

# Лекция 13

## Комплексные соединения

# **ПЛАН**

**13.1 Основные понятия химии комплексных соединений(КС).**

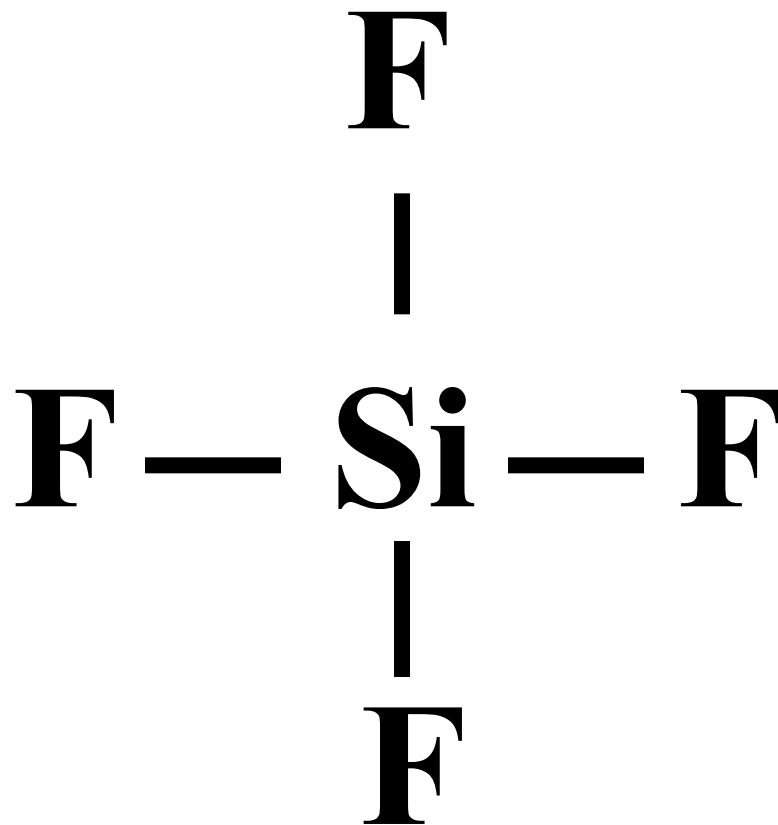
**13.2 Строение КС.**

**13.3 Металло-лигандное равновесие в растворах.**

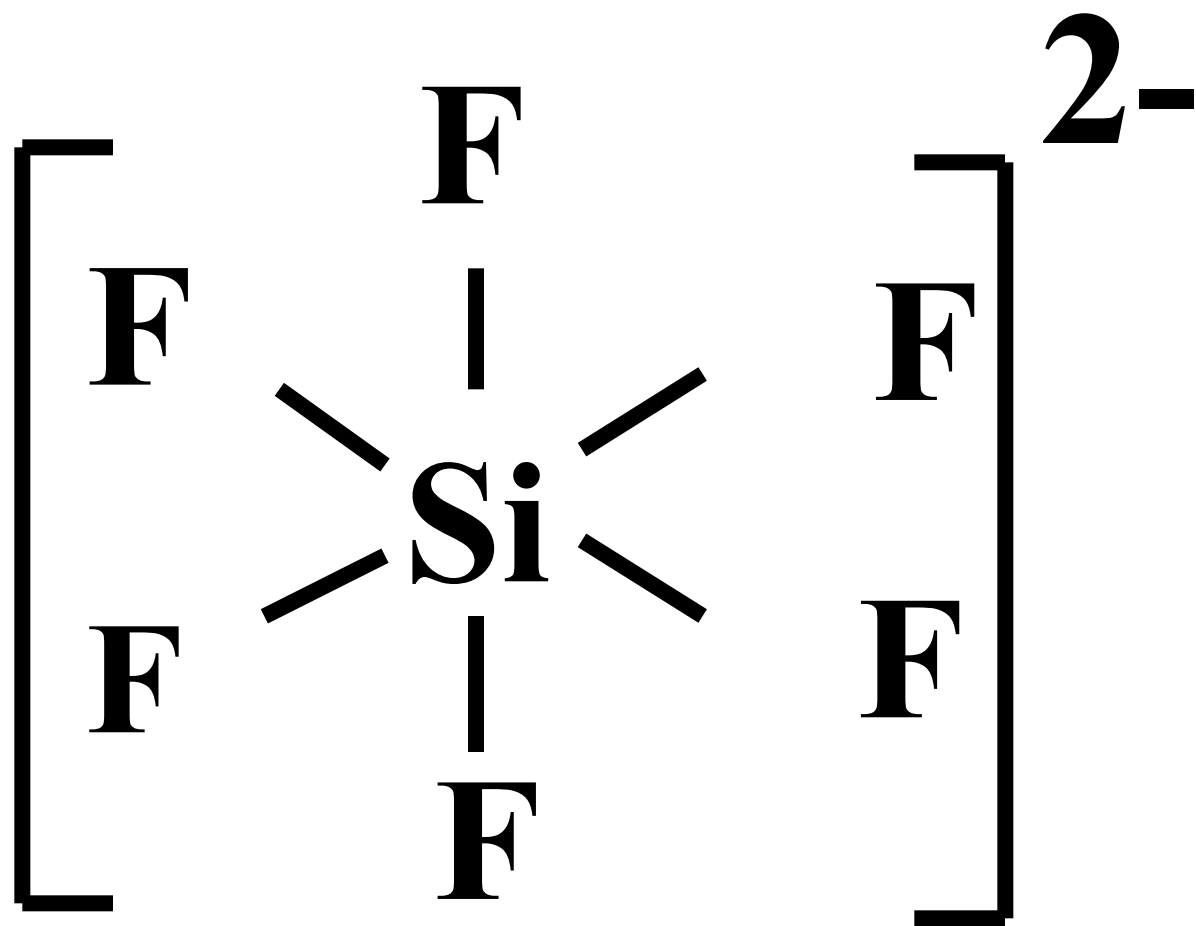
**13.4 Биологическая роль КС.**

# **13.1 *Комплексными*** **(координационными)**

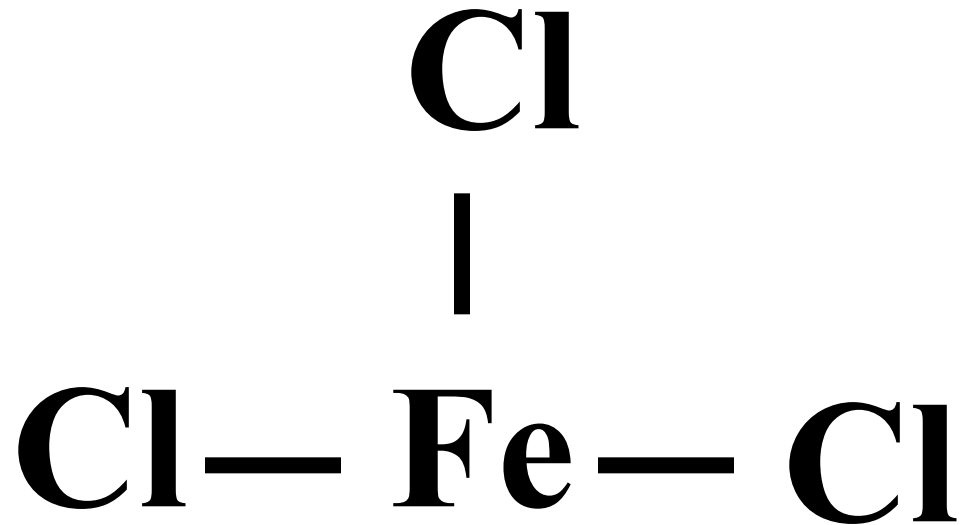
**соединениями называют  
вещества, в структурных  
единицах которых число связей,  
образованных центральным  
атомом, превышает его высшую  
валентность.**



