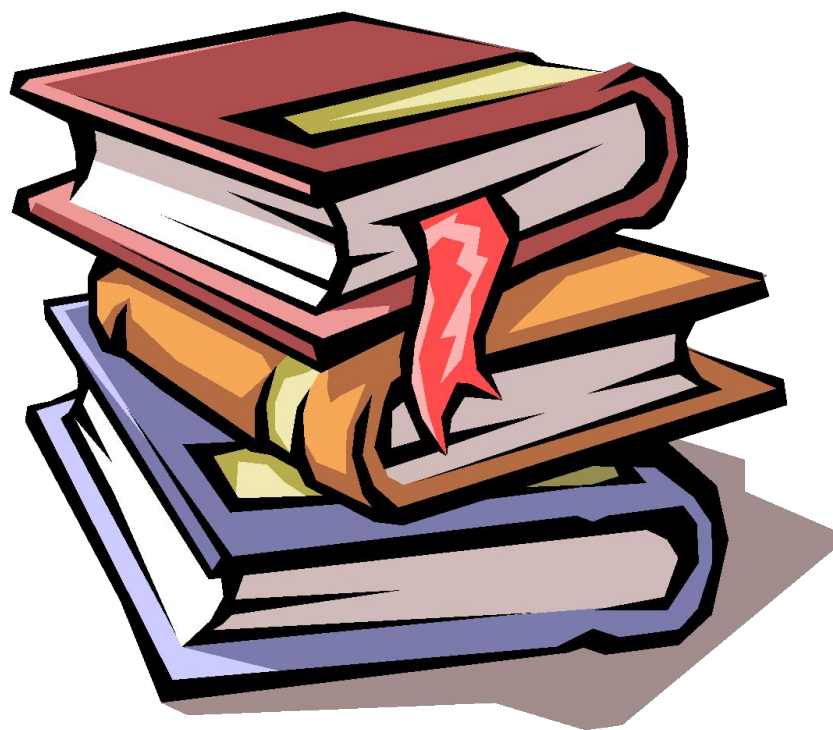


# Лекция КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ



# **Основные вопросы темы:**

- **Современные представления о строении и свойствах комплексных соединений.**
- **Биологическая роль и применение в медицине комплексных соединений.**

**Реагенты в химии**

**Лекарственные препараты**

**Витамины**

**Катализаторы**

**Хлорофилл**

**Гемоглобин**

**И др.**



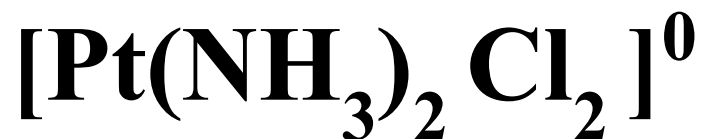
## Чугаев Л.А.

**Комплексные соединения (КС) – это продукт сочетания простых соединений, способных к самостоятельному существованию**

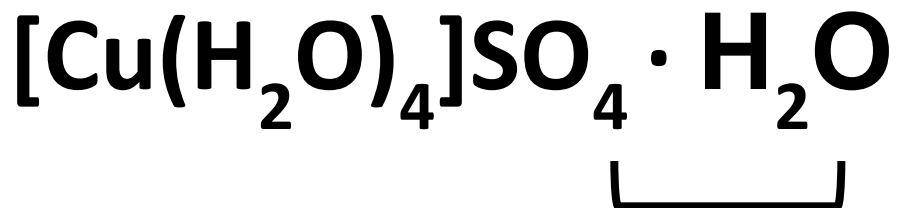
**КС– это такие соединения, в узлах кристаллической решётки которых находятся комплексы или комплексные ионы, способные к самостоятельному существованию**

# Примеры реакций комплексобразования

- $\text{HgI}_2 + 2\text{KI} = \text{K}_2[\text{HgI}_4]$
- $\text{KF} + \text{BF}_3 = \text{K}[\text{BF}_4]$
- $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{NaOH} = \text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$
- $\text{AgCl} + 2\text{NH}_3 = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$



• Кристаллогидраты:  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$



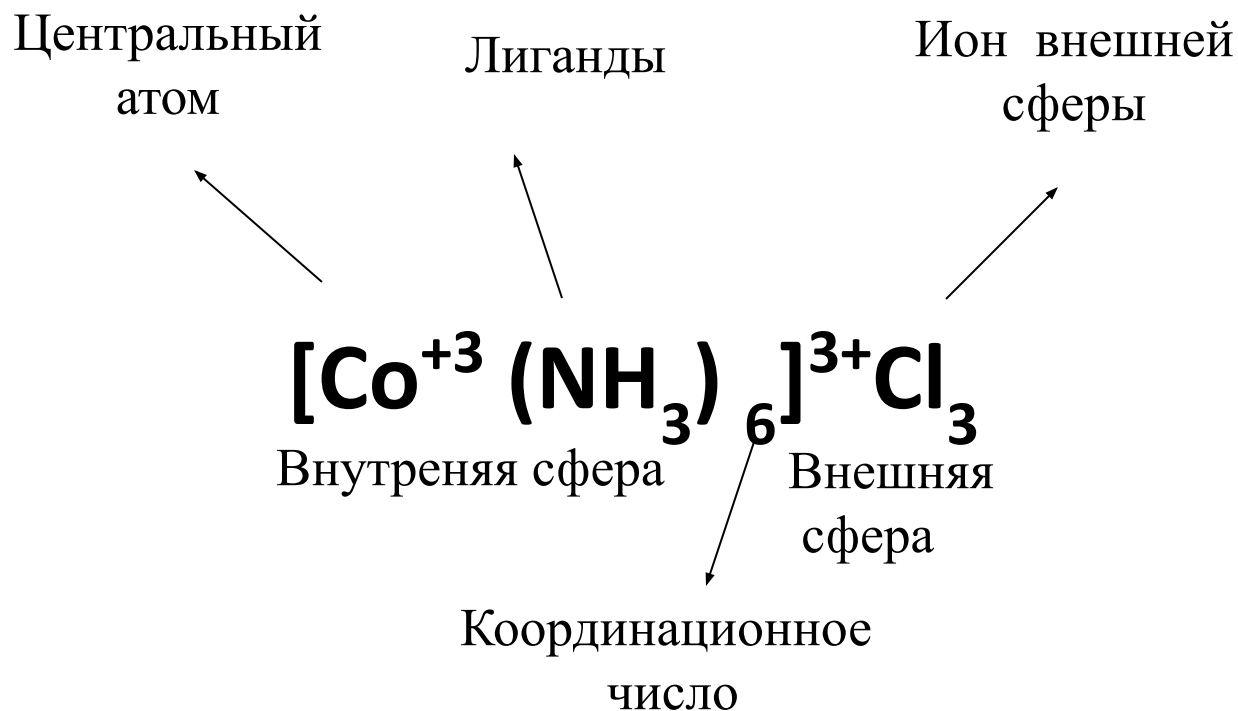
**Н - СВЯЗЬ**



# Альфред Вернер

Швейцарский химик,  
1893г

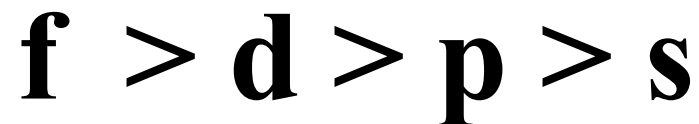
# Составные части комплексных соединений





# Характеристика центрального атома

**Комплексообразующая способность  
элементов**



Инертные газы также могут выступать в  
качестве комплексообразователя:

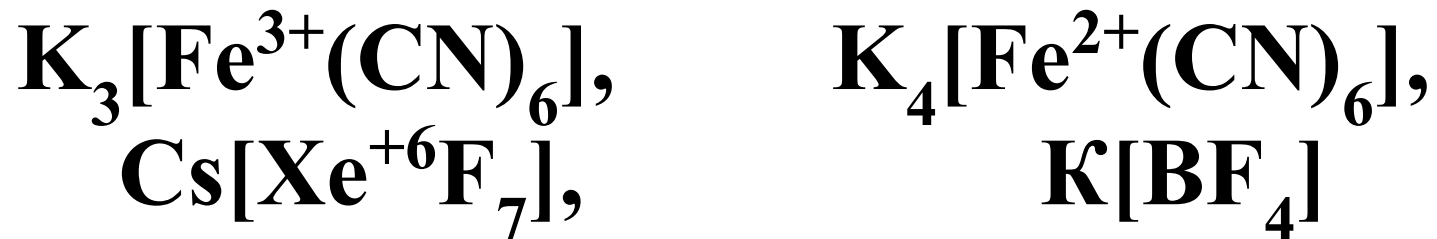


# Важнейшие характеристики центрального атома :

- Степень окисления
- Координационное число
- Ионный потенциал

# Степень окисления

## Положительная



## Отрицательная



## Нулевая

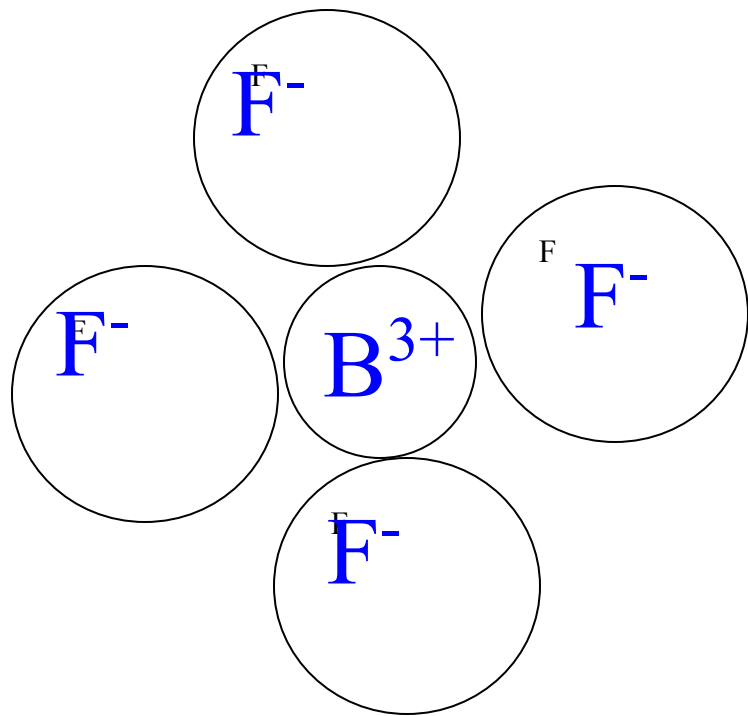


# Координационное число (КЧ)

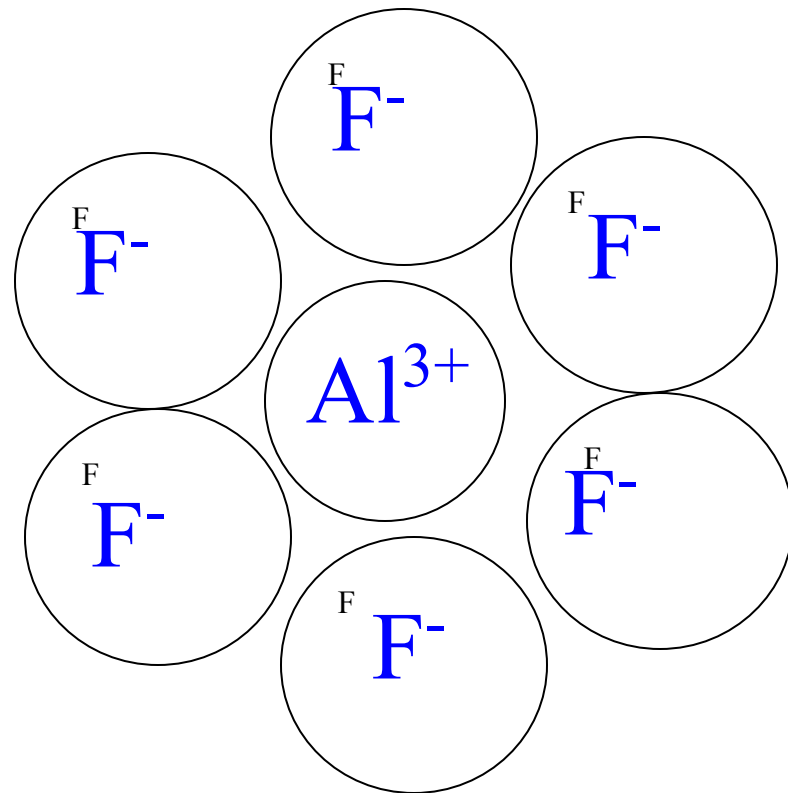
**Это число атомов или  
групп атомов,  
непосредственно  
связанных с центральным  
атомом**

**КЧ зависит:**  
**- от размеров**  
**центрального атома и**  
**лигандов.**

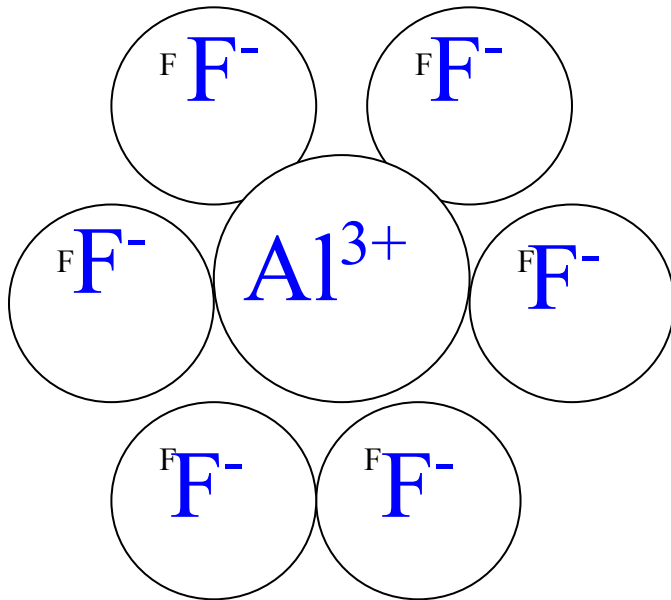
Лат. *liganda* -то, что должно  
быть связано



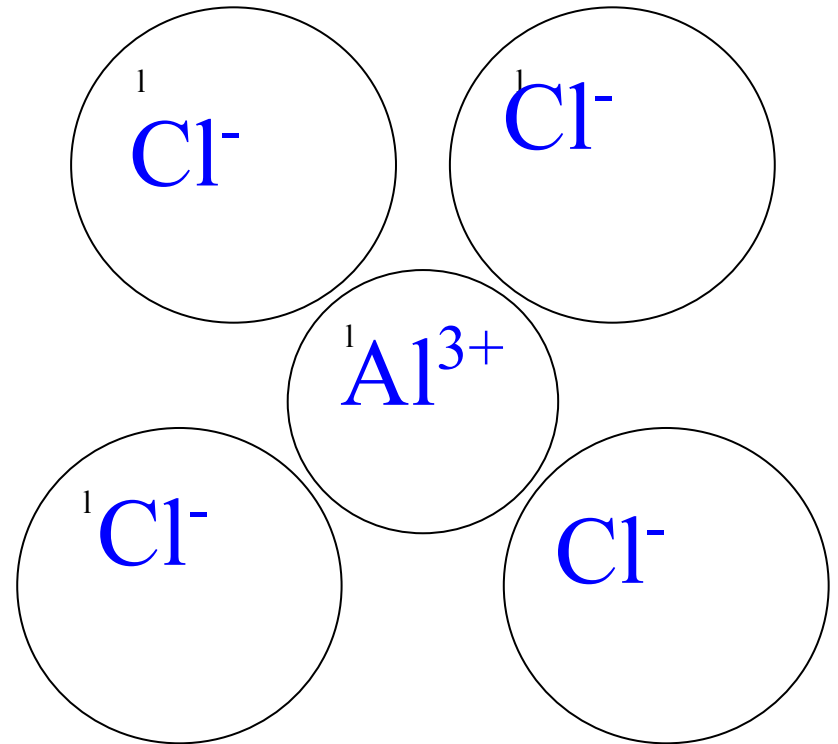
$$r_{\text{B}^{3+}} = 0,02 \text{ HM}$$



$$r_{\text{Al}^{3+}} = 0,057 \text{ HM}$$



$$r_{\text{F}^-} = 0,133 \text{ HM}$$



$$r_{\text{Cl}^-} = 0,181 \text{ HM}$$

- ОТ СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ  
ЦЕНТРАЛЬНОГО АТОМА:

Степень окисления ц.а.	КЧ (подчеркнуто характерное)	Примеры
+1	<u>2</u> , 3	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$
+2	3, <u>4</u> , 6	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$
+3	4, 5, <u>6</u>	$\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$
+4	<u>6</u> , 8	$\text{H}_2[\text{SnCl}_6]$

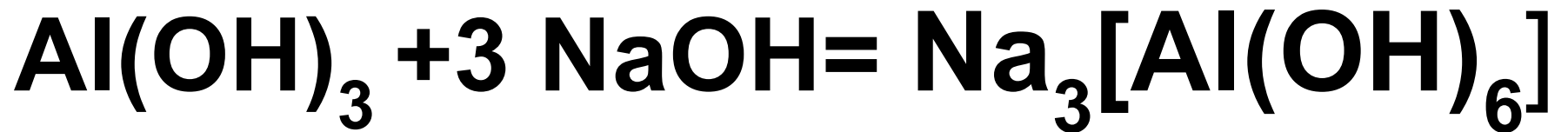
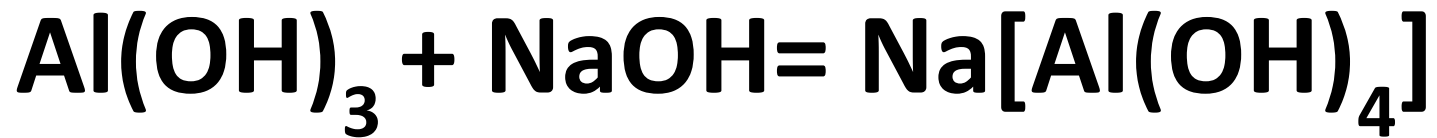


Эмпирическое правило:

*чаще всего КЧ  
устойчивого комплекса в  
два раза больше степени  
окисления ц.а.*

$$КЧ = 2Z$$

- концентрации исходных  
компонентов :

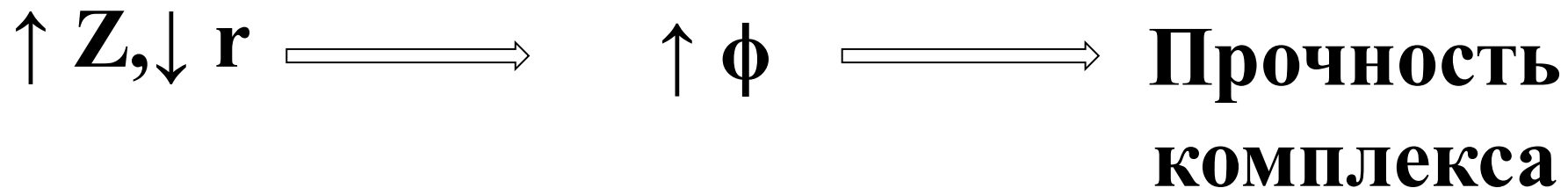


# Ионный потенциал

$$\phi = Z / r$$

$Z$  – заряд иона ц.а.

