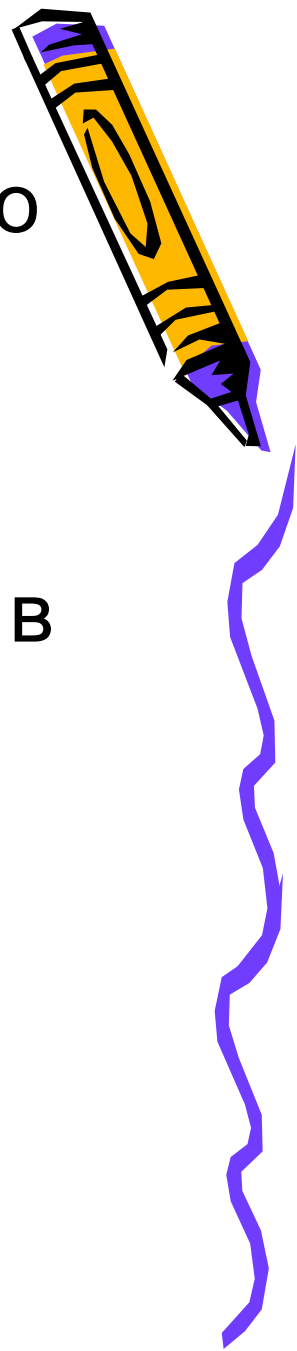




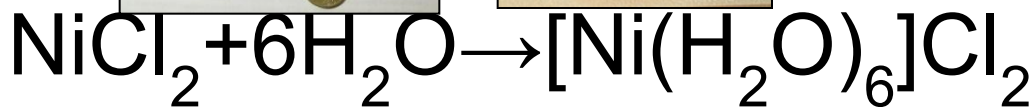
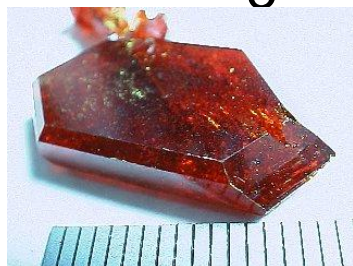
**Лигандообменные
равновесия и процессы.
Строение комплексных
соединений.**



Комплексными называют сложные частицы, образованные из реально существующих более простых, способные к самостоятельному существованию как в кристаллическом состоянии, так и в растворе



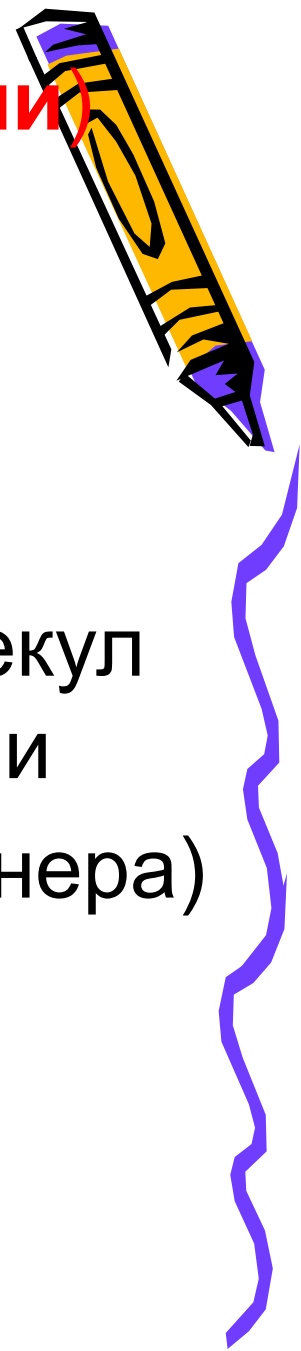
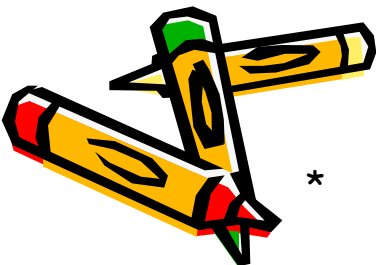
*



*

Комплексными (координационными) соединениями называют вещества, молекулы которых состоят из центрального атома (или иона) **M**, непосредственно связанного с определенным числом **n** других молекул (или ионов) **L**, называемых лигандами (определение основано на теории Вернера)

Положения теории Вернера:

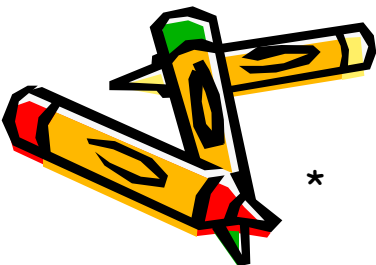
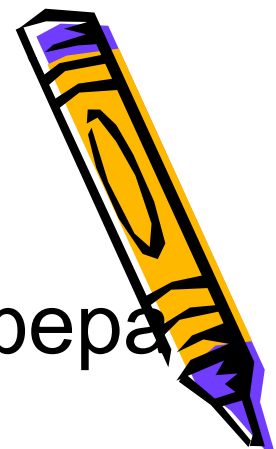
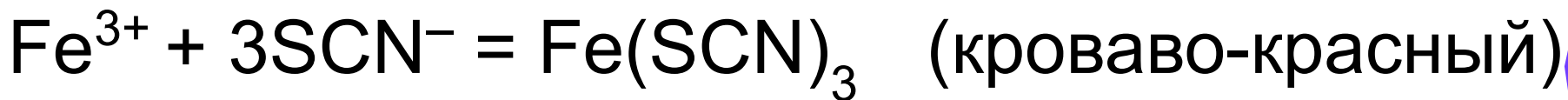


1. **M + L = внутренняя сфера**

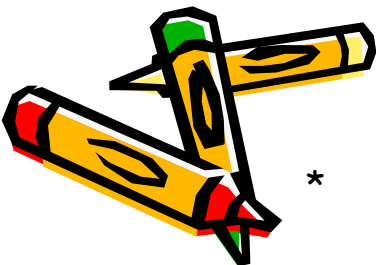
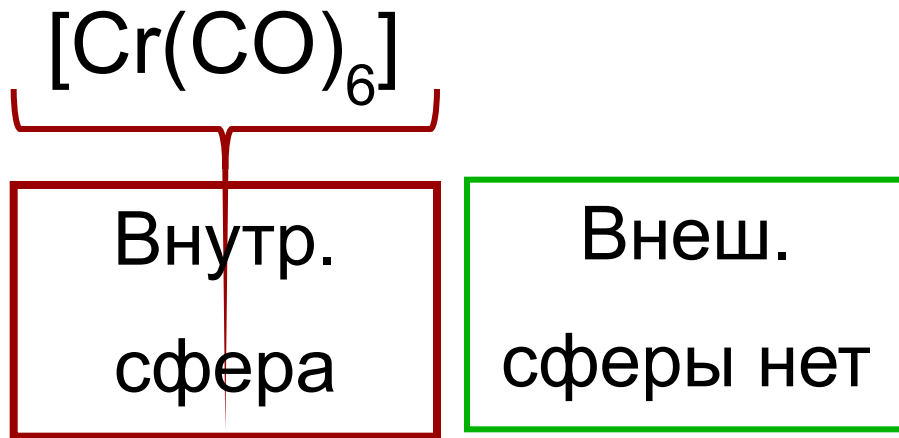
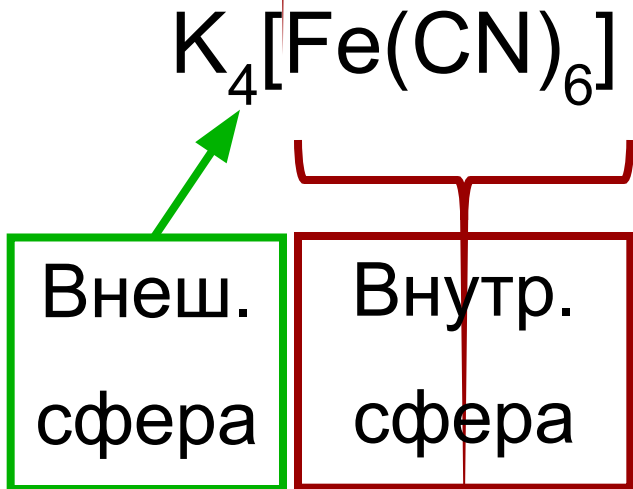
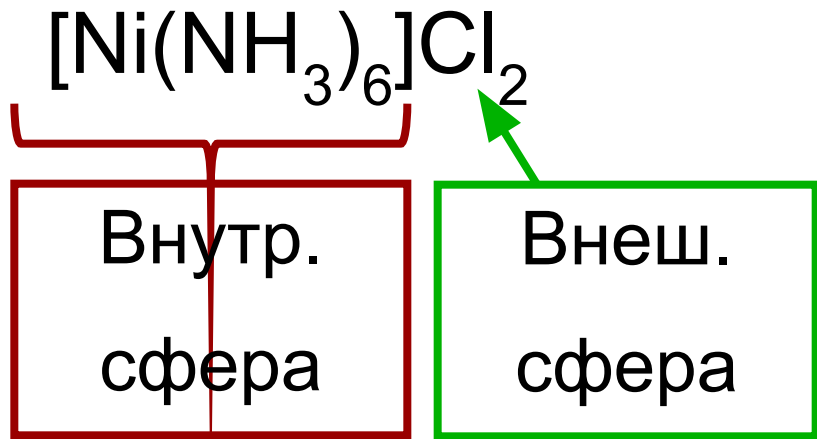
(обозначается [])

2. ионы за пределами [] – внешняя сфера
(противоионы)

При этом в растворе ионы составляющие
внутреннюю сферу не обнаруживаются:

