

Комплексные соединения

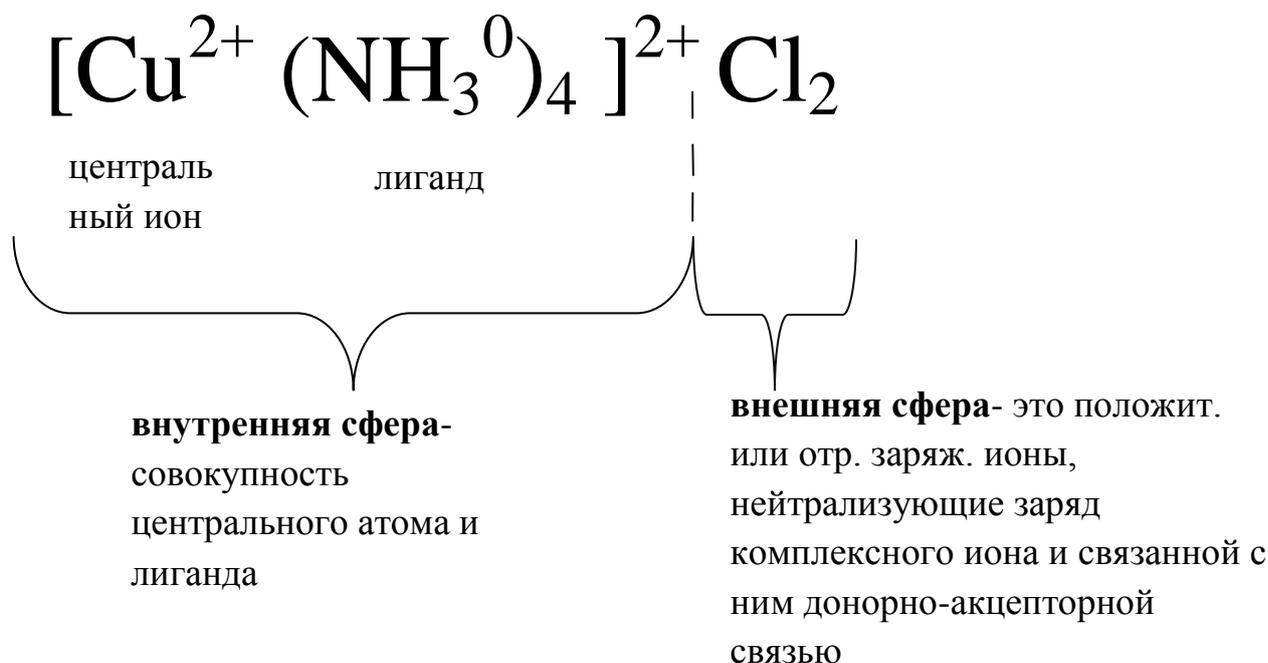
Комплексные соединения – это сложные химические вещества, в составе которых имеются комплексные ионы, образованные центральным атомом и связанными с ним лигандами.

Теорию строения комплексных соединений разработал швейцарский химик Вернер.

Согласно теории А. Вернера:

1. В центре комплексного соединения находится центральный ион-комплексообразователь, который представлен катионами металлов. Наибольшую склонность к комплексообразованию проявляют ионы d-элементов, т. к. они имеют свободные орбитали и при комплексообразовании являются акцепторами электронов.
2. Вокруг центрального иона-комплексообразователя находятся противоположно заряженные ионы или нейтральные молекулы, которые называют **лигандами**, (или **аддентами**).
3. Ион-комплексообразователь и лиганд составляют внутреннюю среду комплексного соединения, которую обозначают квадратными скобками.

Пример:



Число лигандов (аддентов), которое координируется вокруг центрального иона-комплексообразователя, называется координационным числом.

Заряд комплексного иона равен алгебраической сумме зарядов иона-комплексообразователя и лигандов.

Комплексные соединения не всегда построены из ионов, поэтому правильнее пользоваться термином «центральный атом», а не «центральный ион».