$r$  - радиус иона ц.а.



# Характеристика лигандов

# Лиганды



**Нейтральные  
молекулы**

**$\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  
 $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$   
и др.**

**Анионы**

**$\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  
 $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$   
и др.**

Крайне редко лигандами могут быть катионы

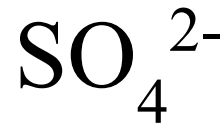
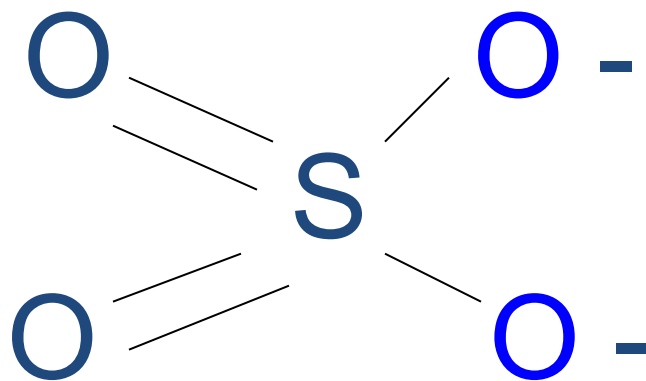
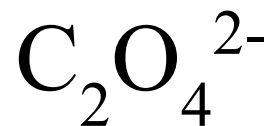
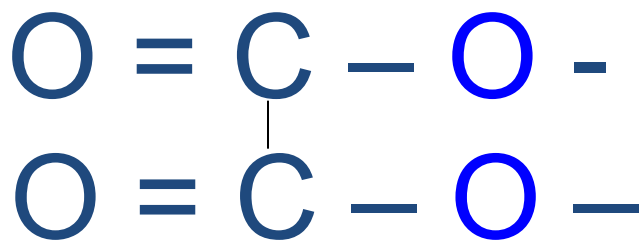
**Число донорных атомов в лиганде  
характеризует его координационную ёмкость –  
*дентатность***

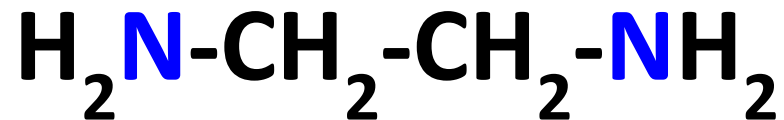
**Лат. *dentalus* – имеющий зубы**

**-МОНОДЕНТАТНЫЕ ЛИГАНДЫ,  
содержат 1 донорный атом**

**( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ )**

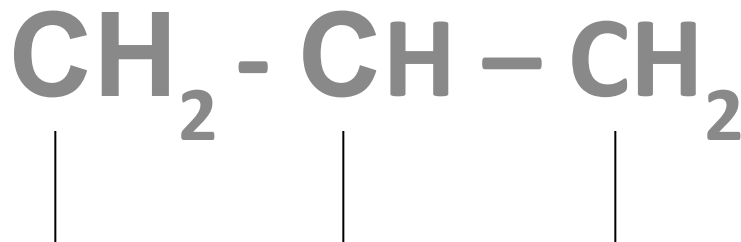
-бидентатные лиганды, содержат  
2 донорных атома и занимают два  
координационных места:





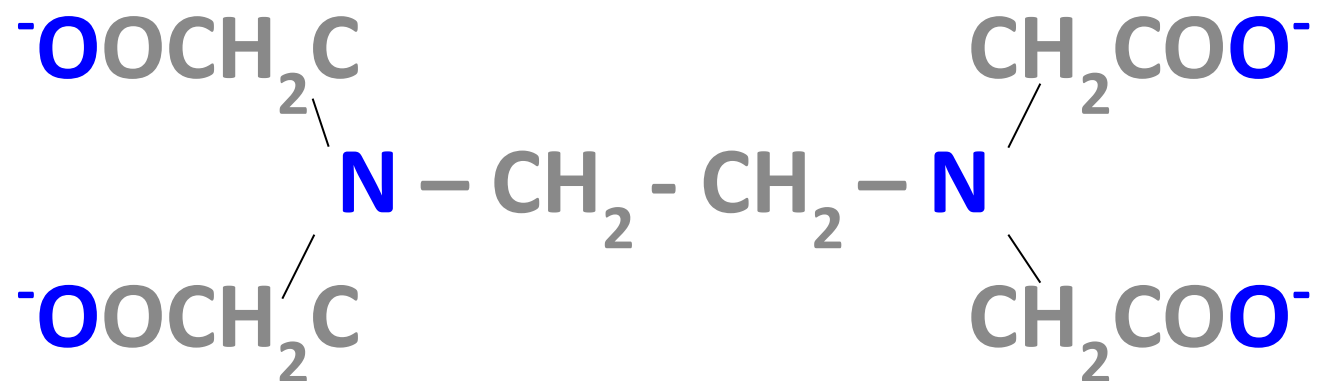


**-полидентатные лиганды:**



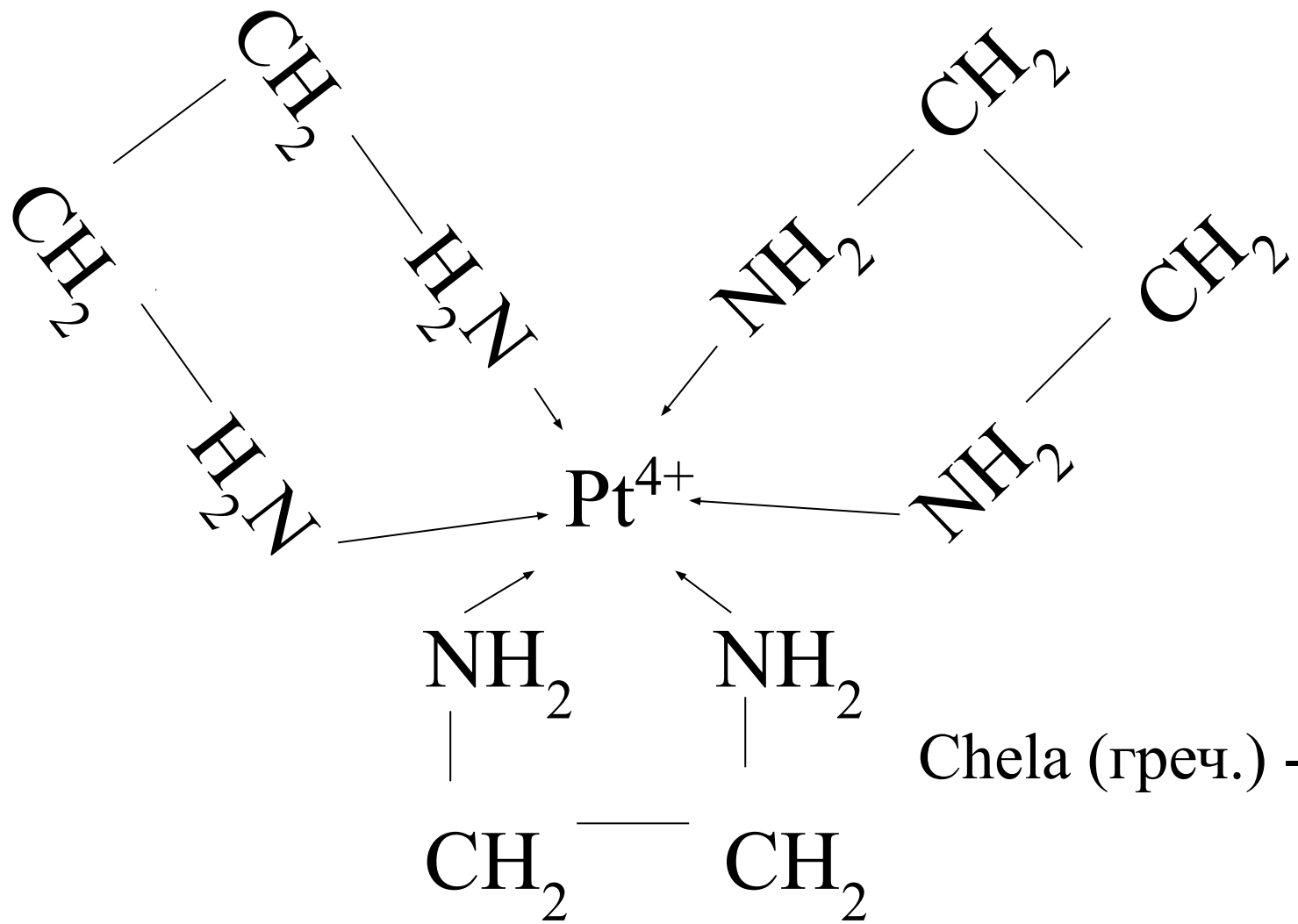
триаминопропан

ЭДТА (этилендиаминтетраацетат –  
анион)

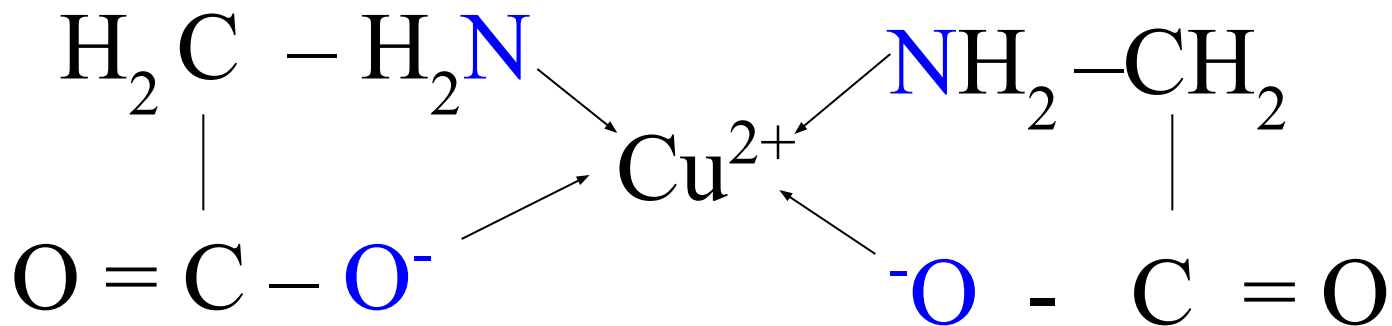


**Комплексы с полидентатными лигандами  
называют хелатными**

# Этилендиаминовый комплекс платины (IV):



Chela (греч.) - клешня



**«Хелатный эффект» - увеличение устойчивости комплексов с полидентатными лигандами по сравнению с комплексами с монодентатными лигандами**

# Классификация комплексных соединений

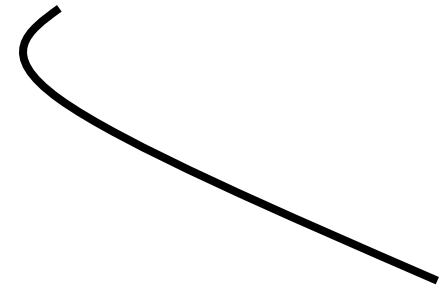
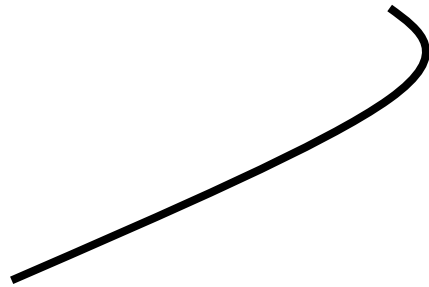
## 1. По заряду внутренней сферы

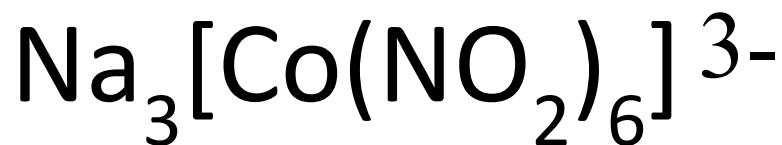
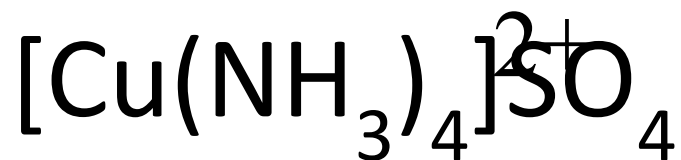
**Комплексные соединения**

**Катионные**

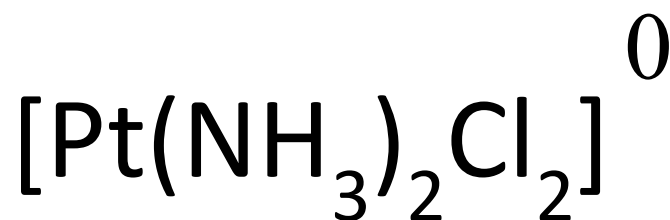
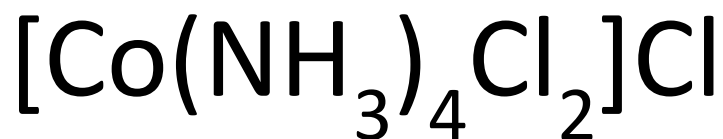
**Нейтральные**

**Анионные**

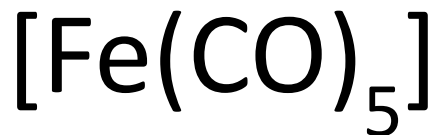




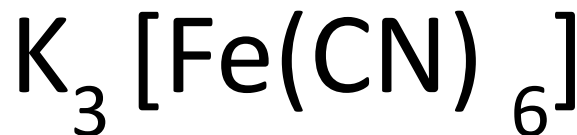
+



0



3-



## 2. По природе лиганда:

- Гидроксокомплексы ( $\text{OH}^-$ )
- Аквакомплексы ( $\text{H}_2\text{O}$ )
- Аммиакатные комплексы ( $\text{NH}_3$ )
- Ацидокомплексы ( $\text{CN}^-$  - циано,  $\text{CNS}^-$  - тиоциано,  $\text{NO}_2^-$  - нитро,  $\text{Cl}^-$  - хлоро,  $\text{SO}_4^{2-}$  - сульфато и т.д.)
- Карбонильные ( $\text{CO}$ )
- И др.

# Классификация КС по природе лигандов

Лиганды	Название	Примеры
<b>ОН<sup>-</sup></b>	<b>Гидроксокомплексы</b>	<b>Na<sub>3</sub>[Al(OH)<sub>6</sub>], Na<sub>2</sub>[Zn(OH)<sub>4</sub>]</b>
<b>Анионы кислотных остатков: Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> и др.</b>	<b>Ацидокомплексы</b>	<b>K<sub>2</sub>[HgI<sub>4</sub>], K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]</b>
<b>Нейтральные молекулы: NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, и др.</b>	<b>Аммиакаты, аквакомплексы</b>	<b>[Zn (NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> [Al(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub></b>



### 3. По способности ионизировать:

- Электролиты  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$
- Неэлектролиты  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$

### 4. По свойствам электролита:

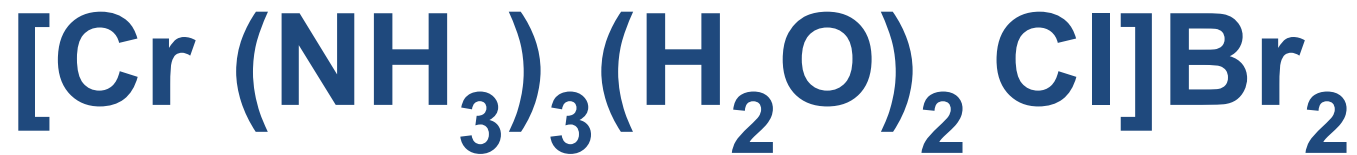
- Кислоты  $\text{H}[\text{AuCl}_4]$
- Основания  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{OH})_2$
- Соли  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$

# Номенклатура КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

<b>Лиган- ды</b>	<b>Назва ние</b>	<b>Лига нды</b>	<b>Названи е</b>	<b>Лиган ды</b>	<b>Назва ние</b>
<b>F<sup>-</sup></b>	<b>фторо</b>	<b>:OH<sup>-</sup></b>	<b>гид- роксо</b>	<b>:CN<sup>-</sup></b>	<b>циано</b>
<b>Cl<sup>-</sup></b>	<b>хлоро</b>	<b>:H<sub>2</sub>O</b>	<b>аква</b>	<b>:SCN<sup>-</sup></b>	<b>тиоциа нато</b>
<b>Br<sup>-</sup></b>	<b>бромо</b>	<b>:NH<sub>3</sub></b>	<b>аммин</b>	<b>:NCS<sup>-</sup></b>	<b>изо- тиоци- анато</b>
<b>I<sup>-</sup></b>	<b>иодо</b>	<b>:CO</b>	<b>карбо- нил</b>	<b>:NO<sub>2</sub><sup>-</sup></b>	<b>нитро</b>



Сульфат тетраамминмеди (II)



Бромид хлородиакваквадриамминхрома (III)



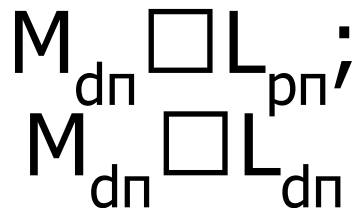
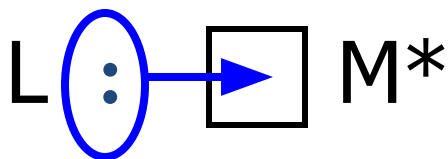
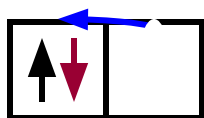
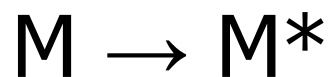
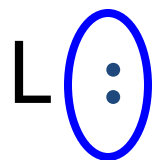
Гексанитрокобальтат (III) натрия



Дихлородиаамминплатина

# **Природа химической связи в комплексных соединениях**

**Метод валентных связей:** связь – ковалентная,  
лиганд – **донор**, комплексообразователь - **акцептор**



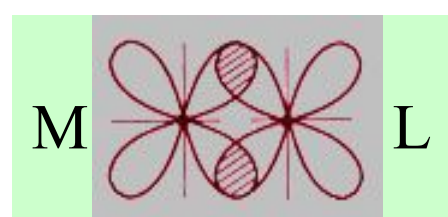
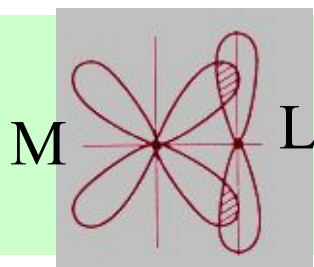
1) L предоставляет пару электронов