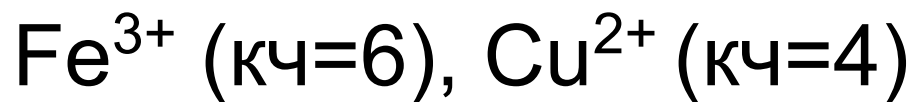


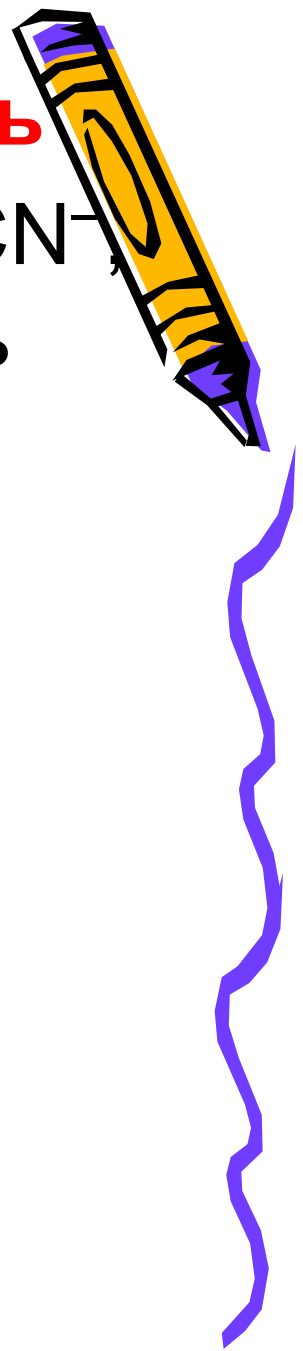
*



*

3. число связей
комплексообразователя –
координационное число (кч),
часто кч = валентность•2

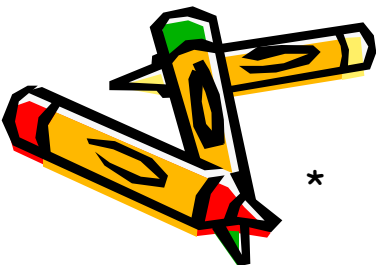




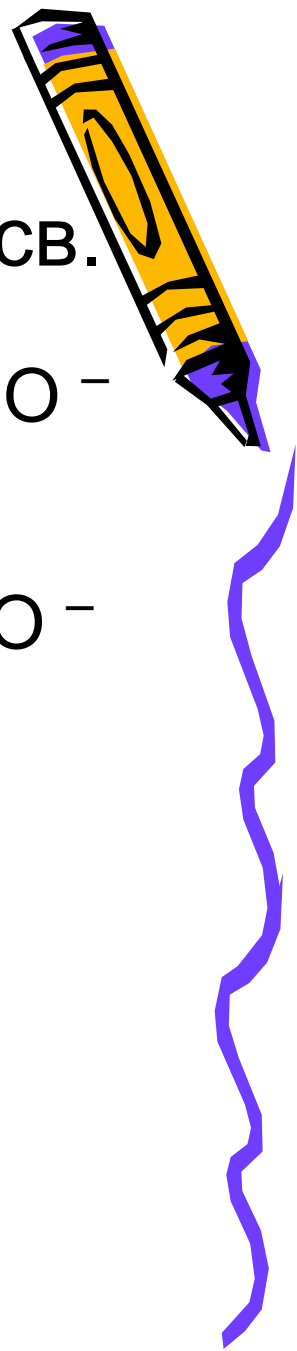
4. число связей лиганда – **дентантность**

- монодентантные ($\text{H}_2\text{O}:$, CN^- , $:\text{NH}_3$, SCN^- , Cl^- , Br^- , I^- , F^- , OH^- , NO_2^-) – одна связь

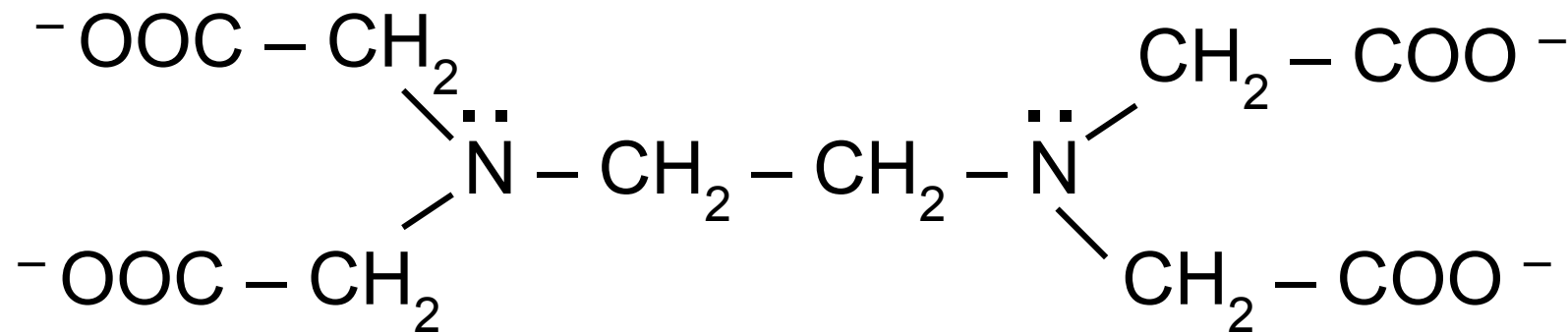
- бидентантные (CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $:\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$) – две связи



*

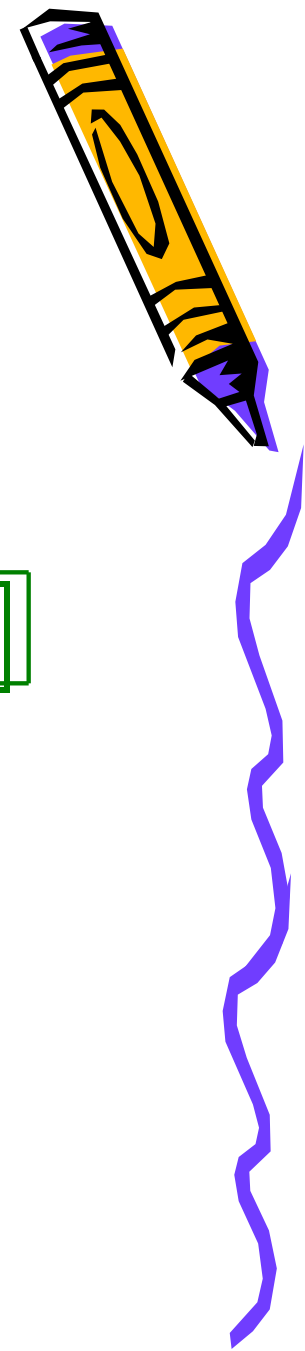
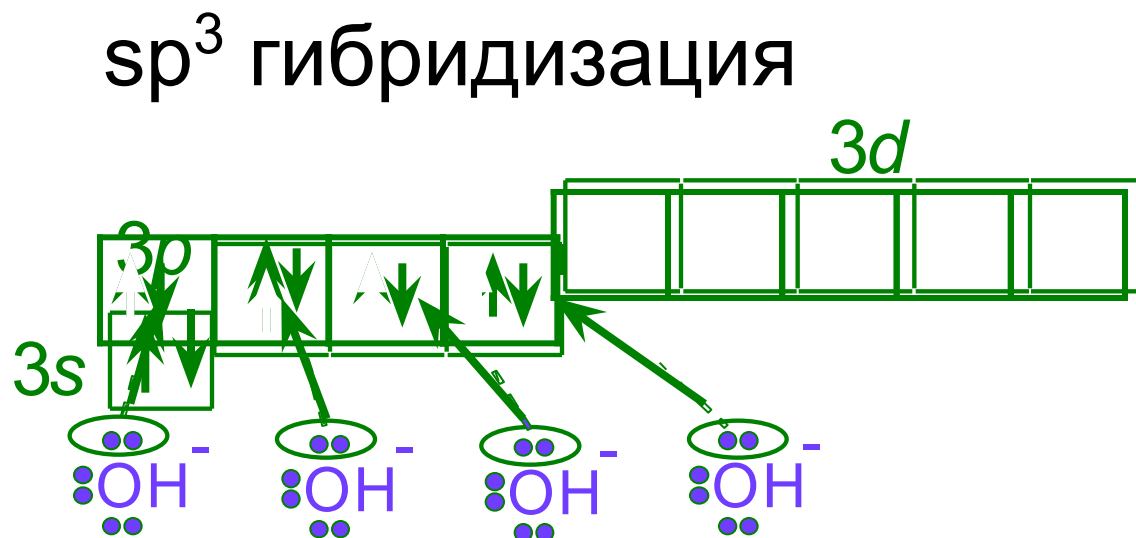


- полидентантные (ЭДТА) – больше 2-х св.