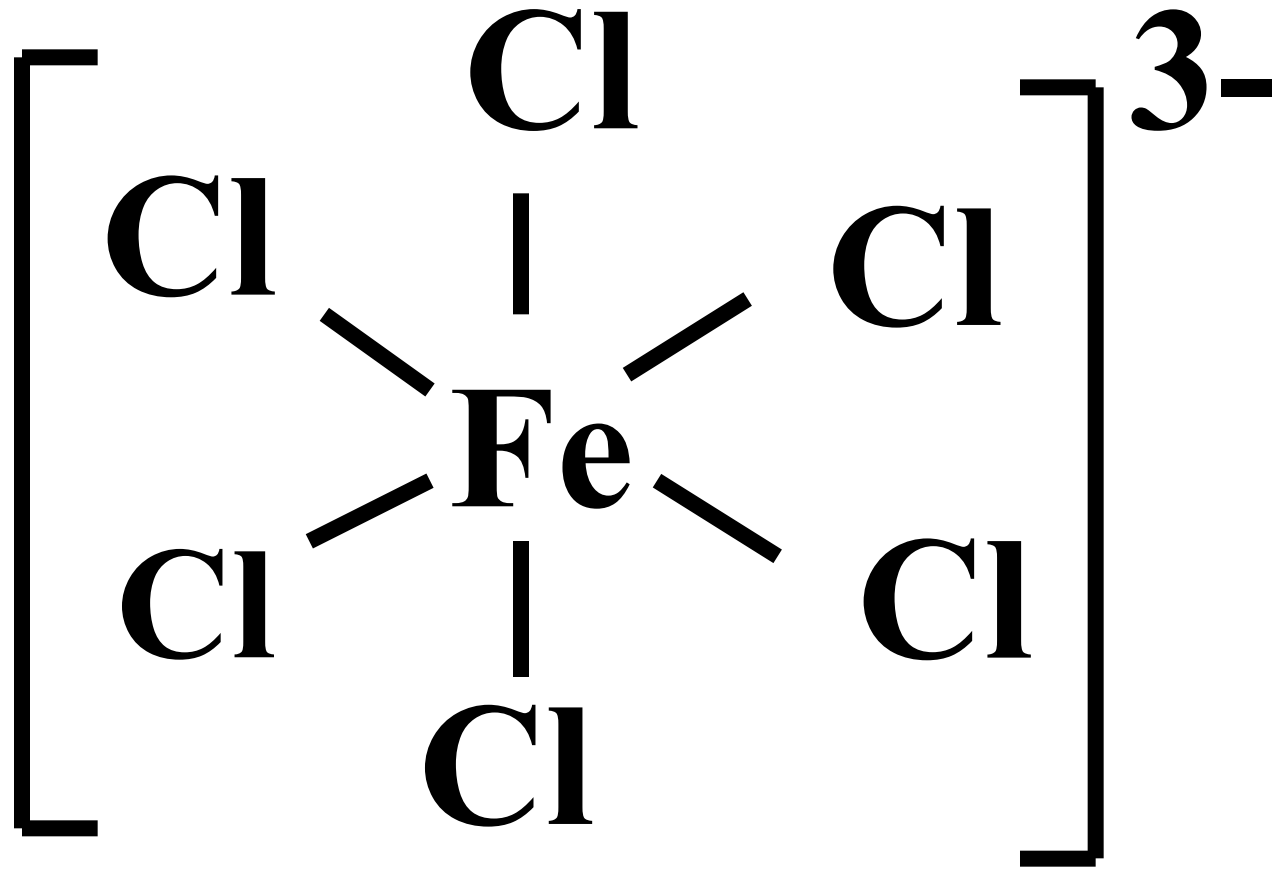
**В (Si) = 4, это не комплексное  
соединение**



**В (Si) = 6, это комплексное  
соединение**



**В (Fe) = 3, это не комплексное  
соединение**



**В (Fe) = 6, это комплексное  
соединение**

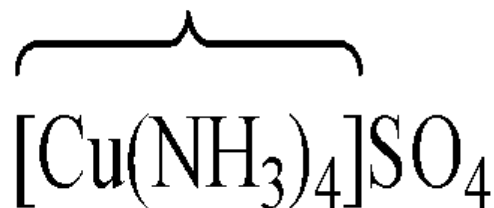
# Комплексные соединения

состоят из:

- **комплексообразователей** (Me, реже неметаллы: Si, P и др.);
- **лигандов** (ионов или полярных молекул);
- **ионов внешней сферы** (могут отсутствовать).



Комплексный ион



Ион внешней сферы



комплексобразователь

Lig

Координационное  
число

комплексобразователя



**В природе комплексных соединений больше, чем простых. Их изучение началось ~ 200 лет назад. Первой теорией КС была теория А. Вернера (1893).**

**Швейцарский  
химик,  
выдвинувший и  
развивший  
координационную  
теорию строения  
комплексных  
соединений.**

**Лауреат  
Нобелевской  
премии 1913 г.**



**Альфред Вернер**

**1866-1919**

**Важнейшей характеристикой комплексобразователя является его *координационное число* (к.ч.), т.е. число связей, образованных им с лигандами.**

**Степень  
окисления Me**

**К.Ч.**

**+ 1**

**2**

**+ 2**

**4, 6**

**+ 3**

**4, 6**

**+ 4**

**6, 8**

**Важнейшей  
характеристикой лиганда  
является его  
*дентантность* – число  
связей, образованных с  
комплексообразователем.**

# Классификация лигандов

**Монодентатные лиганды:**

**а) анионы:**  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  
 $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{CNS}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  
 $\text{NO}_3^-$ ;

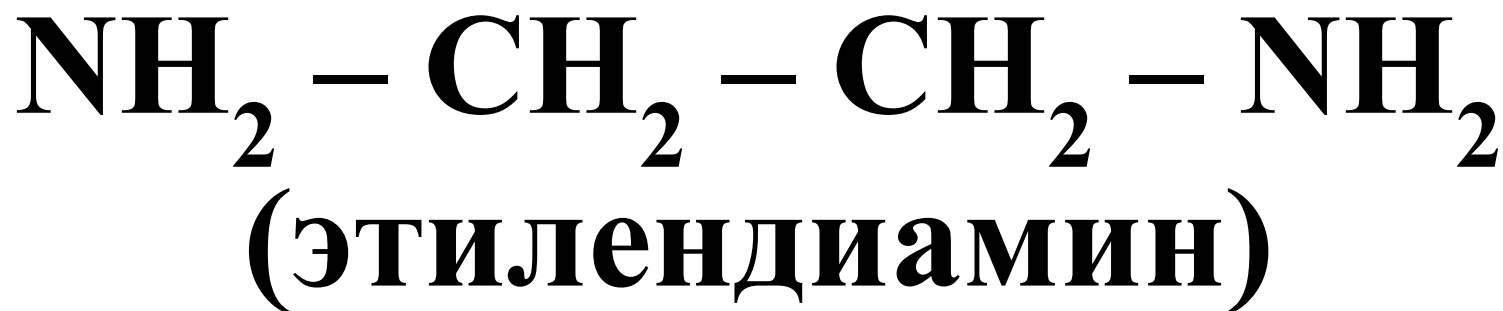
**б) молекулы:**  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ;