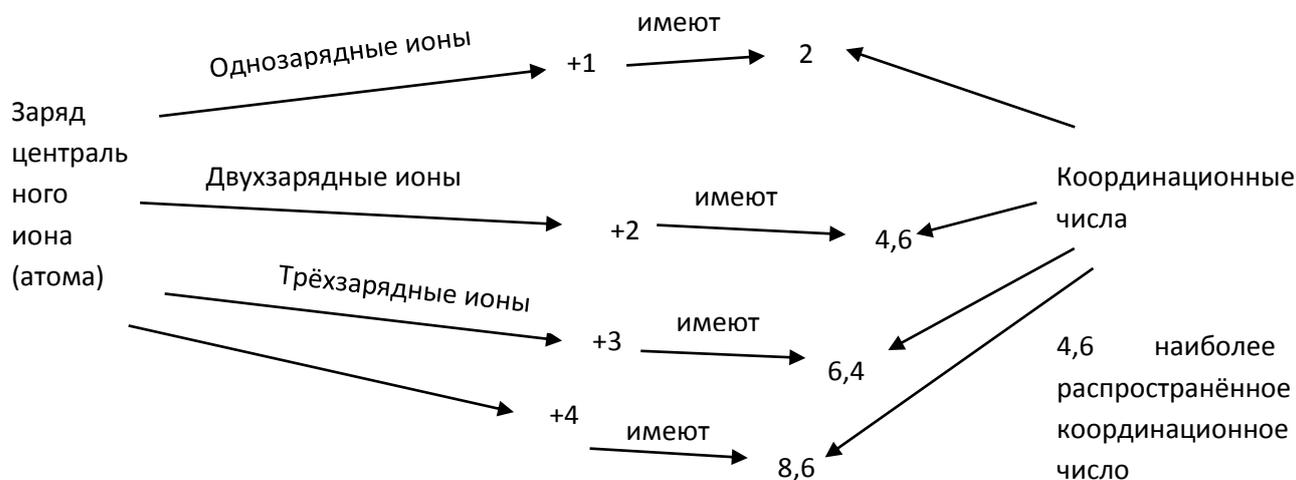
Центральный атом

Центральный атом чаще представлен ионами металлов d элементов:

Cu, Ag, Pt, Cr, Fe, Zn и т.д.

Но в состав некоторых соединений могут входить и ионы щелочных и щелочноземельных металлов (Na, Ca, Mg).

основным фактором, влияющим на координационное число.



Координационное число не является неизменной величиной и зависит от:

- а) агрегатного состояния вещества
- б) концентрации
- в) температуры

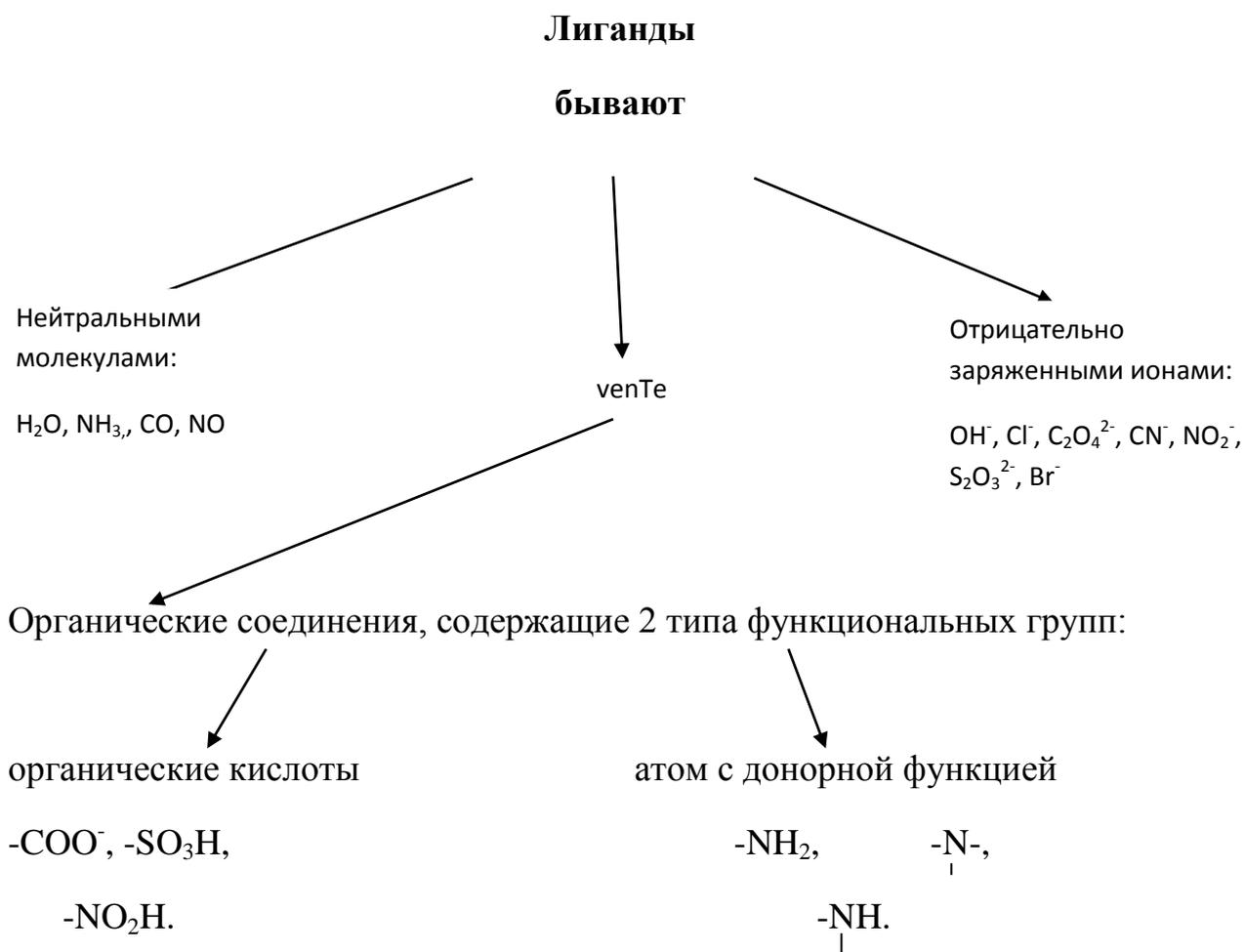
Координационное число показывает количество связей, которое образовал ион-комплексообразователь с лигандами:



Координационное число = 4



Координационное число = 6



Для лигандов характерна дентатность.

Дентатность – определяется количеством связей, которые может образовывать данный лиганд с центральным ионом.

Лиганды, имеющие одну связь с центральным ионом называются

монодентатными (), две связи – бидентатными (), несколько связей –

полидентатными (сложные органические соединения три -, тетра -, пента -, гекса -, окта -).

Классификация комплексных соединений.

По природе лигандов:

1. **Ацидокомплексы** – лигандом является кислотный остаток



2. **Аквакомплексы** – лигандом служит молекула воды



3. **Аминокомплексы** – лигандом служит NH_3



4. **Гидрокомплексы** – лигандом служит OH

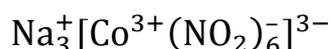


5. **Внутрикомплексные соединения** – гликолят меди



6. **Коронанды и криптанды** – содержащие микроциклические и макробициклические соединения.

Все комплексные соединения электронейтральны. Поэтому если внутренняя сфера имеет заряд, то этот заряд компенсируют ионы внешней сферы.



Чаще в качестве внешней сферы в комплексных соединениях выступают ионы щелочных металлов, ионы аммония, а в качестве отрицательно заряженных ионов – ионы кислотных остатков.

Классификация комплексных соединений по заряду комплексных ионов.