*

Механизм образования донорно-акцепторных связей:



как правило, лиганды – доноры
электронов,
комплексообразователь – акцептор,
но есть исключение $[\text{HgI}_4]^{2-}$:

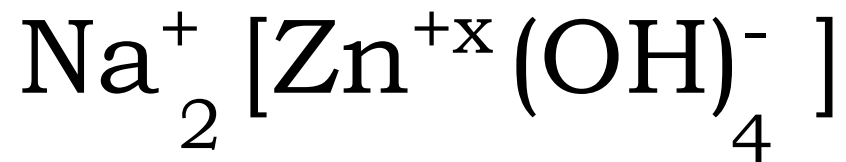
ион Hg^{2+} - донор электронов (... $5d^{10} 6s^2$)

I^- - акцептор (... $5s^2 4d^{10} 5p^6 5d^0 5f^0$)



*

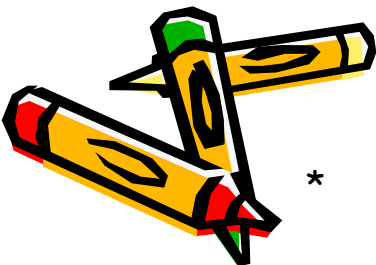
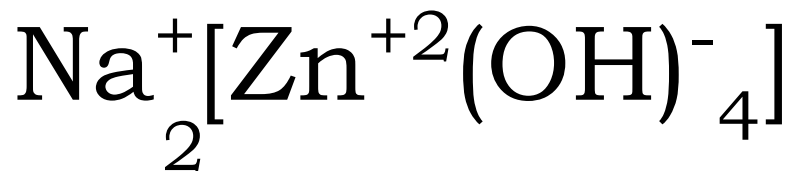
Расчет заряда комплексообразователя
исходя из электронейтральности:



$$(+1) \cdot 2 + x + (-1) \cdot 4 = 0$$

$$x = 0 - 2 + 4$$

$$x = +2$$



*

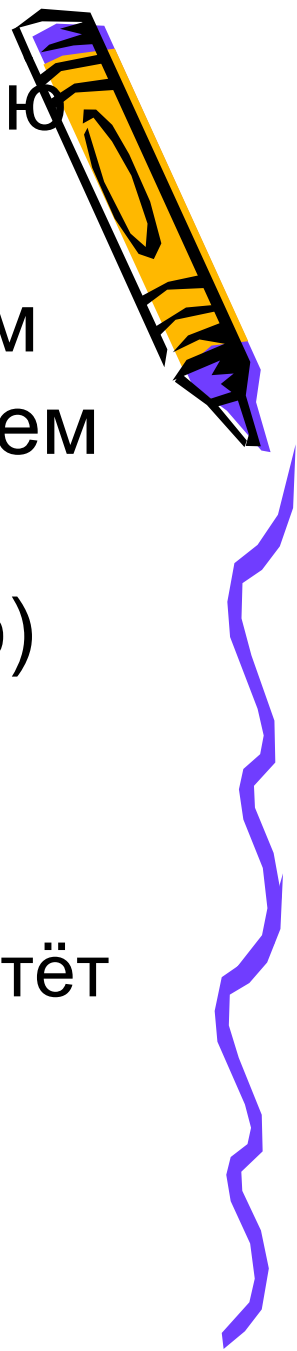
На способность к комплексообразованию
влияют:

1. Природа комплексообразователя (чем больше радиус M и больше число \tilde{e} , тем больше поляризуемость и \Rightarrow больше способность к комплексообразованию)

$$s \ll p < d < f$$



Способность к комплексообразованию растёт



2. Природа лиганда (чем больше поляризуемость лиганда, т. е. способность трансформировать свои электронные оболочки под внешние воздействия, тем прочнее связь с Me)

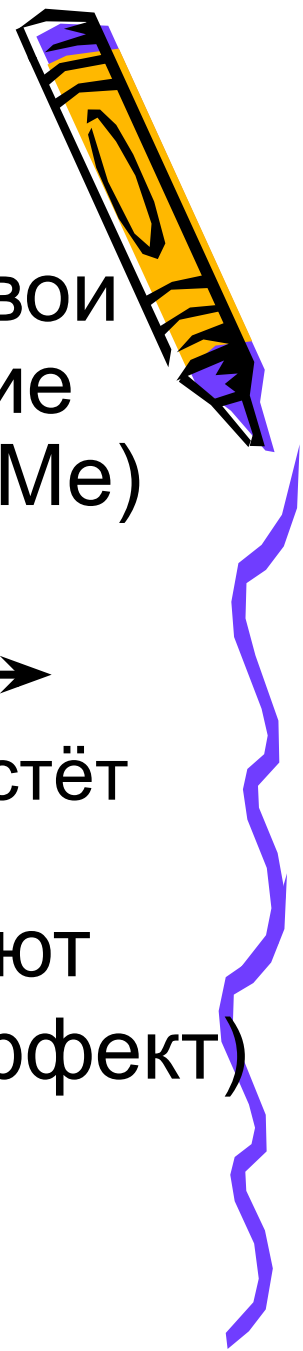


Способность к комплексообразованию растёт

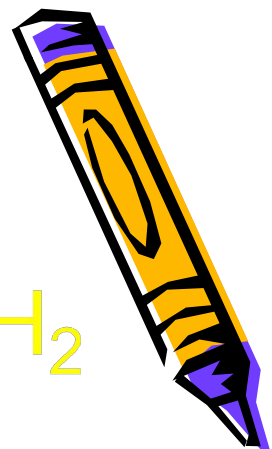
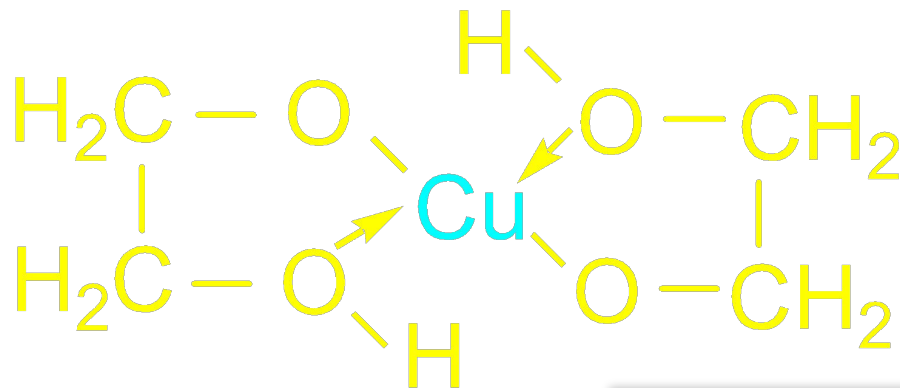
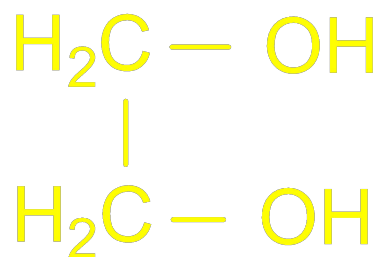
Би- и полидентантные лиганды образуют более прочные связи с M (хелатный эффект)



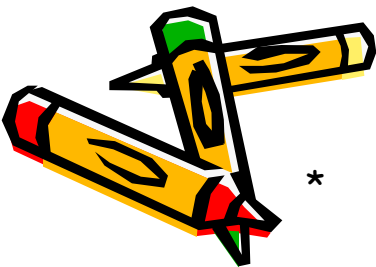
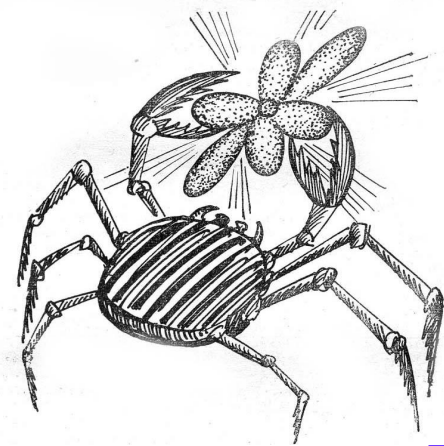
*



хелатные соединения (лат. kela – клешня)



каждая молекула этандиола образует 2 связи с Cu^{2+} -одну по обменному, другую по донорно-акцепторному механизму



*

НОМЕНКЛАТУРА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

ЧИСЛИТЕЛЬНЫЕ:

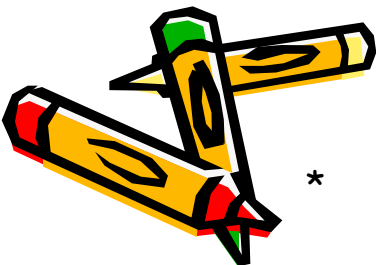
2- ди-

3- три-

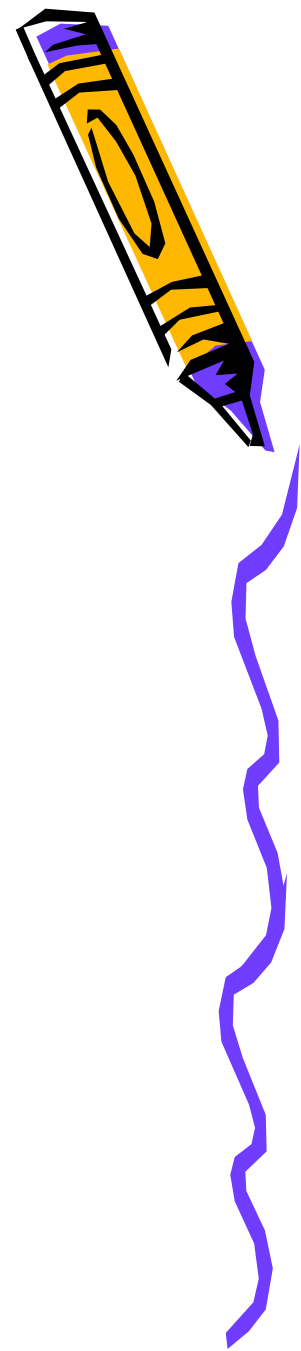
4- тетра-

5- пента-

6- гекса-



*



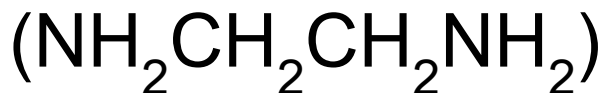
НАЗВАНИЯ ЛИГАНДОВ:

H_2O – аква-

NH_3 – аммин-

CO – карбонил-

en – этилендиаммин-



H^+ - гидро-

OH^- - гидроксо-

O^{2-} - оксо-

SO_3^{2-} - сульфито-

SO_4^{2-} - сульфато-

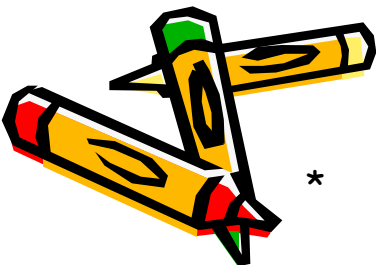
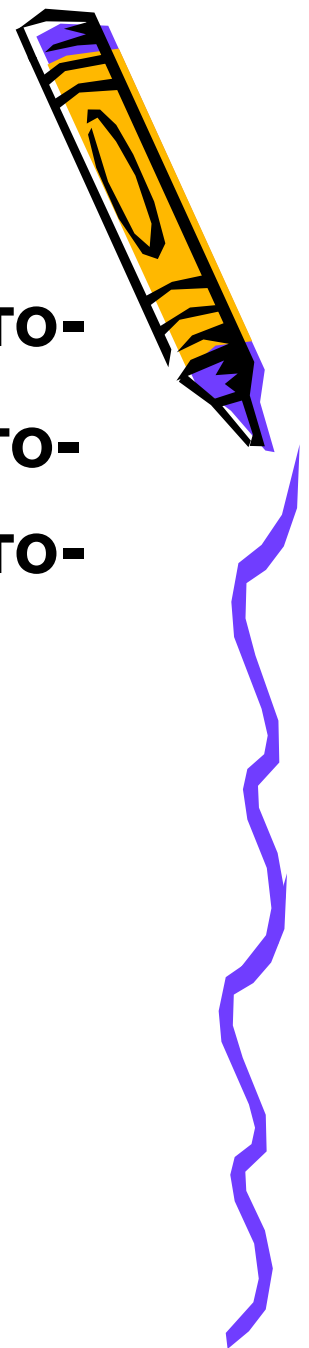
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ - оксалато-

$(\text{NO}_3)^-$ - нитро-

$(\text{CN})^-$ - циано-

S^{2-} - тио-

F^- , Cl^- , Br^- , I^- - фторо-,
хлоро-, бромов-, йодо-



*

Названия комплексообразователя:

- в составе катиона – русское (железо, серебро, никель, медь и т. д.)
- в составе аниона – латинское название + ат

Fe - феррат

Cu - купрат

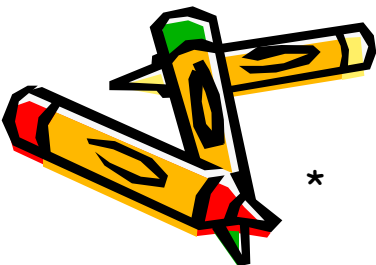
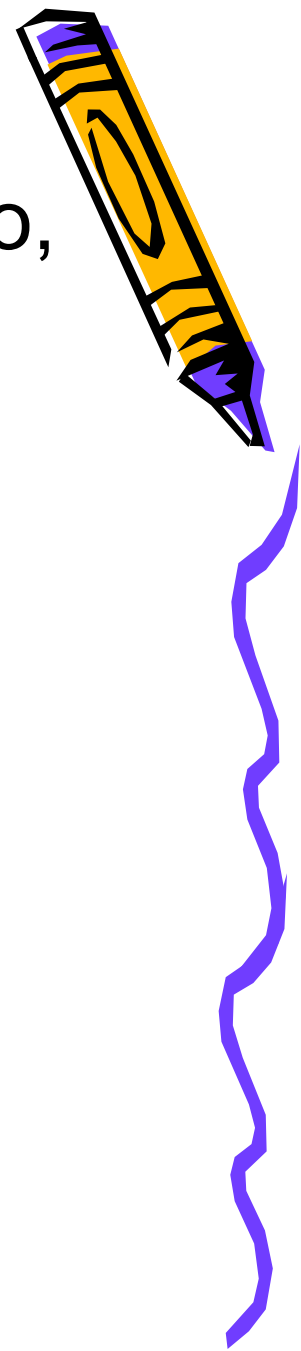
Ag - аргентат

Hg - меркурат

Zn - цинкат

Al - алюминат

Au - аурат



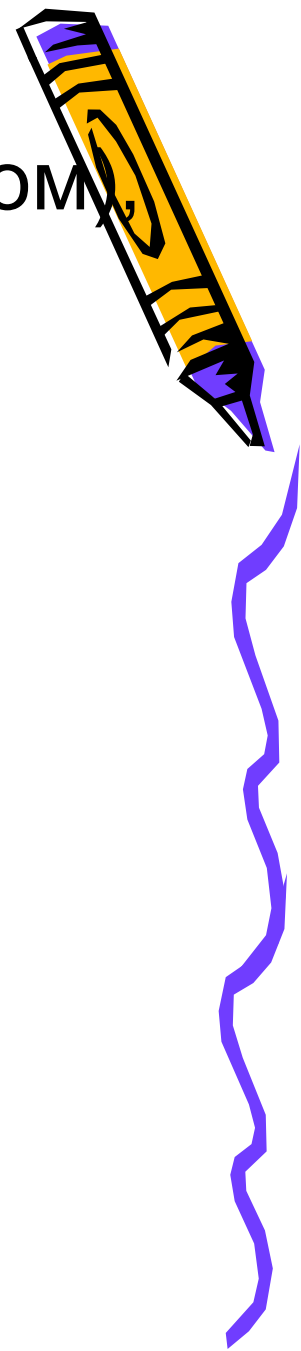
В названии комплекса:

сначала название аниона (одним словом)

потом название катиона (одним словом);

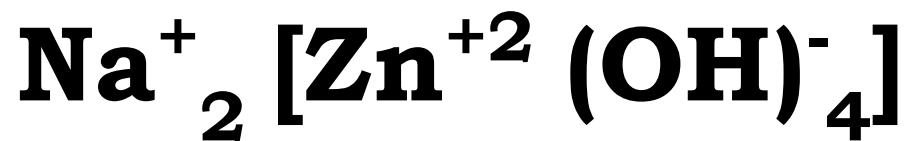
в названии комплексного иона:

1. число лигандов
2. название лигандов
3. название комплексообразователя;



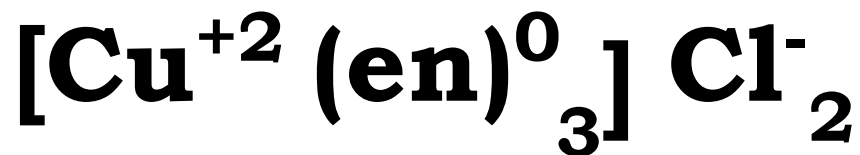
после названия комплексообразователя
указывается его валентность;
если разные лиганды, сначала
отрицательные, потом нейтральные,
потом положительно заряженные





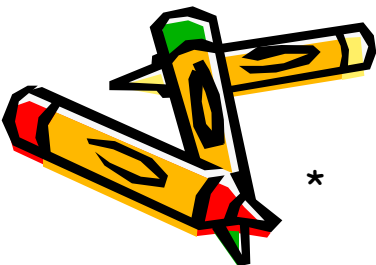
тетрагидроксоцинкат (II)

натрия

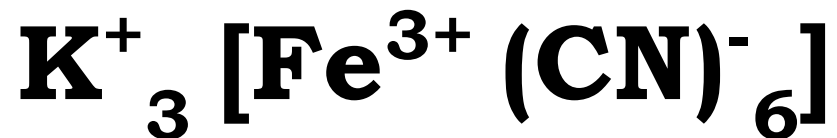


хлорид

триэтилендиамминмеди (II)



*



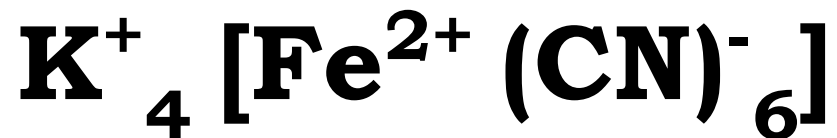
гексацианоферрат (III) калия



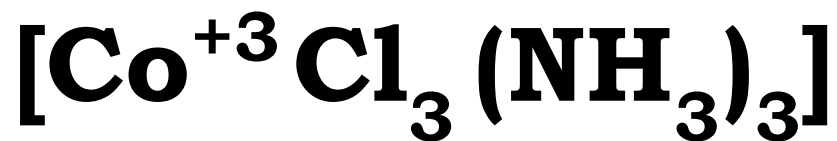
хлорид диамминсеребра (I)



*



гексацианоферрат (II) калия



трихлоротриамминкобальт (III)



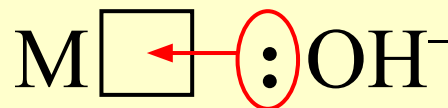
*

Классификация комплексных соединений

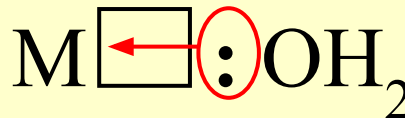


1. по природе лиганда:

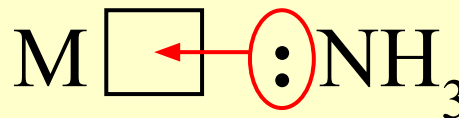
- гидроксокомплексы



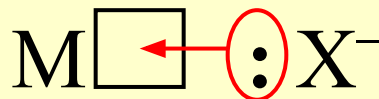
- аквакомплексы



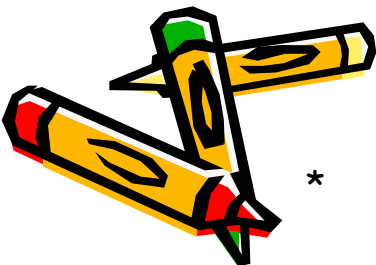
- амминокомплексы



- ацидокомплексы



и т. д.