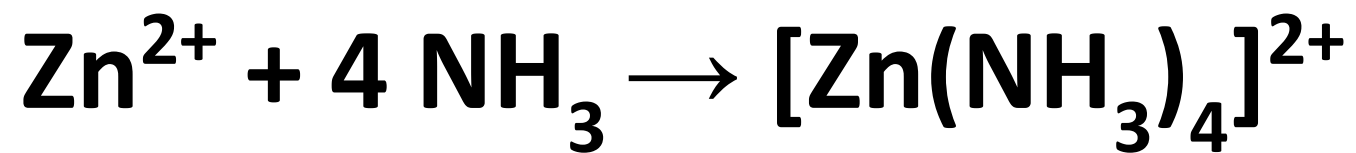
2) M переходит в возбужд. сост.,  
происходит гибридизация АО

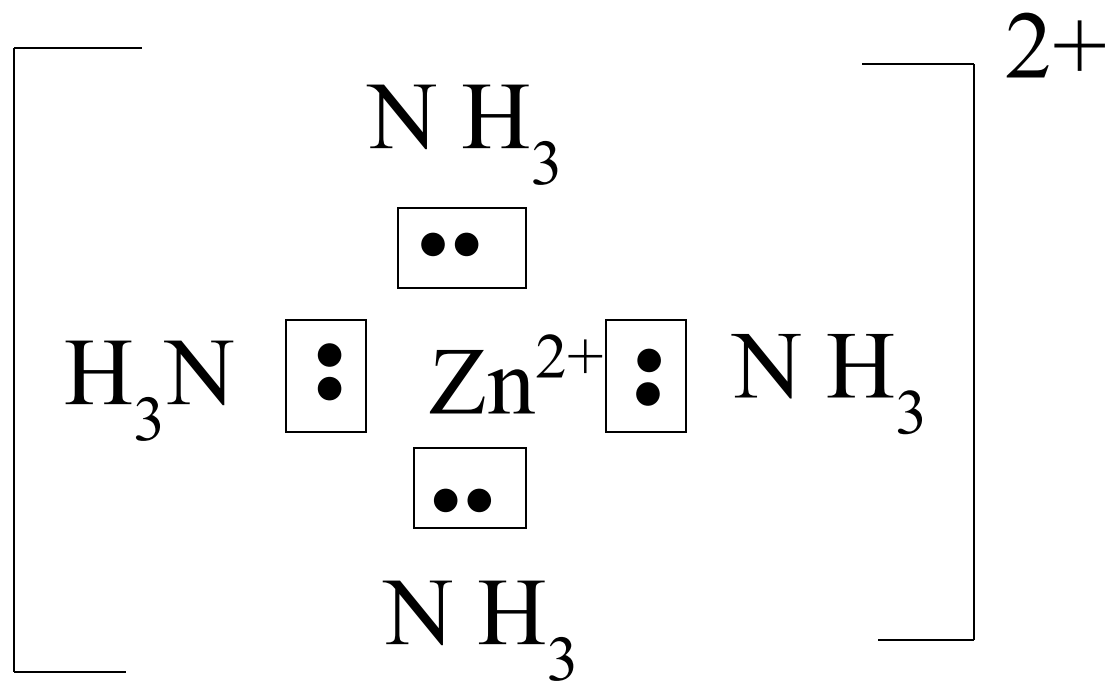
3) Объед. неспар. эл-нов комплексообр.  
(обр. вакантных АО)

4) Перекрывание АО пары эл-нов L и  
вакантной АО M\*

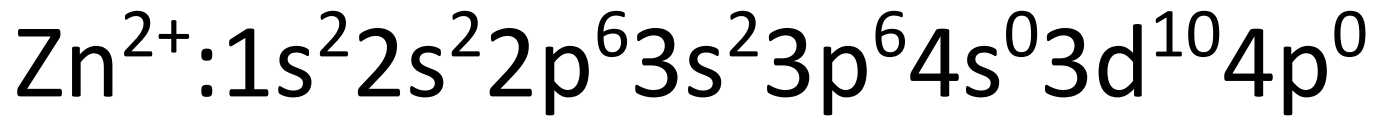
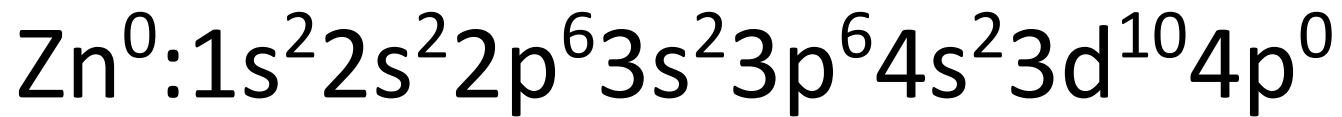
5) Доп. дативное π-связывание M и L









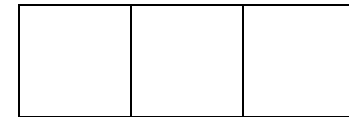
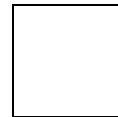
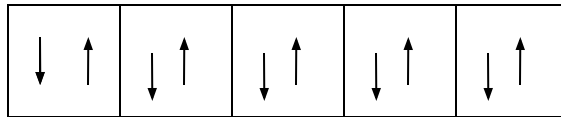


3d

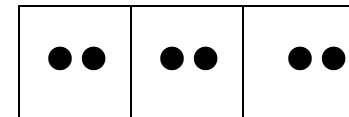
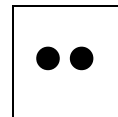
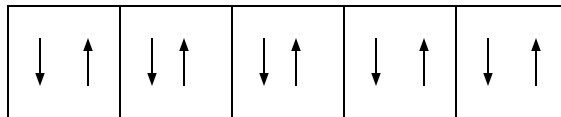
4s

4p

**Zn<sup>2+</sup>:**



**[Zn(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>**



**sp<sup>3</sup> гибридизация АО**

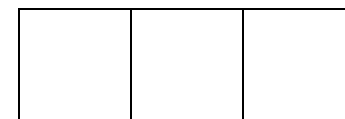
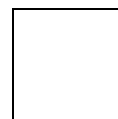
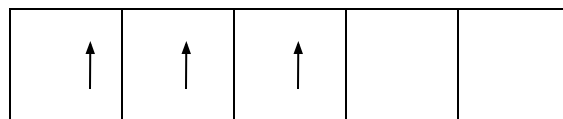
**тетраэдрическая структура**

3d

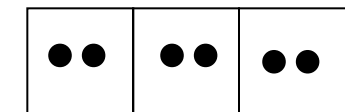
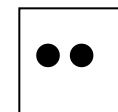
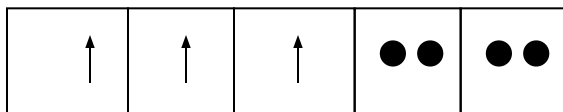
4s

4p

$\text{Cr}^{3+}$ :



$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

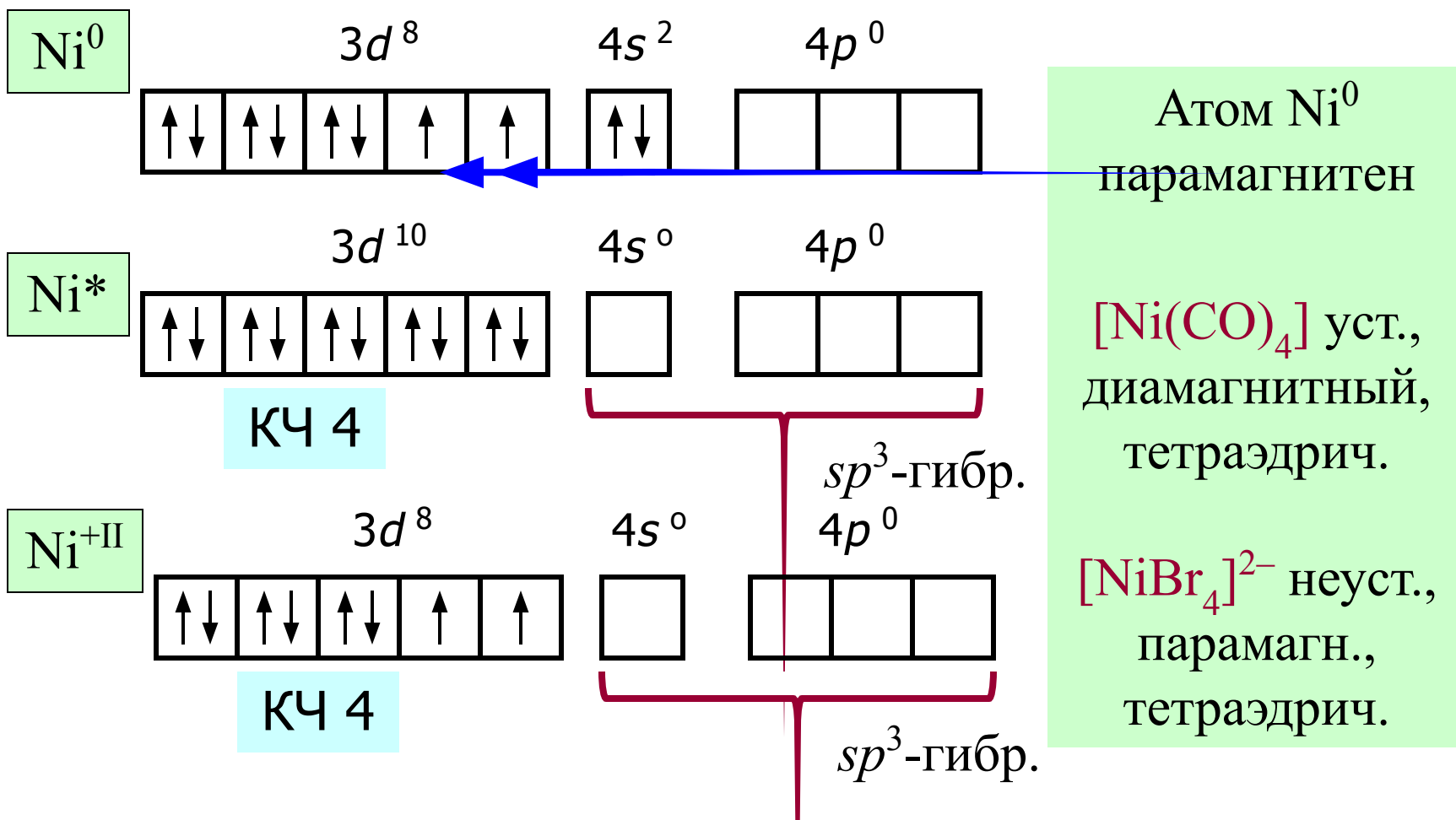


$d^2sp^3$  гибридизация АО  
октаэдрическая структура

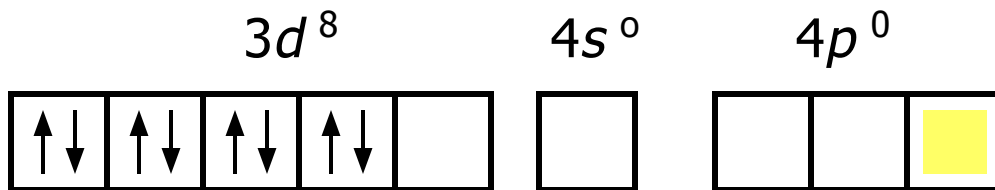
Для атомов комплексообразователей:  $E_{(n-1)d}$

$$\approx E_{ns} \approx E_{np} \approx E_{nd}$$

- Пример: комплексы никеля.  $\text{Ni}^0 [\text{Ar}] 3d^8 4s^2 4p^0$



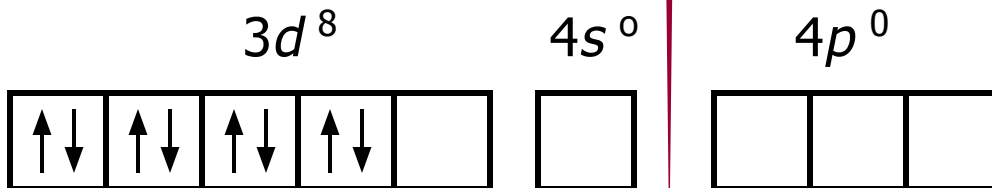
$\text{Ni}^{+II}$



КЧ 4

$dsp^2$ -гибр.

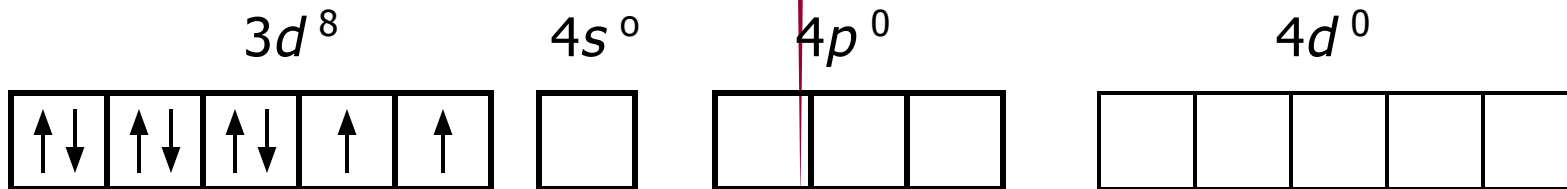
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  уст.,  
диамагн.,  
квадрат



КЧ 5

$dsp^3$ -гибр.

$[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$  уст.,  
диамагн.,  
квадратная  
пирамида

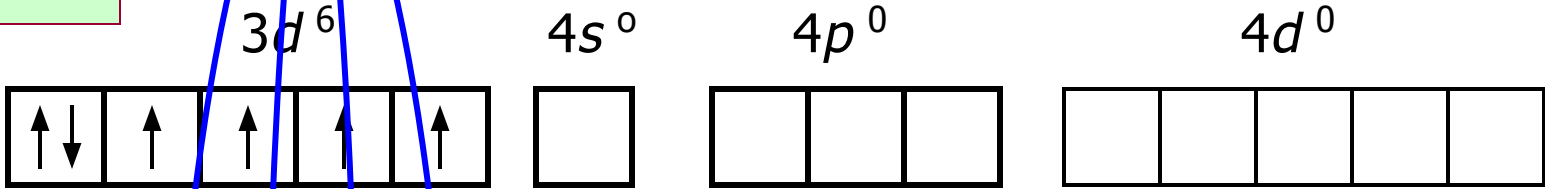


КЧ 6

$sp^3d^2$ -гибр.

$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ,  $[\text{Ni}(\text{NO}_2)_6]^{4-}$  : уст., парамагн., октаэдр

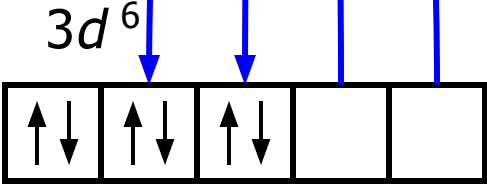
Fe<sup>+II</sup>



КЧ 6

$sp^3d^2$ -гибр.

[FeF<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> уст., парамагн., октаэдр



КЧ 6

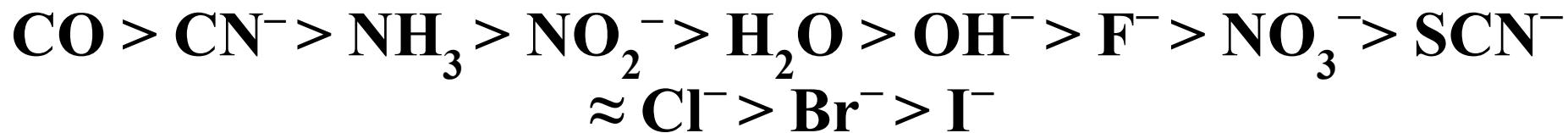
$d^2sp^3$ -гибр.

[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> уст., диамагн., октаэдр

# Геометрическая конфигурация комплексов

Тип гибр.	КЧ	Геом. форма	Примеры
$sp$	2	линейн.	$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ , $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$
$sp^2$	3	треуг.	$[\text{HgI}_3]^-$
$sp^3, sd^3$	4	тетраэдр	$[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$ , $[\text{MnCl}_4]^{2-}$
$sp^2d$	4	квадрат	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ , $[\text{PtCl}_4]^{2-}$
$sp^3d(z^2), dsp^3$	5	триг. бипир.	$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$
$sp^3d(x^2-y^2), d(x^2-y^2)sp^3$	5	квадратная пирамида	$[\text{MnCl}_5]^{3-}$ , $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$
$sp^3d^2, d^2sp^3$	6	октаэдр	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$
$sp^3d^3$	7	пентагон. бипирамида	$[\text{V}(\text{CN})_7]^{4-}$ , $[\text{ZrF}_7]^{3-}$

## Спектрохимический ряд



4	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓			
3	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑

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

4	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓					
3	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓

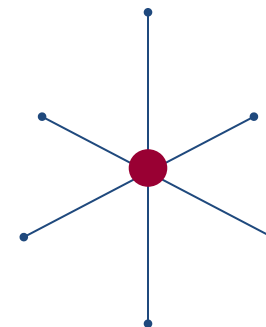
### Внутрисферный комплекс $[\text{FeCN}_6]^{3-}$

# ТЕОРИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ

- Лиганды – точечные заряды (кристаллическое поле).
- Связь между лигандами и центральным атомом чисто ионная.
- Вырожденный  $d$ -подуровень центрального атома под действием поля лигандов расщепляется в соответствии с симметрией окружения.

