

Кафедра общей и биологической химии

***« Комплексные
соединения и лигандообменные
равновесия»***

План лекции:

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

**Реагенты в аналитической
химии
Лекарственные препараты
Витамины
Катализаторы
Хлорофилл
Гемоглобин
И др.**

Комплексные соединения

- устойчивые химические соединения сложного состава, в которых имеется хотя бы одна связь, образованная по донорно-акцепторному механизму.



Альфред Вернер

(12.09 1886 — 15.11. 1919)

Швейцарский химик, создатель координационной теории, которая легла в основу химии комплексных соединений, лауреат Нобелевской премии по химии (1913).

Составные части комплексных соединений

Внутренняя сфера Внешняя сфера



Центральный атом

Лиганды

Координационное число

Ион внешней сферы

**Центральный ион–комплексобразователь–
акцептор электронов (кислота Льюиса)**

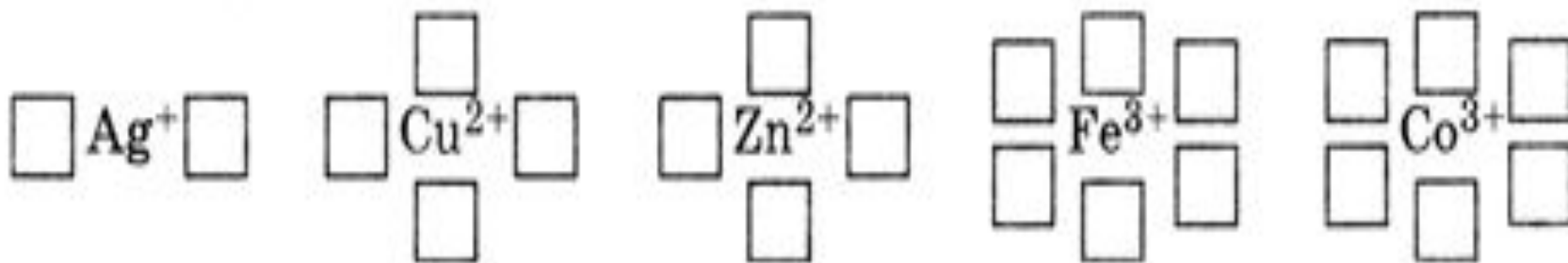
**Лиганды внутренней сферы- доноры
электронов (основания Льюиса)**

**Связь с комплексобразователем реализуется
по донорно-акцепторному механизму, прочная**

**Меду внешней и внутренней координационной
сферой связь ионного типа – непрочная**

Ионы-комплексообразователи - кислоты Льюиса

f,d- элементы, реже-s и p- элементы



—————→
Комплексообразующая способность
элементов уменьшается

Характеристика центрального атома (иона)-комплексобразователя

Координационное число- это число атомов или групп атомов, непосредственно связанных с комплексобразователем.

КЧ зависит от размеров центрального атома и числа лигандов.

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

Эмпирическое правило:

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

$$***KЧ = 2Z***$$

Лиганды
основания Льюиса



**Нейтральные
молекулы**

NH_3 , H_2O , CO ,
 NO , N_2 , O_2
и др.

Анионы

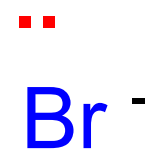
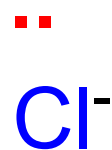
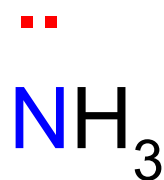
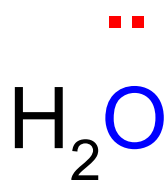
Cl^- , Br^- , I^- , OH^- ,
 SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
и др.

Крайне редко -катионы

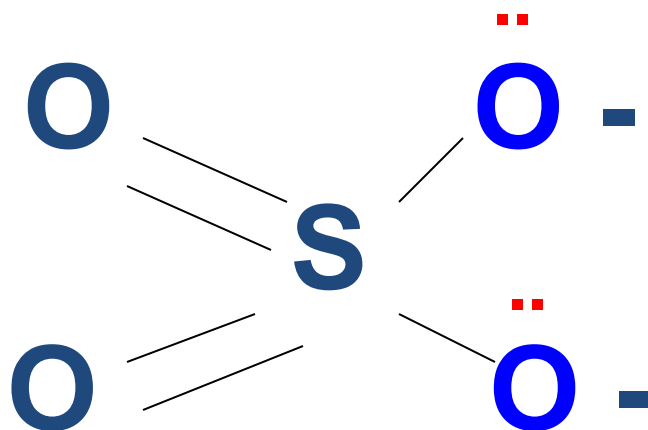
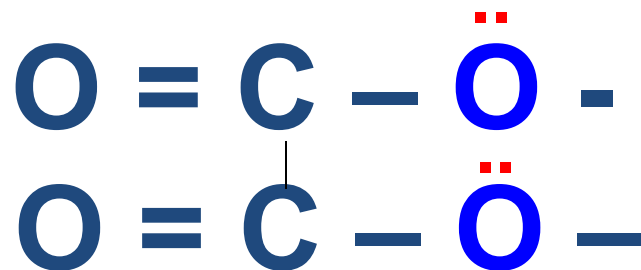
**Число донорных атомов в лиганде
характеризует его
координационную ёмкость –
*дентатность***