*



2. по знаку заряда комплекса

- катионные $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$

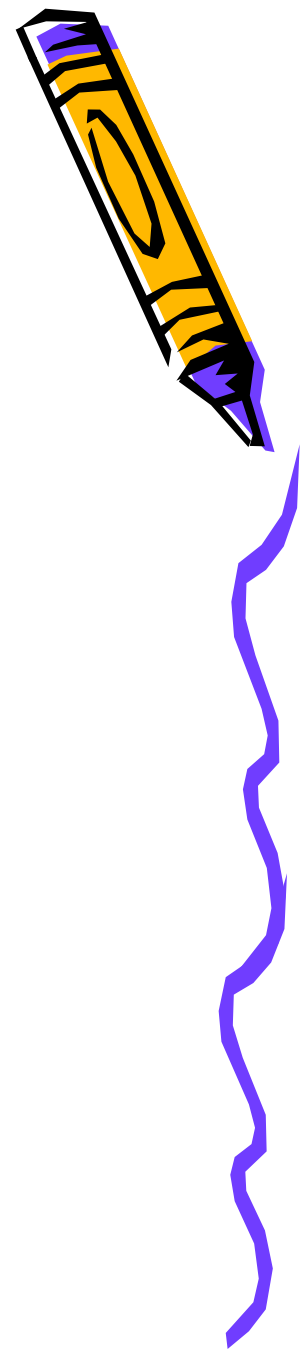
- анионные $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

- нейтральные $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$

3. По наличию или отсутствию циклов

- простые $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

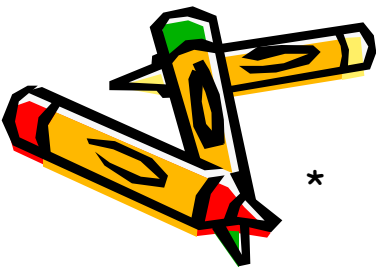
- циклические (хелаты и
внутрикомплексные соединения)



*

4. По составу и хим. свойствам

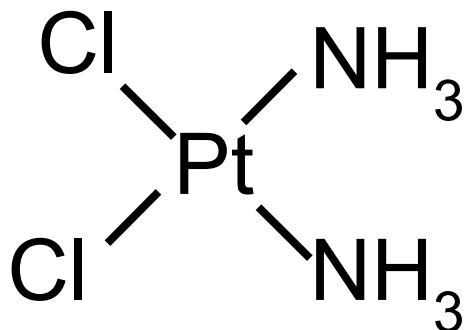
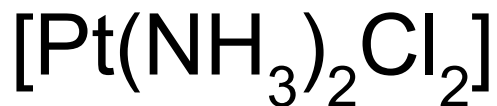
- кислоты $\text{H}[\text{AuCl}_4]$
- основания $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$
- соли $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$



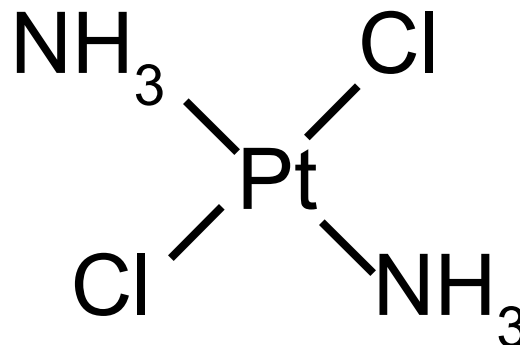
Изомерия комплексных соединений



1. геометрическая (цис-транс-изомерия)



цис-изомер
- противоопухолевая
активность



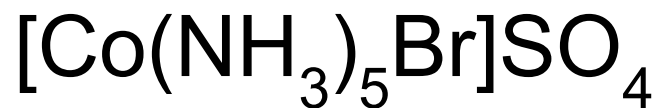
транс-изомер
- не активен



*

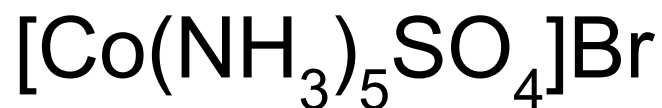


2. ионизационная



сульфат бромопентаамминкобальта (III)

(красно-фиолетовый)



бромид сульфатопентаамминкобальта (III)

(красный)

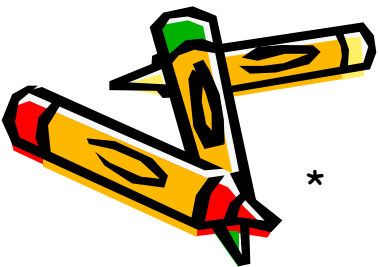


3. гидратная

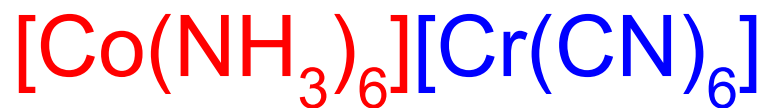
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ хлорид гексааквахрома (III)
(серо-фиолетового цвета)

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
гидрат хлорида хлоропентааквахрома (III)
(зелёно-фиолетового цвета)

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
дигидрат хлорида дихлоротетрааквахрома (III)
(тёмно-зелёного цвета)



4. координационная



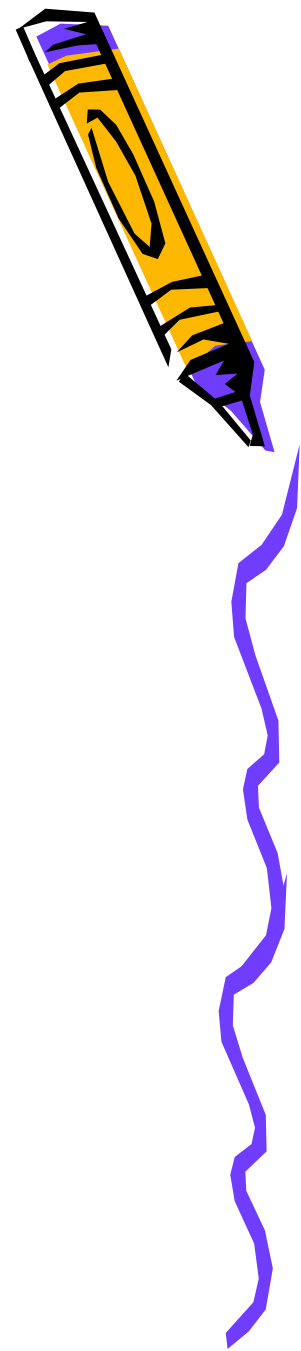
гексацианохромат (III)

гексаамминкобальта (III)



гексацианокобальтат (III)

гексаамминхрома (III)



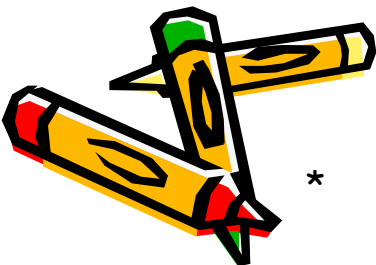
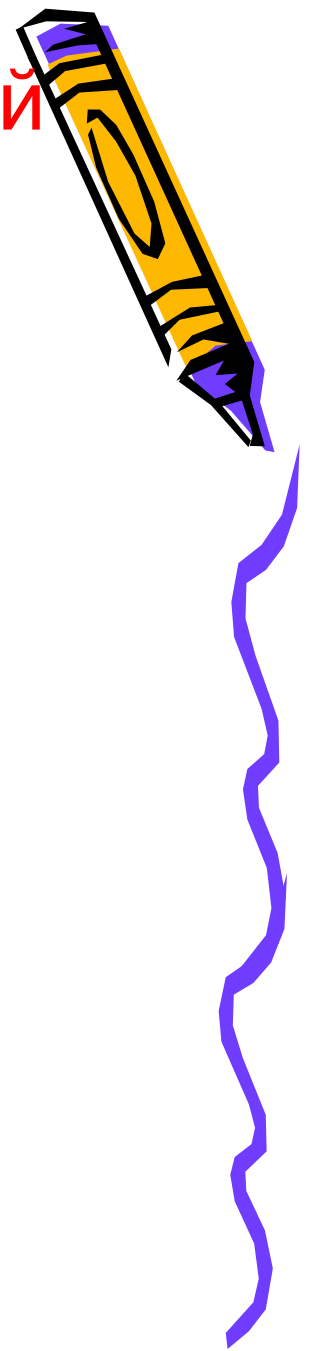
*

Диссоциация комплексных соединений

Первичная (на ионы внешней и внутренней сферы):



Сильный электролит - распадается полностью

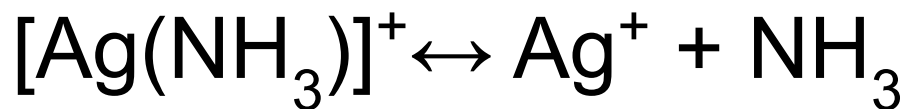


*

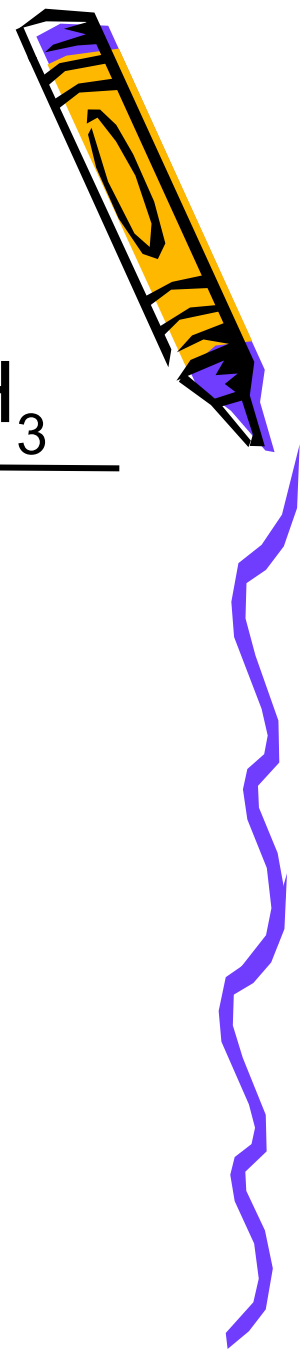
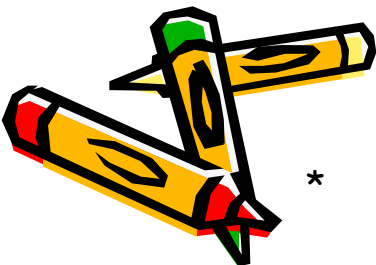
Вторичная (обратимая, ступенчатая):

