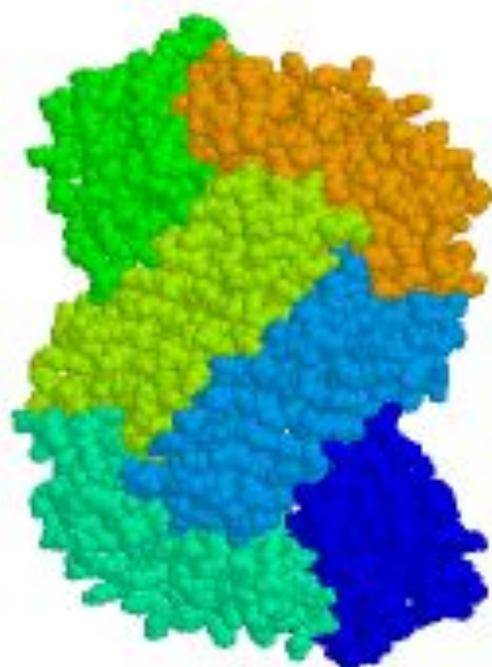
# Комплексообразующая способность s, p, d элементов

- Fe – входит в структуру гемоглобина.



## Ферритин - важнейший железосберегающий белок

Благодаря ферритину запасы Fe поддерживаются в растворимой и нетоксичной форме. Обычный уровень растворимости Fe низок:  $10^{-18}$  М, ферритин увеличивает его до  $10^{-4}$  М, что в **сто триллионов раз выше**

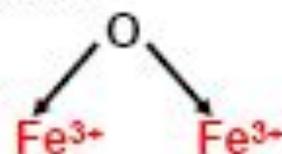


Лиганды: ( $\text{OH}^-$ ), ( $\text{O}^{2-}$ )

КЧ = 6

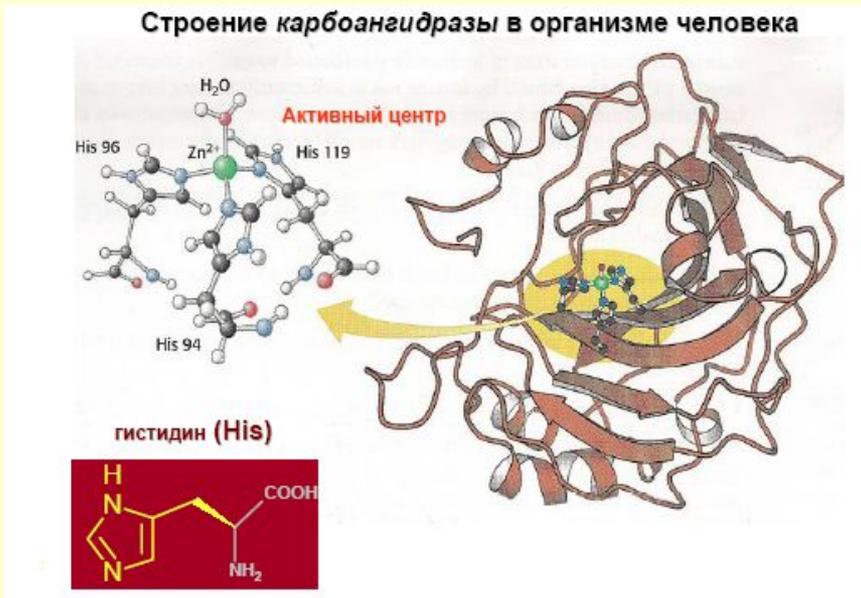
Октаэдрическое окружение  
каждого иона  $\text{Fe}^{3+}$