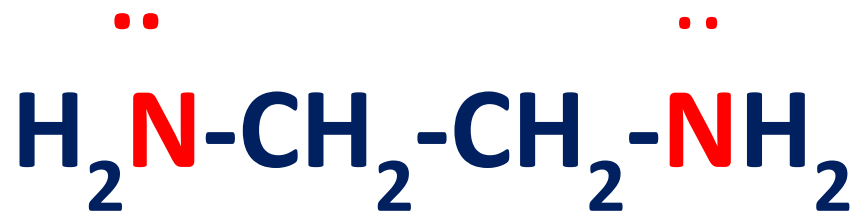
Лат. dentalus – имеющий зубы

**-монодентатные лиганды, содержат один
донорный атом**

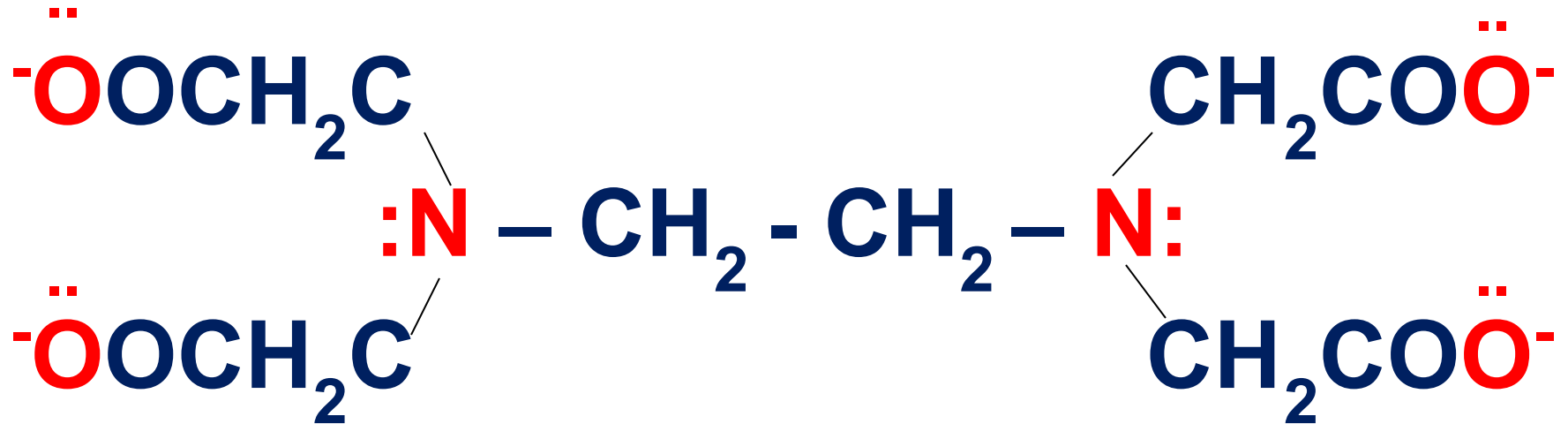


**-бидентатные лиганды, содержат 2
донорных атома и занимают два
координационных места:**



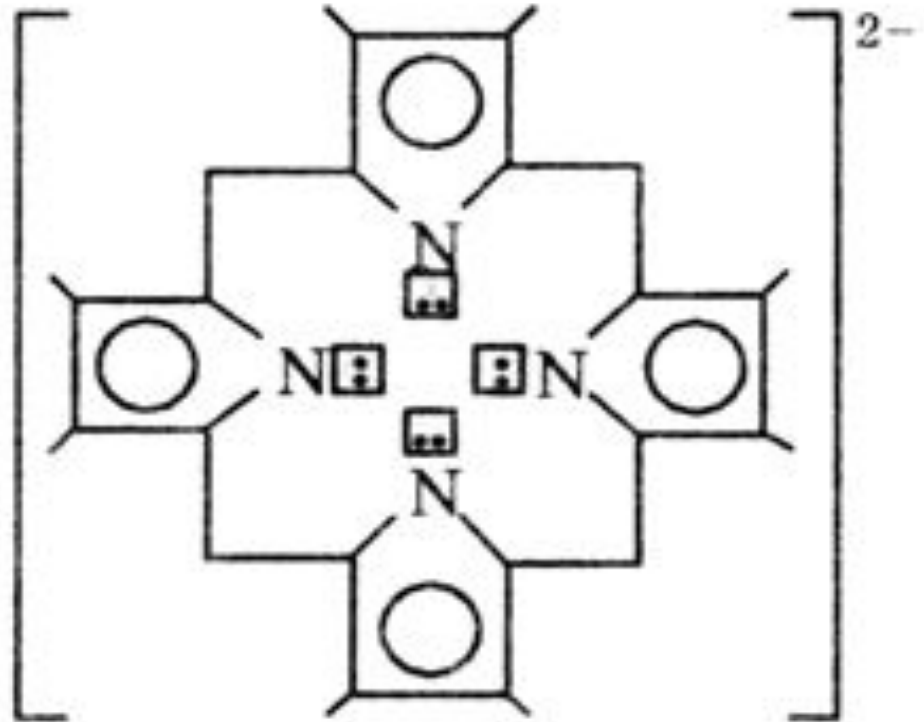


ЭДТА (этилендиаминтетраацетат – анион) 6-дентатный лиганд



**Комплексы с
полидентатными лигандами
называют **хелатными****

хелат
(от греческого
«клешня
краба»)



Анион порфирина-4-дентатный лиганд

Наиболее устойчивые 5-ти и 6- членные лиганды (правило Чугаева)



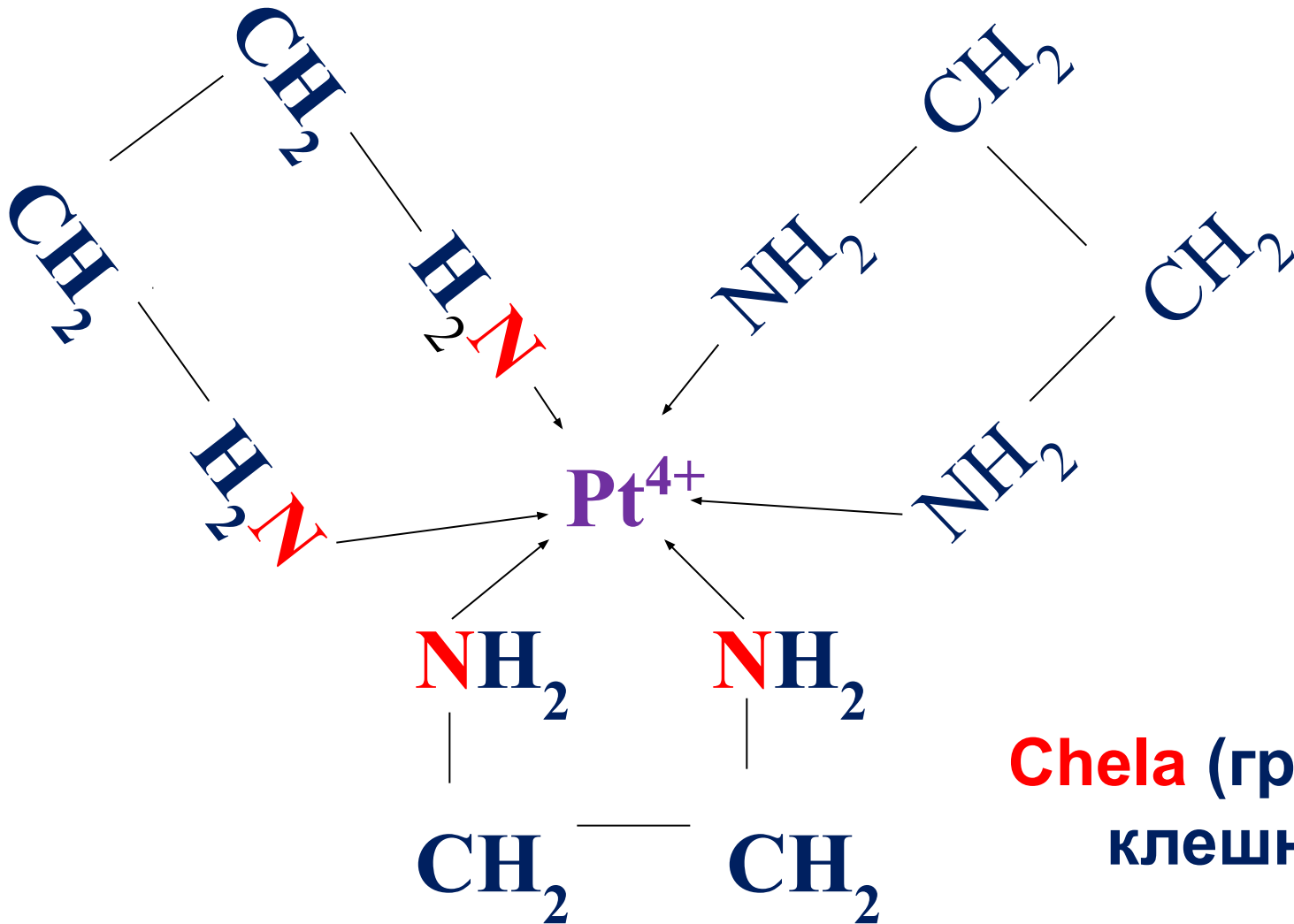
Лев Алекса́ндрович Чуга́ев

(4(16).10. 1873 — 23.09 1922)

