

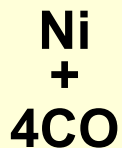
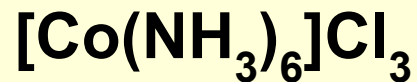
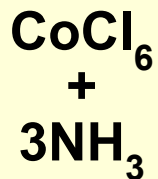
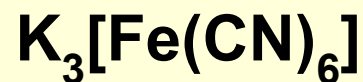
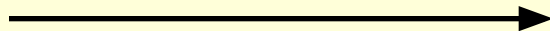
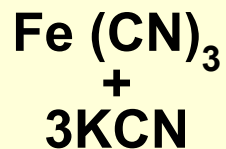
Комплексные соединения.

Комплексообразующая способность

s, p, d элементов.

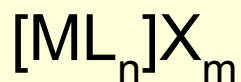
Соединения первого порядка
(валентно-ненасыщенные)

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.)

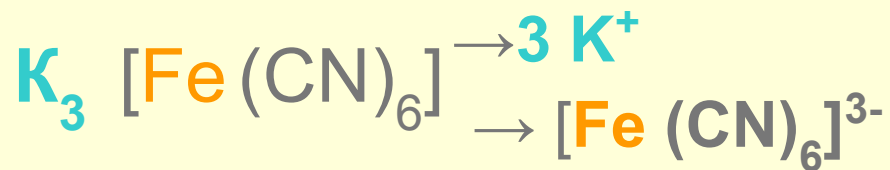
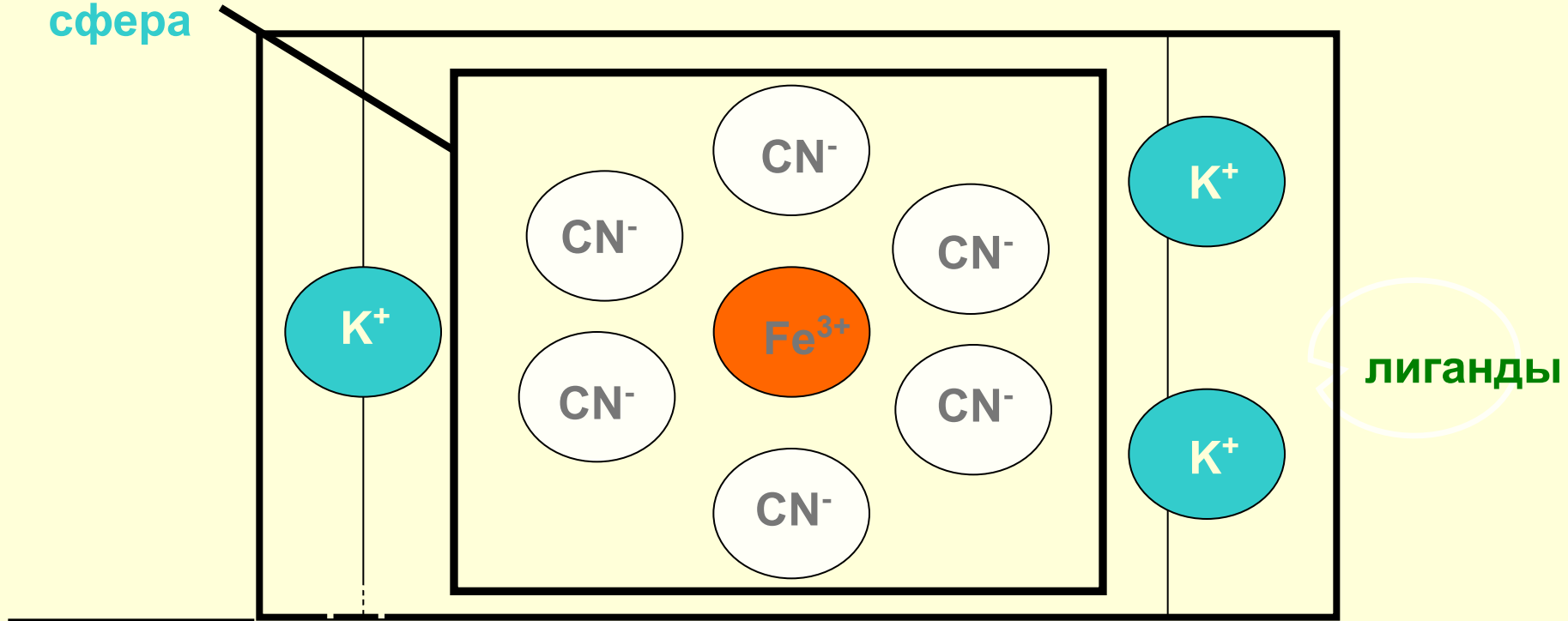
- Координированные ионы и молекулы называются лигандами, они образуют внутреннюю сферу координационного соединения.
- Ядро комплекса составляет центральный ион и внутренняя сфера. Ядро может быть заряженным и нейтральным.
- Если ядро заряжено, то комплекс имеет внешнюю сферу, т.к. ядро способно притягивать 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, H_2O – аква, 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.).