**в) катионы:**  $\text{NH}_2\text{NH}_3^+$ .

- **бидентантные лиганды**

**а) анионы:**  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  
 $\text{CO}_3^{2-}$ ;

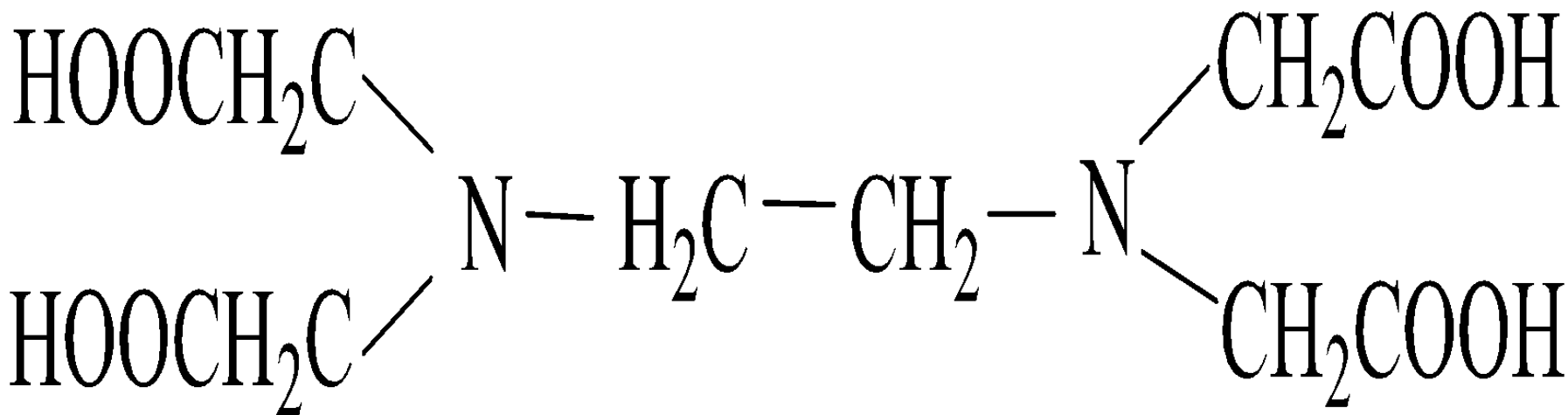
**б) молекулы:**



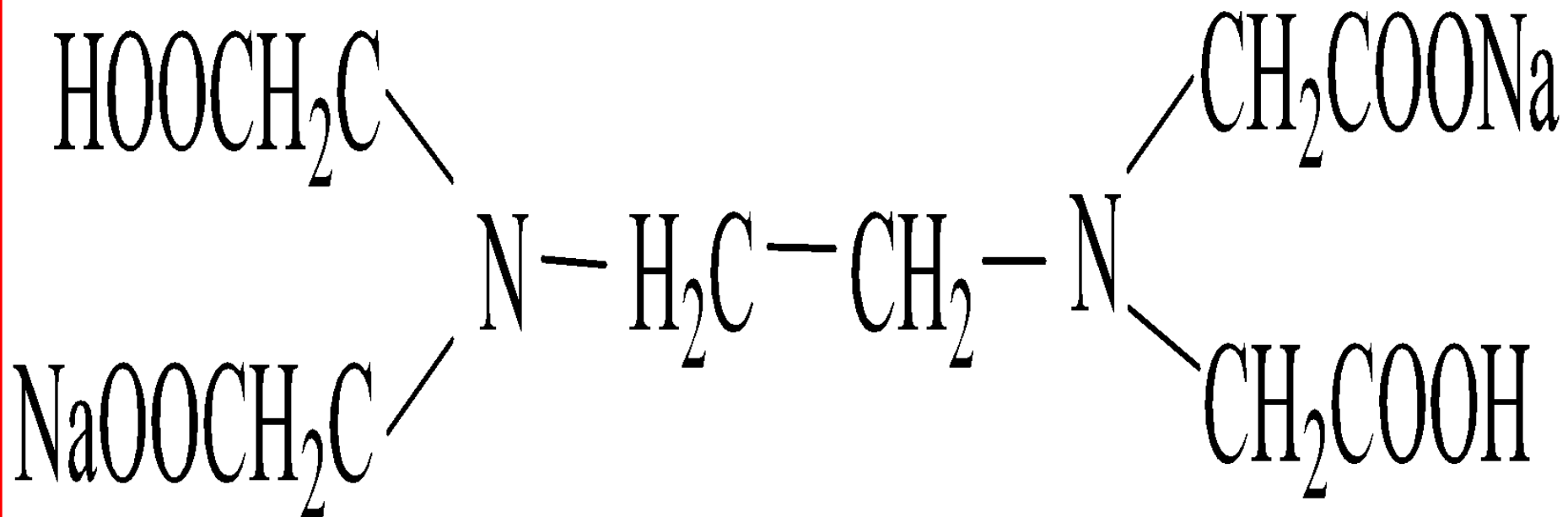


**• полидентантные ли-  
ганды. Важнейшими из  
них являются  
комплексоны –  
аминополикарбоновые  
кислоты и их соли.**

# Этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА)



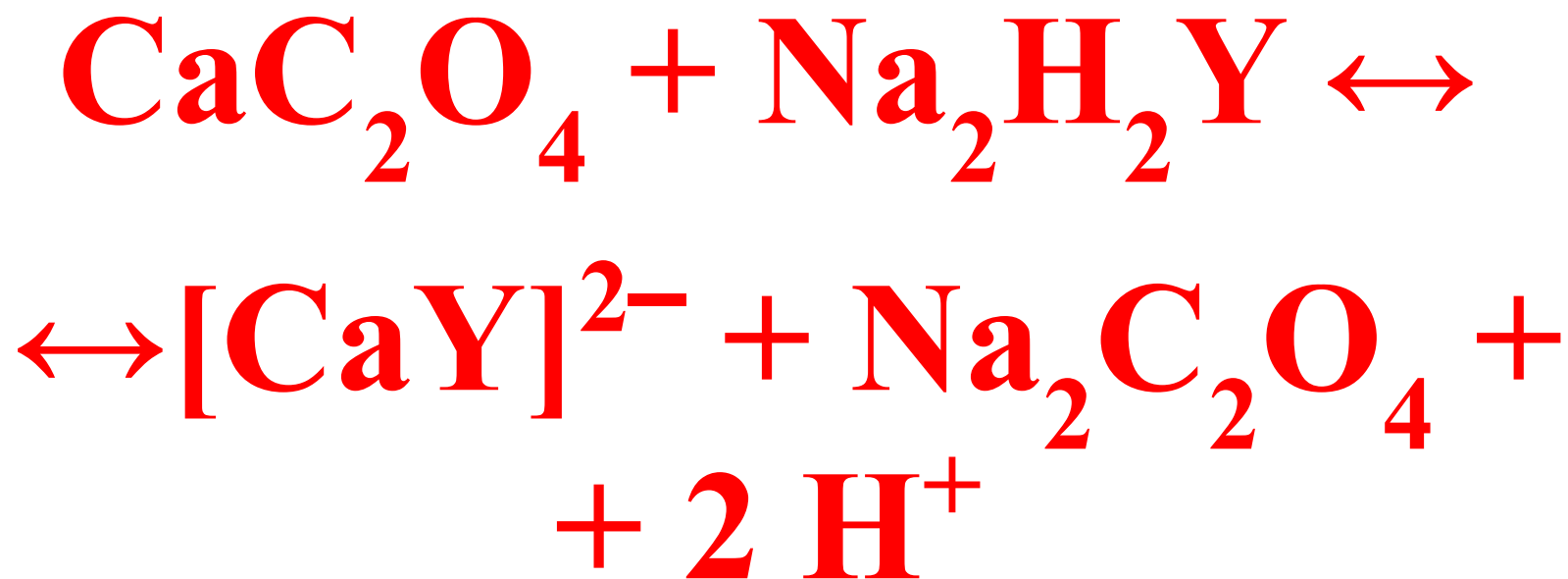
# Динатриевая соль ЭДТА ( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ )



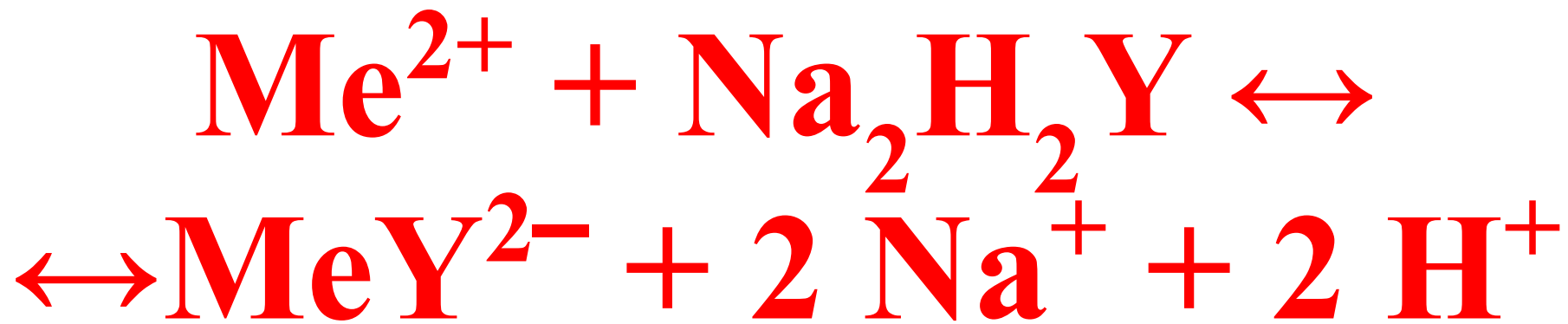
**дентантность от 4 до 6**

# **Трилон Б**

**Комплексоны находят  
применение в медицине для  
лечения мочекаменной болезни:**



**Метод комплексонометрии**  
**является одним из методов**  
**объемного анализа, в основе**  
**которого лежит реакция**  
**комплексобразования:**