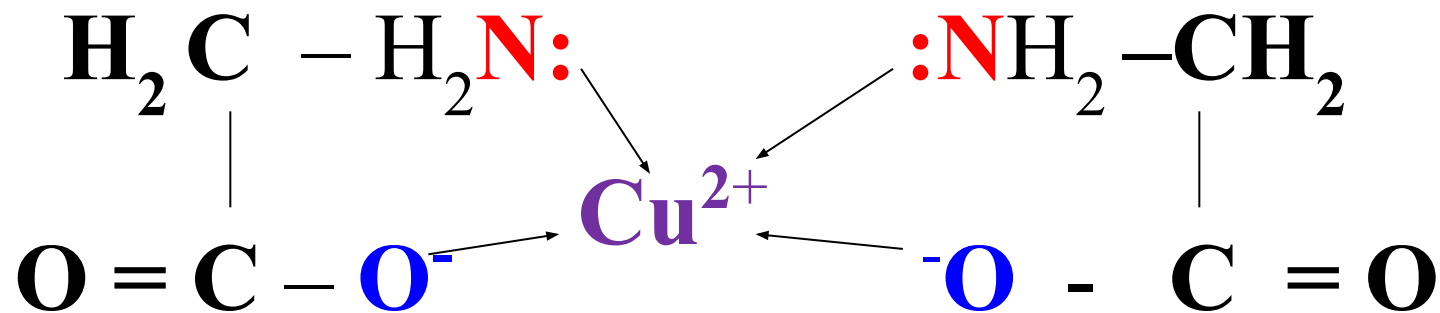
**Русский, советский химик и биохимик.
Главные темами научных исследований
были:**

- оптическая деятельность органических соединений**
- химия терпенов и камфары**
- комплексные соединения**

Этилендиаминовый комплекс платины(IV):



Chela (греч.) -
клешня



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

Комплексные соединения в растворах

Эффективность донорно-акцепторного взаимодействия лиганда и комплексообразователя, а, следовательно, и прочность связи между ними определяется их поляризуемостью - способностью трансформировать свои электронные оболочки под внешним взаимодействием.

По этому признаку реагенты подразделяются на:

- «жесткие»** (малополяризуемые)
- «мягкие»** (легкополяризуемые)

Жесткие и мягкие кислоты и основания ЖМКО

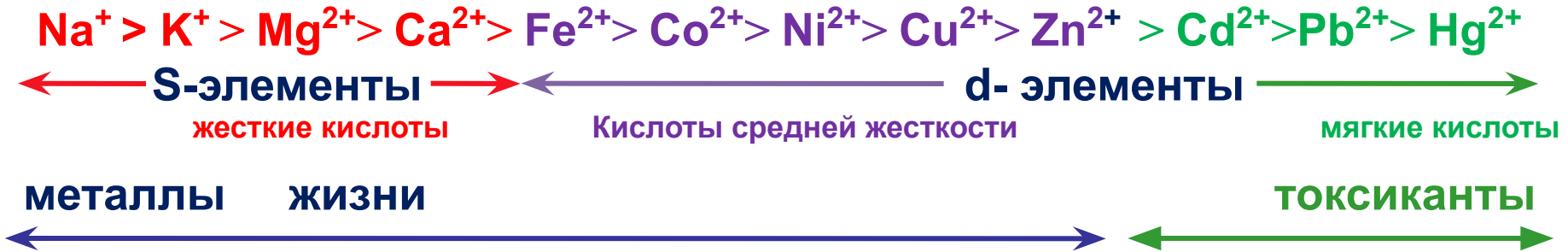
Кислоты (по Льюису) – акцепторы электронов Al^{3+} ,
 Fe^{3+} , Pb^{2+}

Основания (по Льюису) – доноры электронов $:NH_3$,
 $H_2O:$, O^{2-} , S^{2-}

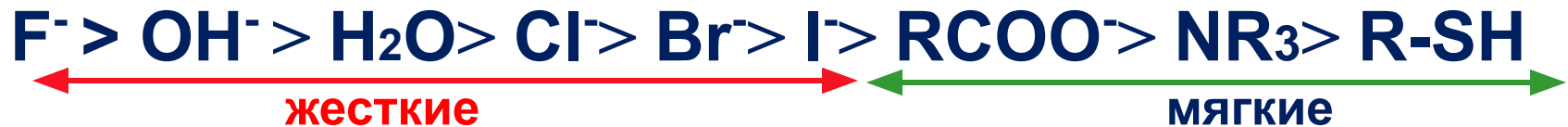
Для **«жестких»** частиц характерны высокий заряд при небольших размерах, малая поляризуемость

Для **«мягких»** частиц, наоборот, характерно наличие достаточно большого радиуса и низкого заряда, что обуславливает их высокую поляризуемость.

Металлы – комплексообразователи



Лиганды



Ковалентная
(диссоциация по типу слабого
электролита)



Ионная связь
(диссоциация по типу сильного
электролита)

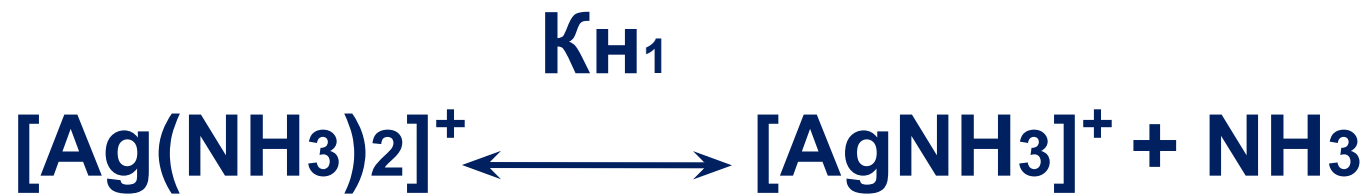
Константа нестойкости и константа устойчивости

1. Первичная диссоциация (по типу сильных электролитов)



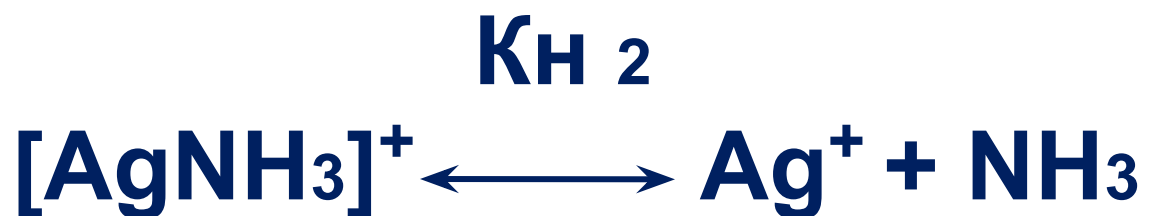
Константа нестойкости и константа устойчивости

2. Вторичная диссоциация(по типу слабых электролитов, ступенчато)



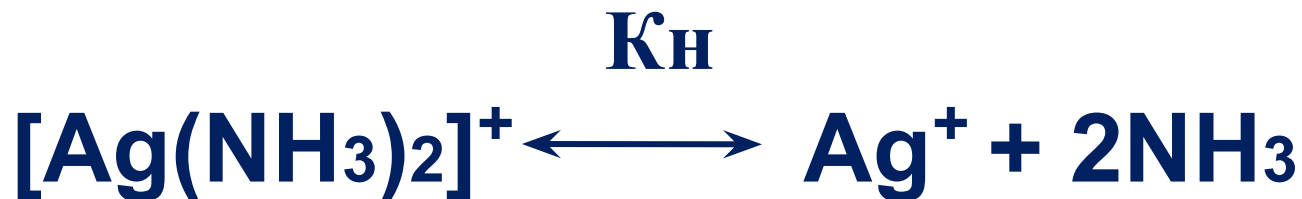
$$\hat{E}_{\delta} = \hat{E}_{i_1} = \frac{[\text{NH}_3][\text{AgNH}_3^+]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}$$

2. Вторичная диссоциация



$$\hat{E}_{i2} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]}{[\text{AgNH}_3^+]}$$