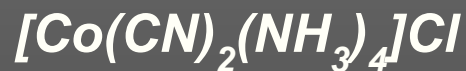
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}\text{Cl}_3$ – гексаамминхрома (III)

$[\text{CoF}_6]^{3-}\text{Na}_3$ – 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

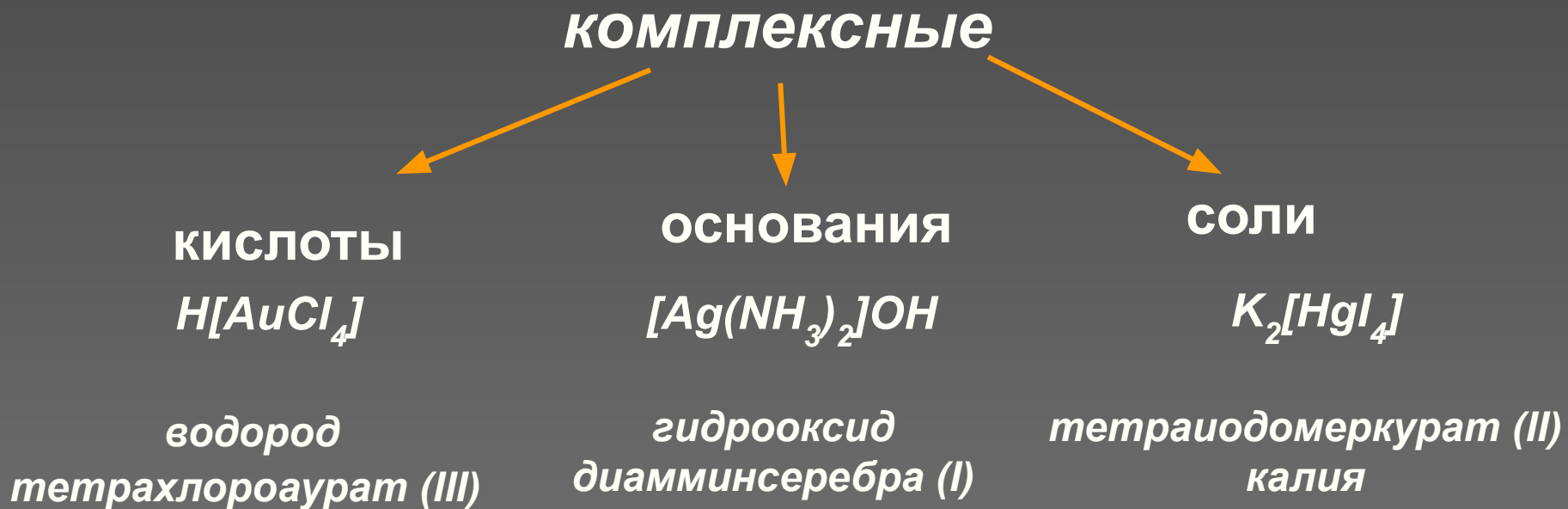


Тетракарбонил

никель (II)

Классификация комплексных соединений по разным признакам

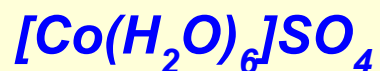
2. По принадлежности к определённому классу соединений



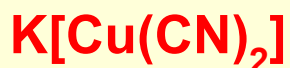
Классификация комплексных соединений по разным признакам

3. По природе лигандов

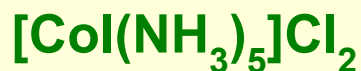
Аквакомплексы



Ацидокомплексы



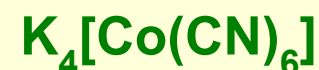
Разнолигандные



Аммиакаты



Цианидные



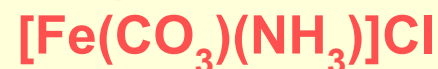
Гидроксокомплексы



Карбонилы



Карбонатные



Классификация комплексных соединений по разным признакам

4. По наличию или отсутствию циклов

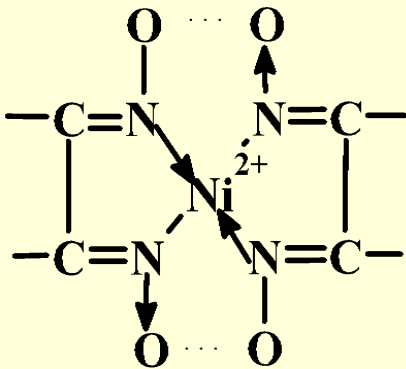
Простые



берлинская лазурь

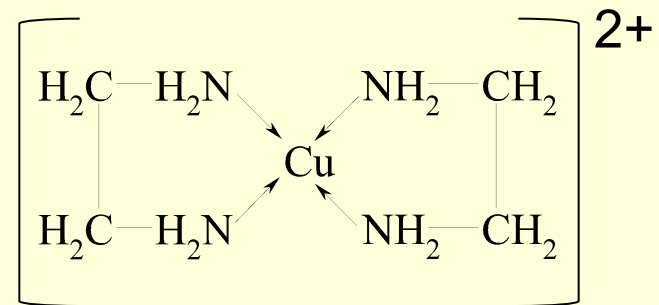
Циклические

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:

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

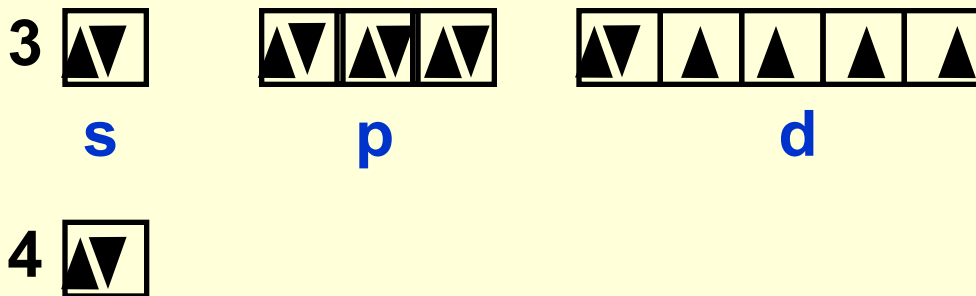
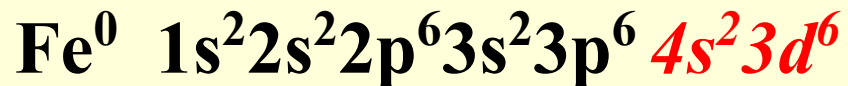
Гибридизация – ...

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

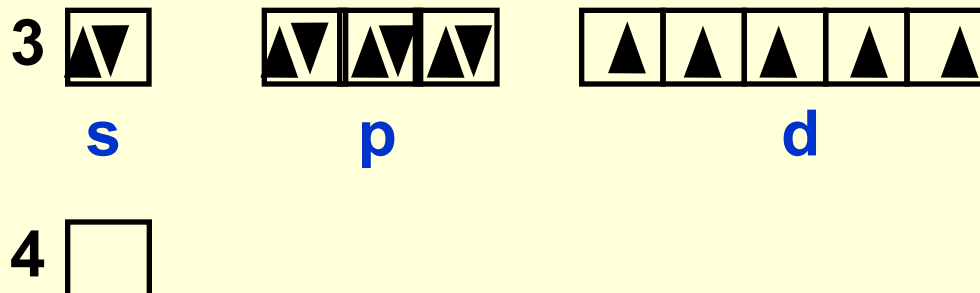
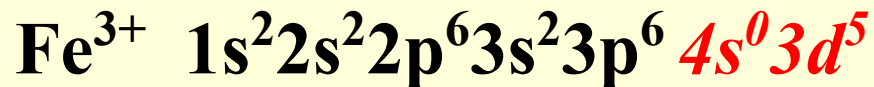
Заряд комплексообразователя	Координационное число	Тип гибридизации	Геометрическая конфигурация
1+	2	sp	Линейная
2+	4	dsp ² sp ³	Квадратная Тетраэдрическая
	6	d ² sp ³ / sp ³ d ²	Октаэдрическая
3+	4	dsp ² sp ³	Квадратная Тетраэдрическая
	6	d ² sp ³ / sp ³ d ²	Октаэдрическая

Типы гибридизации орбиталей центрального иона

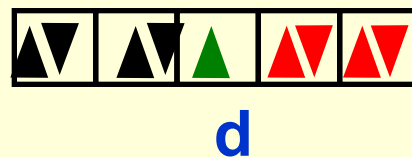
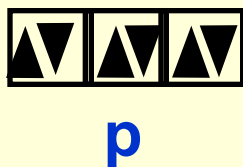
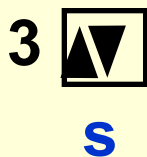
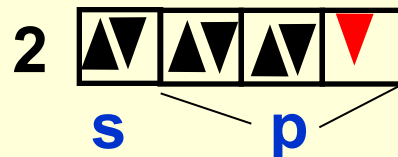
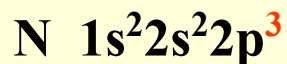
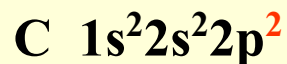
Атом Fe:



Ион Fe³⁺:



Ион CN⁻:

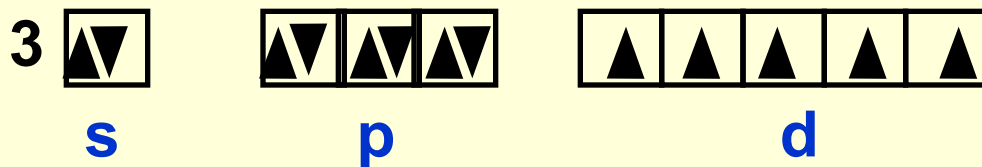
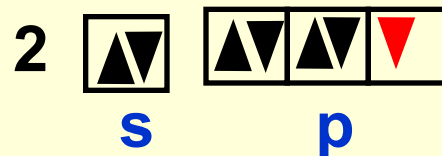