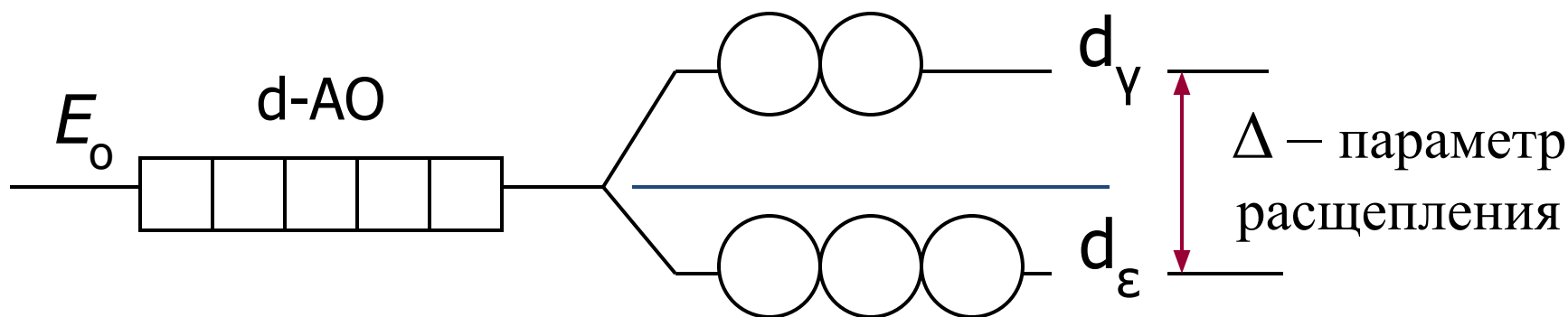


В случае  $[ML_6]^{v\pm,0}$  :  
 октаэдрическое поле лигандов



- Поле **слабо** влияет (энергия падает) в случае АО  $d(xy)$ ,  $d(xz)$  и  $d(yz)$ , располож. между осей координат (между лигандами)

- Поле **сильно** влияет (энергия растет) в случае АО  $d(z^2)$  и  $d(x^2-y^2)$ , располож. вдоль осей координат (ближе всего к лигандам)



$$|E_{\gamma} - E_0| = 3/5 \Delta ; |E_{\epsilon} - E_0| = 2/5 \Delta$$

- Сильное поле лигандов

$\Delta_{\max}$  : переход  
 электронов  $d_{\epsilon} \square d_{\gamma}$   
**НЕВОЗМОЖЕН**

- Слабое поле лигандов

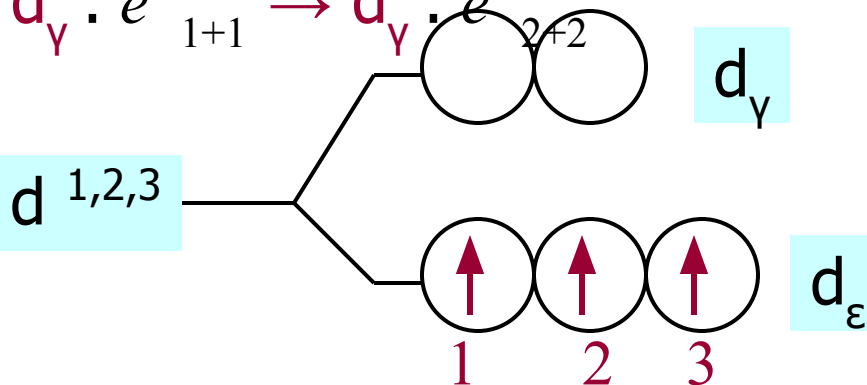
$\Delta_{\min}$  : переход  
 электронов  $d_{\epsilon} \rightarrow d_{\gamma}$   
**ВОЗМОЖЕН**

Принципы заселения  $d_{\epsilon}$  и  $d_{\gamma}$

- Сильное поле:

$d_{\epsilon} : e^{-}_{1+1+1} \rightarrow d_{\epsilon} : e^{-}_{2+2+2}$   
 $\rightarrow$

$\rightarrow d_{\gamma} : e^{-}_{1+1} \rightarrow d_{\gamma} : e^{-}_{2+2}$

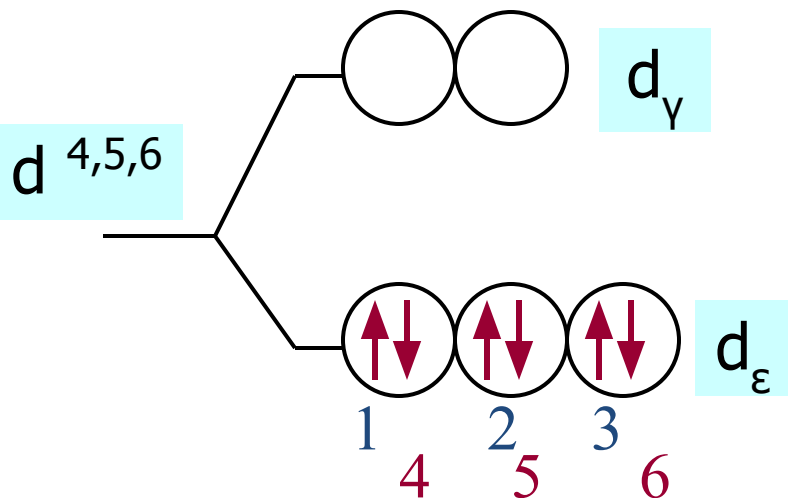


- Слабое поле:

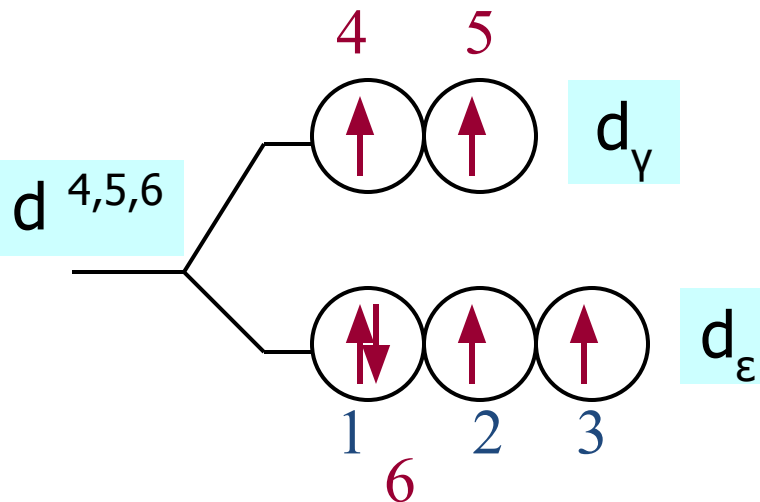
$d_{\epsilon} : e^{-}_{1+1+1} \rightarrow d_{\gamma} : e^{-}_{1+1} \rightarrow$   
 $\rightarrow d_{\epsilon} : e^{-}_{2+2+2} \rightarrow d_{\gamma} : e^{-}_{2+2}$

## Сильное поле

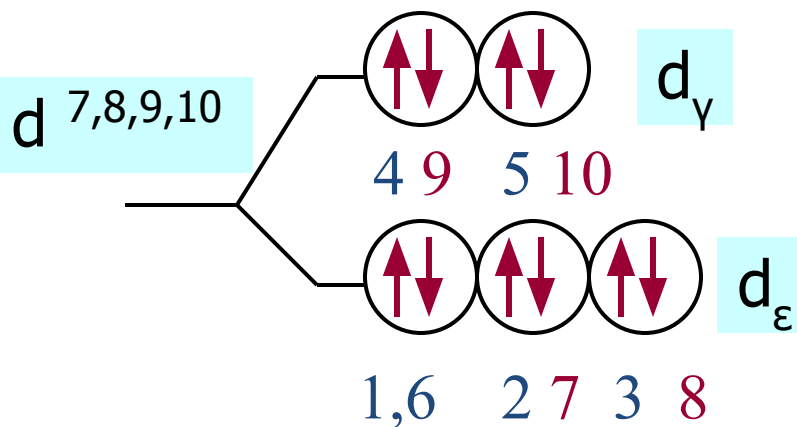
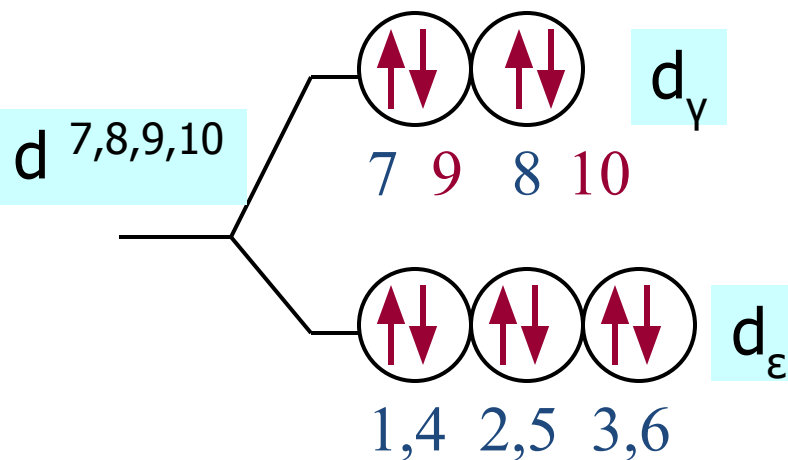
## Слабое поле



диамагнитный



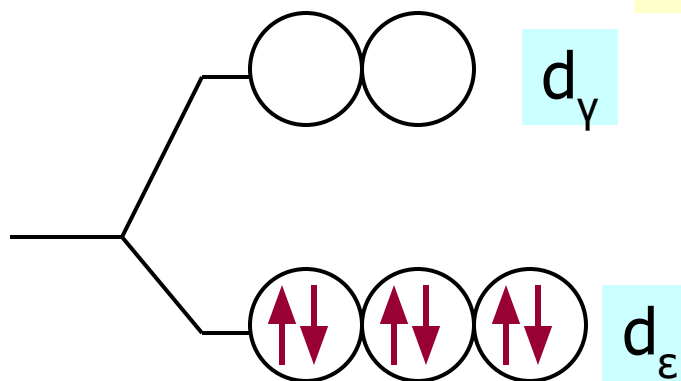
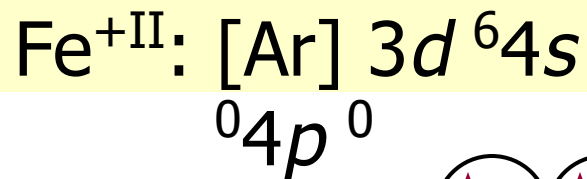
высоко-парамагнитный



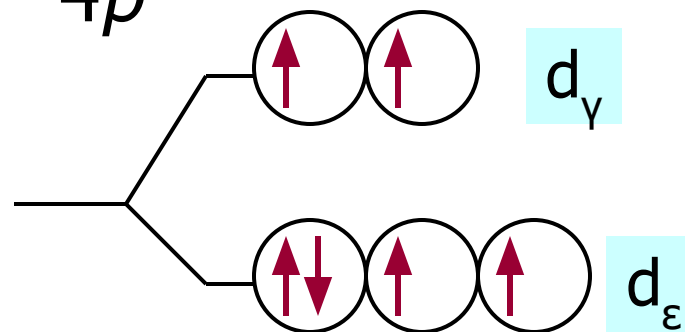
## Заселение электронами $d_\varepsilon$ и $d_\gamma$ -орбиталей

	Сильное поле		Слабое поле	
	Число эл.пар	Число неспар.эл.	Число эл.пар	Число неспар.эл.
$d^4$	1	2	0	4
$d^5$	2	1	0	5
$d^6$	3	0 (диамагн.)	1	4
$d^7$	3	1	2	3

## Лиганды сильного и слабого поля

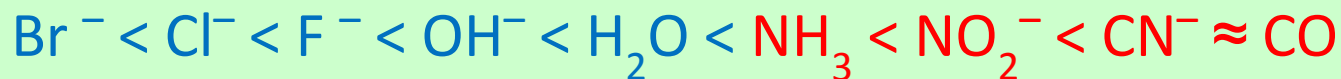


диамагн.  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$



парамагн.  $[\text{FeF}_6]^{4-}$

Спектрохимический ряд лигандов:



Увеличение силы поля лигандов

# Влияние поля лигандов на окраску комплексов

$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	розовый
$[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$	ярко-розовый
$[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{4-}$	оранжевый
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	буро-розовый

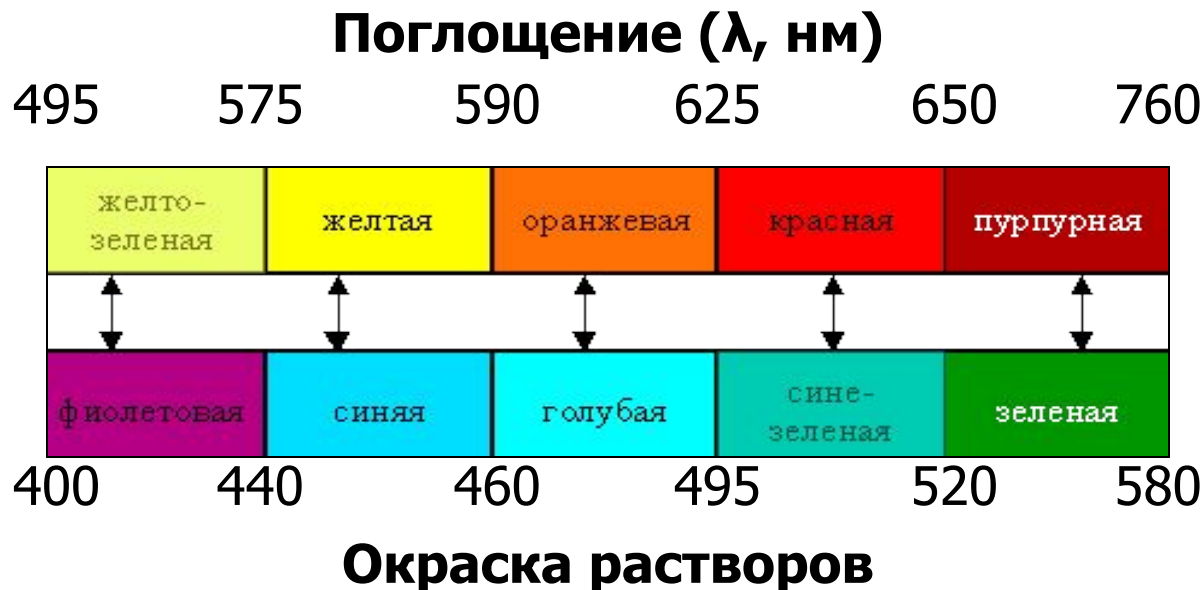
Усиление поля лигандов



# Цветность комплексных соединений

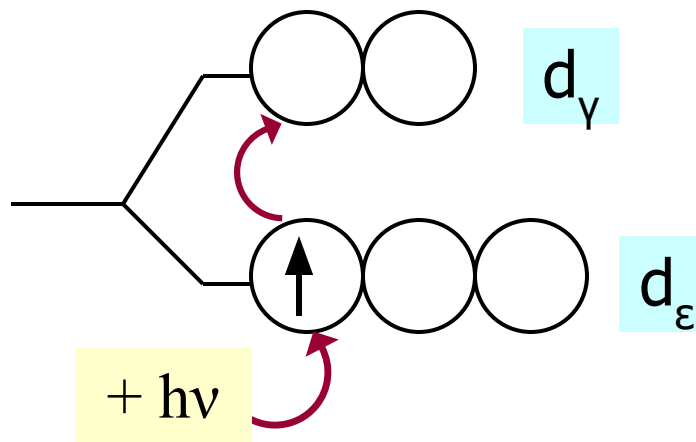
При облучении образца в-ва светом видимой части спектра может наблюдаться:

- отсутствие поглощения света (образец бесцветен)
- полное поглощение света (образец черный)
- поглощение света определенной длины волны (образец имеет цвет, дополнительный к поглощенному).

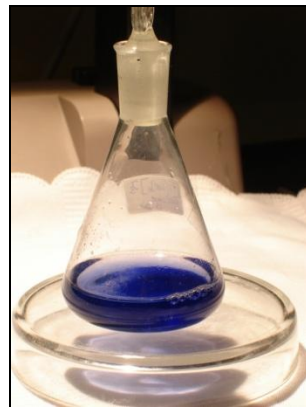
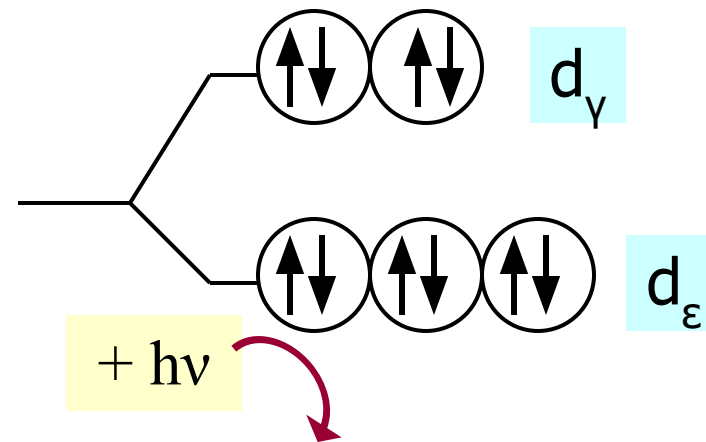


**Цвет объекта определяется частотой полос поглощения видимого света**

фиолет.  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$



бесцв.  $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

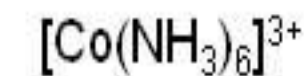


Комплекс иодида титана(III) с карбамидом

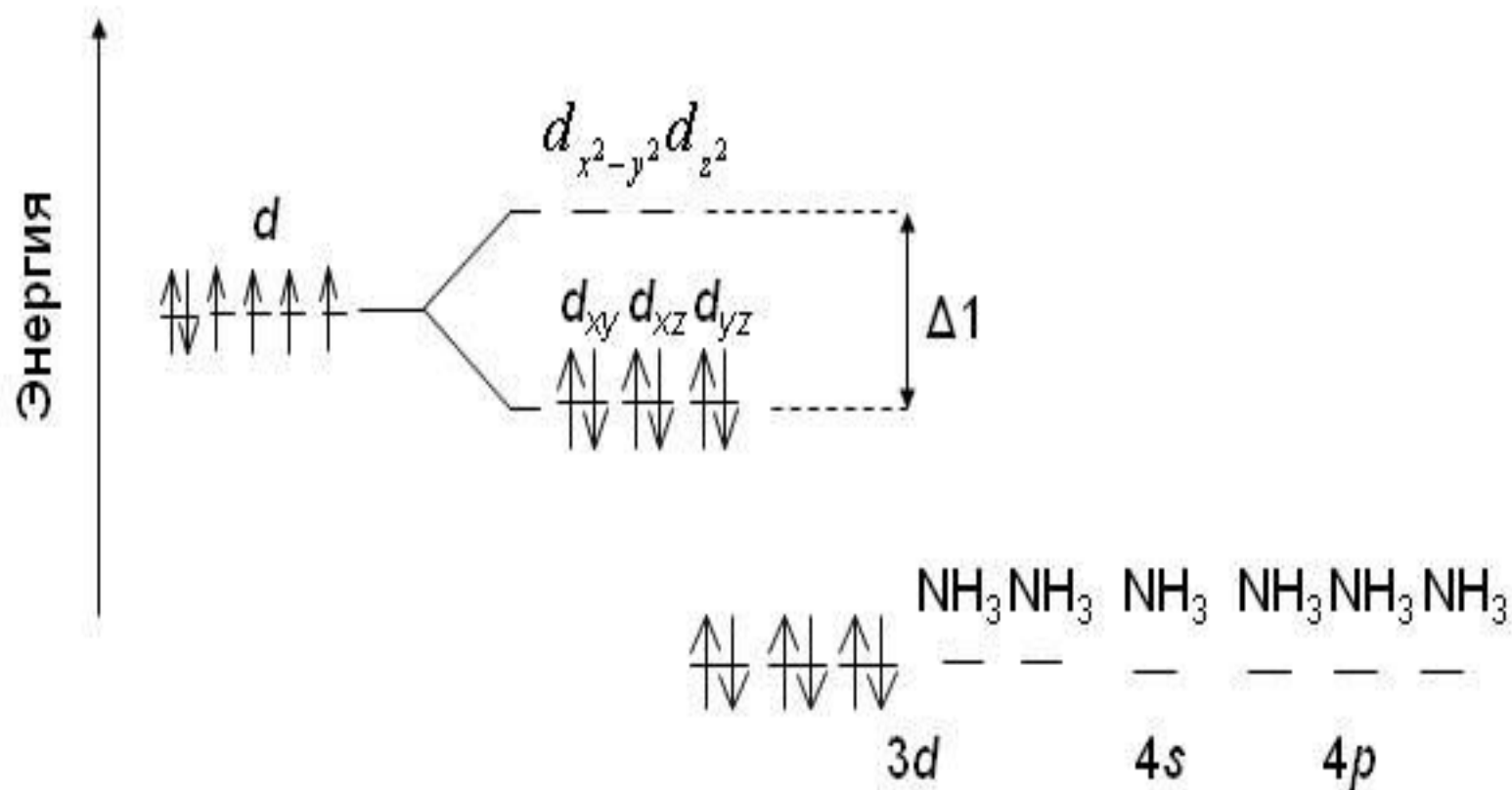
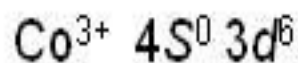
- Комплексы  $\text{Sc}(\text{III})$ ,  $\text{Cu}(\text{I})$ ,  $\text{Zn}(\text{II})$ ,  $\text{Cd}(\text{II})$  и др. не поглощают энергии в видимой части спектра и поэтому бесцветны.