Некоторые лиганды –  
мостиковые

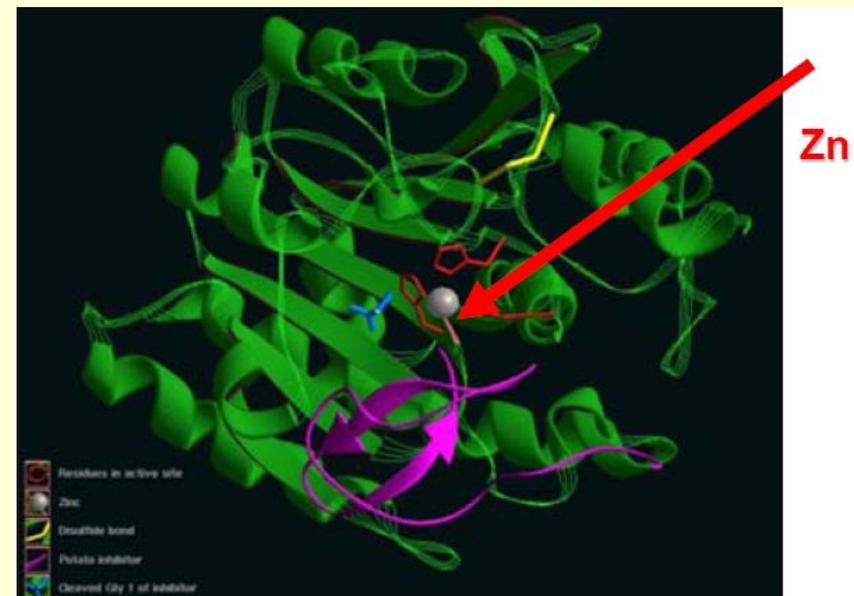


# Комплексообразующая способность s, p, d элементов

- Co – входит в состав кобаламина (витамин B<sub>12</sub>).



## Карбоксипептидаза



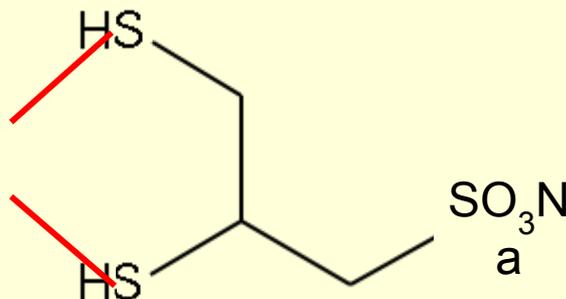
Способность к комплексообразованию  
уменьшается в следующем порядке:  $f > d > p > s$ .

# Металлолигандный гомеостаз – ...

... поддержание в организме постоянной концентрации ионов эссенциальных d элементов.

## Причины нарушения:

1. Попадание металлов-токсикантов из окружающей среды.