Внутрисферный комплекс $[\text{FeCN}_6]^{3-}$

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



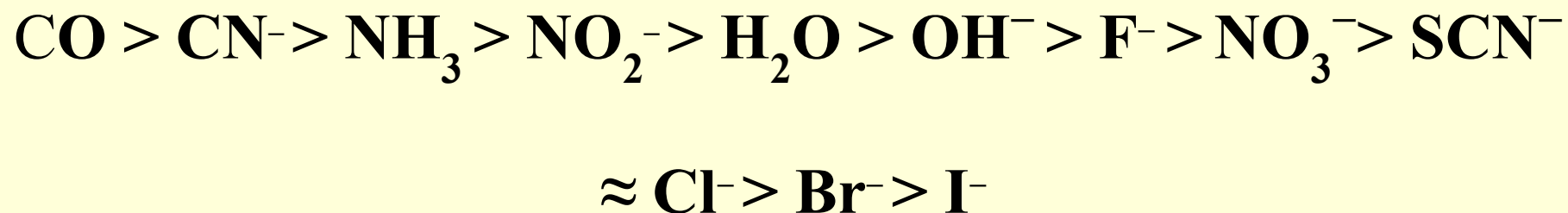
Ион F^- :



d^2sp^3

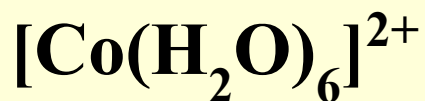
Внешнесферный комплекс $[\text{FeF}_6]^{3-}$

Спектрохимический ряд

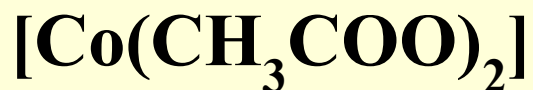


- Сильные обладают способностью спаривать электроны центрального иона. Слабые – никогда.

Влияние поля лигандов на окраску комплексов



розовый



ярко-розовый



оранжевый

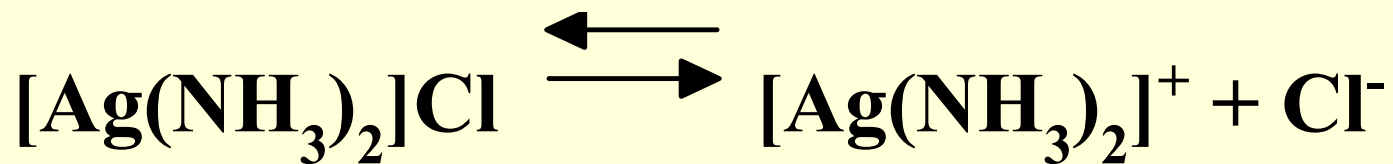
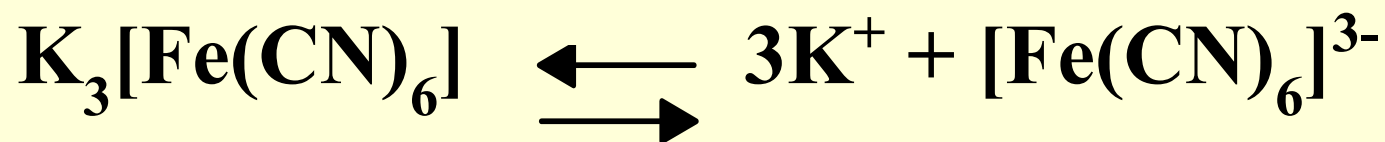


буро-розовый

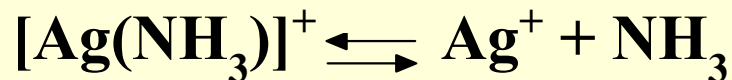


Усиление поля лигандов

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

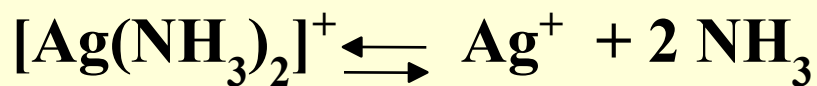


Диссоциация КС по внутренней сфере (вторичная диссоциация)