# **Метод комплексонометрии**

**позволяет определять**

**содержание катионов**

**металлов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,**

**$\text{Fe}^{3+}$  и др. в растворах и**

**биологических жидкостях.**

# Классификация комплексных соединений

## 1) по природе лигандов

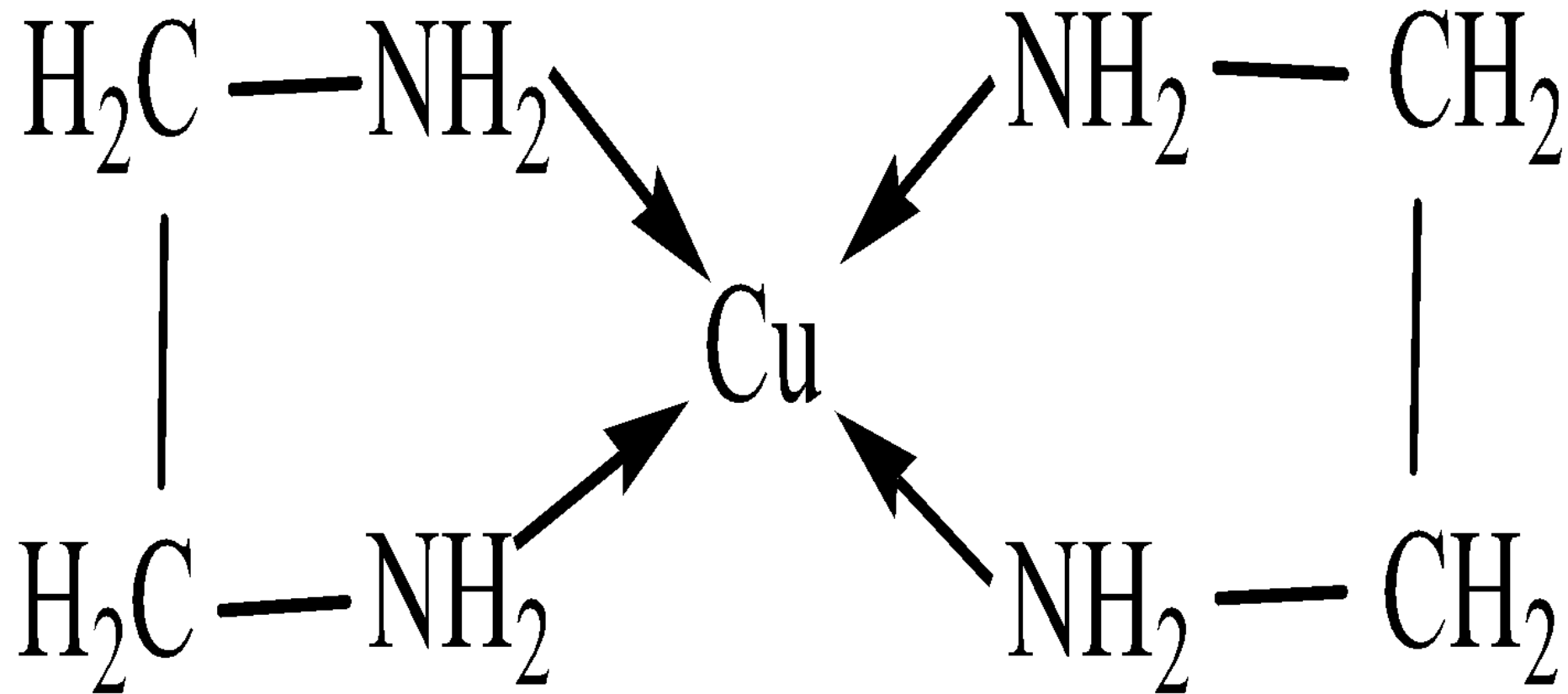
### А) КС с монодентатными лигандами:

- аммиакаты  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$
- аквакомплексы  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$
- гидроксокомплексы  $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$
- ацидокомплексы  $\text{Na}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$
- со смешанными лигандами  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$

**Б) КС с би- и полидентантными лигандами**

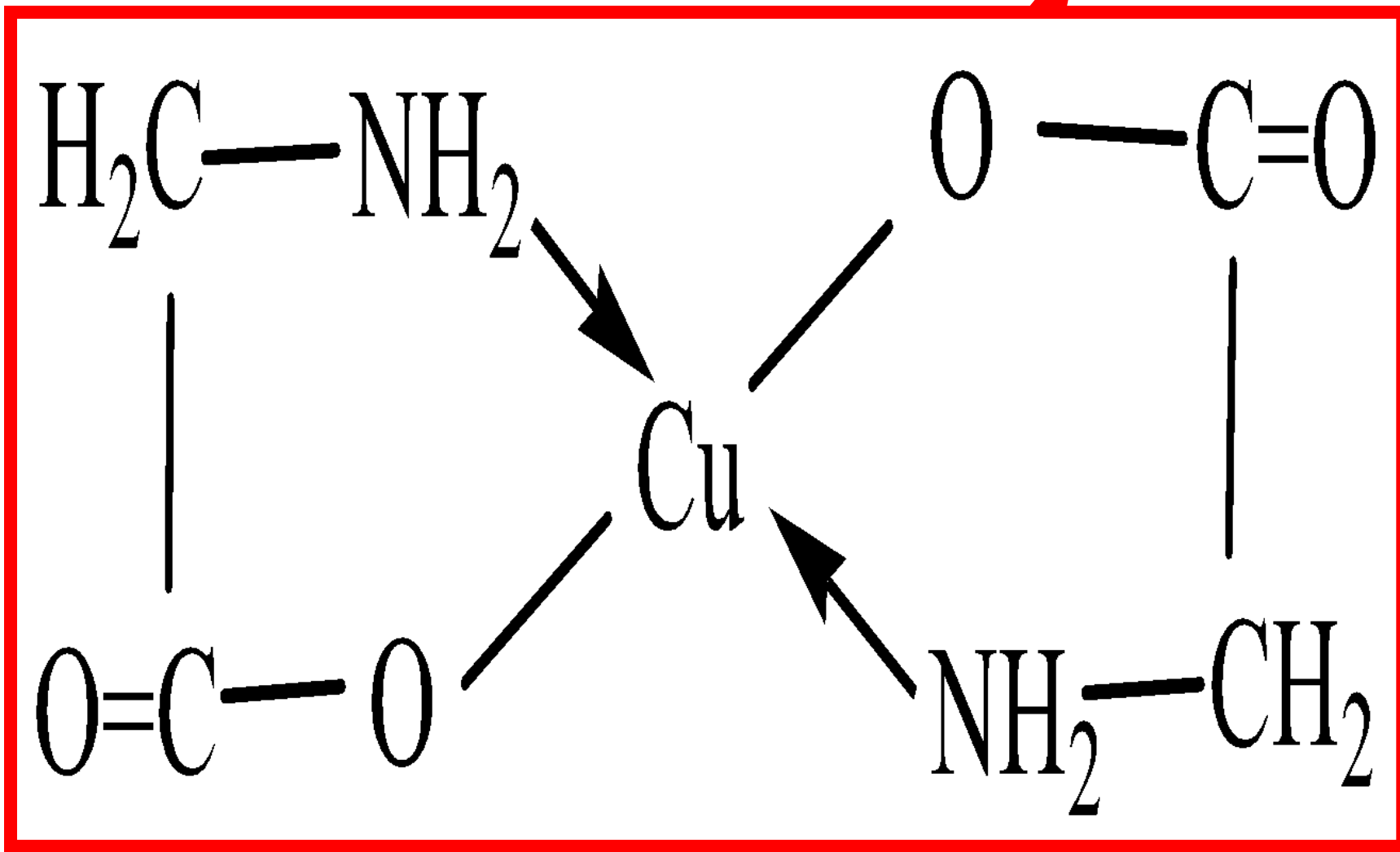
**Особую группу составляют хелатные (клешневидные) комплексы, содержащие полидентантные лиганды, образующие замкнутые ЦИКЛЫ**