1. Катионные

$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} \underline{\text{SO}_4}$ сульфат тетрааквамеди (II)

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2] \underline{\text{Cl}}$ хлорид диамминсеребра (I)

2. Анионные

$\underline{\text{K}}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ гексацианоферрат (II) калия

$\underline{\text{Na}}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ гексанитрокобальтат (III) натрия

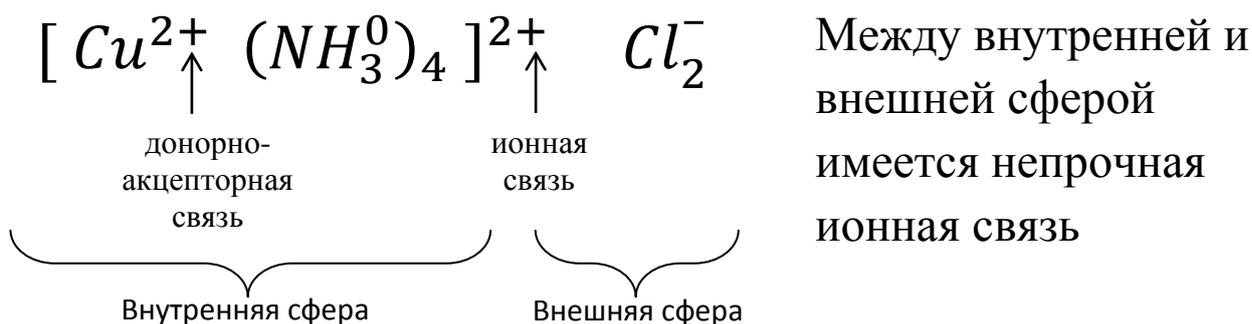
3. Нейтральные

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ дихлордиамминплатина (II)

Характер связи в комплексных соединениях.

В комплексных соединениях присутствуют только σ -связи между центральным ионом-комплексобразователем и лигандами, образованные по донорно-акцепторному механизму:

- донор электронов — лиганд
- акцептор электронов — центральный ион-комплексобразователь.



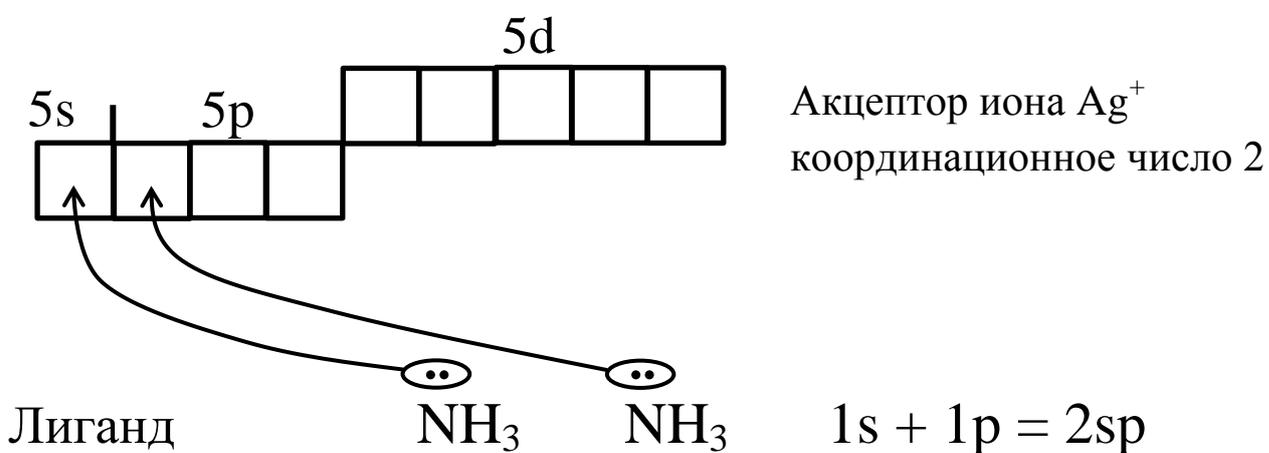
Донорно-акцепторная связь в комплексных соединениях образуется за счет перекрывания свободных орбиталей центрального иона комплексобразователя заполненными орбиталями лигандов. Так как у лигандов на заполненных орбиталях имеется неподеленная пара электронов

В результате перекрывания свободных гибридных орбиталей лигандов, имеющих 2 электрона, возникает донорно-акцепторная связь – 2х электронная и эти электроны принадлежат обоим компонентам.