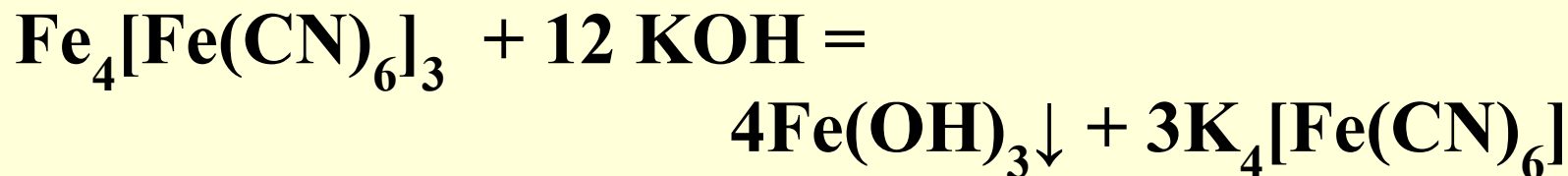
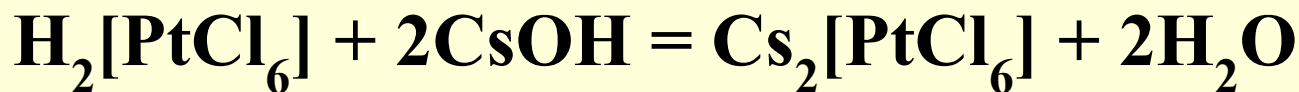
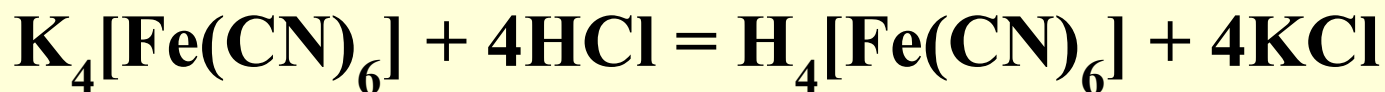
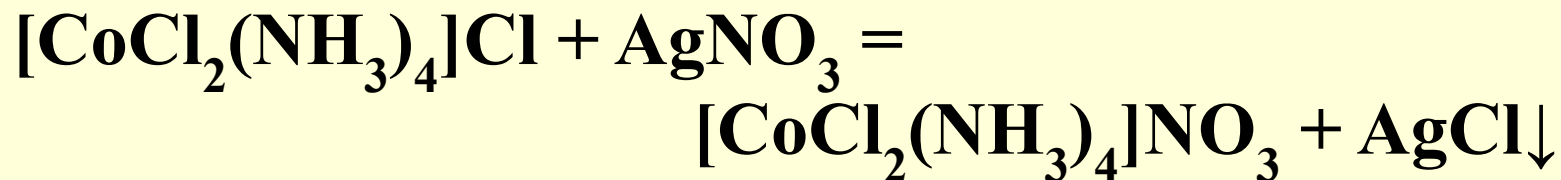
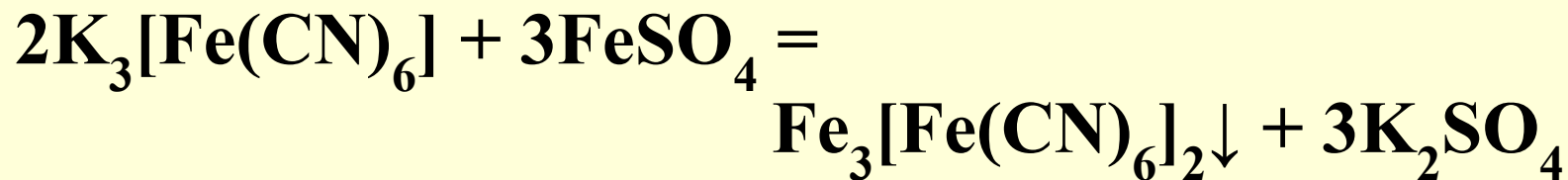
$$K_{\text{H}2} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+ [\text{NH}_3]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = 1,1 \cdot 10^{-4}$$

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



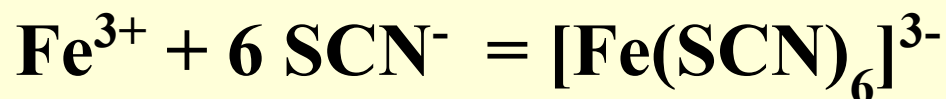
$$K_{\text{уст}} = \frac{1}{K_{\text{H}}} \quad K_{\text{H}} = \frac{[\text{Ag}^+] [\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = 5,8 \cdot 10^{-8}$$

Реакции комплексных соединений по внешней сфере

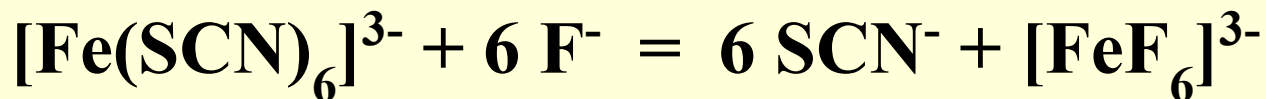


Реакции комплексных соединений с разрушением комплекса

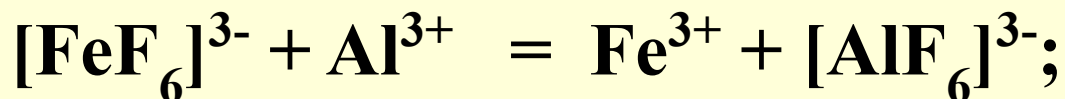
1. Образование более прочного комплекса



красная окраска

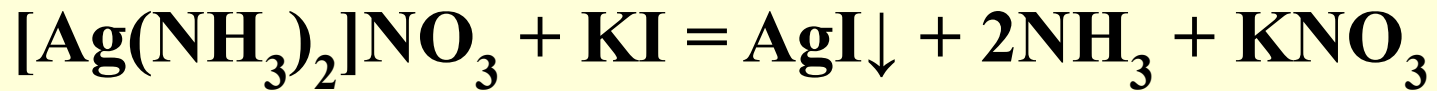


отсутствие окраски

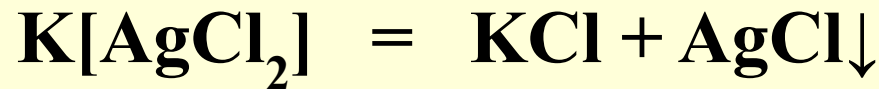


отсутствие окраски

2. Образование малорастворимого соединения



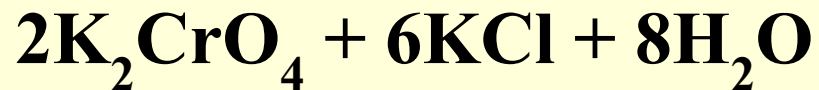
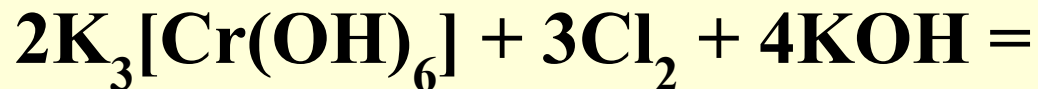
3. Разбавление