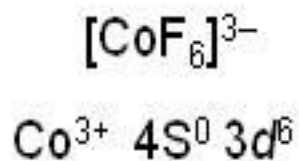
# Распределение электронов по энергетическим подуровням в комплексе $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$



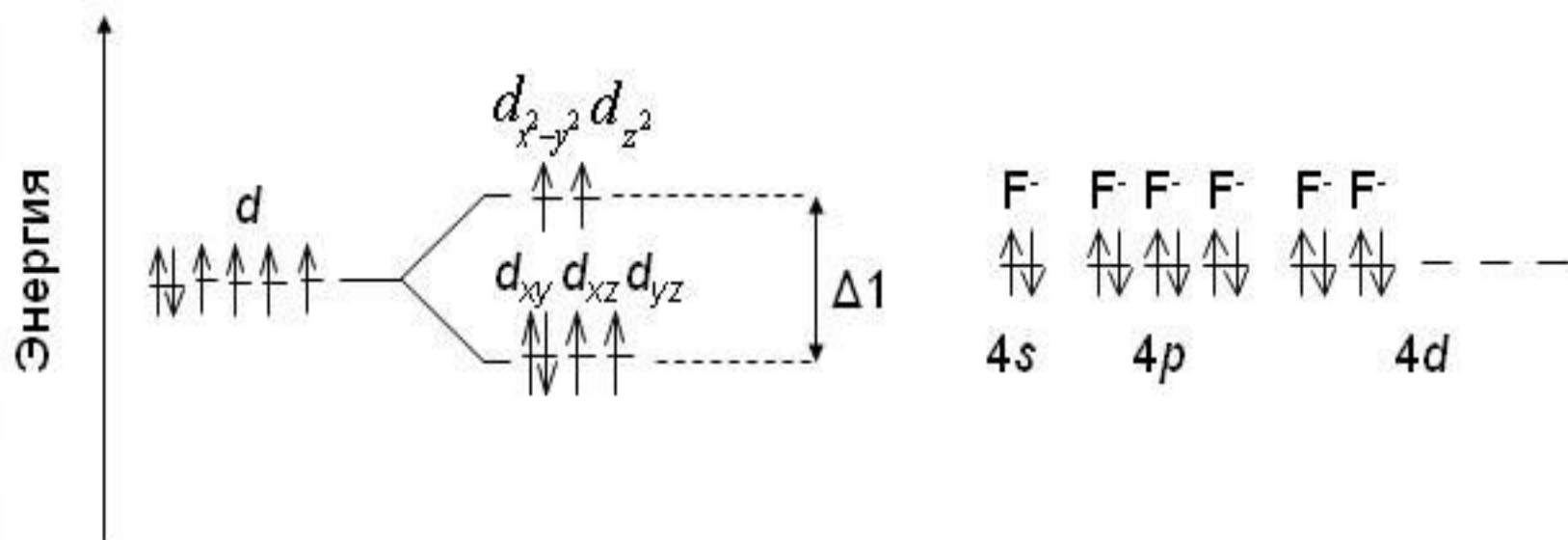
$\text{NH}_3$  – лиганд сильного поля



# Теория кристаллического поля



$\text{F}^-$  – лиганд слабого поля, имеющий неподеленные пары электронов



# Изомерия комплексных соединений

- **Изомерия** – явление существования соединений, одинаковых по составу и мол. массе, но различающихся по строению и свойствам (**изомеров**).

**В случае комплексных соединений изомерия обусловлена:**

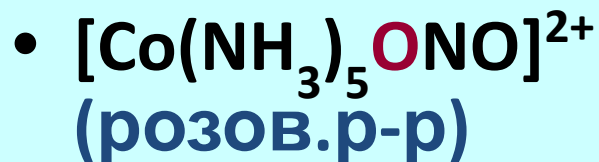
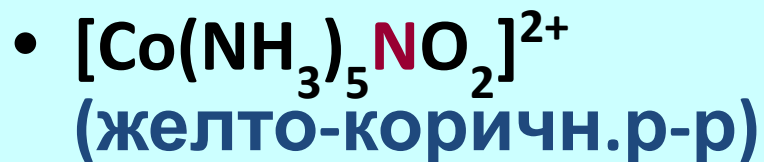
- различием в строении и координации лигандов
  - различием в строении внутренней координационной сферы
  - различным распределением частиц между внутренней и внешней сферой

# Изомерия лигандов

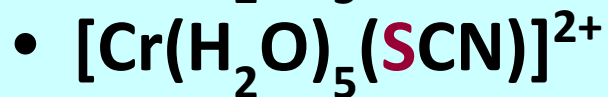
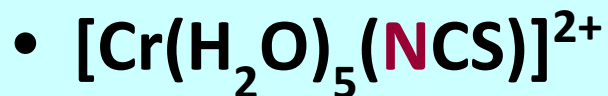
- **Связевая**



нитро-  
нитрито-



тиоцианато-N  
тиоцианато-S

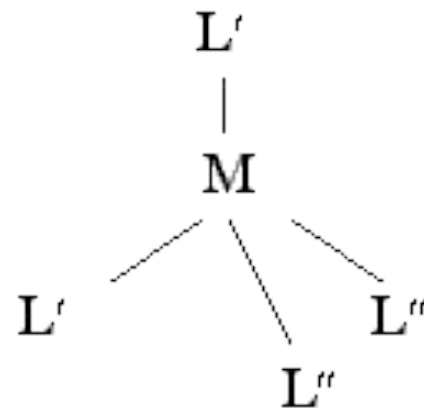
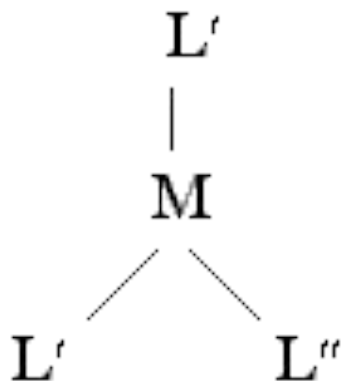


- **Изомерия лигандов**

Лиганды  
сложного  
строения (напр.,  
аминокислоты)  
образуют  
**изомеры**,  
координация  
которых ведет к  
получению  
комплексов с  
разными

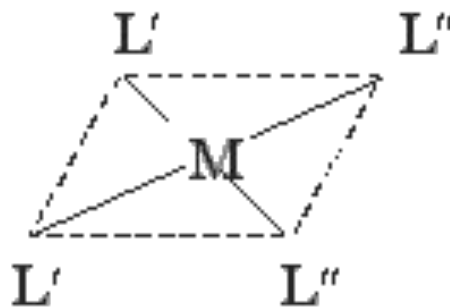
# Изомерия внутренней сферы: геометрическая

- **Геометрическая изомерия** вызвана **неодинаковым размещением лигандов во внутренней сфере.**
- **Необх. усл. геометрич. изомерии** – наличие во **внутр. сфере не менее двух различных лигандов.**
- **Компл. соед. с тетраэдрическим, треугольным и линейным строением геометрич. изомеров не имеют.**

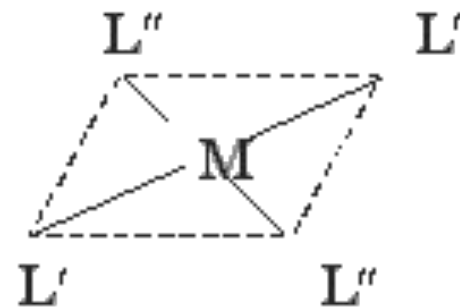


# Геометрическая изомерия

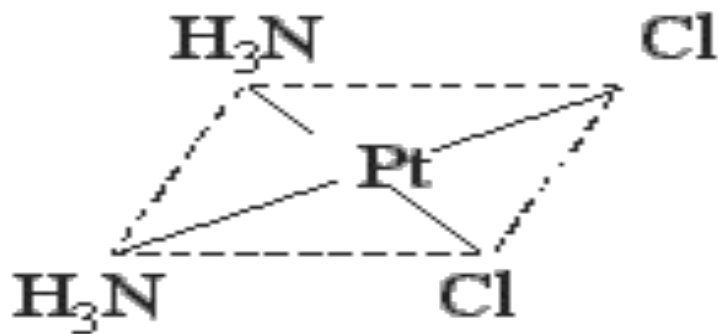
Плоскоквадратные комплексы при наличии двух разных лигандов  $L'$  и  $L''$  дают 2 изомера (*цис*- и *транс*-).



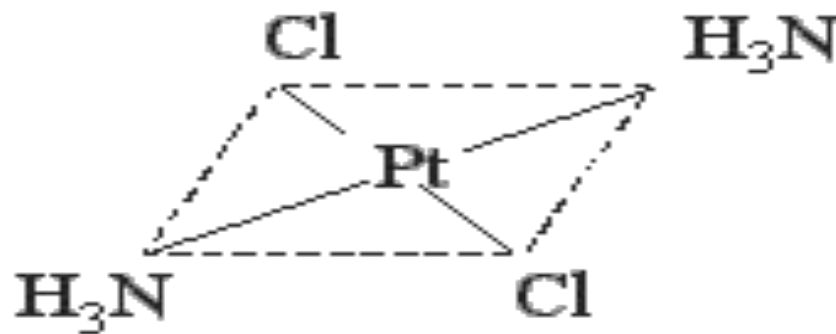
*цис*-изомер



*транс*-изомер



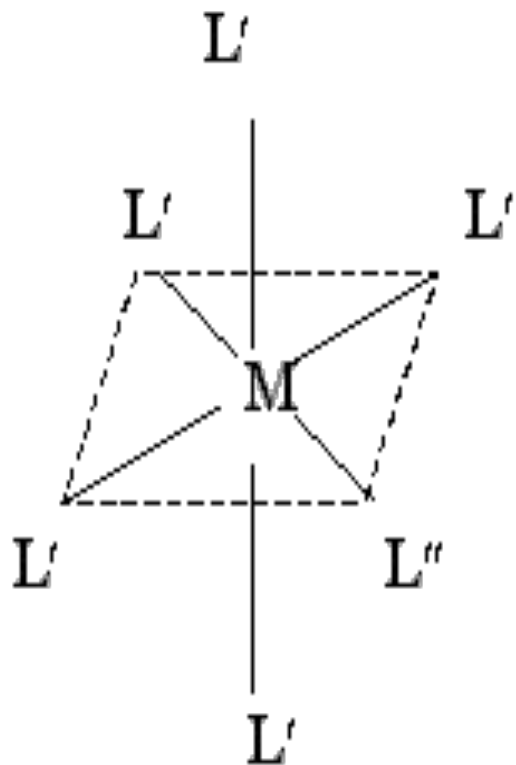
*цис*-изомер



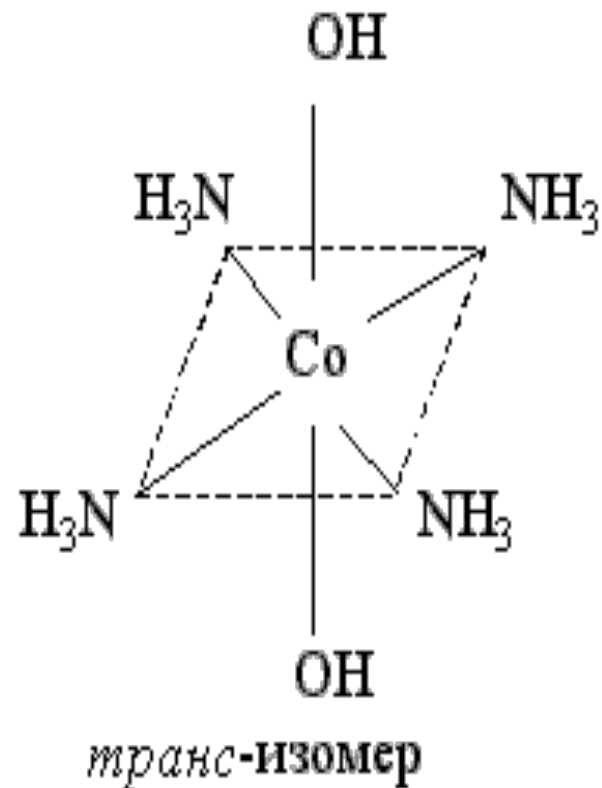
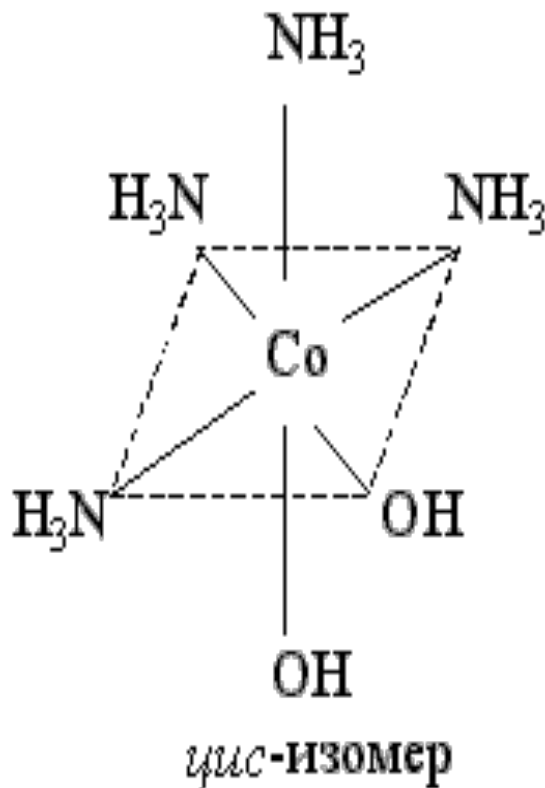
*транс*-изомер

*цис*- и *транс*-изомеры  
дихлородиаминоплатины(II)

# Геометрическая изомерия



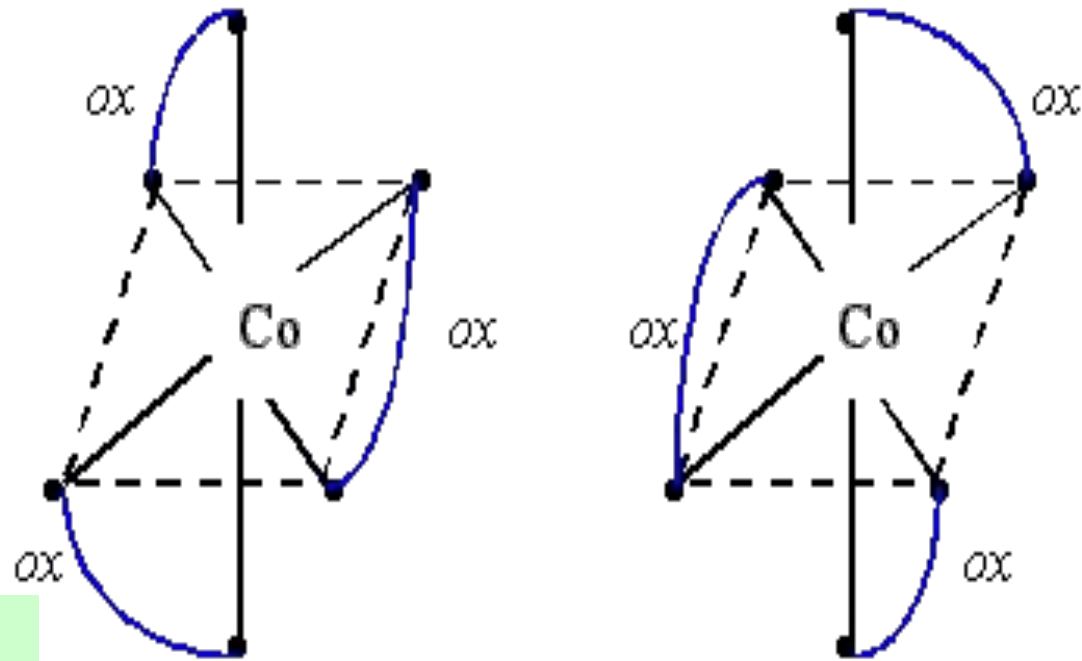
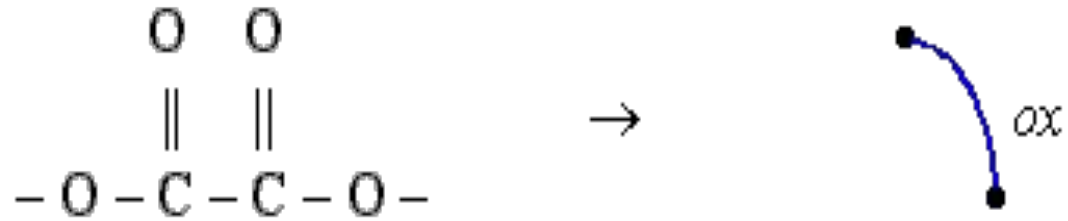
$[ML'_5L'']$ :  
изомеров нет



*цис*- и *транс*-изомеры  
дигидроксотетраамминкобальта(II)

# Изомерия внутр. сферы: оптическая

- **Оптическая** (зеркальная) **изомерия**: способность комплексов существовать в виде двух форм, являющихся зеркальным отображением друг друга.