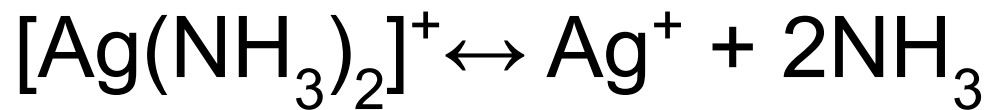


$$K'_H = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+ \cdot [\text{NH}_3]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}$$



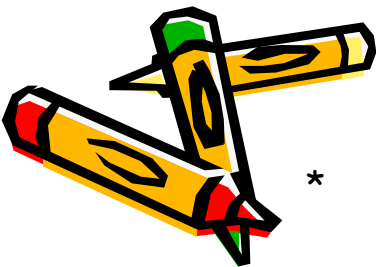
$$K''_H = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+}$$





$$K_H = K'_H$$
$$\cdot K''_H =$$

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



*

$$K_y = \frac{1}{K_H} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2}$$

Чем больше K_y (чем меньше K_H), тем устойчивее комплекс



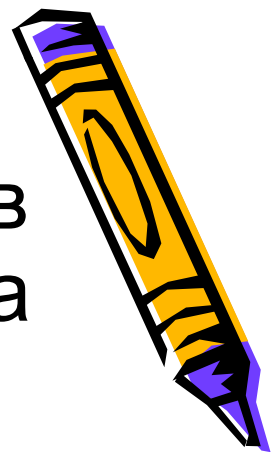
*

Многие вещества в организме (АК, белки, НК, витамины, гормоны, порфирины) являются активными лигандами и с катионами биологически активных металлов образуют различные комплексные соединения, выполняющие определённые биологические функции.



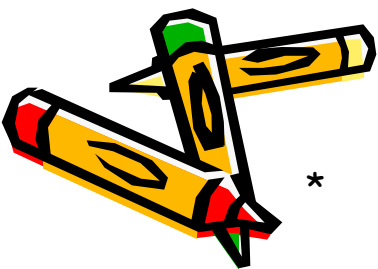
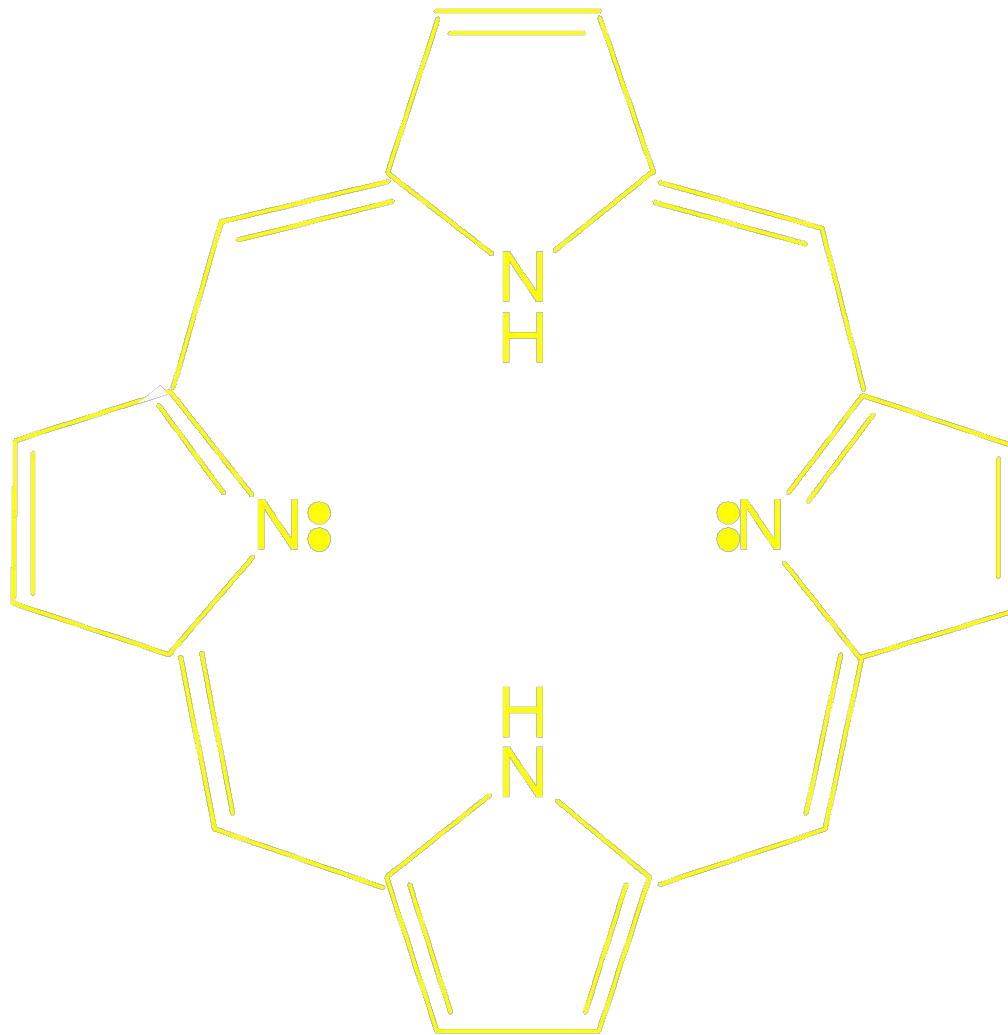
Некоторые природные прочные комплексные соединения содержат в качестве хелатообразующего лиганда **порфириновые производные**.

Важнейшим свойством **порфиринов** является наличие в молекуле координационной полости, ограниченной 4 атомами азота и способной координировать ионы металлов различной степени окисления.



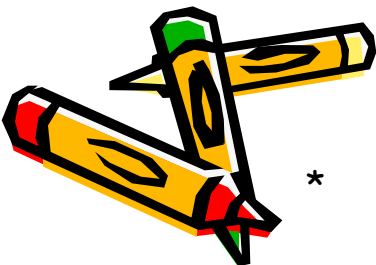
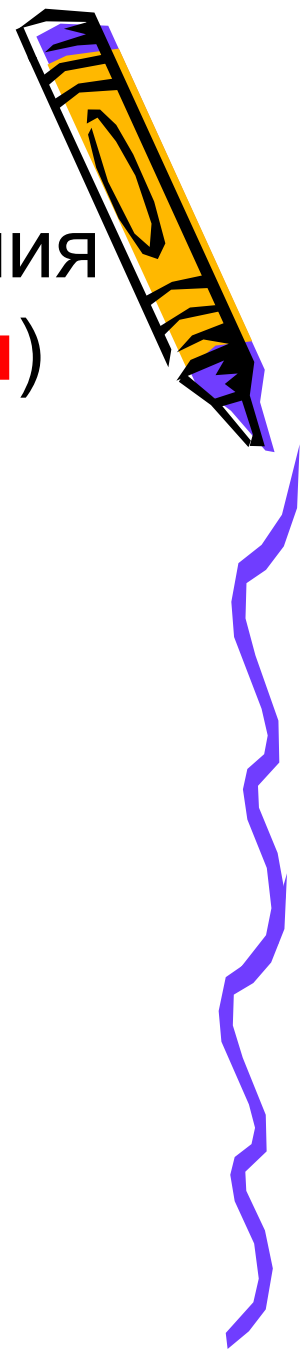
*

Порфирин

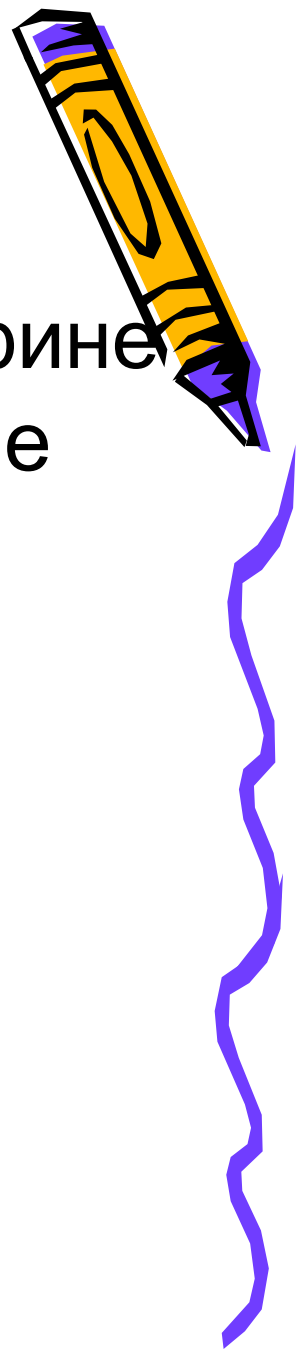


*

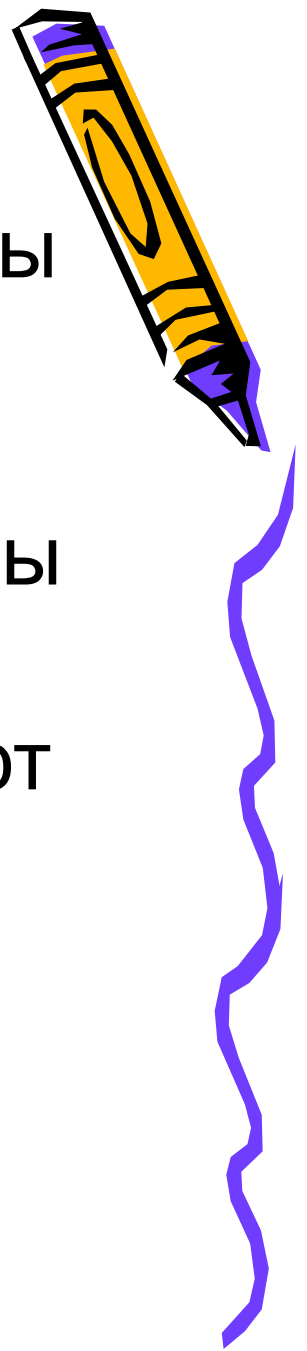
В результате комплексообразования образуются комплексные соединения порфиринов (**металлопорфирины**) обладающие многообразными структурными и химическими особенностями, высокой биологической и каталитической активностью.