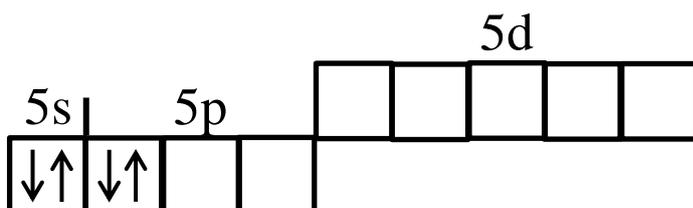
Рассмотрим механизм донорно-акцепторного действия:

Ag $4d^{10} 5s^1$ – атом

Ион $Ag^+ 4d^{10} 5s^0 5p^0$

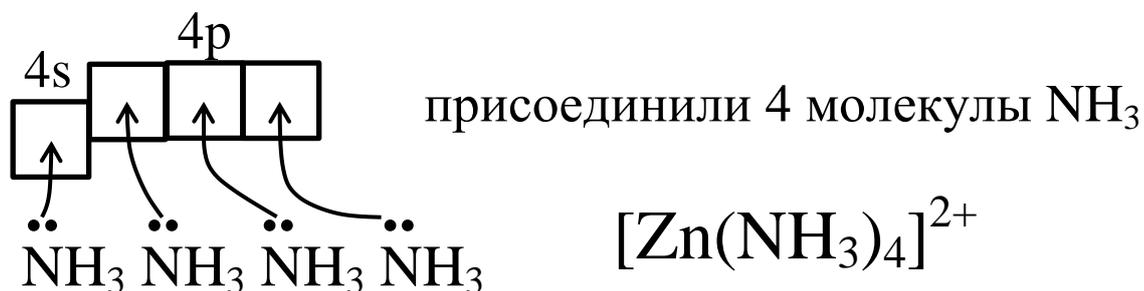


Т.е. происходит перекрывание и образуется комплекс $[Ag(NH_3)_2]^+$



Рассмотрим $Zn\ 3d^{10}\ 4s^2$ – атом

Ион $Zn^{2+}\ 3d^{10}\ 4s^0$



Номенклатура комплексных соединений.

Название комплексных солей образуют по общему правилу:

1. Сначала называют анион, а затем – катион (в Родительном падеже).
2. К названиям лигандов-анионов добавляют суффикс - о (сульфато, хлоро-, бром-, циано-).

Наиболее важные лиганды-молекулы:

- H_2O - аква
 - NH_3 - амин
 - CO - карбонил
3. Число монодентатных лигандов указывают греческими.

Числительными:

- 1 – моно
- 2 – ди
- 3 – три
- 4 – тетра
- 5 – пента
- 6 – гекса

Для полидентатных лигандов, например, этилендиамин, оксалат, используют: бис-

трис-

тетракис - и так далее

4. Затем называют комплексообразователь, используя корень его латинского названия и окончание – **ат**:

цинкат

хромат

феррат

после чего римскими цифрами указывают в скобках степень окисления комплексообразователя.

5. После образования состава внутренней сферы называют внешнюю сферу.

6. В названии нейтральных комплексных частиц комплексообразователь указывается в именительном падеже, а степень его не указывается, так как она однозначно определяется, исходя из электронейтральности комплекса.

7. Если присутствуют несколько лигандов, они перечисляются в алфавитном порядке и префиксы не изменяют этот порядок.