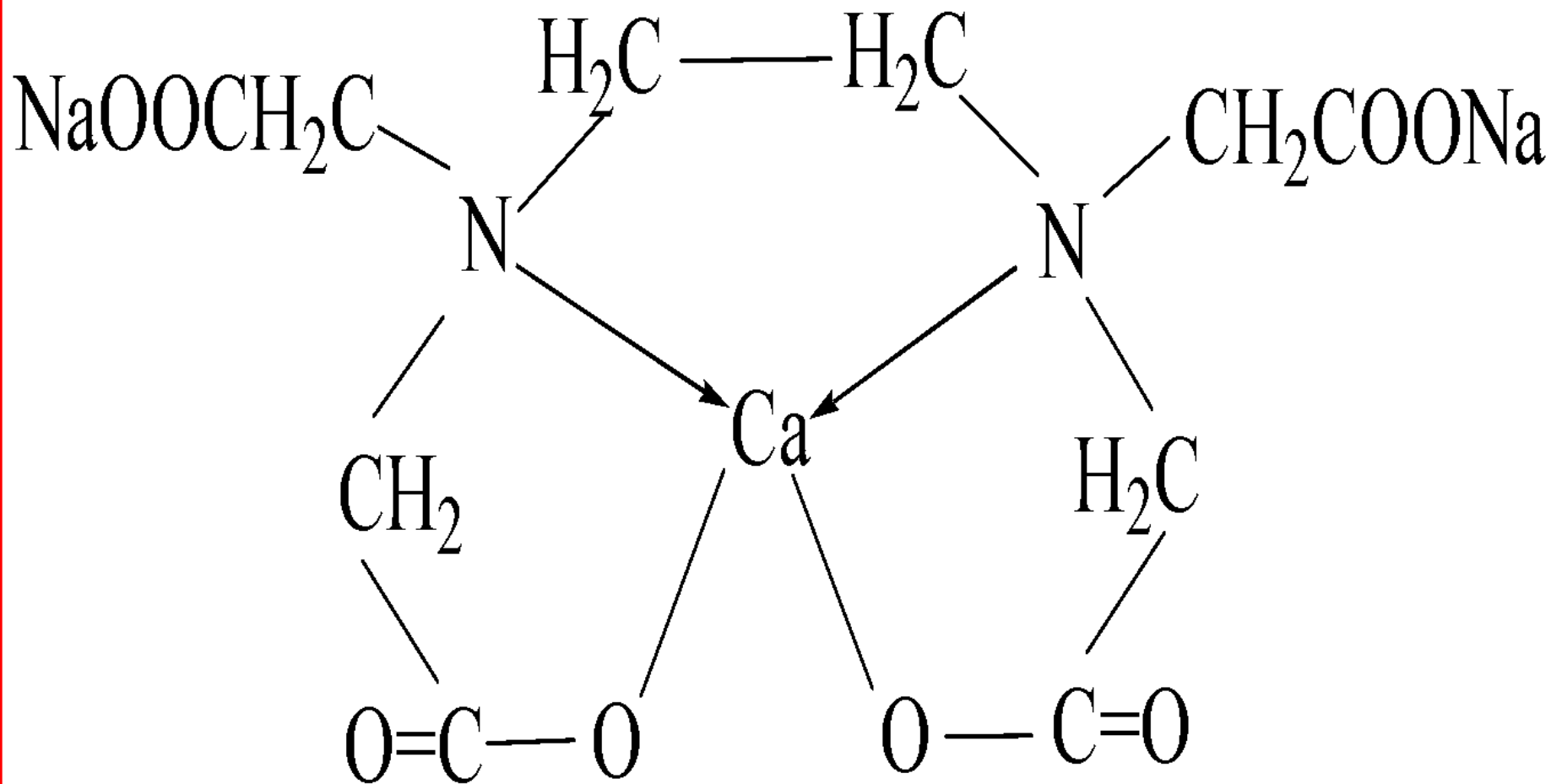




**Наиболее устойчивыми  
являются  
внутрикомплексные КС,  
в которых часть связей  
Me-Lig образованы по  
обменному, а часть – по  
донорно-акцепторному  
механизму**

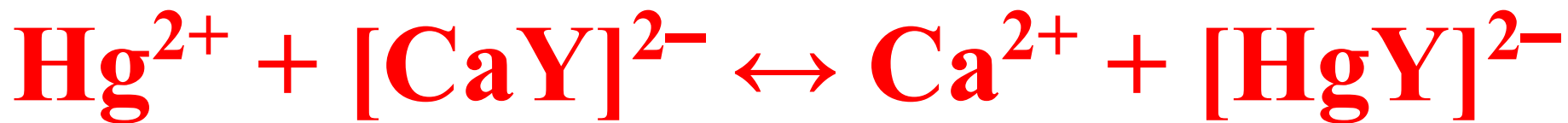
# Cu(Гли)<sub>2</sub>





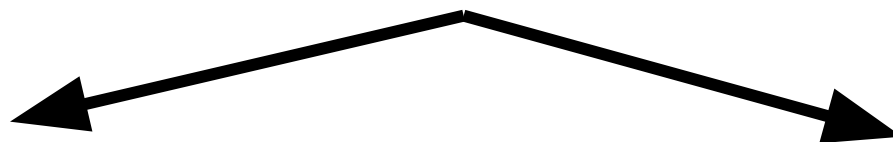
**Тетацин**

**Тетацин** применяется в  
медицине как  
лекарственный препарат  
для детоксификации  
организма при отравлении  
тяжелыми металлами):



# Классификация комплексных соединений

**2) По скорости образования комплексов:**



**лабильные**

**инертные**

# НОМЕНКЛАТУРА КС (1960, ИЮПАК)

1) вначале называют катионы, затем анионы. Названия комплексных анионов заканчиваются суффиксом *-at*;

**2) В комплексном ионе  
сначала называют лиганды-  
анионы, затем лиганды-  
молекулы, затем лиганды-  
катионы:**

**$\text{NH}_3$  – аммин**

**$\text{H}_2\text{O}$  – аква**

**$\text{CO}$  – карбонил**



# Названия лигандов-анионов заканчиваются на – о:

$\text{OH}^-$  – гидроксо

$\text{CN}^-$  – циано

$\text{NO}_2^-$  – нитро

$\text{CNS}^-$  – родано

$\text{NO}_3^-$  – нитрато

$\text{SO}_4^{2-}$  – сульфато

**Катион-лиганд гидразиниум**



**Названия  
некоторых  
комплексобразо-  
вателей зависит от  
их положения в КС**

<b>Me</b>	<b>Названия</b>	
	<b>В комплексном катионе</b>	<b>В комплексном анионе</b>
<b>Fe</b>	<b>Железо</b>	<b>Феррат</b>
<b>Hg</b>	<b>Ртуть</b>	<b>Меркурат</b>
<b>Au</b>	<b>Золото</b>	<b>Аурат</b>
<b>Ag</b>	<b>Серебро</b>	<b>Аргентат</b>
<b>Cu</b>	<b>Медь</b>	<b>Купрат</b>
<b>Sn</b>	<b>Олово</b>	<b>Станат</b>

**Степень окисления  
комплексообразователя  
указывают, если у  
металла их несколько.**



**натрий тетрагидроксоалюминат**



**тетраамминмедь(II) сульфат**



**аммоний**

**тетранитродиамминкобальтат(III)**



**дихлородиамминплатина**

**13.2** Строение КС  
описывается либо в  
рамках **метода ВС**,  
либо с позиций **теории**  
**кристаллического**  
**поля.**

**С позиций метода ВС  
связи металл-лиганд  
являются ковалентными  
полярными,  
образованными по  
донорно-акцепторному  
механизму.**

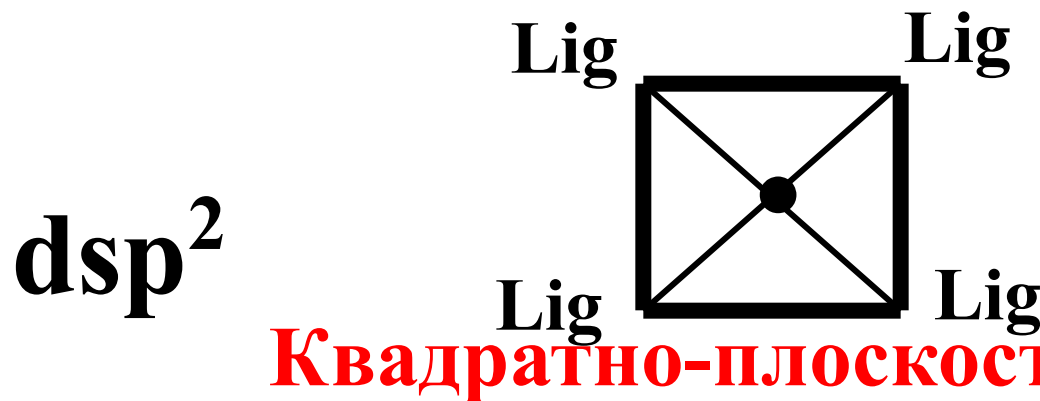
**Лиганды выступают в  
роли доноров  
электронных пар, а  
комплексообразователи  
– в роли их акцепторов.**