4. Нагревание



5. Окислительно-восстановительные реакции



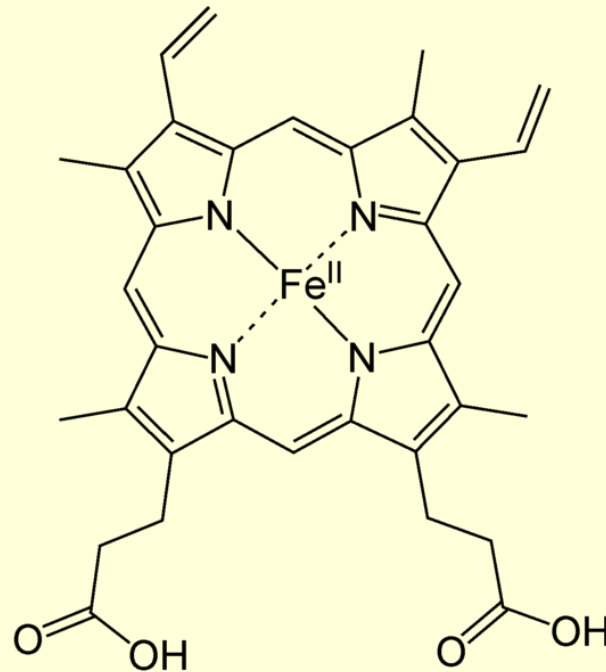
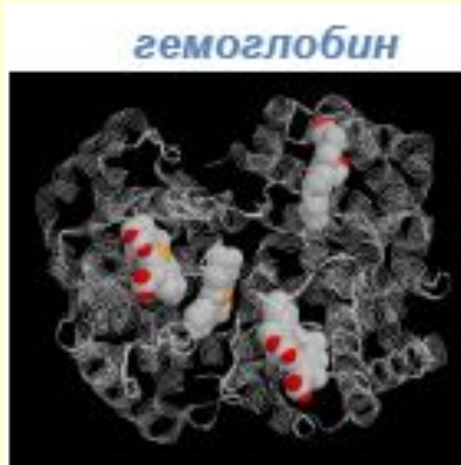
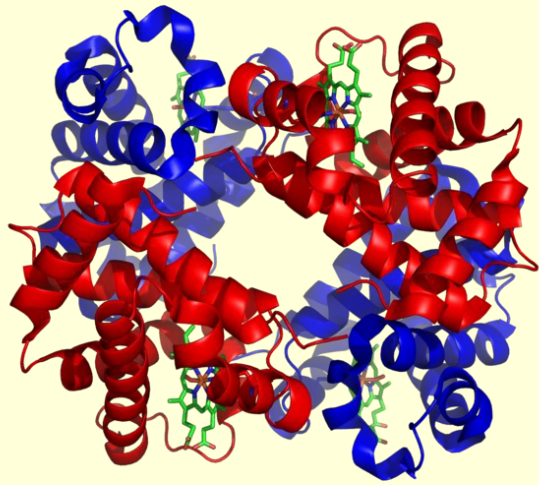
Комплексообразующая способность s, p, d элементов

**Типичные комплексообразователи – d
элементы.**

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

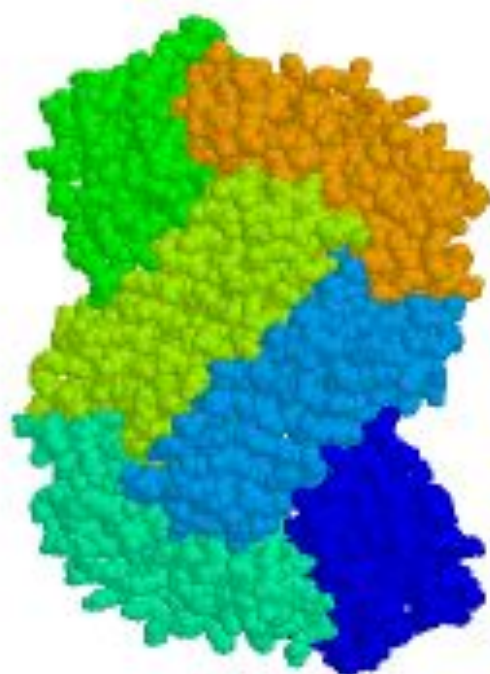
Комплексообразующая способность s, p, d элементов

- 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**

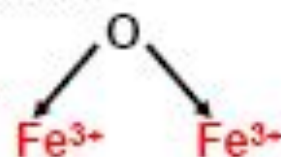


Лиганды: (OH^-), (O^{2-})