Пример:

$[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{+}$ - тетрааквадихлорохром (III)-ион

Примеры:

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – гексацианоферрат (III) калия

$(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]$ – дигидроксотетрахлороплатинат (IV) аммония

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{F}_3]$ - трифторотриаквахром

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}(\text{NO}_2)_2]$ - динитритохлоротриамминкобальт

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ - хлорид дихлоротетраамминплатины (IV)

$[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{NO}_3$ - нитрат тетрааквалития

Ионное равновесие в растворах в комплексных соединениях. Константы нестойкости и устойчивости комплексных ионов

Комплексные соединения диссоциируют:

как сильные электролиты на внутреннюю и внешнюю среду



э тот и он

э то

с уществует

→

п ервичная

в р астворе

д иссоциация

Вторичная диссоциация – комплексного иона:

Комплексный ион диссоциирует как слабый электролит



Запишем константу равновесия вторичной диссоциации. Она называется диссоциацией нестойкости

К нестойкости = $\frac{[Cu][NH_3]^4}{[Cu(NH_3)_4]}$ - характеризует термодинамическую устойчивость комплекса.

Чем меньше $K_{\text{нестойкости}}$, тем прочнее комплексный ион.

Величина обратная константе нестойкости называется Константой

устойчивости: $K_{\text{уст}} = \frac{1}{K_{\text{нест}}}$

Очень прочные комплексные ионы образуются с полидентатными комплексными лигандами:

глицин



этилендиамин

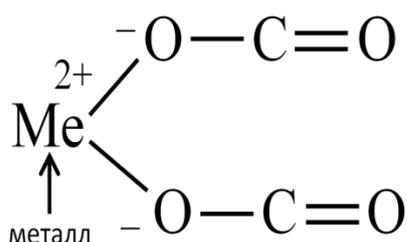


а также с макроциклическими и макробиоциклическими лигандами.

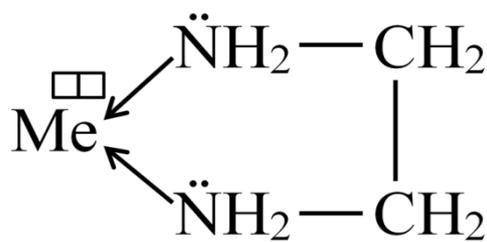
Хелатные и внутрикомплексные соединения.

Хелатные (циклические) соединения-это комплексы, содержащие полидентатный лиганд, который захватывает центральный ион(подобно клешням), образуя цикл. Между центральным атомом и лигандом образуется только один вид связи: либо ионная, либо донорно-акцепторная.

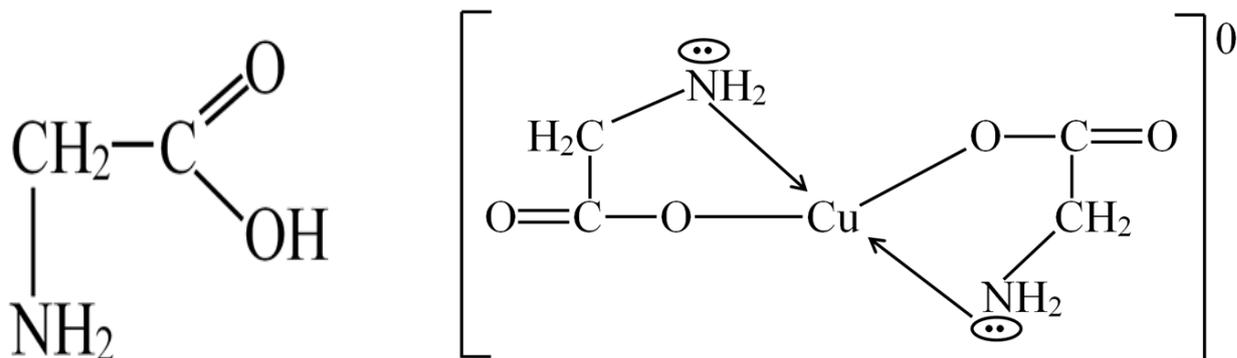
Ионная связь:



Донорно-акцепторная связь:



Внутрикомплексные соединения - это соединения, в которых полидентатный лиганд образует с центральным атомом циклические соединения за счет разных типов связей: донорно-акцепторной и ионной. Такие комплексы характерны для аминокислот.