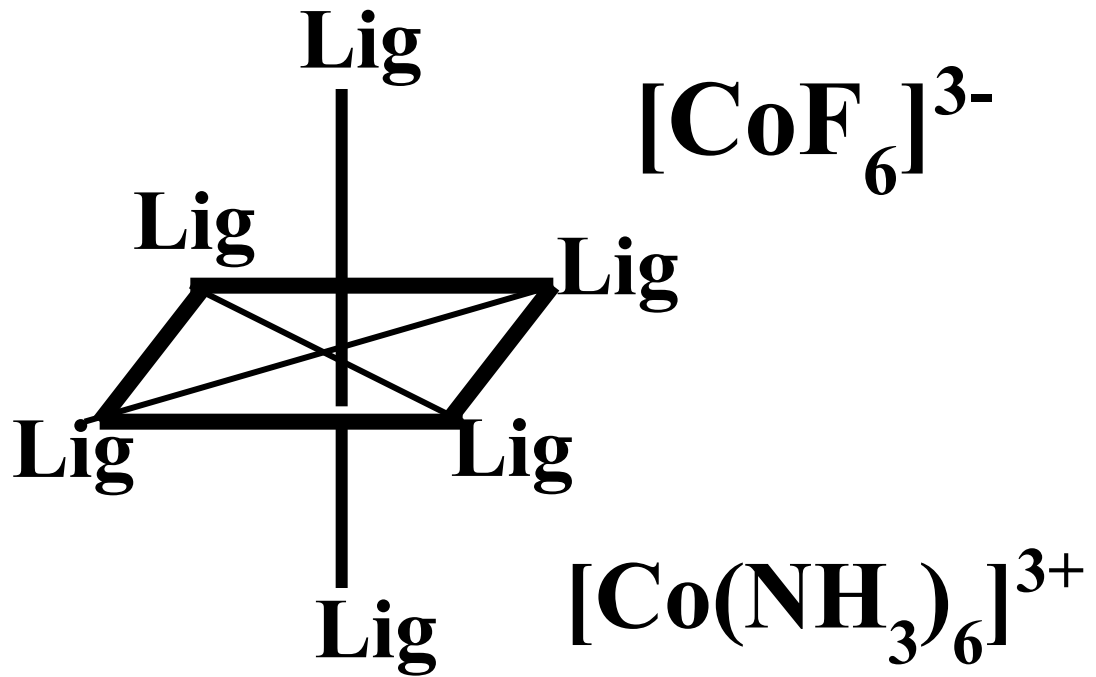
**Конфигурация  
комплексного иона  
определяется типом  
гибридизации АО  
комплексобразова-  
теля.**

К.ч.    Тип гибридизации    Конфигурация    Примеры



К.ч.    Тип гибридизации    Конфигурация    Примеры

6     $sp^3d^2$



**Октаэдрическая**

**Теория кристаллического  
поля исходит из того, что  
металлы и лиганды связаны  
между собой силами  
электростатического  
притяжения.**

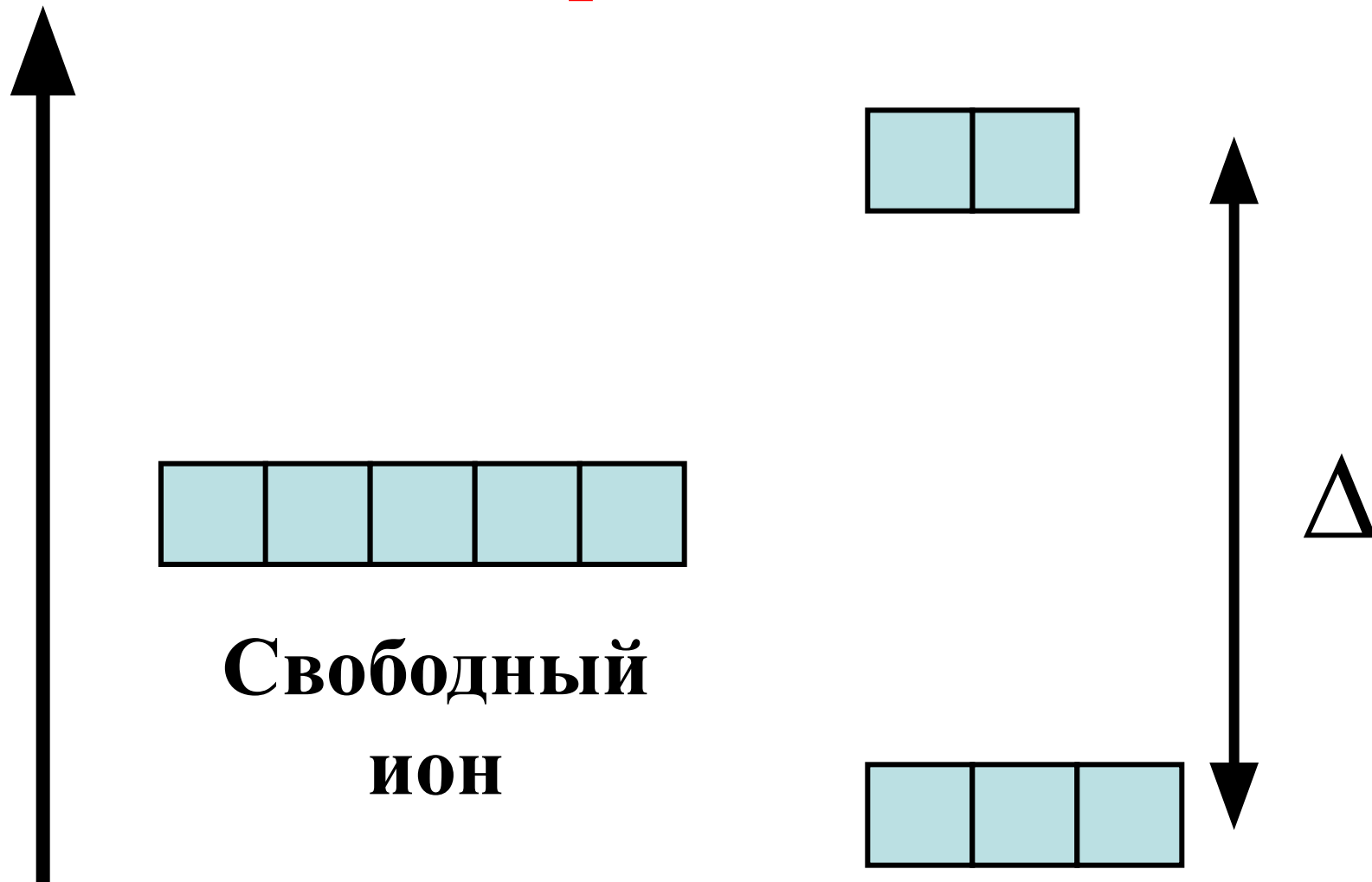
**Эта теория  
рассматривает  
воздействие лигандов  
на **d-орбитали** иона-  
комплексобразова-  
теля.**

**Если катион металла  
находится в симметричном  
магнитном поле, его  
d-орбитали имеют  
одинаковый запас энергии  
(являются  
вырожденными).**