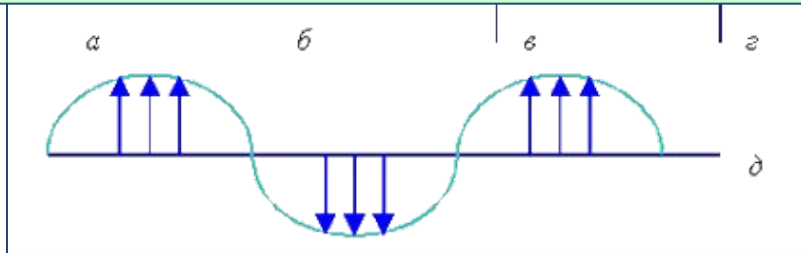


Триоксалатокобальтат(III)-  
-ион  $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$



# Оптическая изомерия

- Оптические изомеры способны **вращать плоскость поляризации** светового луча (влево, *L*-изомер, или вправо, *D*-изомер).

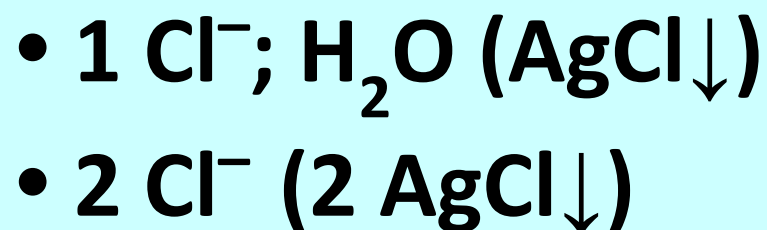
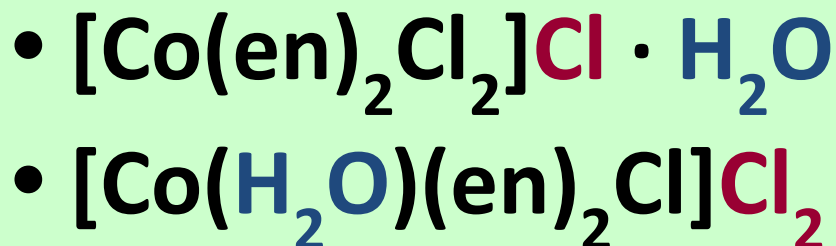


- Световой луч (*a*) пропускают через **поляризатор**, и он становится **плоскополяризованным** (*б*).
- После пропускания через *p*-ры оптических изомеров (*в*, *г*).
- Угол вращения плоскости поляризации *a* (определяется **анализатором**).

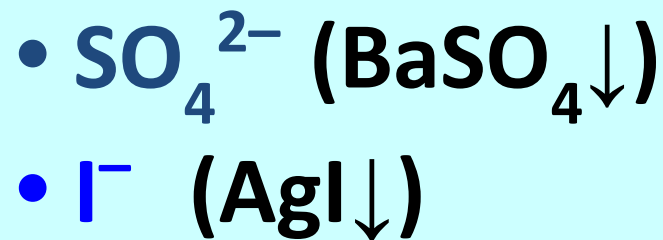
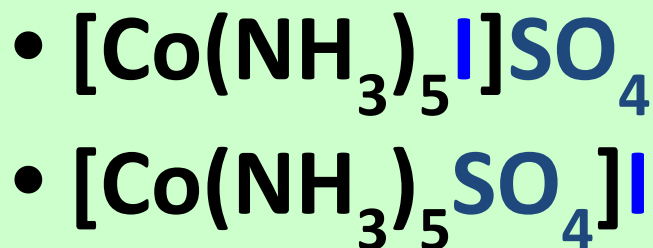
# Междусферная изомерия:

1) сольватная (гидратная); 2) ионная изомерия

гидратная

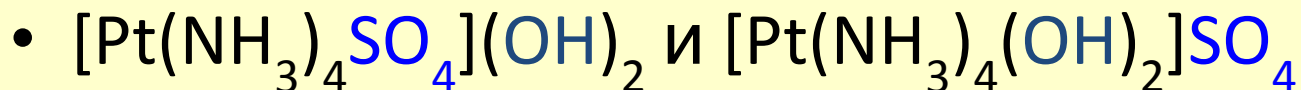
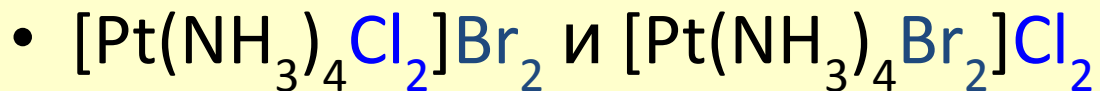


ионная



# Междусферная изомерия

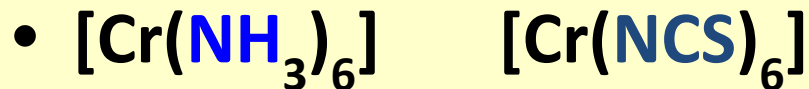
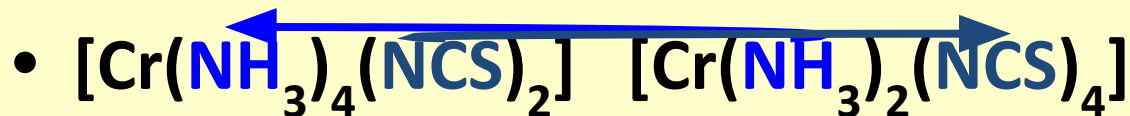
- Ионные (ионизационные) изомеры



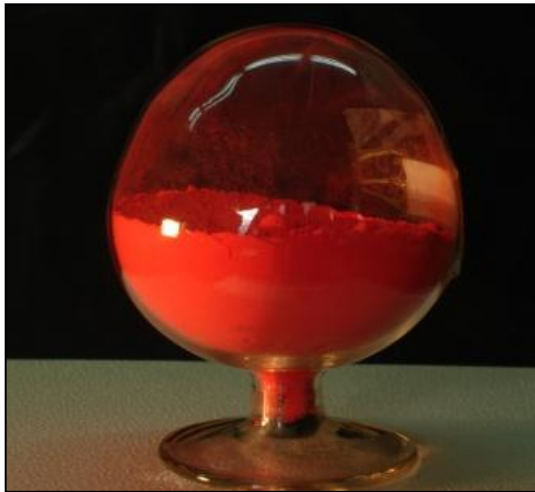
pH  $\gg$  7

pH  $\approx$  7

- Координационные изомеры



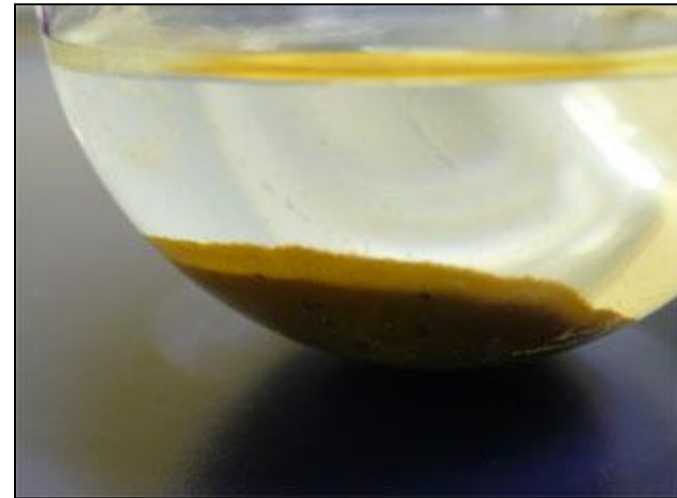
# Диссоциация КОМПЛЕКСНЫХ соединений



$\text{HgI}_2$



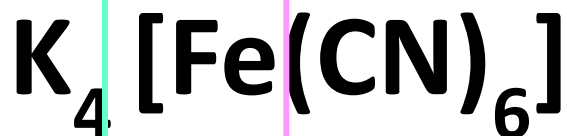
KI



$\text{K}_2[\text{HgI}_4]$



**Ковалентная**  
**(диссоциация по типу слабого**  
**электролита)**

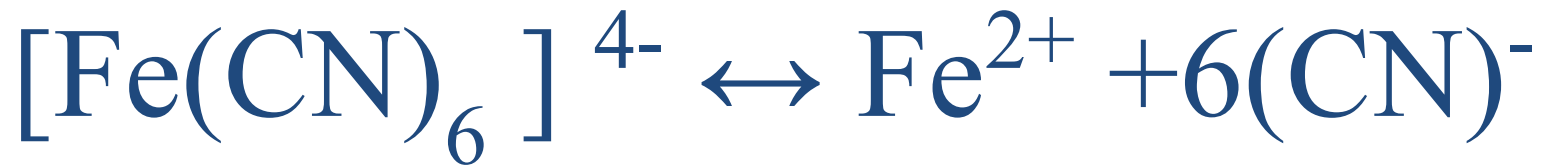


**Ионная связь**  
**(диссоциация по типу сильного**  
**электролита)**



**первичная диссоциация**





вторичная диссоциация

Константа нестойкости ( $K_{\text{H}}$ ):

$$K_{\text{H}} = \frac{[\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{CN}^-]^6}{[[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}]}$$

$$K_{\text{H}} = 1 \cdot 10^{-31}$$

(очень прочный комплекс)



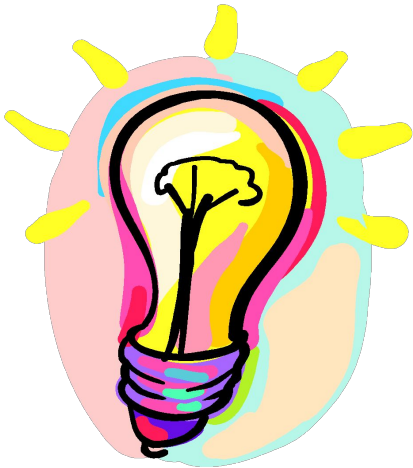
$$K_{\text{H}} = 2 \cdot 10^{-9}$$

(непрочный комплекс)

$$K_{\text{уст.}} = 1 / K_{\text{H}}$$



$K_n$  и  $K_y$  ( $\beta$ ) относятся  
ТОЛЬКО К КОМПЛЕКСНОМУ  
иону!



**Не забывайте !**

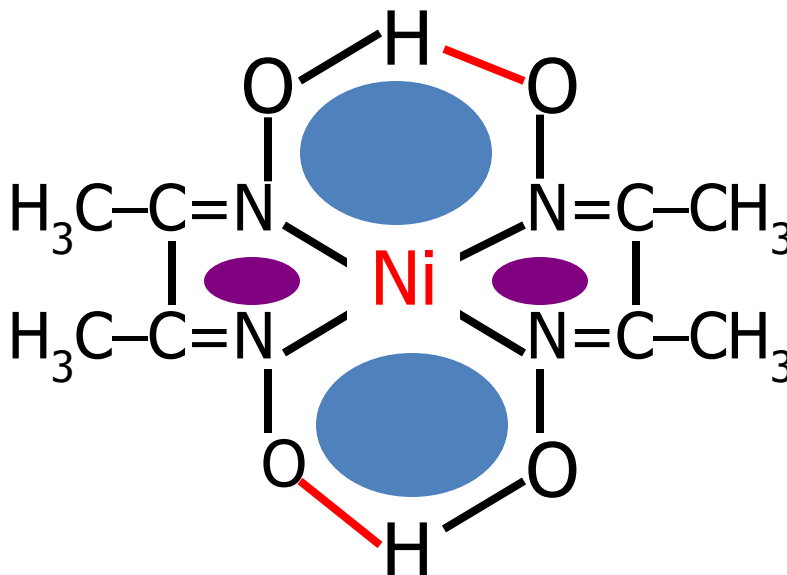
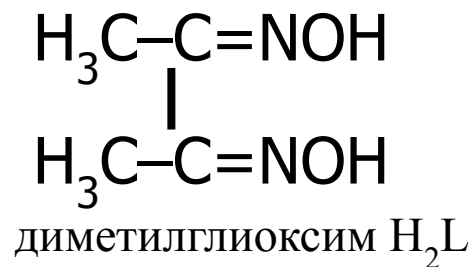
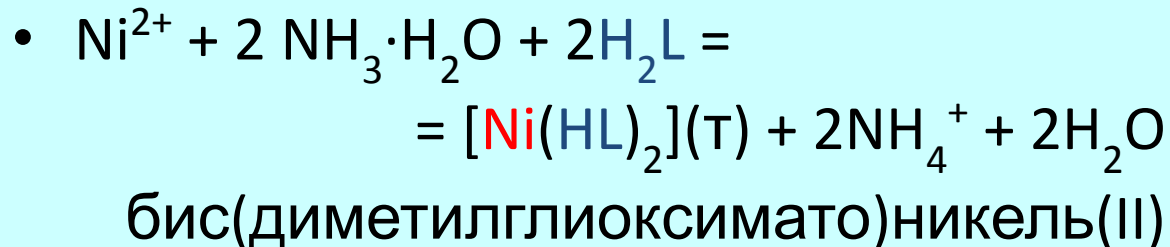
## ***Правило циклов Чугаева***

**Наибольшей устойчивостью обладают пяти- и шестичленные металлоциклы. Соединения с трех-, четырехчленными циклами и с числом звеньев больше семи образуются редко из-за их малой устойчивости. Стабильность хелатных комплексов возрастает с увеличением числа**



Л. А. Чугаев  
(1873–1922)

## Реакция Чугаева



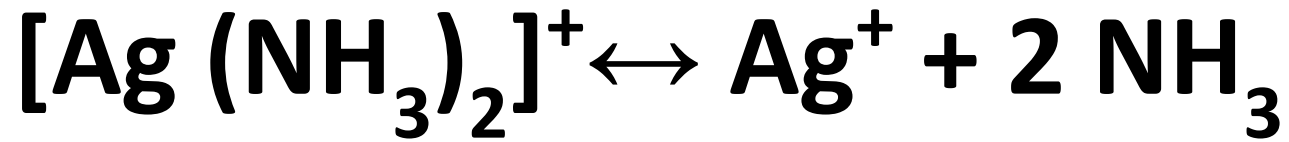
# Разрушение комплексных соединений

Разрушить  
комплекс

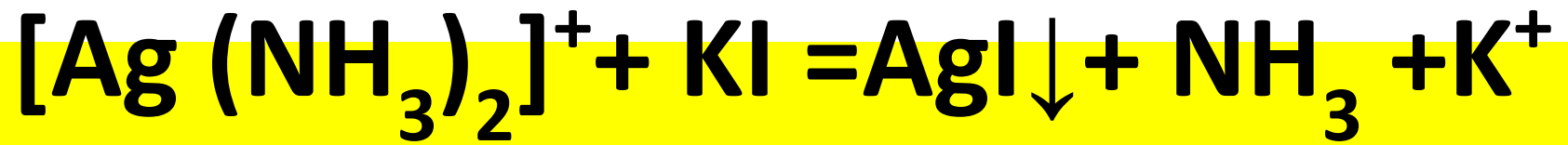


Связать  
один из ионов

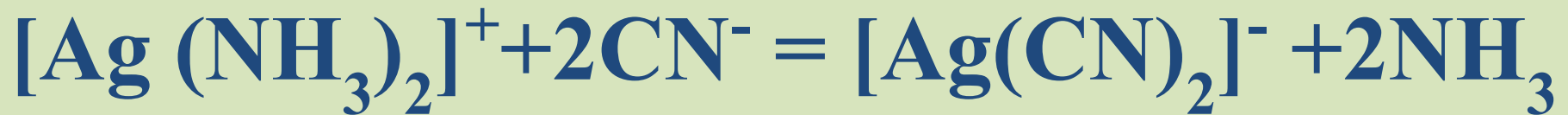
- Труднорастворимый осадок
  - Слабый электролит
- Окислить или восстановить
  - Выделить в виде газа
- Связать в более прочный комплекс



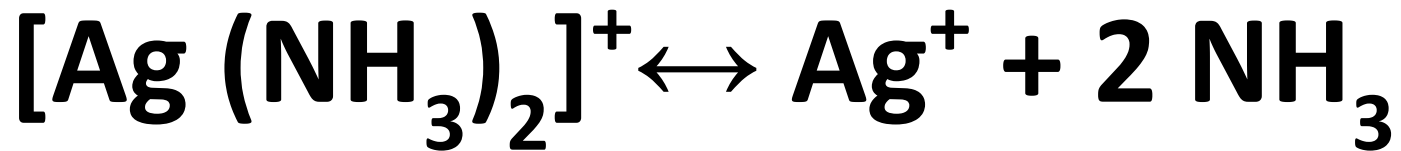
$$K_{\text{H}} = 9,3 \cdot 10^{-8}$$



$$K_s(\text{AgI}) = 1,5 \cdot 10^{-16}$$



$$K_H = 8 \cdot 10^{-22}$$



+ KI

Образование  
труднорастворимого  
осадка

+ KCN

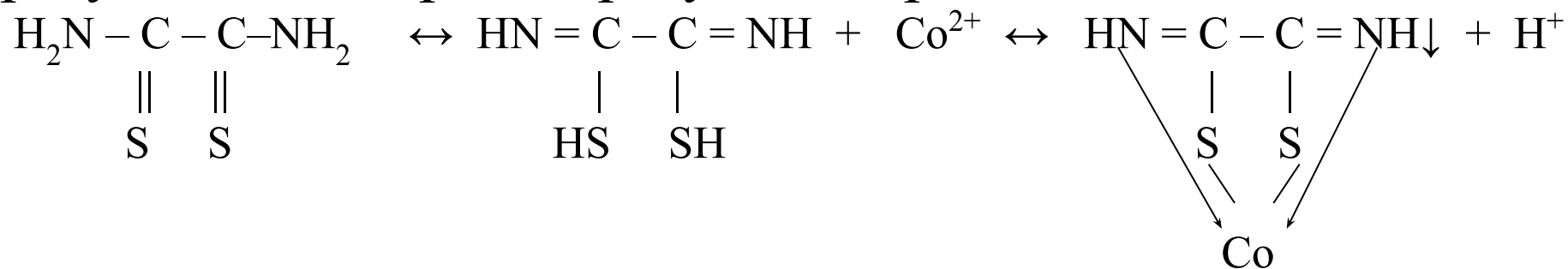
Образование  
более прочного комплекса

+ HNO<sub>3</sub>

NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>

# Использование реакций комплексообразования в фармацевтическом анализе:

Для обнаружения ионов. Например, ионы кобальта (II) можно отыскать реакцией с рубенеановодородной кислотой в результате которой образуется коричнево-желтый осадок



Для разделения ионов. Так, если надо ионы  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  отделить друг от друга, то в раствор, содержащий их, добавляют избыток  $\text{NH}_4\text{OH}$ . При этом ионы меди (II) переходят в раствор в виде тетраамминмеди (II), а катионы  $\text{Mg}^{2+}$  осаждаются в гидроксид магния  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .