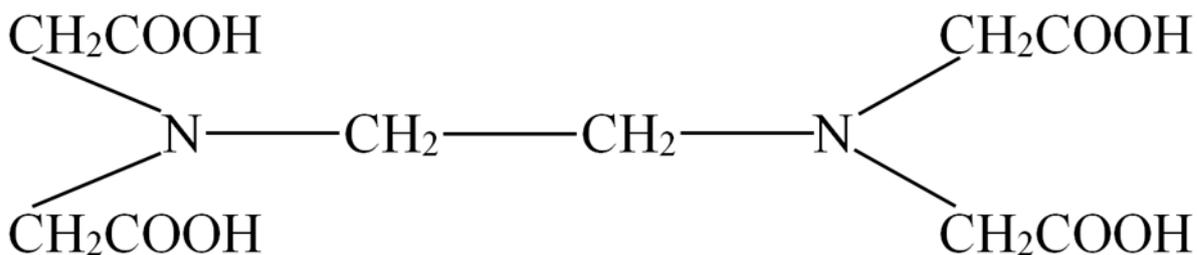
Аминоуксусная к-та (глицин)

Гликолят меди

Эти соединения обладают повышенной термодинамической устойчивостью, т.к. содержат несколько циклов.

Комплексные соединения используются в медицине для выведения ионов тяжелых металлов из организма, а также в титриметрическом анализе (комплексометрии).

Пример:

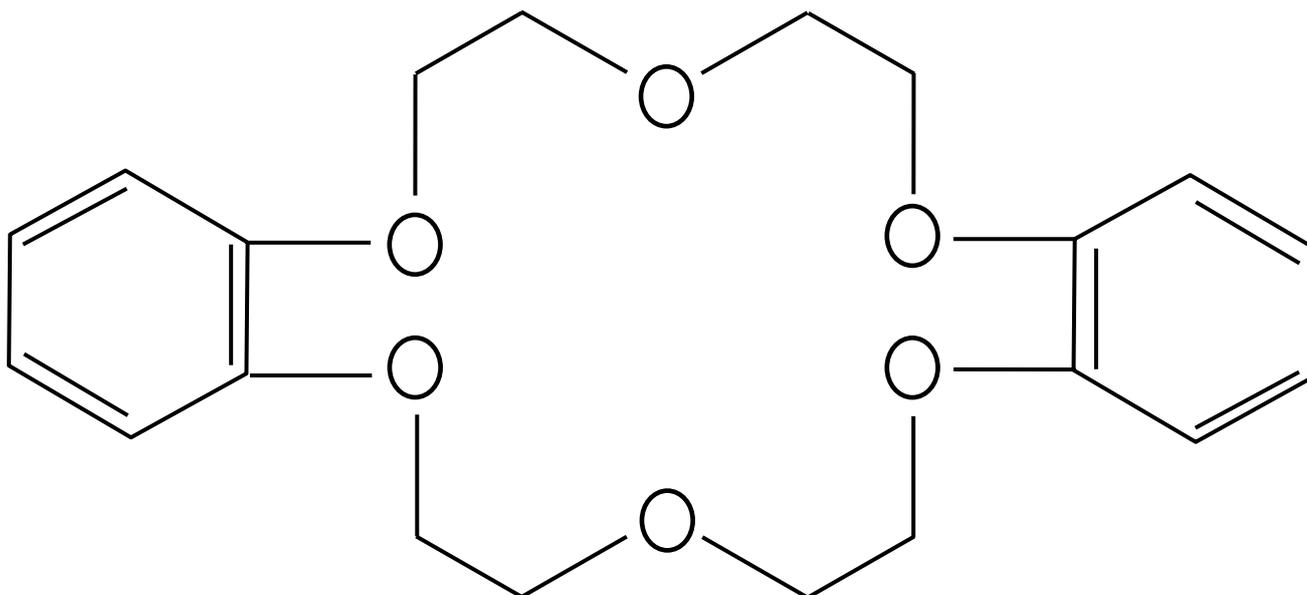


Этилендиаминтетрауксусная к-та (ЭДТА)