КЧ = 6

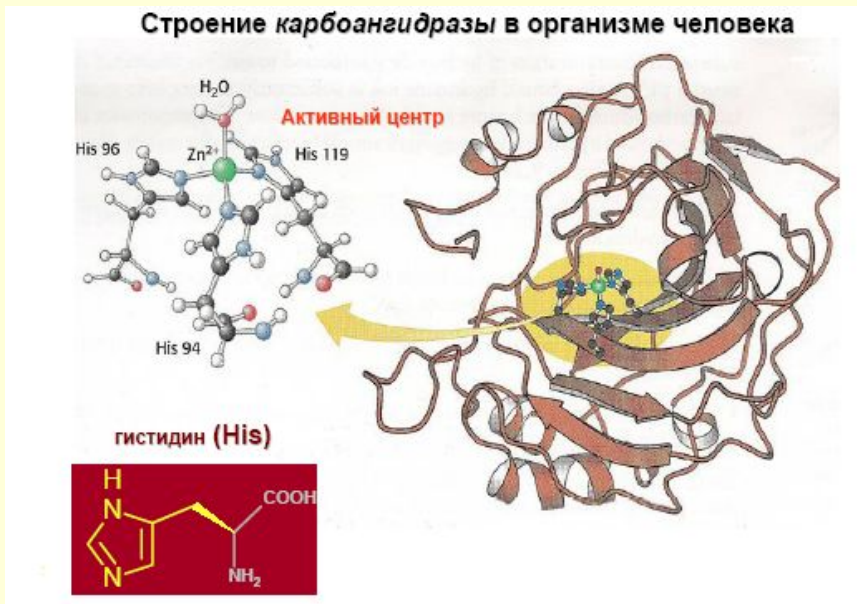
Октаэдрическое окружение
каждого иона Fe^{3+}

Некоторые лиганды –
мостиковые

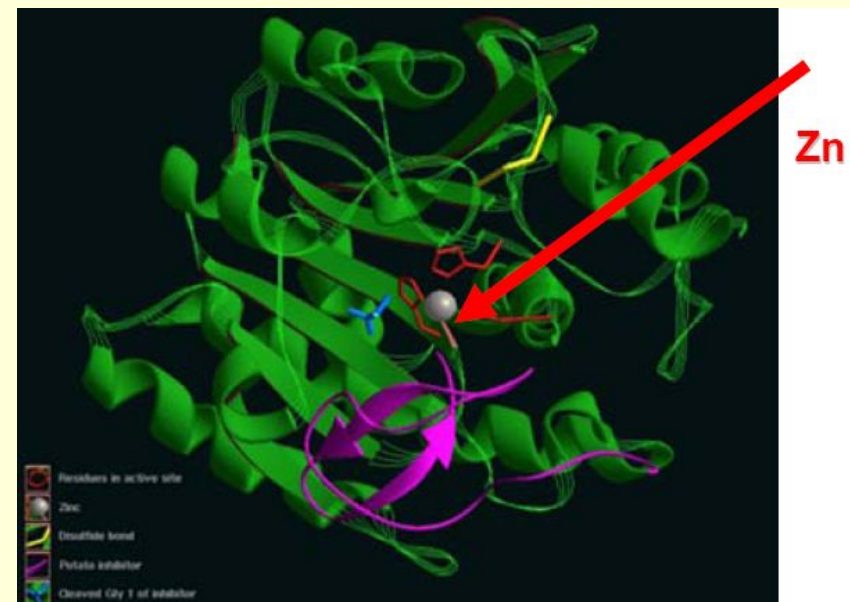


Комплексообразующая способность s, p, d элементов

- Co – входит в состав кобаламина (витамин B₁₂).



Карбоксипептидаза



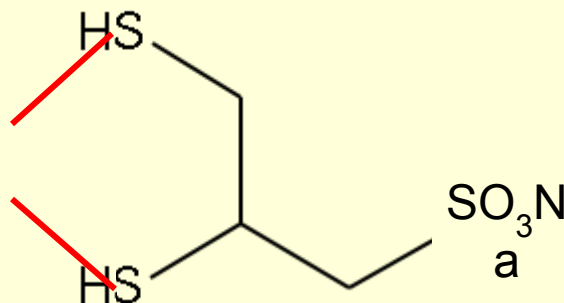
Способность к комплексообразованию
уменьшается в следующем порядке: $f > d > p > s$.

Металлолигандный гомеостаз – ...

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

Причины нарушения:

1. Попадание металлов-токсикантов из окружающей среды.