**Для маскировки мешающих ионов.**

Например, при обнаружении ионов  $\text{Ni}^{2+}$  в присутствии  $\text{Fe}^{3+}$ , последний связывают в устойчивый комплексный ион гексафтороферрат (III):



После маскировки  $\text{Fe}^{3+}$  проводят аналитические реакции на ионы никеля (II).

**Для растворения осадков.** Так, при добавлении к хлориду серебра концентрированной хлороводородной кислоты

осадок  $\text{AgCl}$  растворяется :



**Для изменения окислительно-восстановительных свойств ионов.** Например, молибден (VI) в виде  $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  не окисляет бензидин, а комплексный ион  $[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]^{7-}$  по отношению к нему является окислителем.

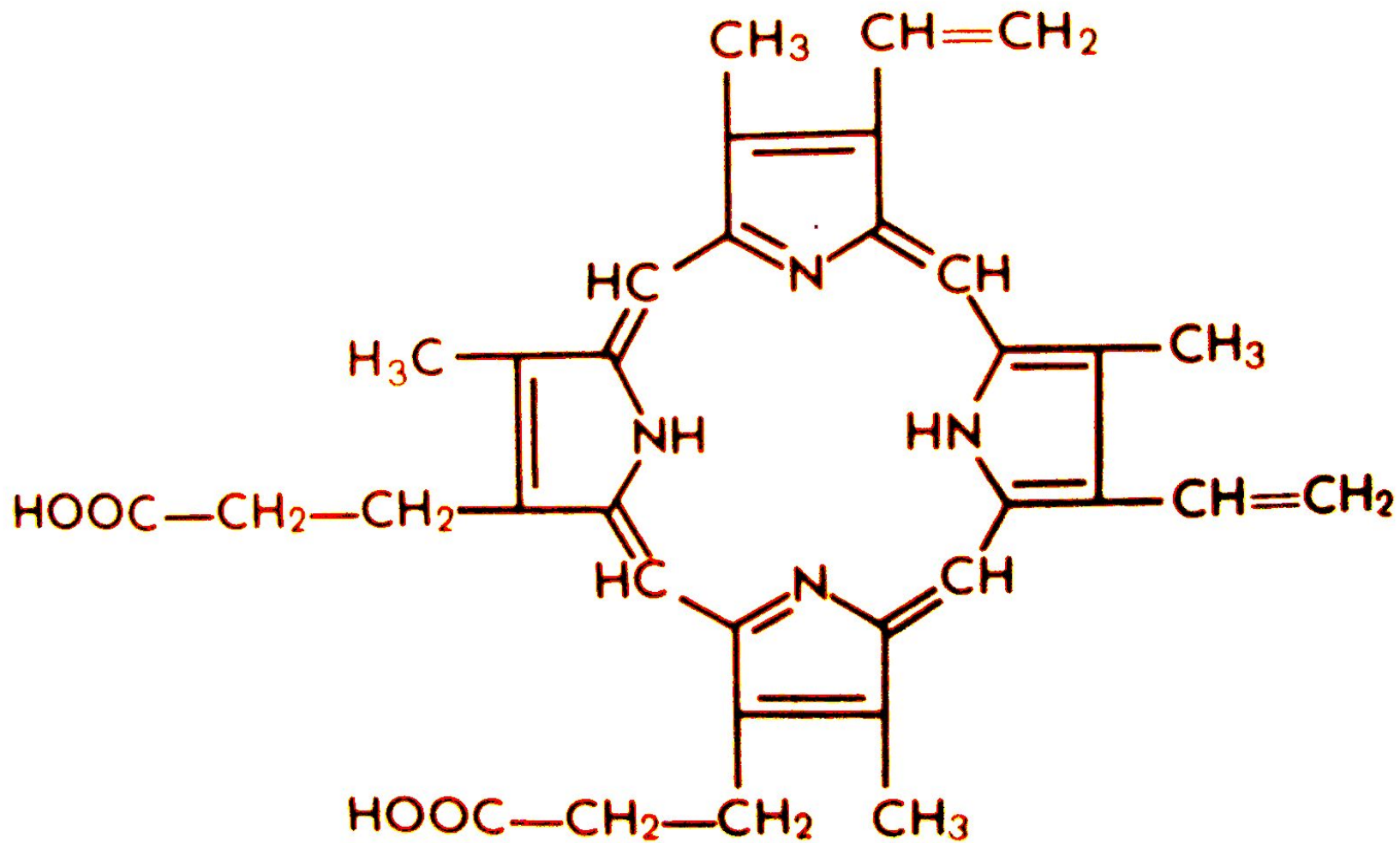
**В экстракционном концентрировании и разделении веществ** получают нейтральные комплексы, способные переходить из воды в органический растворитель, не смешивающийся с ней.

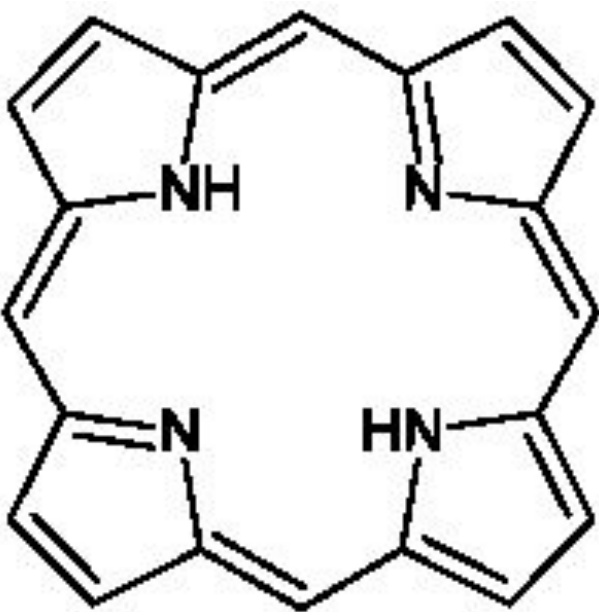
**Для количественного определения различных химических соединений** в том числе и лекарственных веществ, в состав которых входят анионы, способные образовывать с титрантом комплексные соединения.

Для этой цели применяют такие методы, как комплексометрия, куприметрия и другие.

# Биологическая роль комплексных соединений

# Порфирин:





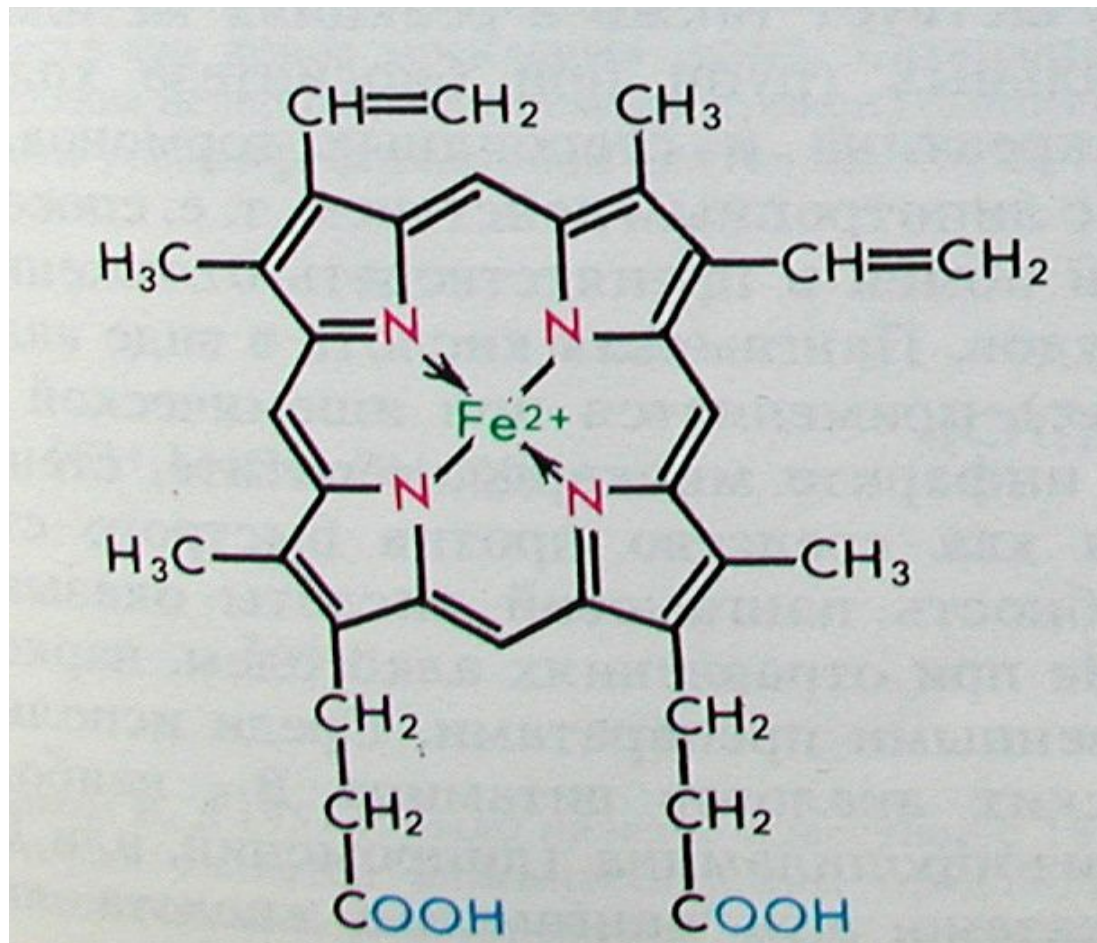
**Порфирины — природные и синтетические тетрапиррольные соединения, формально — производные порфина.**

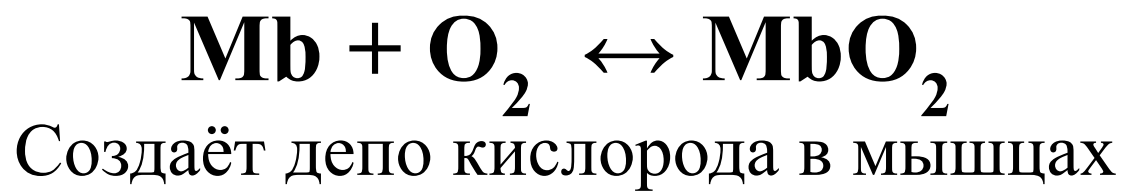
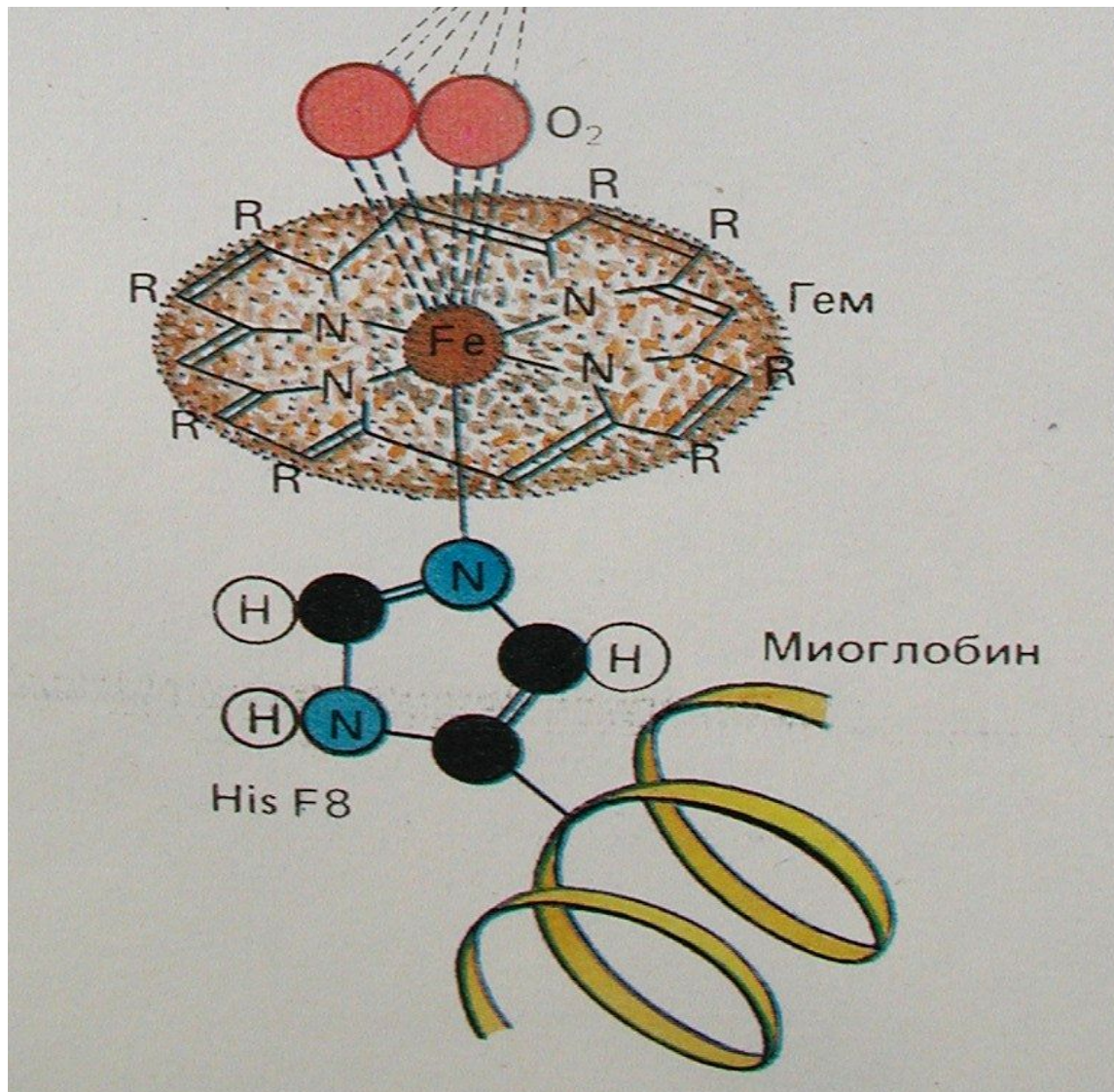
**Азотосодержащие пигменты, входят в состав небелковой части молекулы гемоглобина, хлорофилла, ряда ферментов. Относятся к высшим гетероциклам.**

**Простейший порфирин — порфин**

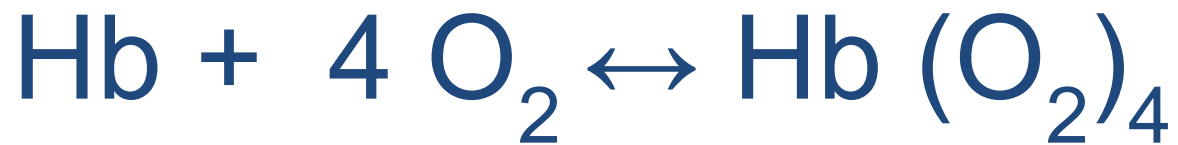
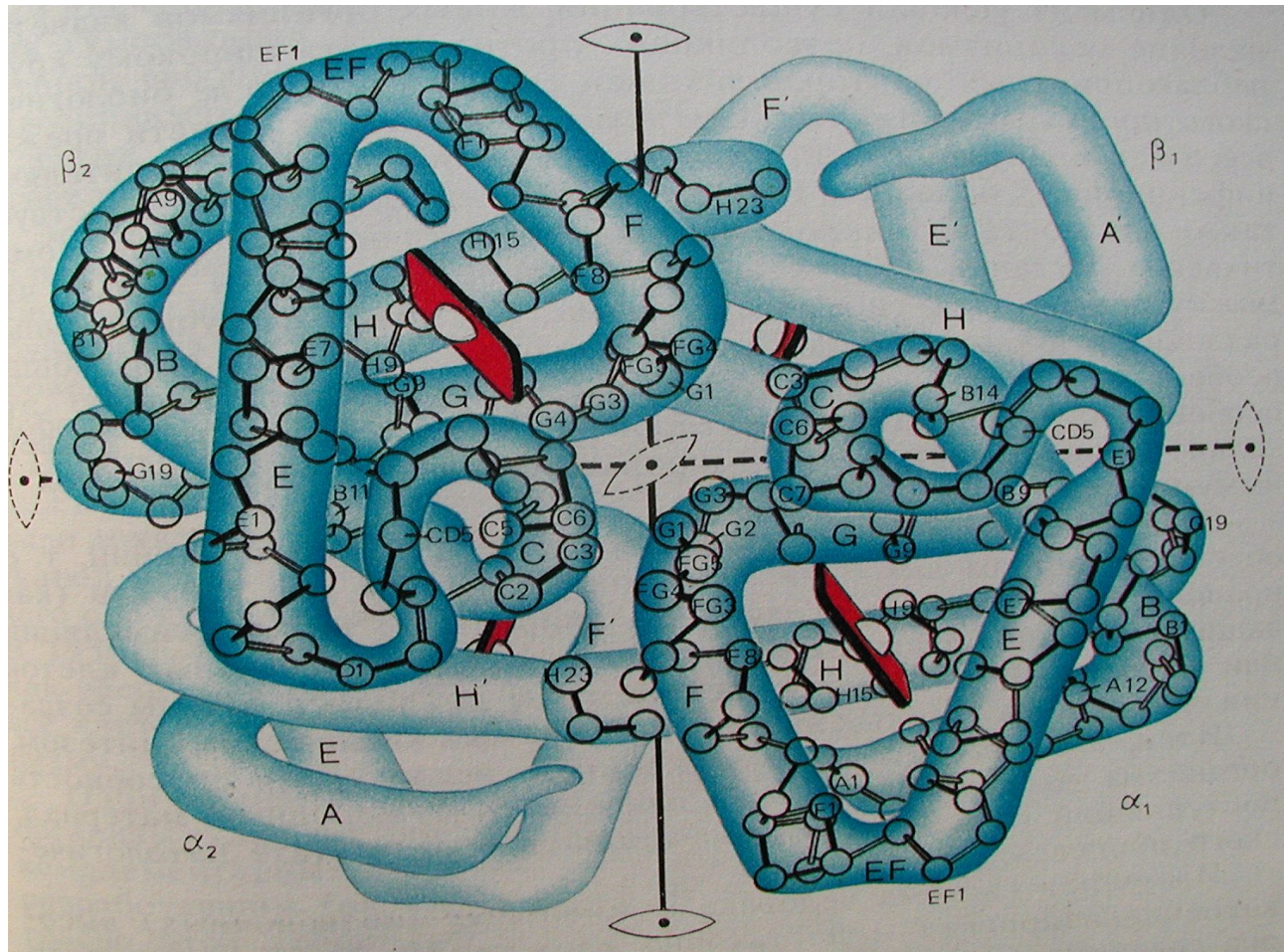
**Некоторые производные порфина вызывают большой интерес с точки зрения терапии онкологических заболеваний. Так димегин, обладая высоким сродством к раковым клеткам, избирательно фотосенсибилизирует их. Благодаря этому, последующее воздействие лазерного излучения приводит к редукции опухолевой ткани.**