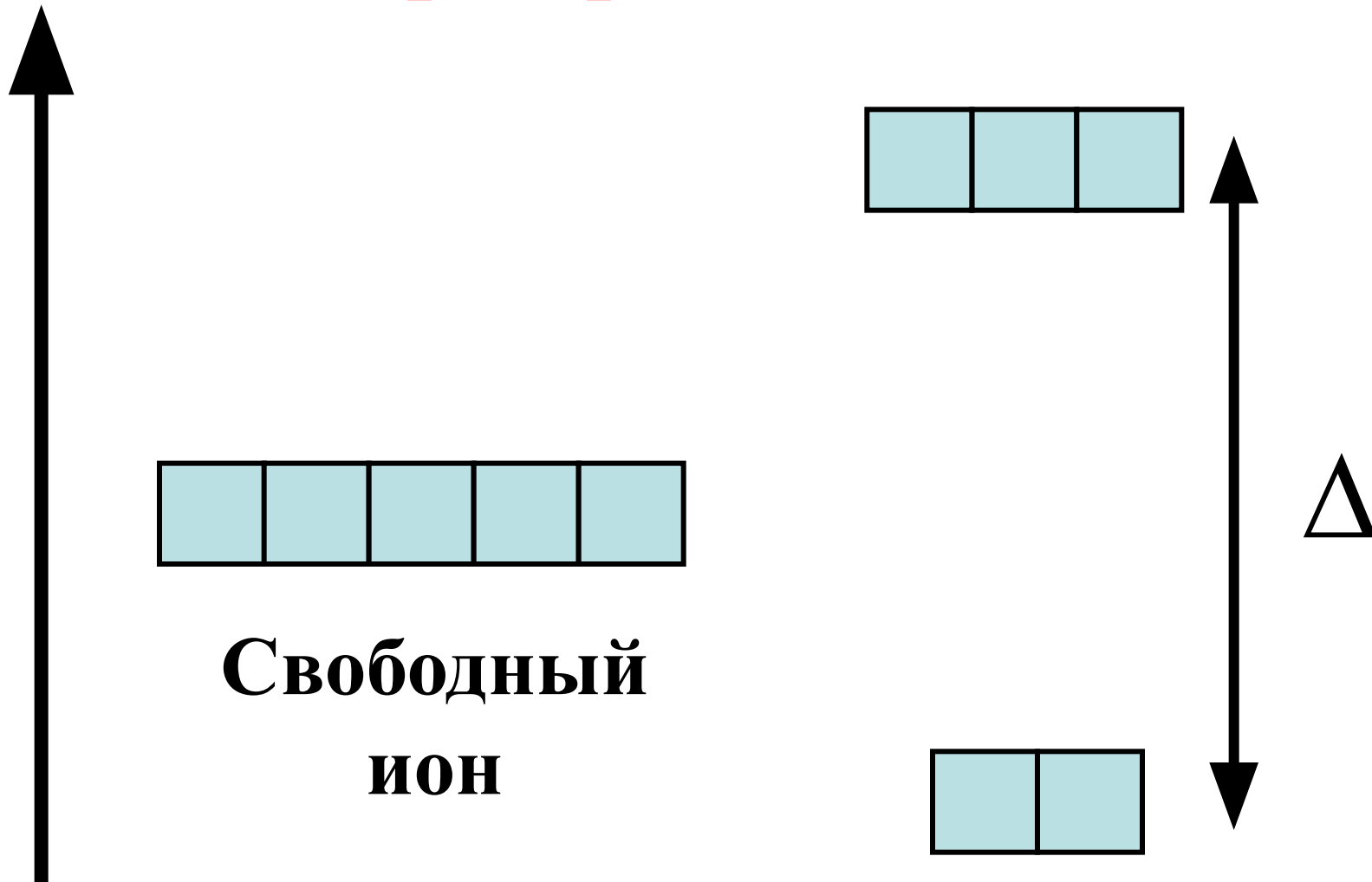
**Если ион находится в  
октаэдрическом,  
тетраэдрическом или  
другом несимметричном  
поле лигандов, то  
происходит *расщепление его  
d-подуровня.***



# Расщепление d-подуровня в октаэдрическом поле



# Расщепление d-подуровня в тетраэдрическом поле



**Величина энергии  
расщепления ( $\Delta$ )**

**зависит от**

**конфигурации**

**комплекса и природы**

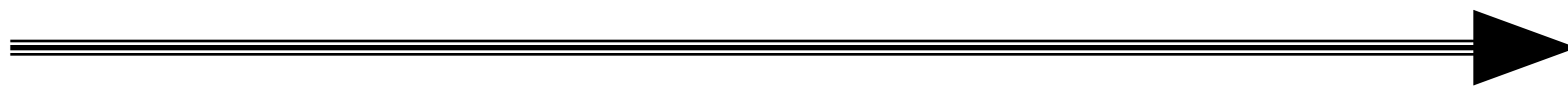
**лиганда.**

# Спектрохимический ряд лигандов

$\Gamma, \text{Cl}^-, \text{F}^-, \text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}, \text{CNS}^-, \text{NH}_3, \text{NO}_2^-, \text{CN}^-$

Слабые Lig

Сильные Lig



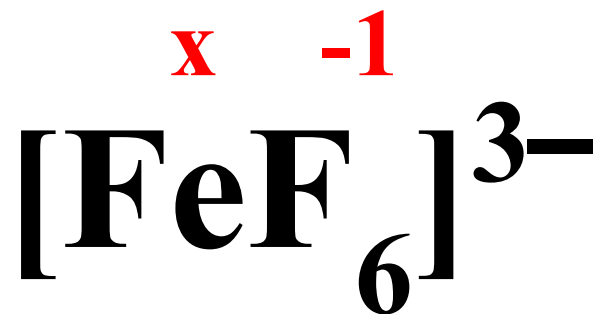
*Увеличение энергии расщепления*

$\Delta$

**В поле слабых лигандов  
энергия расщепления ( $\Delta$ )  
не велика, поэтому  
распределение электронов  
на d-орбиталях  
соответствует правилу  
Гунда**

**В поле сильных лигандов энергия расщепления ( $\Delta$ ) имеет большое значение, в следствие чего первыми заполняются d-орбитали нижнего подуровня (распределение электронов происходит против правила Гунда).**

# *Рассмотрим строение КС:*



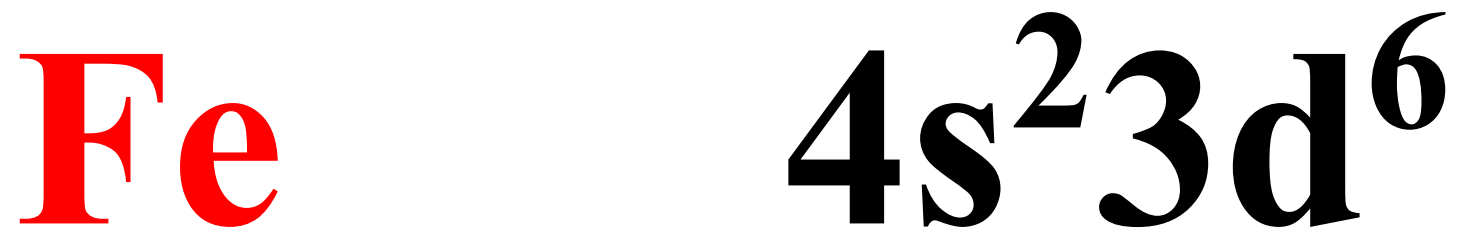
$$x - 6 = -3$$

$$x = +3$$

**Координационное  
число катиона  $\text{Fe}^{3+}$   
равно 6, так как он  
связан с шестью  
монодентантными  
лигандами**



# Электронная конфигурация атома и иона



**Оба комплексных иона  
имеют октаэдрическую  
конфигурацию, что  
обуславливает  
одинаковый характер  
расщепления d-  
орбиталей**

**F<sup>-</sup> является «слабым  
лигандом»**

**( $\Delta = 112,7$  кДж/моль),**

**поэтому распределение  
электронов катиона Fe<sup>3+</sup>  
происходит в соответствии  
с правилом Гунда**

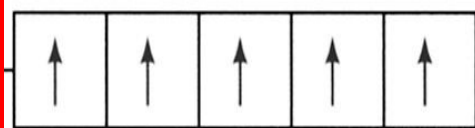
$\text{CN}^-$  является **«сильным лигандом»**

**( $\Delta = 1464,8$  кДж/моль),**

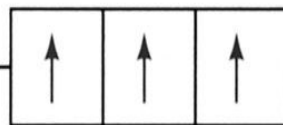
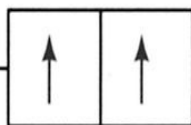
поэтому распределение электронов катиона  $\text{Fe}^{3+}$