В организмах встречаются комплексы, в которых некоторые атомы Н в порфине замещены на метильные и винильные остатки пропионовой кислоты (протопорфирины).



В составе гемоглобина, миоглобина, цитохромов, каталазы и пероксидазы порфирины выступают в виде комплексов с Fe^{2+} – гемов.

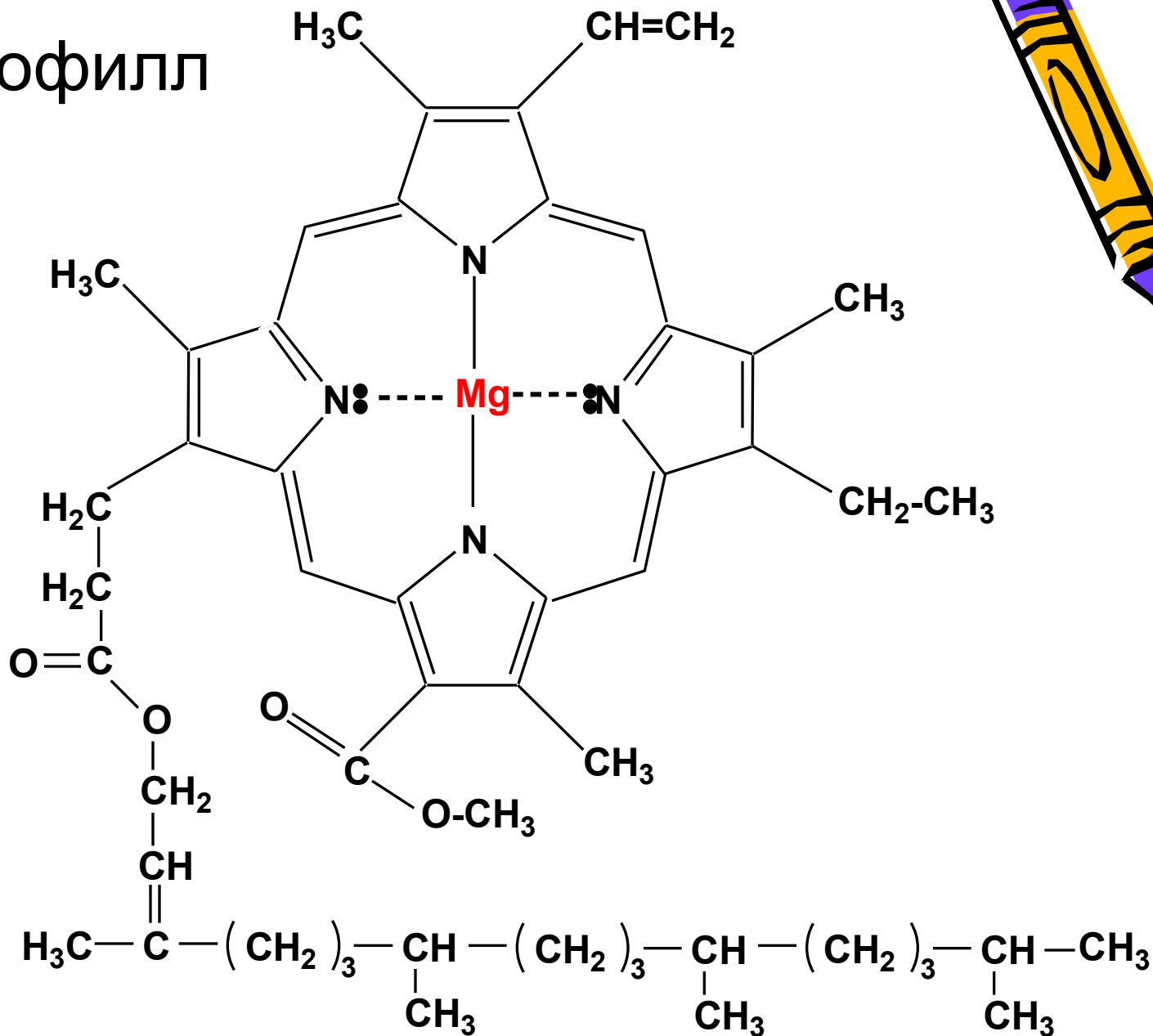


Хлорофиллы и бактериохлорофиллы содержат Mg^{2+} . Витамин B_{12} и родственные ему кобаламины имеют в качестве центрального иона Co^{2+} .

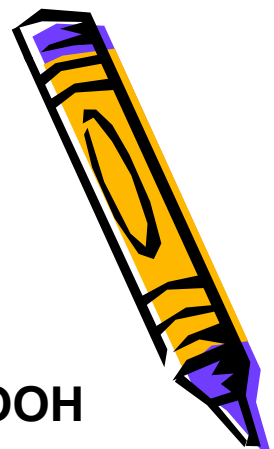
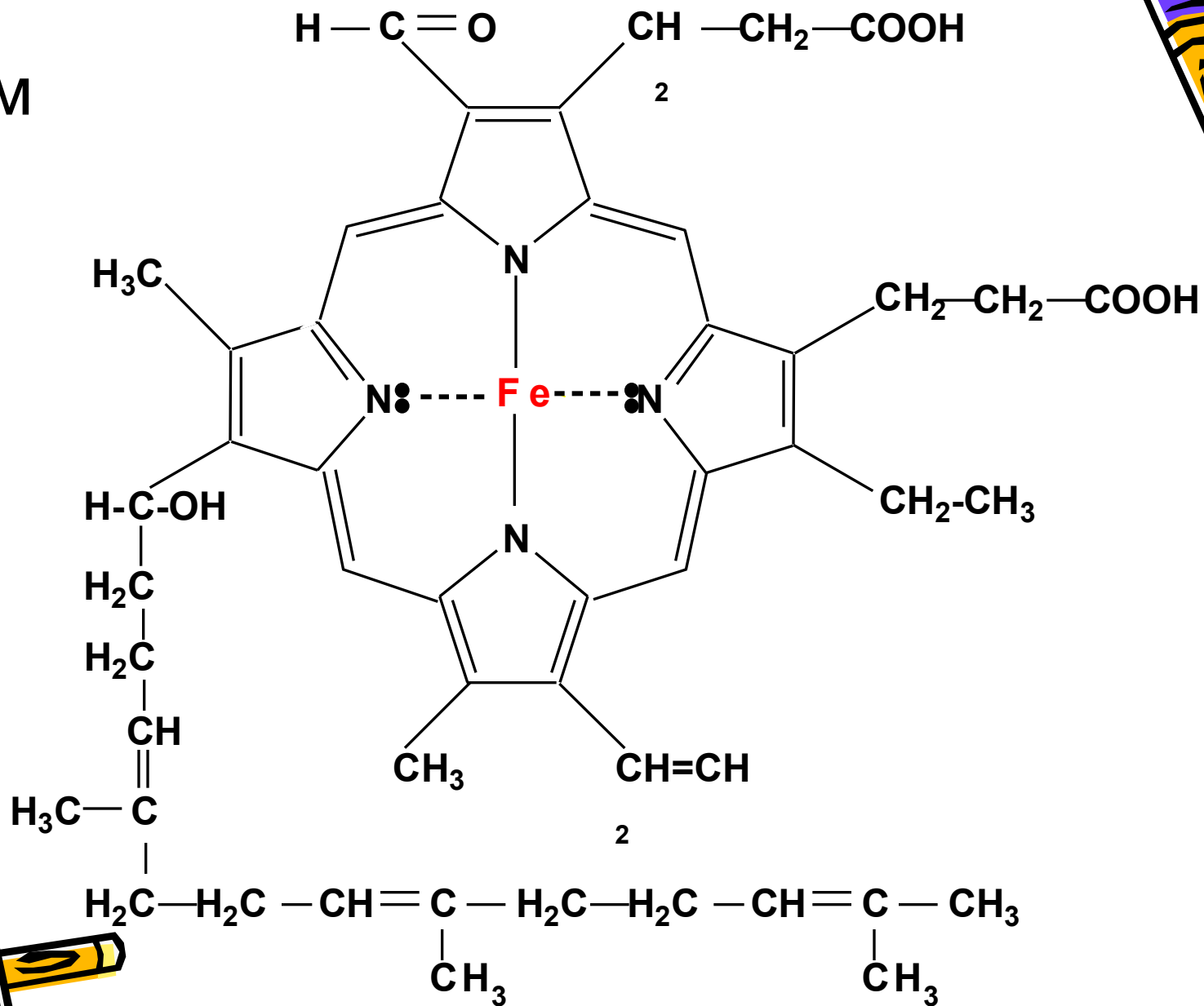