Суммарно:



$$K_H = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}$$

Общая константа нестойкости

$$K_H = K_{H1} \cdot K_{H2}$$

Чем меньше K_H , тем комплекс прочнее

Константа устойчивости K_U

$$K_U = 1/K_H$$

Чем больше K_U , тем комплекс прочнее

Разрушение комплексных соединений

Разрушить комплекс



Связать один из ионов

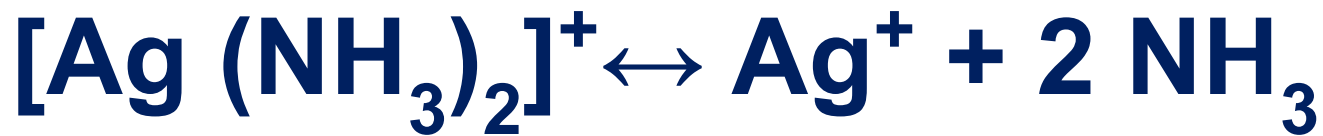
Труднорастворимый осадок

Слабый электролит

Окислить или восстановить

Выделить в виде газа

Связать в более прочный комплекс



+ KI

Образование
труднорастворимого
Осадка
AgI

+ HNO₃



+ KCN

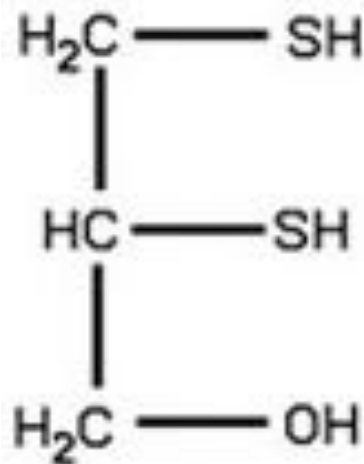
Образование
более прочного комплекса



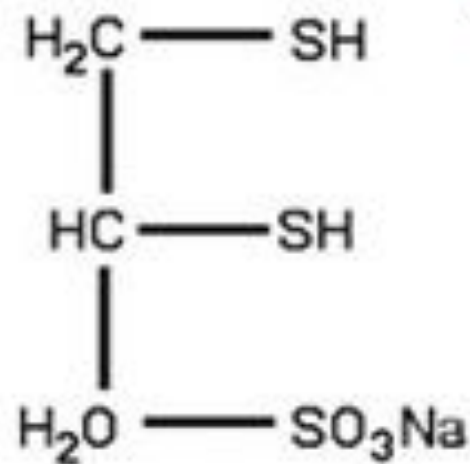


Хелатотерапия

- выведение тяжелых металлов из организма под действием хелатирующих реагентов-детоксикантов



Британский
антилюизит (БАЛ)



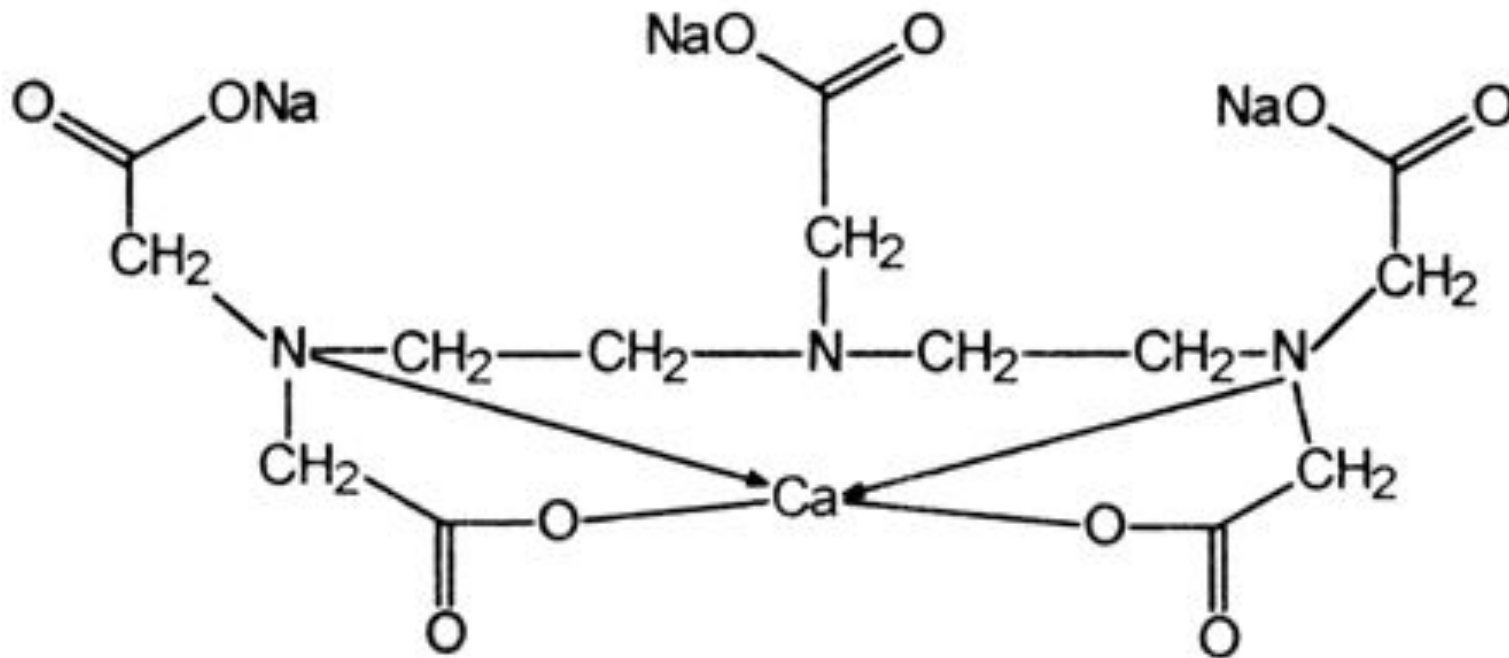
Унитиол

Препараты эффективно выводят из организма As, Hg, Cr, Bi

ЭДТА и его производные (**Na₂ЭДТА** или **трилон Б**) используются при почечно-каменной болезни и при отравлениях тяжелыми металлами.

При больших дозах ЭДТА связывает значительное количество ионов кальция, обедняя организм этим элементом , что вызывает расстройство многих функций.

Пентацин - производное диэтилентриамин-пентауксусной кислоты - **CaNa₃ДТПА** применяют при отравлениях радиоактивными элементами.