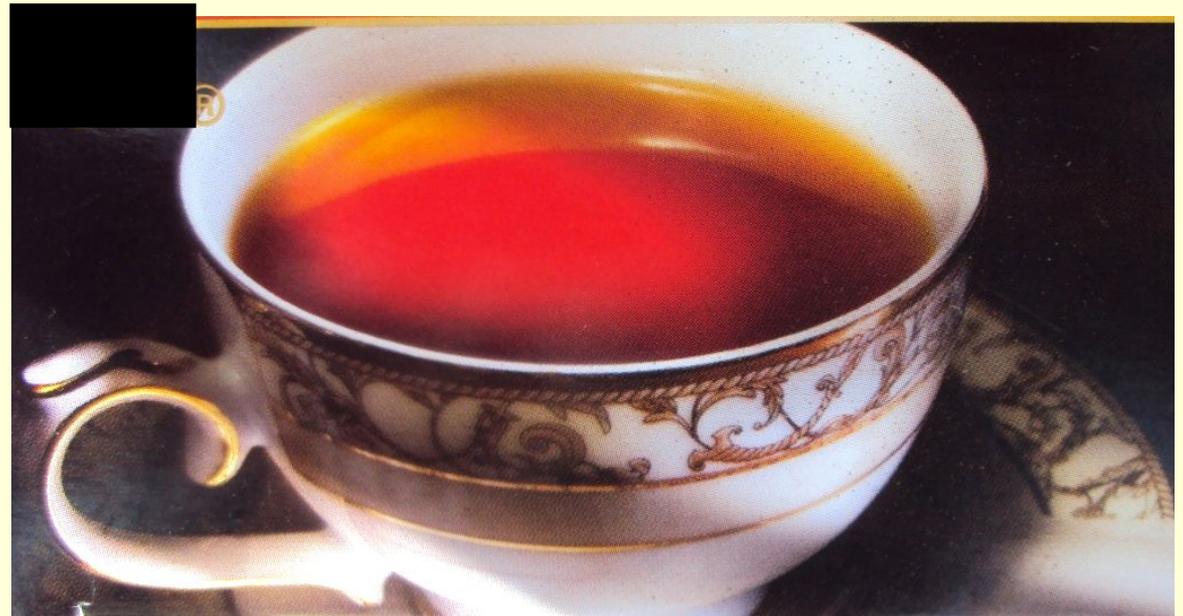
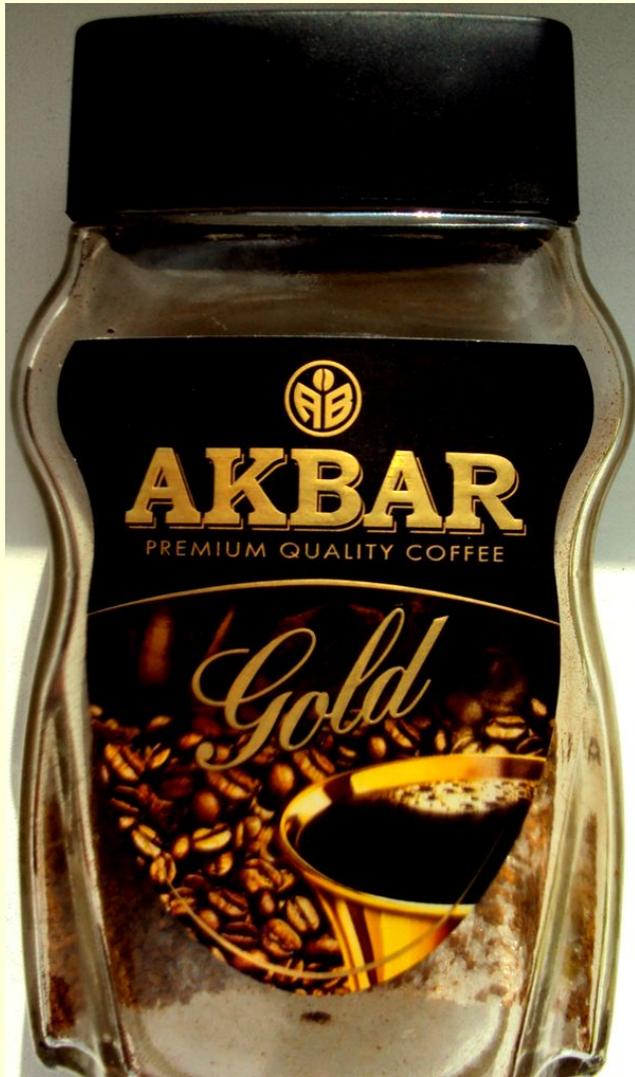
# Причины нарушения

2. Из-за выработки организмом «фальшивых» лигандов.  
Пример этого – аутоиммунное заболевание красная волчанка.



# Причины нарушения

В состав чая, кофе и соевого белка входят **полифенольные** соединения, выполняющие роль лигандов и образующие прочный комплекс с ионами железа, тормозя его всасывание  $\Rightarrow$  анемия.



# Причины нарушения

3. Высокая или низкая концентрация микроэлементов в продуктах питания. «Болезнь любителей пива».