происходит **против**

**правила Гунда**

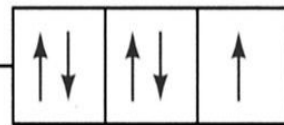


$\text{Fe}^{3+}$  ion



$\text{FeF}_6^{3-}$   
High spin

$\Delta = 112.7 \text{ kJ mol}^{-1}$



$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$   
Low spin

$\Delta = 1464.8 \text{ kJ mol}^{-1}$

**Ион  $[\text{FeF}_6]^{3-}$**

**парамагнитен, так как  
содержит неспаренные  
электроны на внешнем  
уровне  
(высокоспиновый  
комплекс).**

**Ион  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$   
диаманитен,  
(низкоспиновый  
комплекс).**

# 13.3 Комплексные соединения

Электролиты

Неэлектролиты

Кислоты



Основания



Соли

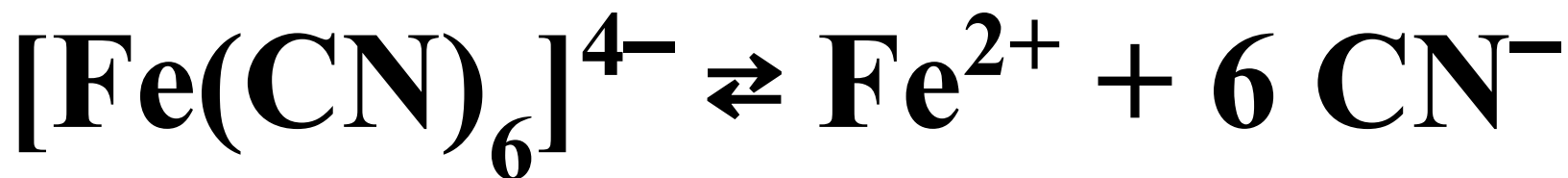




**Различают первичную (необратимую)  
диссоциацию:**



**и вторичную (обратимую)  
диссоциацию КС:**



**Константа равновесия,  
описывающая вторичную  
диссоциацию КС, называется  
константой нестойкости ( $K_n$ ):**

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

**Чем меньше  $K_H$ , тем устойчивее  
комплексное соединение**



$$1,3 \cdot 10^{-3}$$

$$6,8 \cdot 10^{-8}$$

$$1,0 \cdot 10^{-21}$$

  
**увеличение устойчивости КС**

**Устойчивость комплексов можно  
охарактеризовать при помощи  
константы устойчивости ( $K_y$ ):**

$$K_y = \frac{1}{K_H}$$

# Причины устойчивости КС

лежат в их строении:

а) чем меньше ионный

радиус

комплексообразователя и

больше его заряд, тем

сильнее притяжение

лигандов и устойчивее КС.

**s-Me**

**p-Me**

**d-Me**



**увеличение  
комплексобразующей  
способности**

**б) чем выше дентантность лиганда, тем устойчивее КС:**

<b>КС</b>	<b><math>K_H</math></b>
<b><math>[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{2+}</math></b>	<b><math>1,0 \cdot 10^{-5}</math></b>
<b><math>[\text{Co}(\text{Гли})_2]</math></b>	<b><math>3,3 \cdot 10^{-9}</math></b>
<b><math>[\text{CoY}]^{2-}</math></b>	<b><math>1,0 \cdot 10^{-16}</math></b>

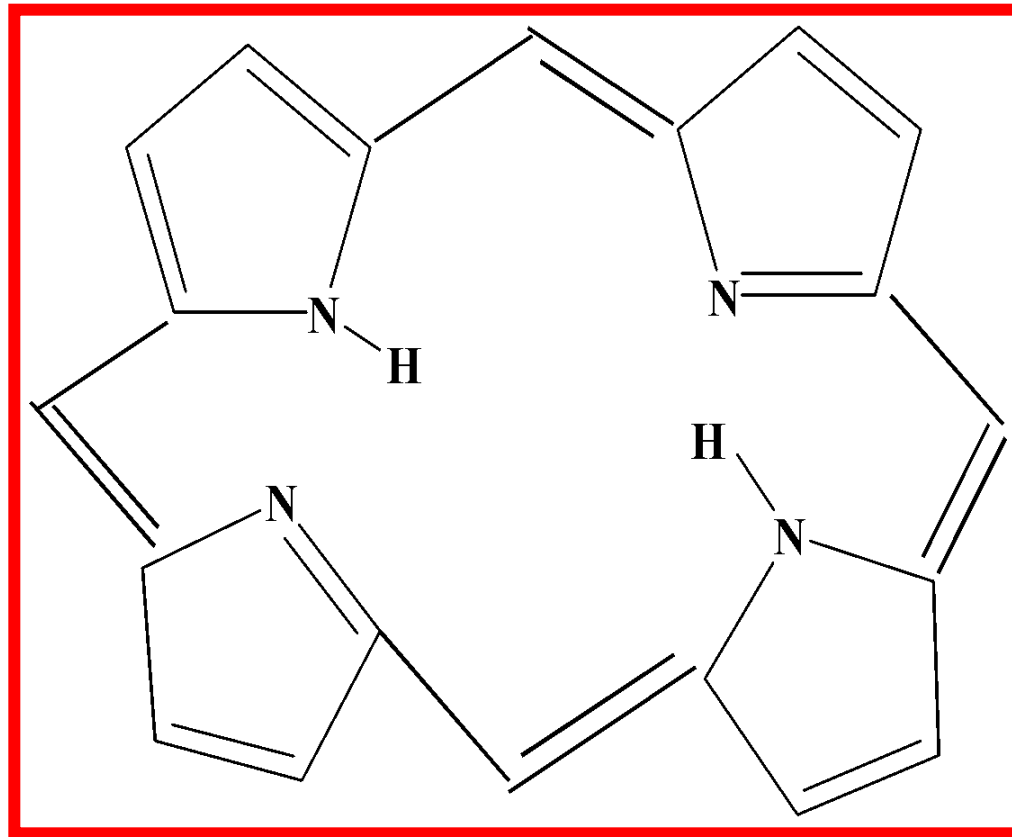
**Самыми устойчивыми  
комплексными  
соединениями являются  
хелатные КС. Это явление  
получило название  
эффекта хелатирования.**



**13.4 В организме человека все металлы, кроме щелочных и, частично, щелочноземельных находятся в виде прочных хелатных КС с биолигандами: белками, аминокислотами, витаминами, гормонами и другими биоактивными соединениями.**

**Важнейшими являются  
комплексы с белками.**

**К ним относятся  
многочисленные  
металлоферменты, а так же  
гемоглобин (комплекс железа с  
порфином), хлорофилл  
(комплекс магния).**



**Порфин** – биолиганд, входящий в состав гемоглобина, хлорофилла, цитохромов С и некоторых других биосоединений

**Сбалансированные  
потоки металлов и  
лигандов в биосистемах  
обуславливают  
металло-лигандный  
гомеостаз.**

**Его нарушение приводит к различным заболеваниям:**

**При недостатке железа  
– анемия, при его  
избытке – сидероз.**

**По данным ВОЗ дефицит железа в организме человека является одной из наиболее серьезных проблем современности. На земном шаре от дефицита железа страдает 4-5 миллиардов человек (66-80% населения Земли). Недостаток железа - один из десяти глобальных факторов риска, являющийся причиной смерти 800 000 человек в год.**

**Недостаток кальция**  
**приводит к остеопорозу, а его**  
**избыток в организме**  
**человека способствует**  
**развитию катаракты,**  
**атеросклероза, а также**  
**обызвествлению костной**  
**ткани.**

**Для коррекции металло-  
лигандного гомеостаза  
используются:**

- КОМПЛЕКСОНЫ,  
СВЯЗЫВАЮЩИЕ ТОКСИЧНЫЕ  
МЕТАЛЛЫ, И ВЫВОДЯЩИЕ ИХ  
ИЗ ОРГАНИЗМА ЧЕЛОВЕКА;**



- **КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ:**

**А) комплексы Pt –**

**противоопухолевые**

**препараты, например, соль**

**Пейроне  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$**

**(синтезирована в 1850,**

**используется как препарат**

**с 1969 года);**

**Б) комплексы Au –**  
лечение артритов и  
туберкулеза:



**тетацин**–при отрав-  
лениях тяжелыми Me.

**Строение, свойства и биологическая роль КС металлов с биолигандами является объектом изучения **бионеорганической химии**, возникшей в середине 50-х годов, на стыке неорганической химии, биологии и медицины.**

**Достижения**  
**бионеорганики**  
**широко**  
**внедряются в**  
**медицину.**



**Благодарим**

**за**

**внимание!!!**