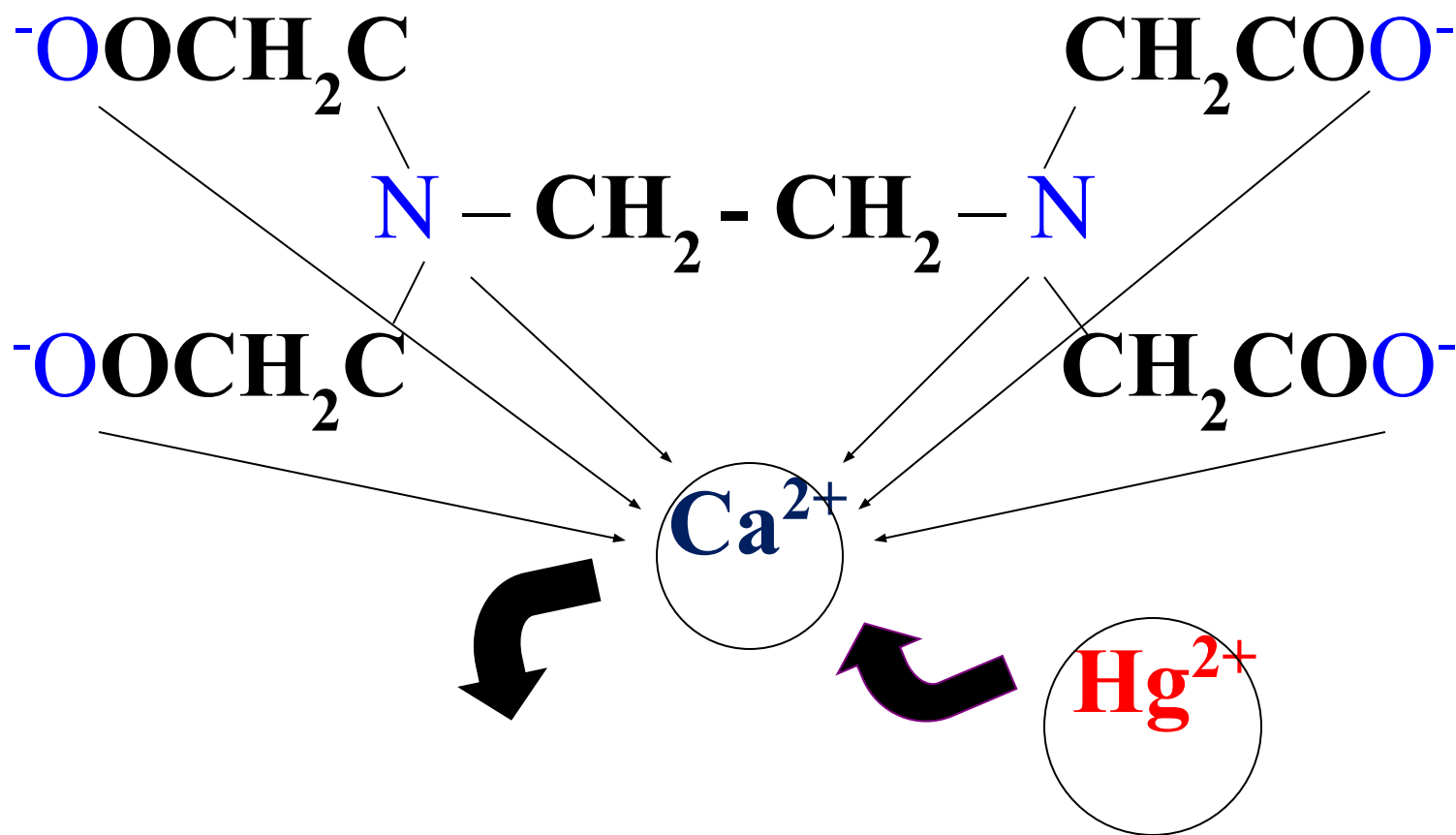


пентацин

Для детоксикации организма при отравлении металлами-токсикантами (свинца, ртути, кадмия, урана) используют препарат **тетрацин-кальций (Na₂CaЭДТА)**, имеющий низкое сродство к ионам кальция.

При долгом приеме тетрацин-кальция рекомендуется принимать препараты железа и витамина В12, чтобы уменьшить побочное действие препарата, связанное с образованием им комплексов с катионами железа или кобальта, входящих в состав важных биоконплексов

тетрацин



Принципы хелатотерапии

- 1. Детоксикант (лиганд) должен эффективно связывать ионы-токсиканты то есть...!!!!!! - вновь образующиеся соединения должны быть прочнее, чем те, которые существовали в организме**
- 2. Детоксикант не должен разрушать жизненно необходимые соединения то есть.....!!!!!! – соединения, которые могут образовываться при взаимодействии детоксиканта и ионов биометаллов должны быть менее прочными, чем существующие в организме**

Антидоты:

УНИТИОЛ

БАЛ

ЭДТА,

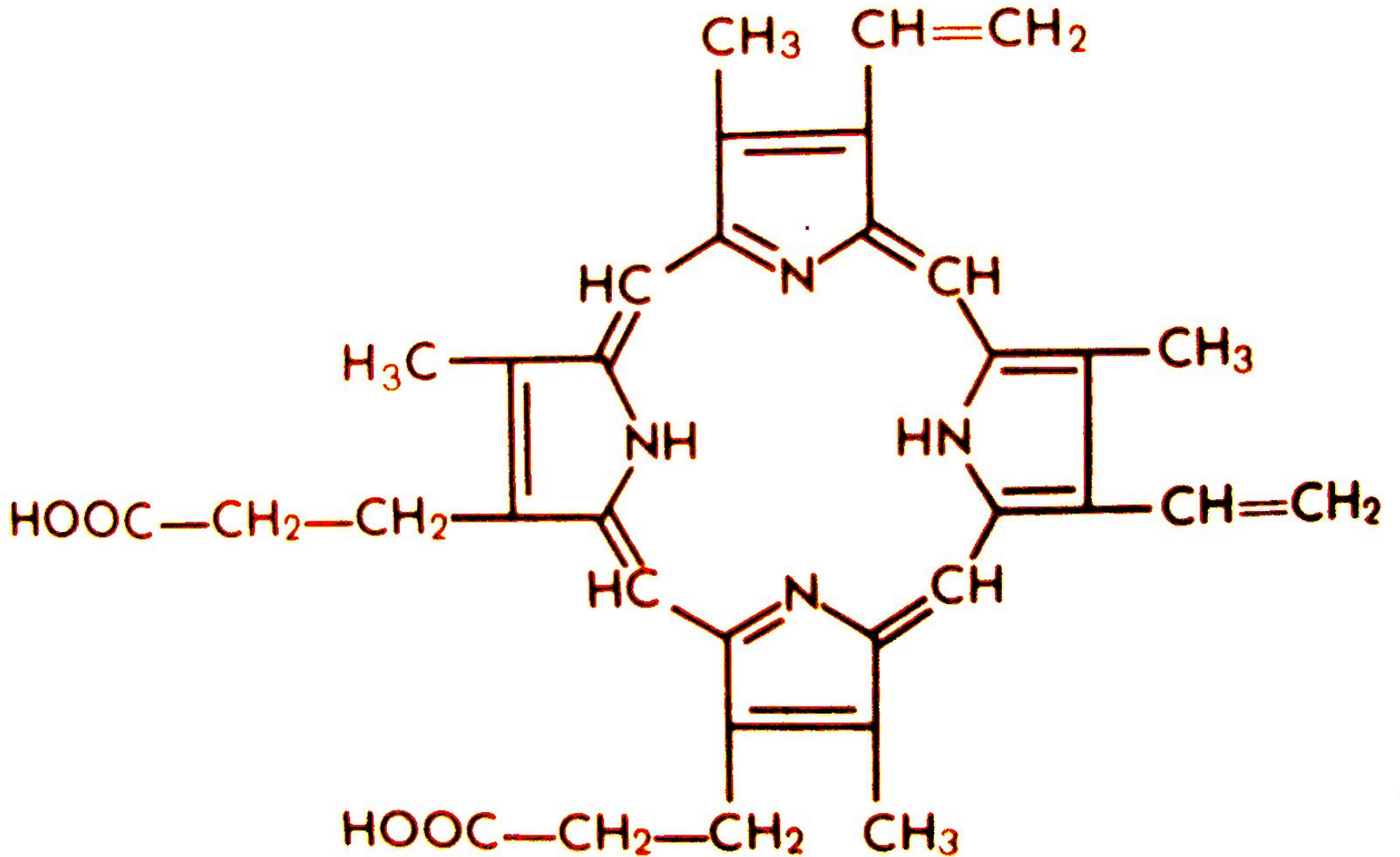
Na₂ЭДТА,

Na₂CaЭДТА

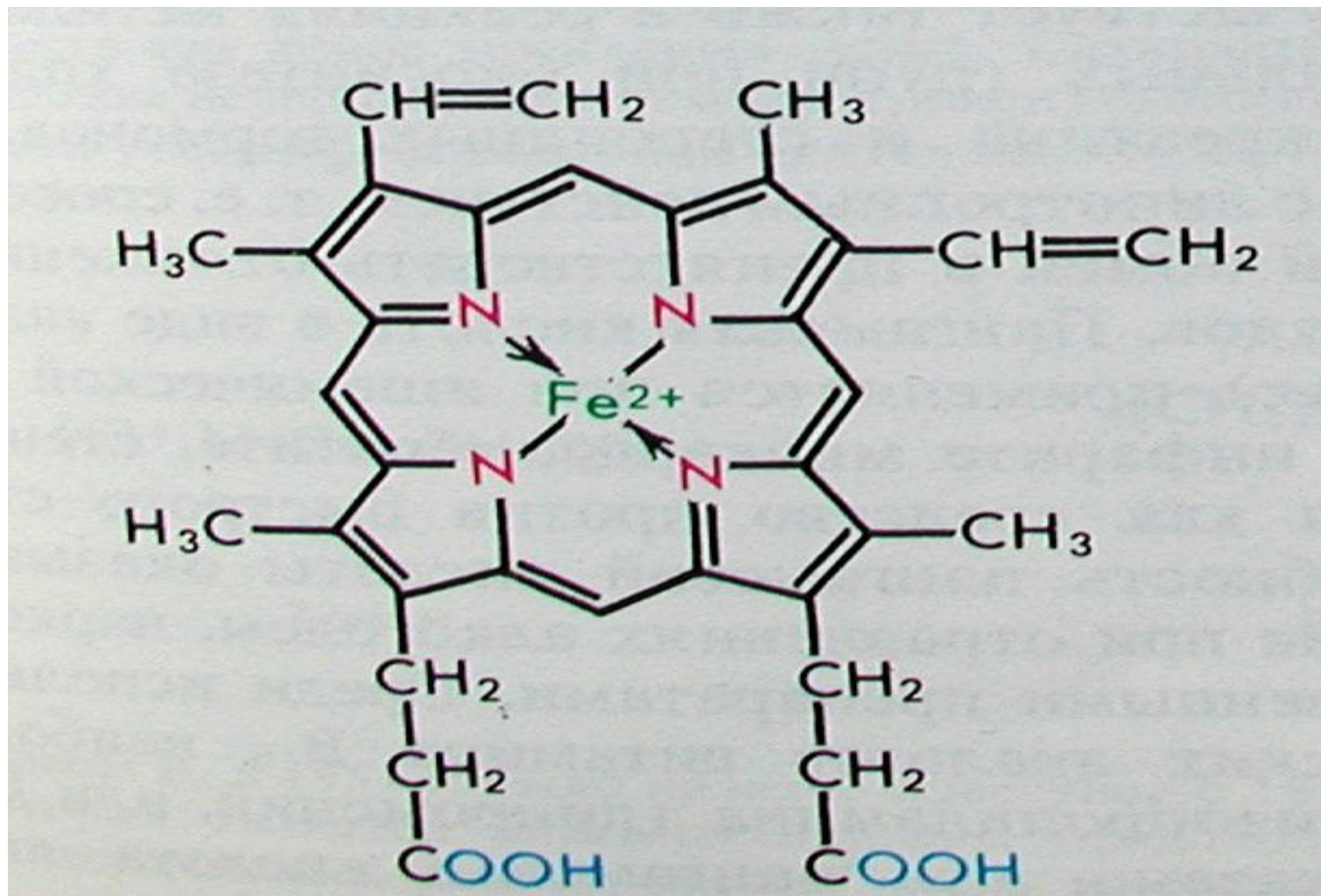
Биологическое значение комплексов:

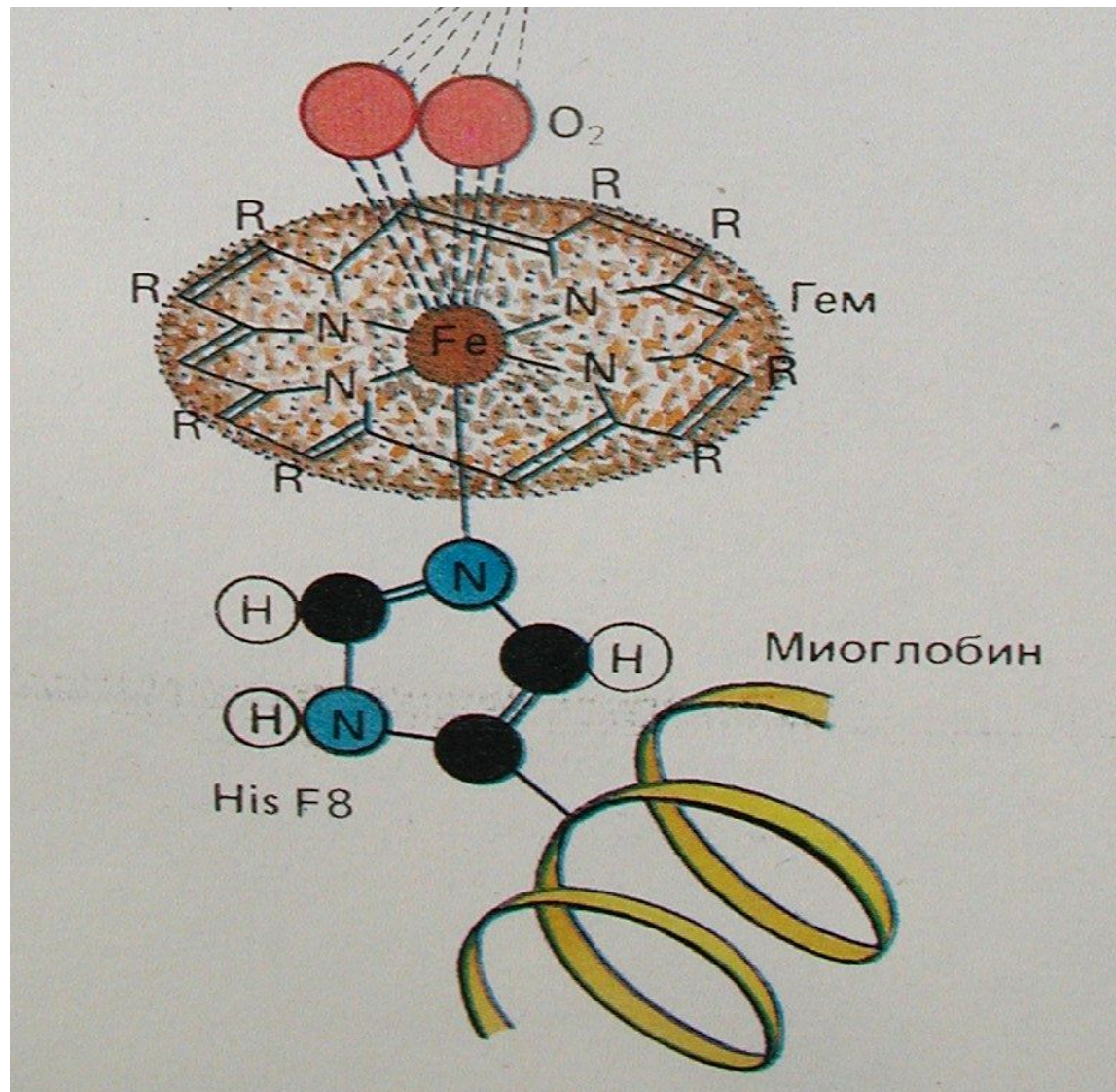
- 1. Ионы d-металлов образуют комплексы с природными биолигандами: белками, аминокислотами, полинуклотидами, порфинами, ферментами.**
- 2. Cu^{2+} -содержащий комплекс - супероксиддисмутаза (СОД) препятствует накоплению в организме свободных радикалов.**
- 3. Комплекс порфирина с Fe^{2+} - основа гемоглобина и цитохрома.**