# Термодинамические принципы хелатотерапии

**I** – биоКО, необходимый организму;

**E** – биоЛ, необходимый организму;

**T** – КО-токсикант из окружающей среды;

**D** – Л-детоксикант.

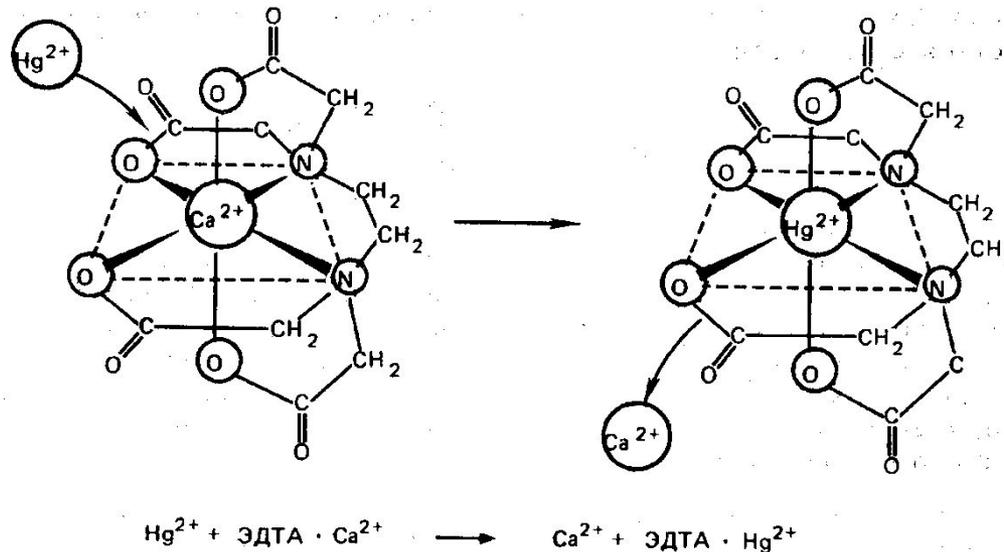
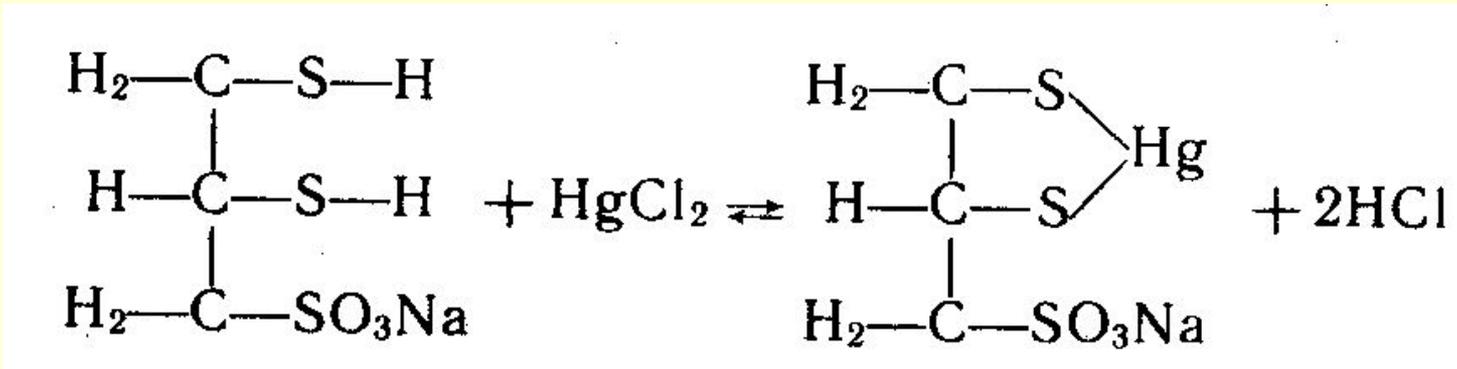
Основные **принципы** использования  
лекарств для лечения больных:

1. **связать токсикант**: принцип выполняется,  
если  $K_n(\mathbf{TD}) < K_n(\mathbf{TE})$ ;

2. **не навредить организму**: принцип  
выполняется, если  $K_n(\mathbf{ID}) > K_n(\mathbf{IE})$

# Детоксиканты хелатотерапии

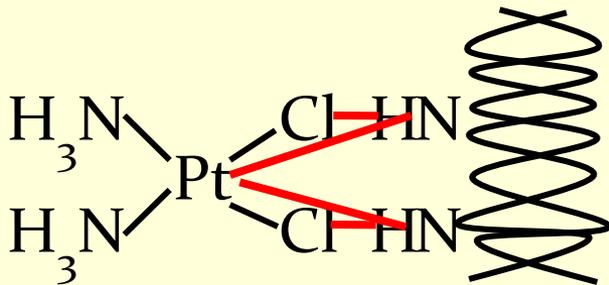
Для выведения  $\text{Pb}^{2+}$  используется трилон Б (EDTA);  
 $\text{Cu}^{2+}$  – купренил;  $\text{Hg}^{2+}$  – унитиол.



# Детоксиканты хелатотерапии

Для лечения онкологических заболеваний используется цис-изомер дихлородиаммин платины.

Примером препарата может служить **колхицин**, который останавливает митоз в клетках.



Комплекс вступает в конкурентные отношения с донорными атомами N пуриновых и пиримидиновых оснований ДНК, в результате чего генетическая информация блокируется и клетки опухоли не воспроизводятся.

Спасибо за внимание!