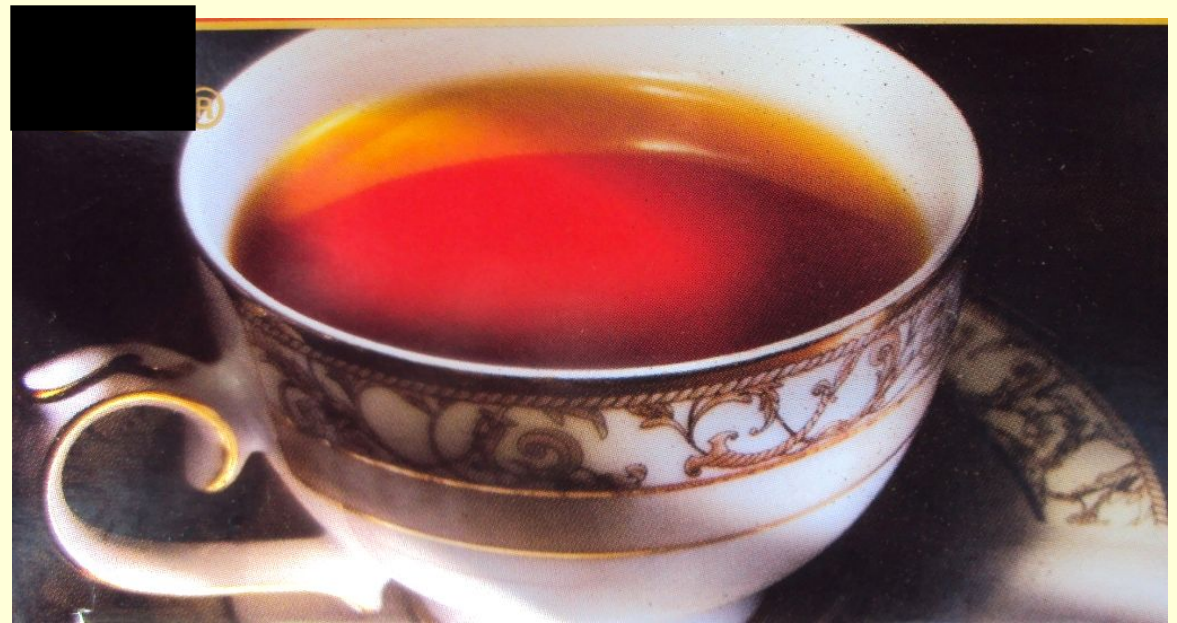
Причины нарушения

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.

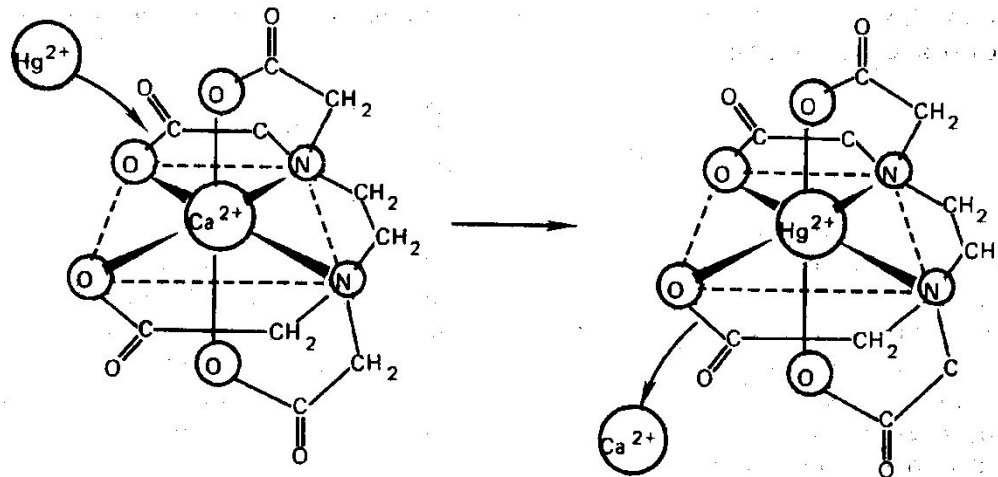
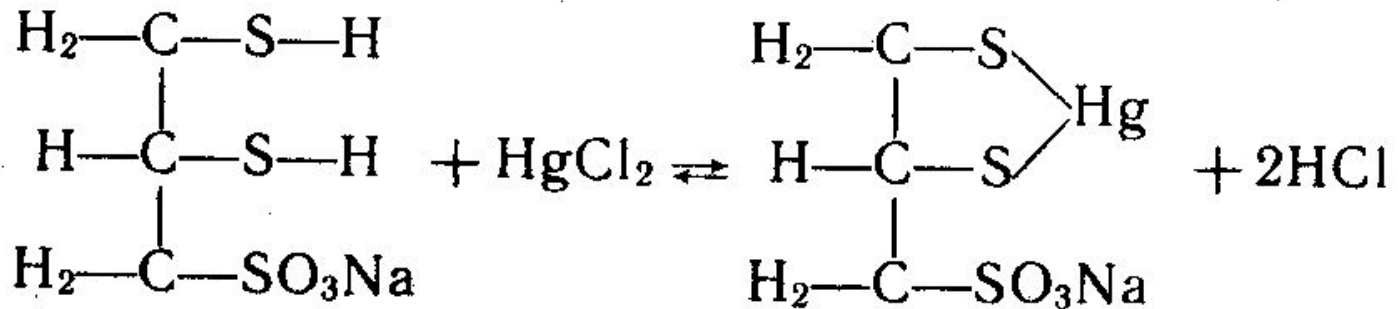
Основные **принципы** использования
лекарств для лечения больных:

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

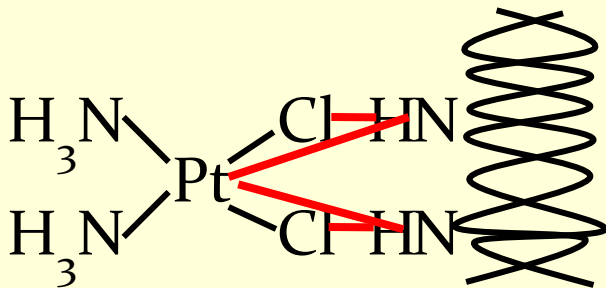
Для выведения Pb^{2+} используется трилон Б (EDTA);
 Cu^{2+} – купренил; Hg^{2+} – унитиол.



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!