Краунэфиры и криптанды

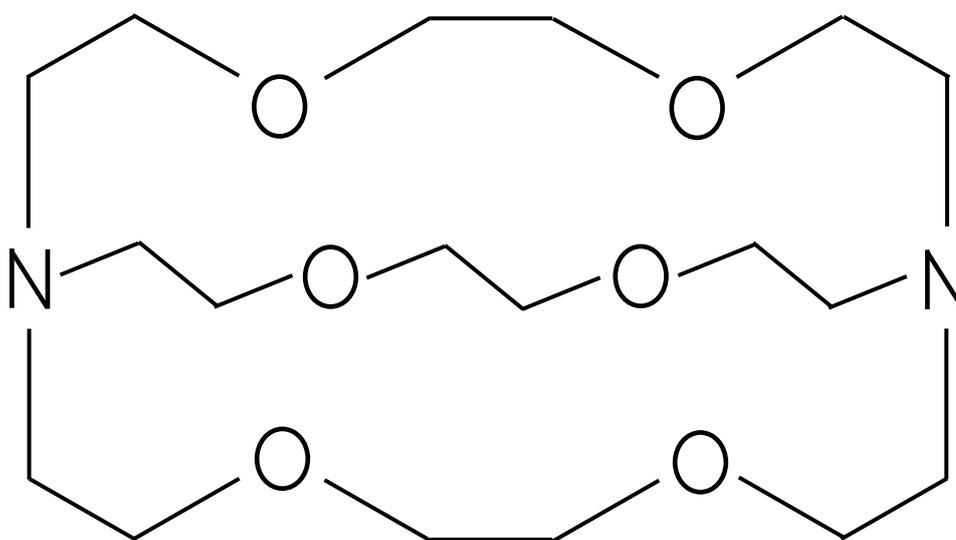
Краунэфиры(короны) - лиганды, содержащие в своей структуре кольца(короны) различных размеров, различное число донорных атомов кислорода и различные заместители.

Заместители образуют с ионами металлов, неметаллов органические соединения – **коронанды**.



Дибензо 18 краун 6 эфир

Криптанды – макробициклические лиганды с атомами азота и кислорода в цикле.



2 криптанд

Природные и синтетические соединения макроциклической структуры называют **ионофорами** или **мембранно–активными комплексами**. К ним относят порфирины, гемоглобин (переносит O_2), миоглобин (запасает O_2), цитохромы, коррины (витамин В12 – комплекс Co^{3+} с корриновым циклом) - участвуют в тканевом дыхании. В12 переносит CO_2 в биохимических реакциях в организме.

Макроциклические лиганды связывают ионы и малые молекулы, включая их во внутримолекулярную полость.

С помощью ионофоров можно регулировать ионные потоки в живых системах.

На основе макроциклических циклов создают кардио и психотропные лекарства, разрабатывают антимикробные и противомикробные препараты.

Макроциклические лиганды связывают ионы и малые молекулы включая их во внутримолекулярную полость (определенного размера и формы, по принципу «хозяин-гость»).

Селективность (избирательность) макроциклических лигандов и устойчивость образующихся комплексов зависит от следующих факторов:

1. Размера «полости» и катиона z пол= z каш.
2. Расположение донорных атомов в молекуле: жесткие лиганды - селективные, гибкие лиганды- платоселективные.
3. Природы донорных атомов, их числа и заряда.
4. Заместителя в макроциклическом кольце: ароматические углеводороды, «жесткость кольца».
5. Растворителя.

Для эффективности образования комплексов необходима комплиментарность лиганда и иона (или молекулы).

Связывая селективно катионы макроциклические лиганды переносят их через биомембраны:

1. С помощью ионофоров можно реально и целенаправленно регулировать ионные потоки в живых системах.
2. На основе макроциклических лигандов создают кардио и психотропные препараты, используя их катионно-транспортные возможности.
3. Разрабатывают антимикробные и противопаразитарные препараты.