Порфирин:



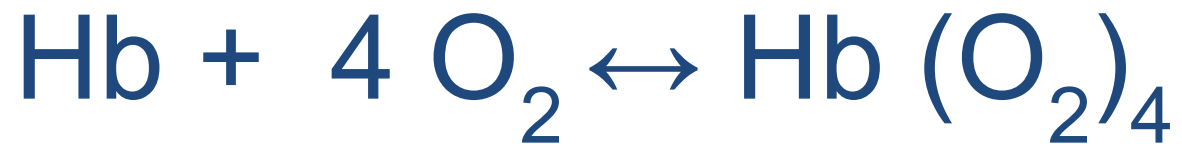
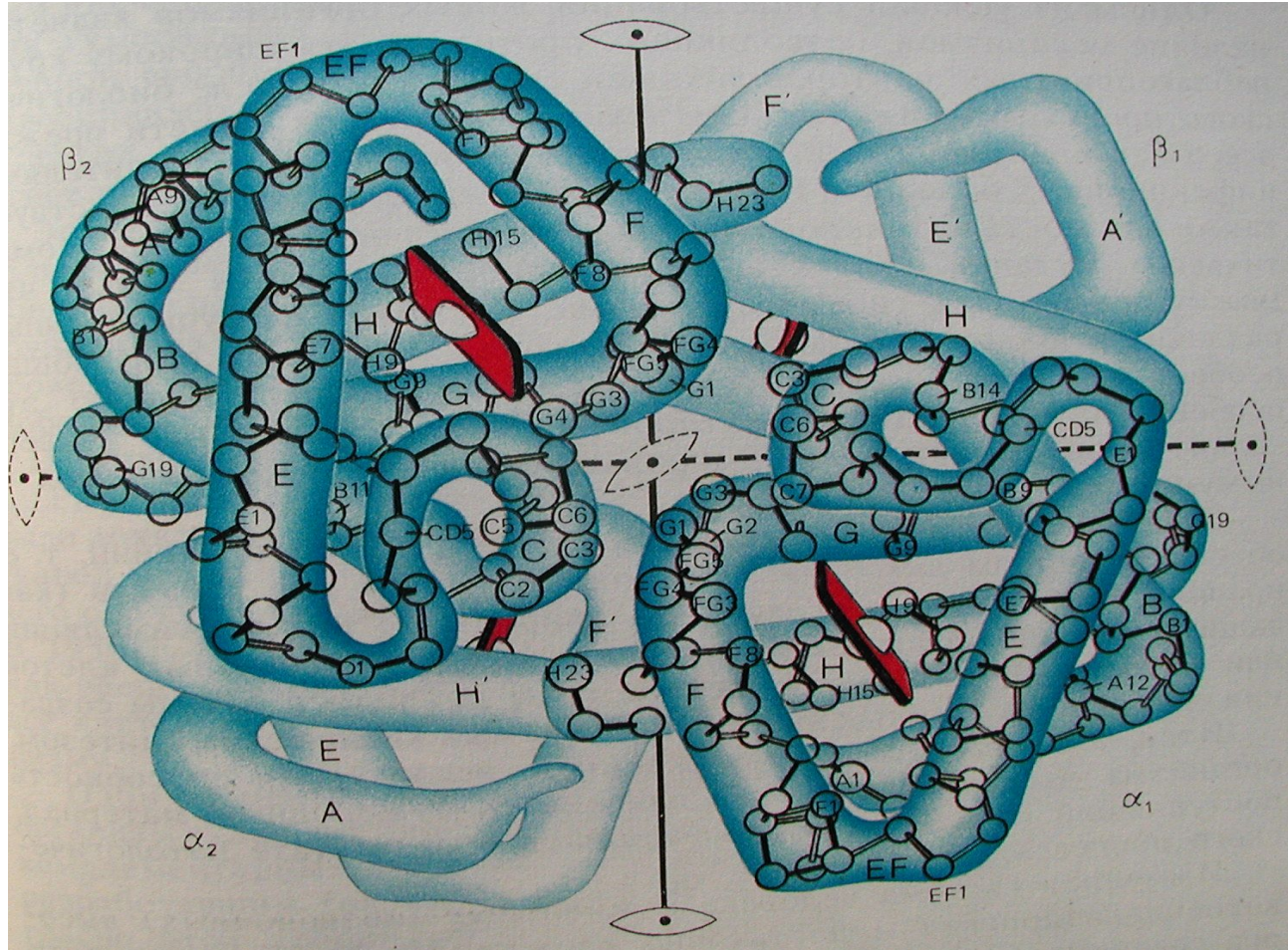
Активный центр миоглобина –
макроциклическое соединение – гем:



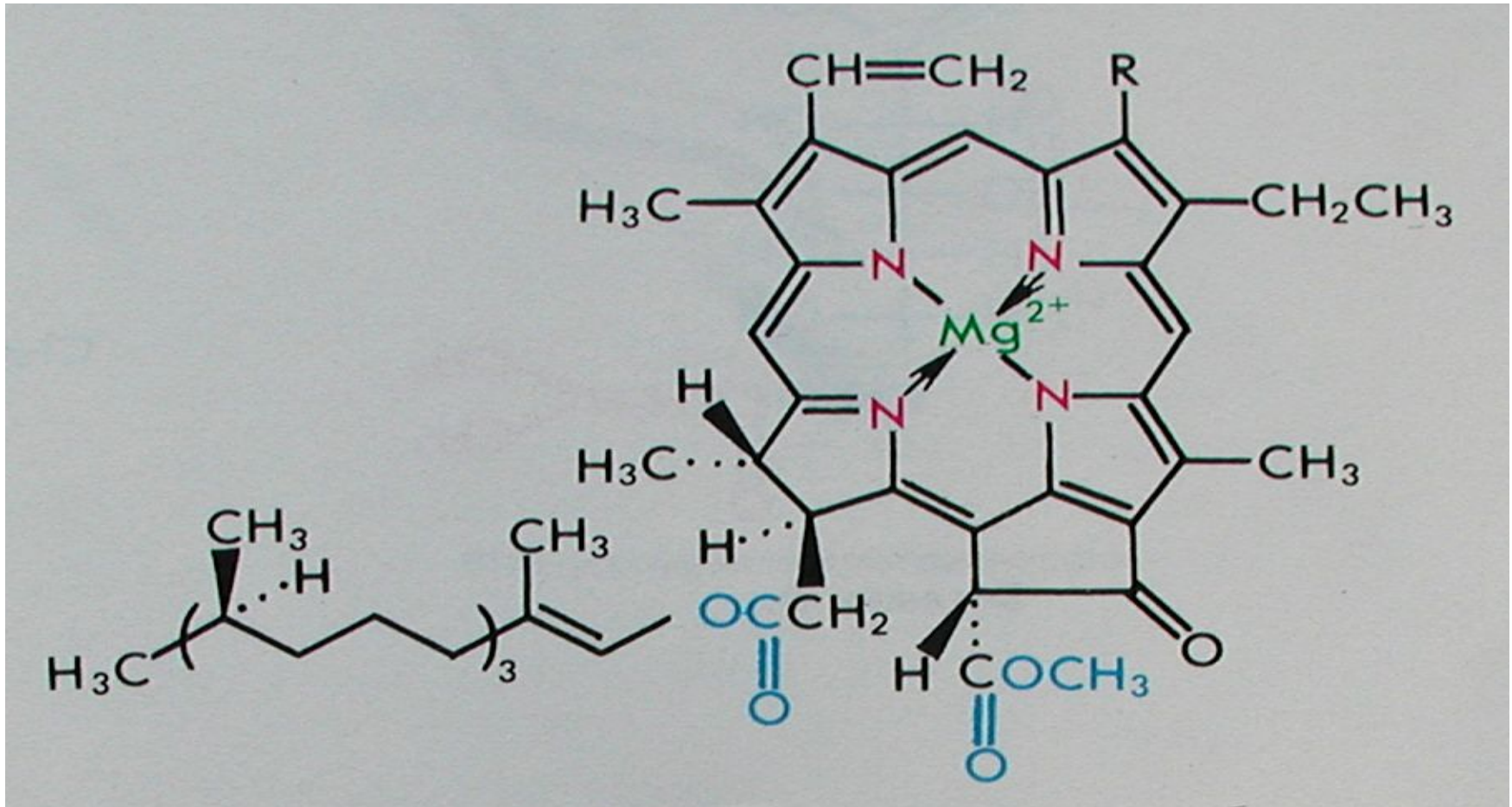


Создаёт депо кислорода в мышцах

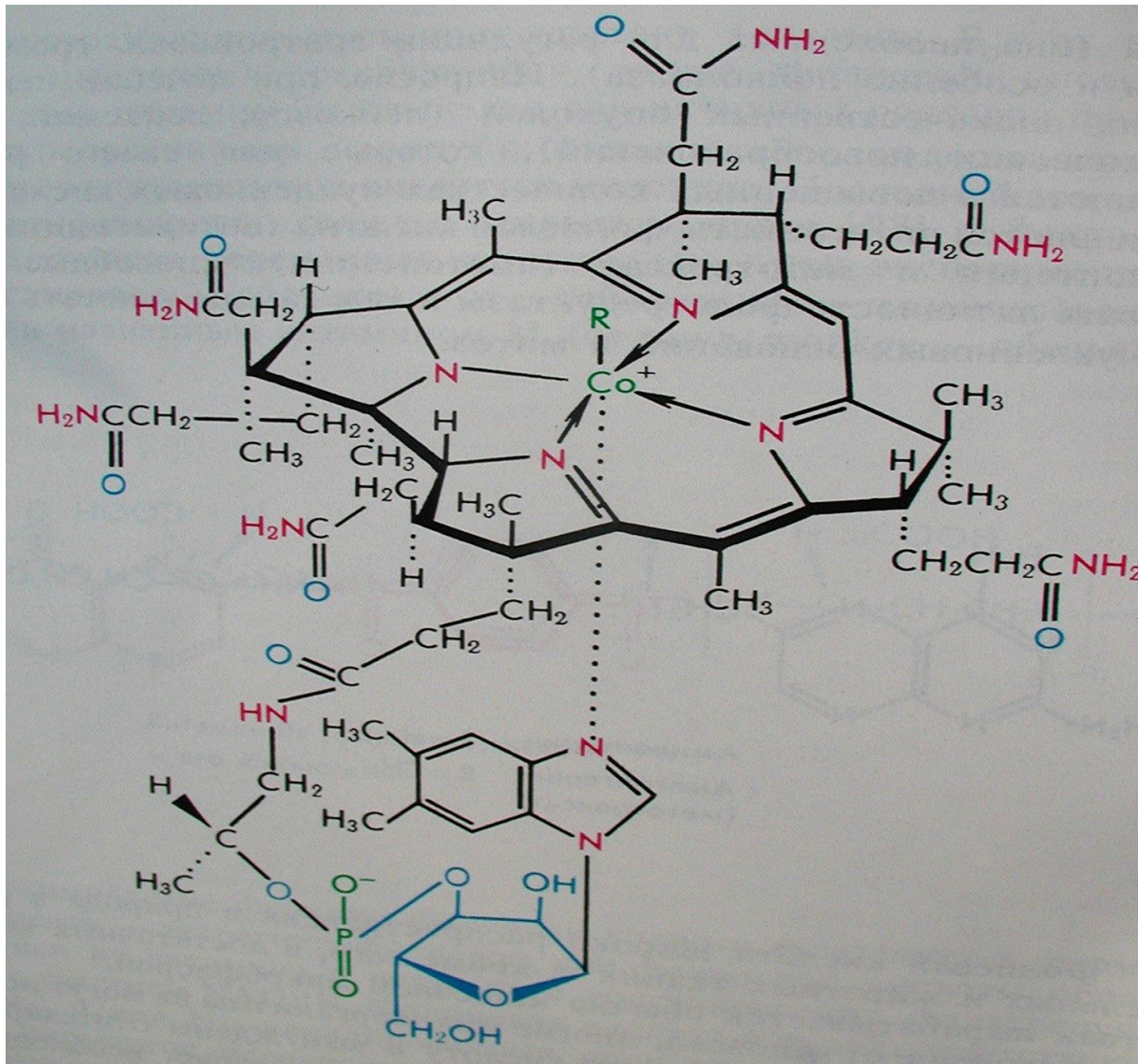
Гемоглобин:



Зеленый пигмент растений – хлорофилл:

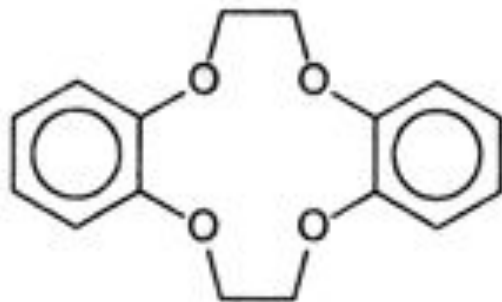


Синтезирует реакцию фотосинтеза

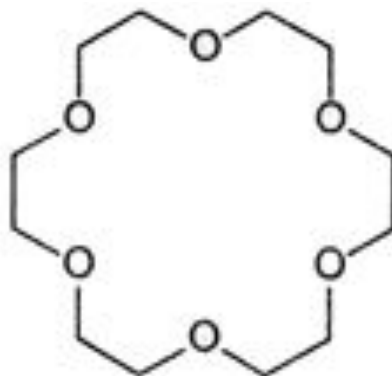


Витамин В₁₂

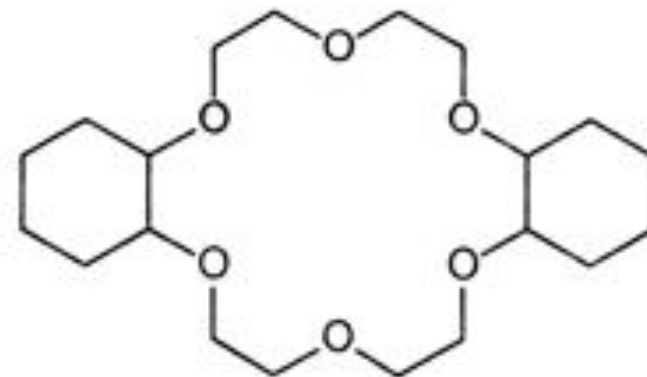
Ионофоры (краун-эфиры) – комплексоны с S-элементами содержат от 3 до 12 атомов кислорода и образуют стабильные комплексы с рядом катионов, обычно в соотношении 1:1.



дибензо-12-краун-4



18-краун-6



Дициклогексил-18-краун-6

**-противоопухолевый препарат:
цис-изомер
дихлородиамминплатины (цис-
платин)**



Спасибо за внимание!