**Активный центр миоглобина (кислород-связывающий белок скелетных мышц и мышцы сердца)– макроциклическое соединение – гем:**

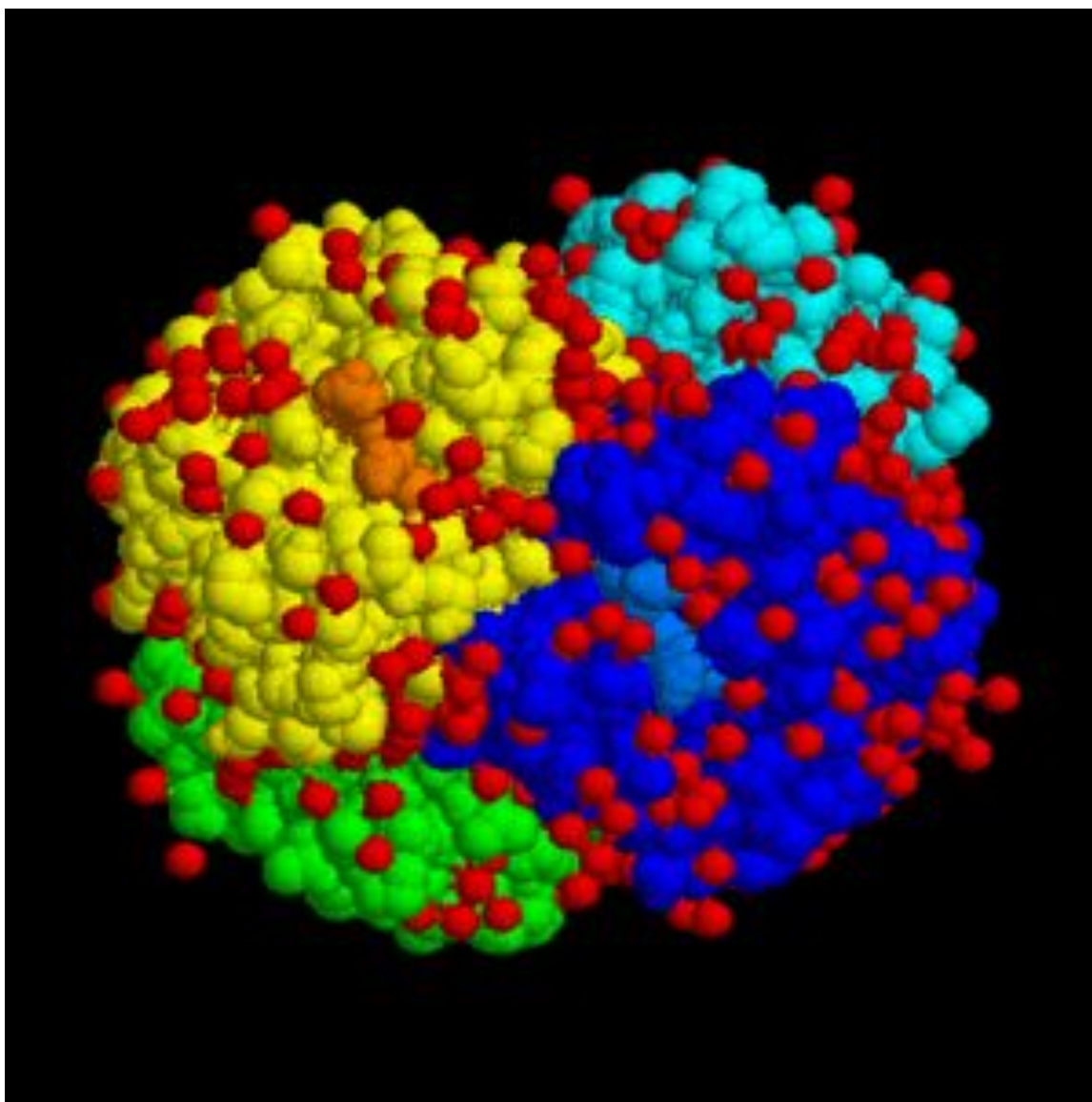




# Гемоглобин:







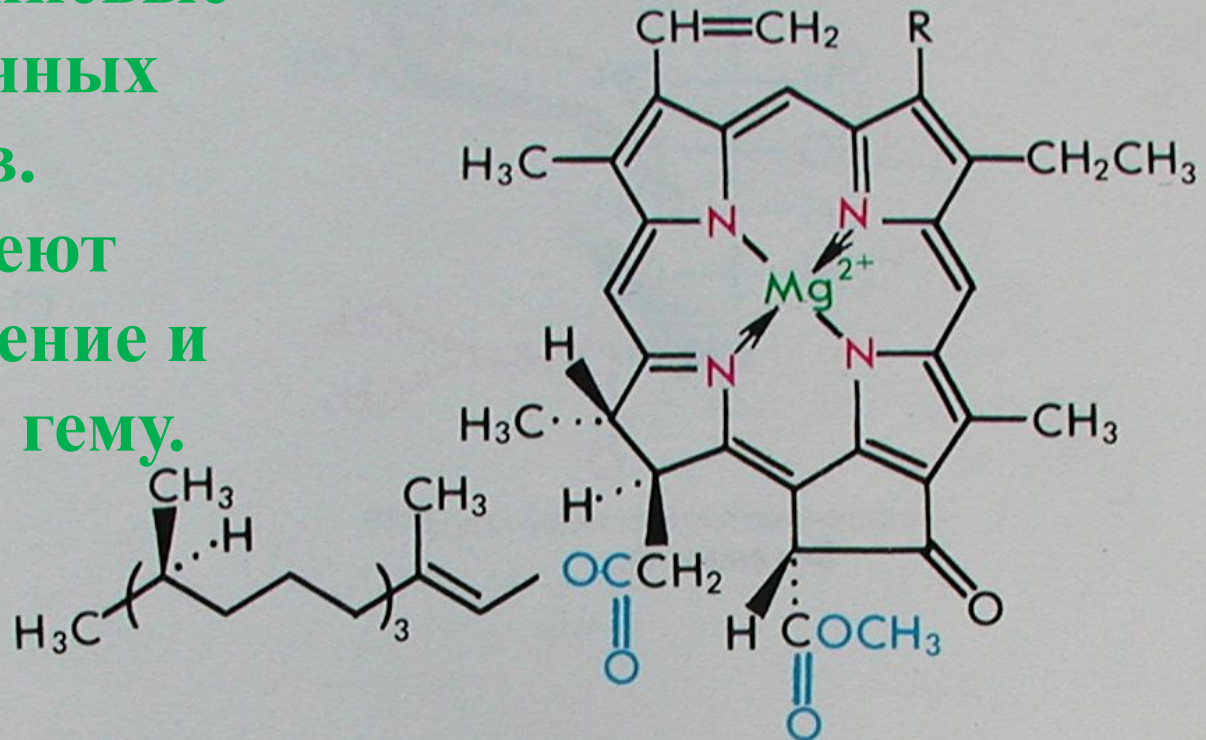
**Молекула гемоглобина:  
4 субъединицы глобина,  
окрашены в разные цвета**

**Гемогло́бин (от др.-греч. αἷμα — кровь и лат. globus — шар) — сложный железосодержащий белок.**

**Главная функция гемоглобина заключается в трех этапах, определяющих три его свойства. 1-ый этап - присоединение  $O_2$  к гемоглобину. 2-ой - образование сложных взаимоотношений между гемом и  $O_2$ , а именно превращение  $O_2$  в синглетный кислород. Данный этап является этапом трансформации  $O_2$  в его реакционно-способную форму, необходимую для дальнейшего взаимодействия с клетками и является главной функцией гемоглобина. 3-ий этап - отдача синглетного кислорода в ткани. У человека в капиллярах лёгких в условиях избытка кислорода последний соединяется с гемоглобином. Током крови эритроциты, содержащие молекулы гемоглобина со связанным кислородом, доставляются к органам и тканям, где  $O_2$  мало; здесь необходимый для протекания окислительных процессов кислород освобождается из связи с гемоглобином.**

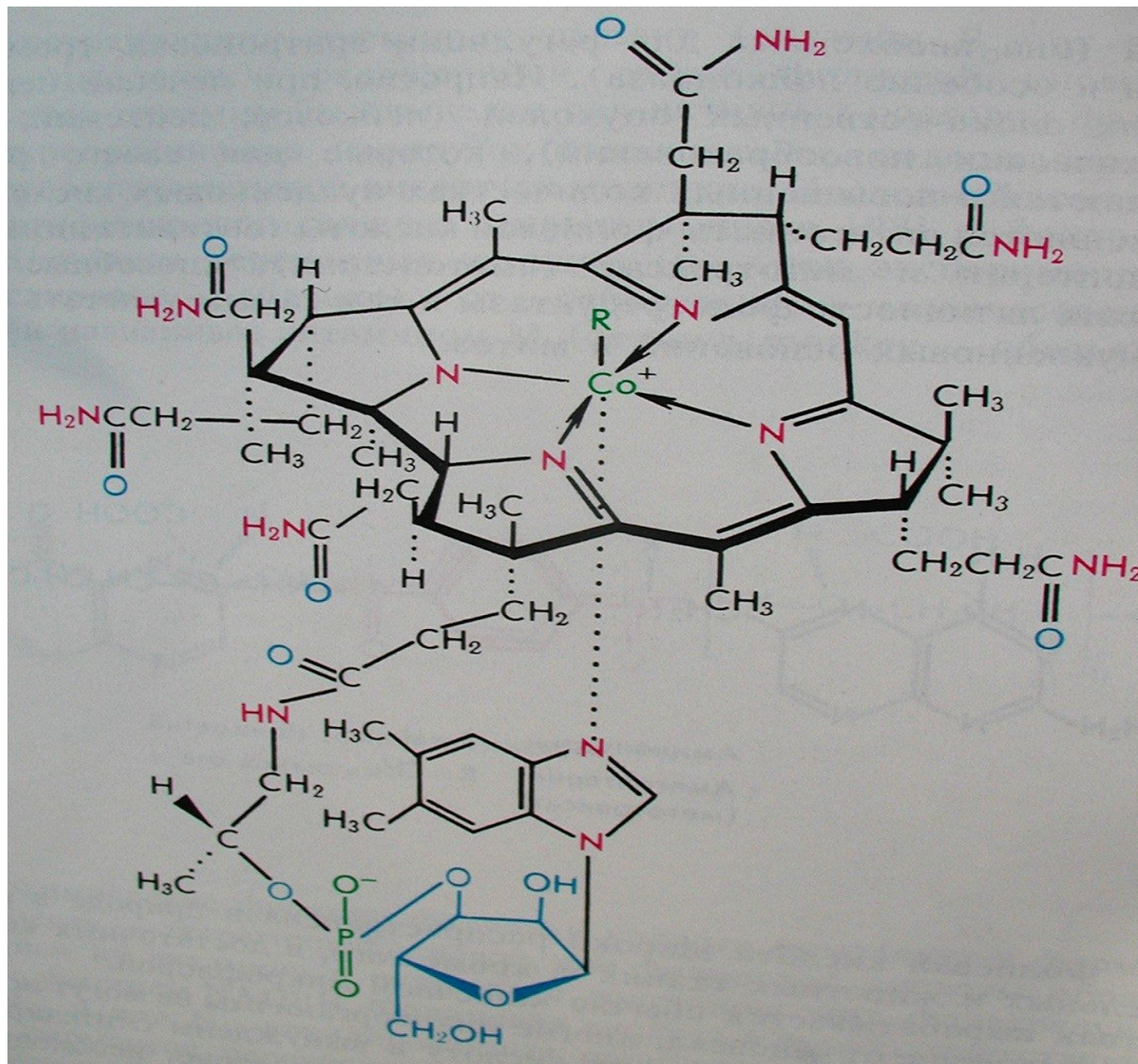
Зеленый пигмент растений — **хлорофилл**  
(от греч. χλωρός, «зелёный» и φύλλον,  
«лист»):

По химическому строению  
хлорофиллы — магниевые  
комплексы различных  
тетрапирролов.  
Хлорофиллы имеют  
порфириновое строение и  
структурно близки гему.



Синтезирует реакцию фотосинтеза

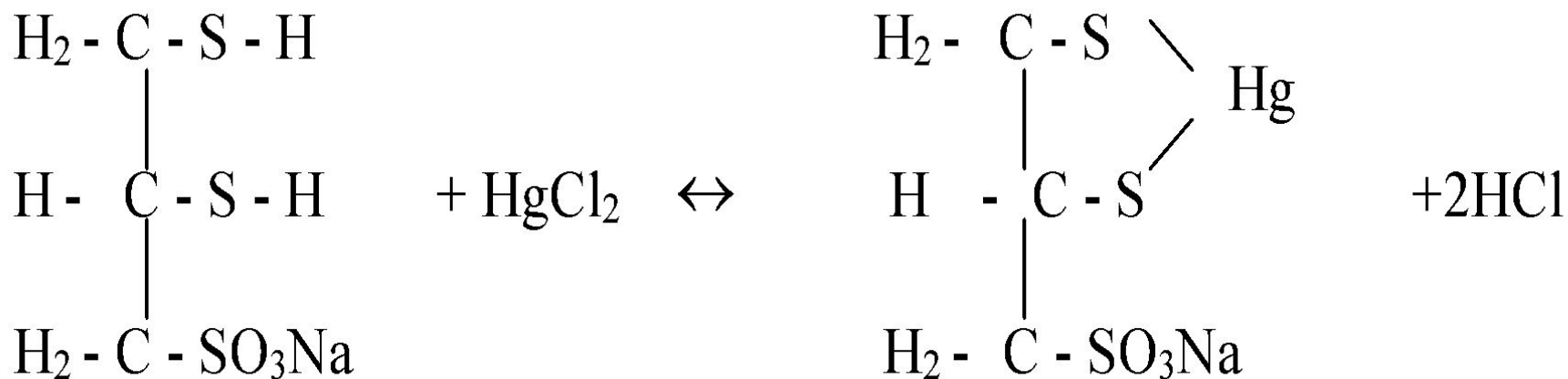
# **Применение комплексных соединений в медицине**



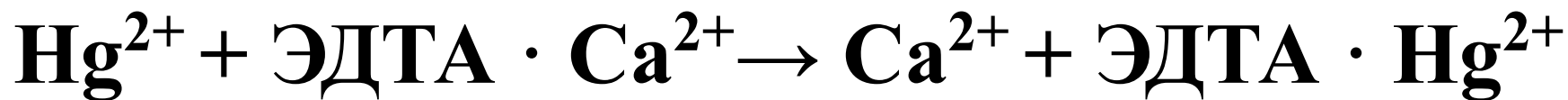
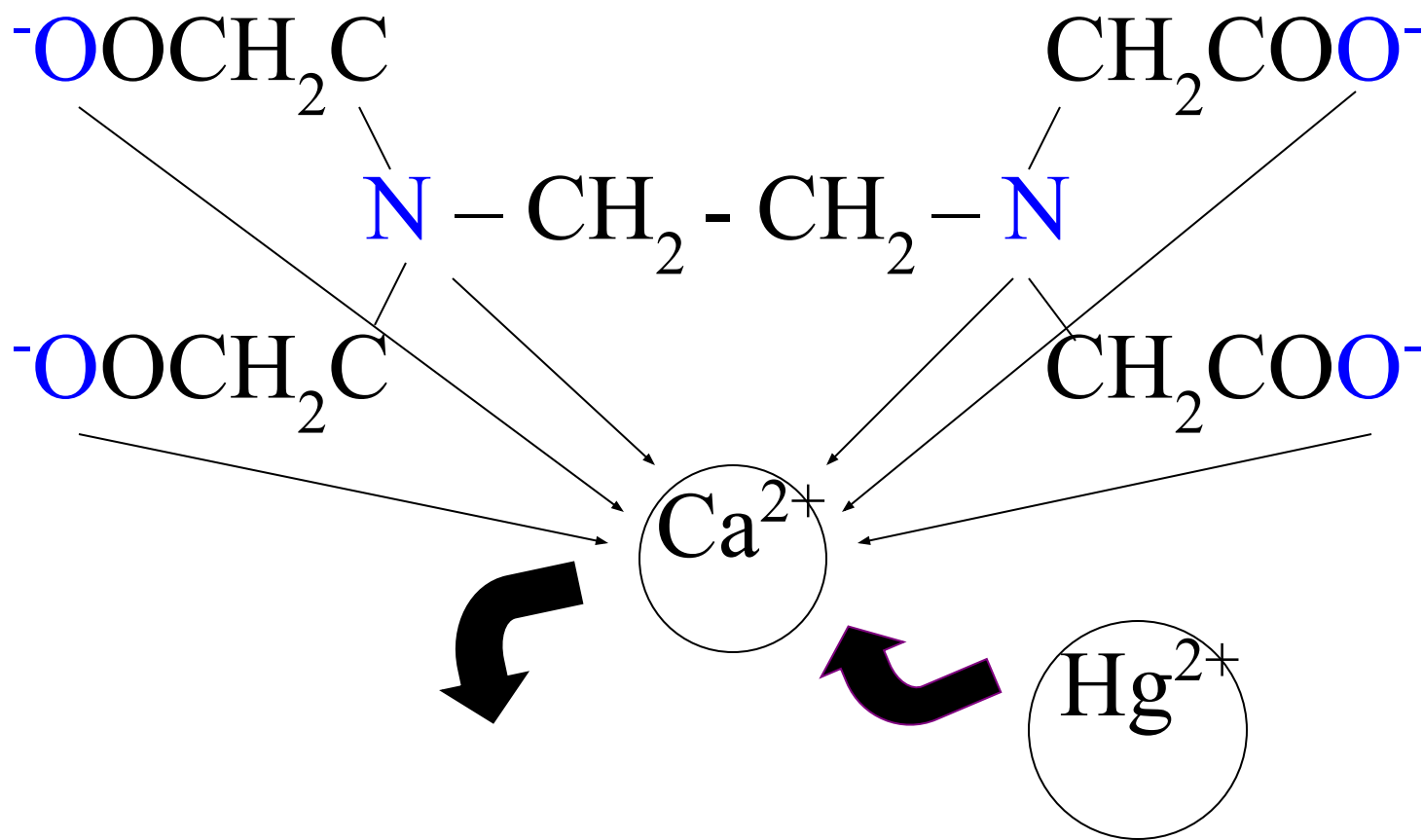
**Витамин В<sub>12</sub> (цианокобаламин). Дефицит его является причиной некоторых видов анемий.**

# Унитиол - антидот при отравлениях соединениями мышьяка, ртути и солями тяжелых металлов)

## Меркаптидная связь



# Комплексоны (ЭДТА, Na<sub>2</sub>ЭДТА, Na<sub>2</sub>CaЭДТА): тетацин



**Противоопухолевый препарат: цис-  
изомер дихлородиамминплатины  
ЦИСПЛАТИН — цитотоксический  
препарат алкилирующего действия**