*

Хлорофилл

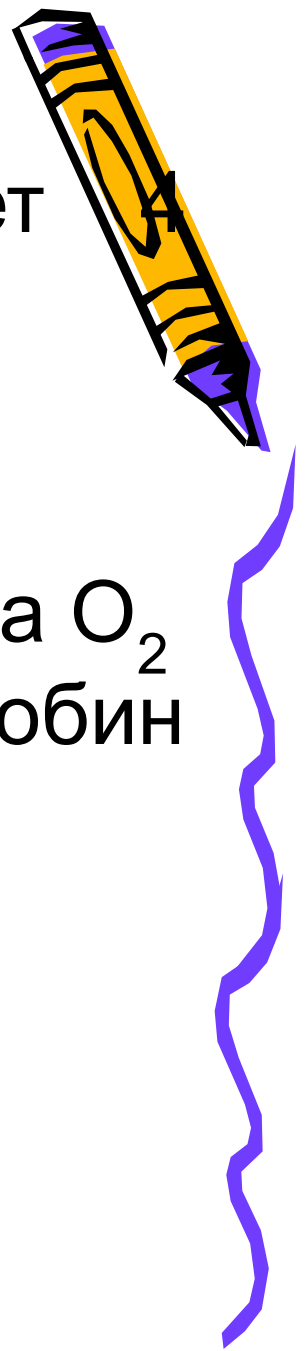


Гем



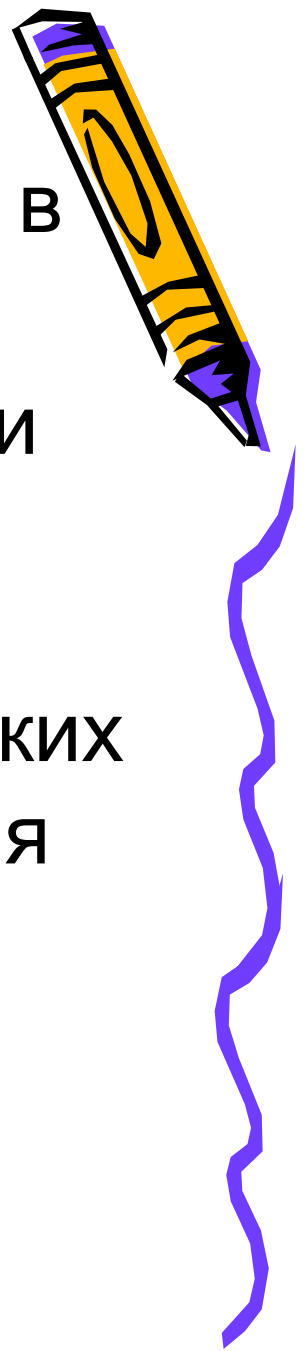
*

В гемоглобине и миоглобине комплексообразователь Fe^{2+} образует связи с пофирином (= гем), 1 связь с глобином (белок) и одну связь с молекулой воды. Молекулу воды гемоглобин и миоглобин замещают на O_2 образуя оксигемоглобин и оксимиоглобин (реакция обмена лиганда).

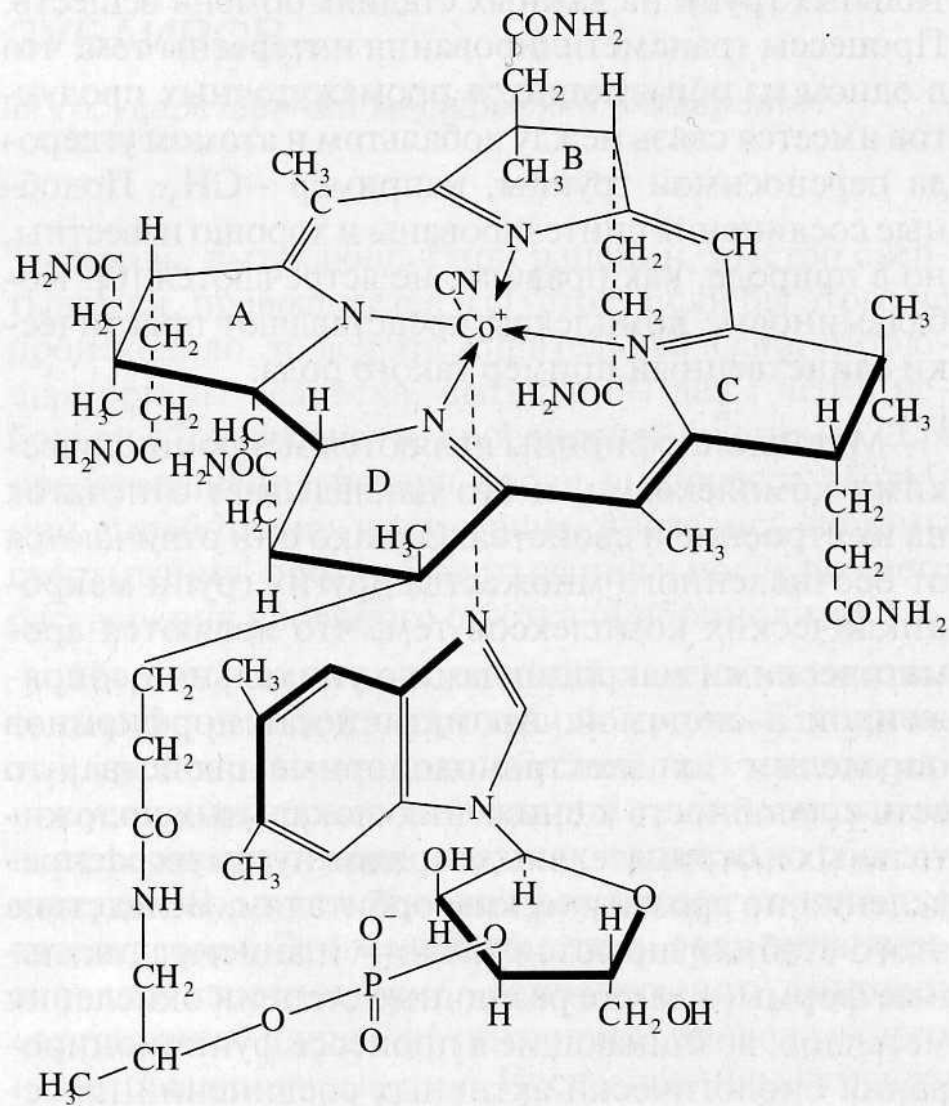


Оксимиоглобин поддерживает
необходимое парциальное давление в
тканях.

Оксигемоглобин переносит O_2 в ткани и
связывает выделяющийся при
метаболизме CO_2 в
карбаминогемоглобин, который в лёгких
переходит в оксигемоглобин (реакция
обмена лиганда)

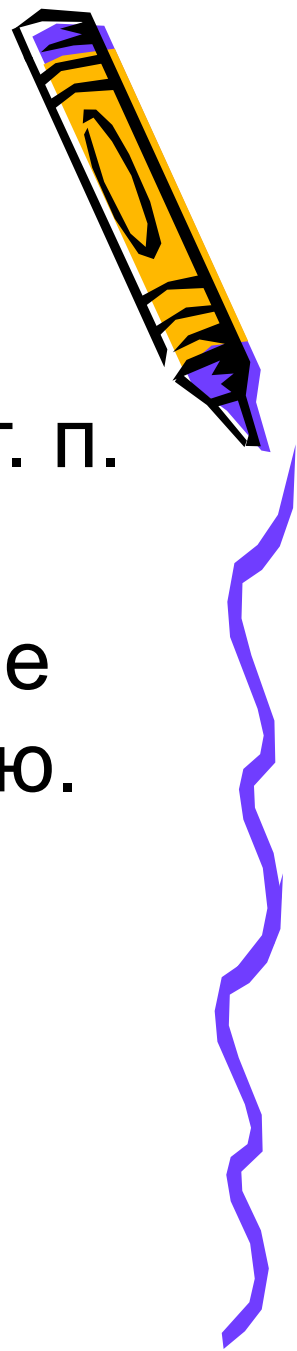


B₁₂



Витамин В₁₂ необходим для нормального кроветворения и созревания эритроцитов, синтеза аминокислот, белков, РНК, ДНК и т. п.

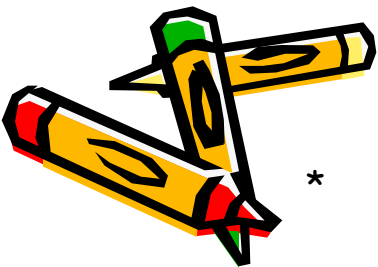
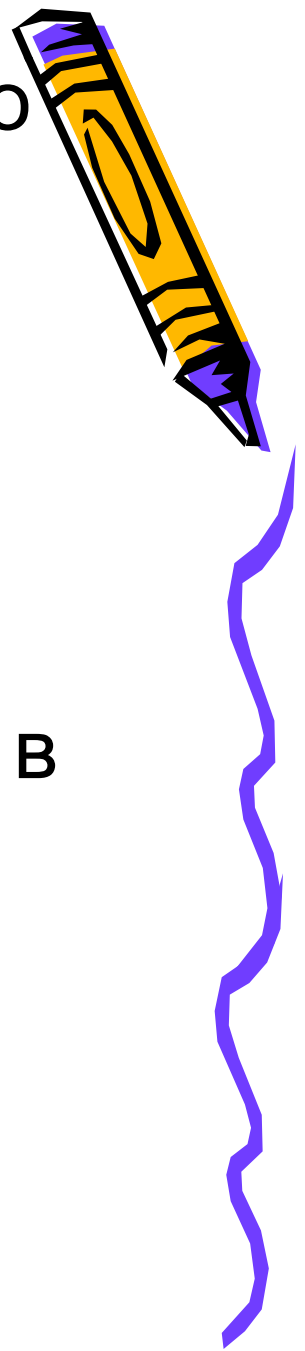
Накапливается витамин В₁₂ в печени. Его недостаток в организме вызывает злокачественную анемию.



*

Причины нарушения металлолигандного равновесия в организме:

1. Долговременное непоступление в организм катионов биометаллов или поступление их в значительно меньших количествах;
2. Поступление катионов биометаллов в значительно больших количествах;
3. Поступление катионов токсичных металлов.



*