

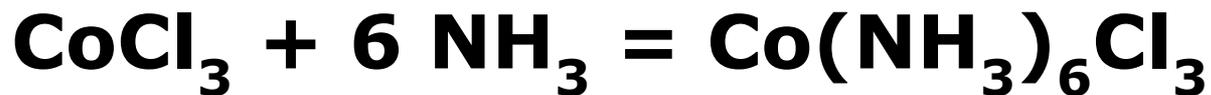


Комплексные соединения

- 
- **Комплексное соединение — вещество, в состав которого входят комплексные частицы (определение используется редко).**
 - **Комплексная частица — сложная частица, способная к самостоятельному существованию в кристалле или растворе, образованная из других, более простых частиц, также способных к самостоятельному существованию.**

Все неорганические соединения делятся на две группы:

- **соединения первого порядка, т.е. соединения подчиняющиеся теории валентности;**
- **соединения высшего порядка, т.е. соединения, не подчиняющиеся понятиям теории валентности. К соединениям высшего порядка относятся гидраты, аммиакаты и т.д.**



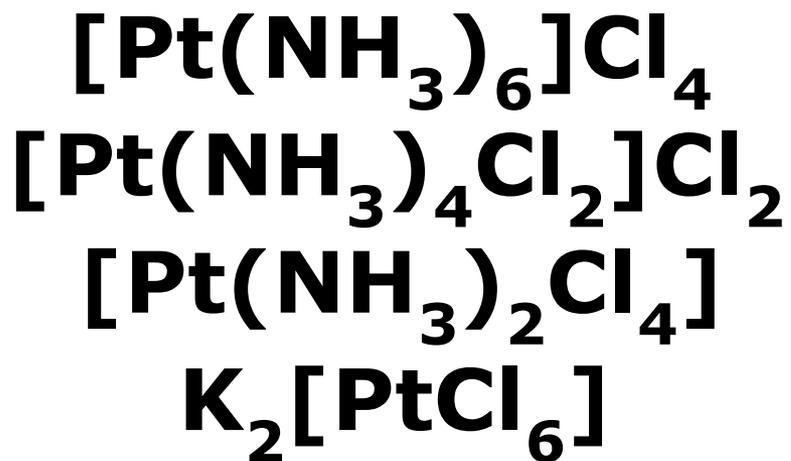
В 1893 г Вернер предположил, что любой элемент после насыщения способен проявлять еще и дополнительную валентность – **координационную**. По координационной теории Вернера, в каждом КС различают:

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$
комплексобразователь (КО = Co),
лиганды (NH_3),
координационное число (КЧ = 6),
внутреннюю сферу $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$,
внешнюю сферу (Cl_3).

Комплексные ионы -
ионы, которые образуются
путем присоединения к
данному иону нейтральных
молекул или ионов
противоположного знака



**Комплексные соединения -
соединения, в состав которых
входят комплексные ионы**



Общие положения теории координационных соединений

1. В молекуле любого КС один из ионов (обычно катион) занимает центральное место и называется **комплексобразователем** или **центральным ионом**.
2. Вокруг него координировано некоторое число противоположно заряженных ионов или электронейтральных молекул – **лигандов** или **аддендов**.

Лигандами могут быть

анионы:

Γ^- , OH^- , CN^- , CNS^- , NO_2^- , CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$,

нейтральные молекулы:

H_2O , CO , Γ_2 , NH_3 .



3. Лиганды и комплексообразователь образуют **внутреннюю координационную сферу соединения.**

4. Ионы, находящиеся на более далеком расстоянии от центрального иона, составляют **внешнюю координационную сферу**

5. Число лигандов, окружающих центральный ион, - координационное число.

6. Во внутренней сфере ионы связаны неионогенно, а во внешней – ионогенно.

Пример



Внутренняя сфера $[\text{PtCl}_6]^{-2}$

**Комплексообразователь -
ион Pt^{+4}**

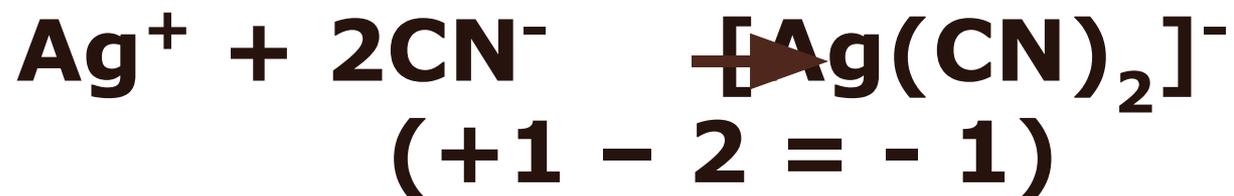
Лиганды - ионы Cl^-

Внешняя сфера - ион K^+

Заряд центра льного иона	+1	+2	+3	+4
Коорди национ ное число	2	4, 6	6, 4	8

- 
- Лиганды, занимающие во внутренней координационной сфере 1 место, - **монодентатные**
 - Лиганды, занимающие во внутренней координационной сфере 2 и более мест, - **би- и полидентатные**

- **Заряд комплексного иона равен алгебраической сумме зарядов составляющих его простых ионов**



Электронейтральные молекулы, входящие в состав комплекса, не влияют на величину его заряда

Номенклатура КС

Порядок перечисления ионов.

Первым называется анион, затем катион, при этом в названии аниона употребляется корень латинского наименования КО, а в названии катиона – его русское название в родительном падеже.

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

$\text{K}_2[\text{CuCl}_3]$ – трихлорокупрат калия.

Порядок перечисления лигандов.

Лиганды в комплексе перечисляются в следующем порядке: анионные, нейтральные, катионные – без разделения дефисом.

$[PtEn(NH_3)_2(NO_2)Cl]SO_4$
сульфат хлорнитродиаминэтилендиаминплатины (+4)

Нейтральные группы называются также, как и молекулы. Исключением являются аква (H_2O), аммин (NH_3). К отрицательно заряженным анионам прибавляют гласную «О»

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{CN})_6]$
гексацианоферрат(+3) гексаамминкобальта (+3)

Приставки, указывающие число лигандов.

1 – моно, 2 – ди, 3 – три, 4 – тетра, 5 – пента, 6 – гекса, 7 – гепта, 8 – окта, 9 – нона, 10 – дека, 11 – индека, 12 – додека, много – поли.

$\text{K}_4[\text{SnF}_8]$ – октафторостаннат калия

Приставки бис-, трис- используются перед лигандами со сложными названиями, где уже имеются приставки моно-, ди- и т.д.

$[\text{Fe}(\text{En})_3]\text{Cl}_3$ – хлорид трис (этилендиамин)железа (+3)

Номенклатура КС

- $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$
пентакарбонилжелеза
- $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$
гидроксид тетраамминцинка
- $\text{K}[\text{Fe}(\text{NH}_3)_2(\text{CN})_4]$
тетрацианодиамминферрат(III)
калия

Классификация КС

1. По принадлежности к определенному классу соединений:

комплексные кислоты – $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$

комплексные основания – $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$

комплексные соли – $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$

2. По природе лигандов: аквакомплексы, аммиакаты. Цианидные, галогенидные и т. д.

Аквакомплексы - комплексы, в которых лигандами служат молекулы воды, например $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ - хлорид гексааквакальция.

Аммиакаты и аминаты - комплексы, в которых лигандами являются молекулы аммиака и органических аминов, например: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ - сульфат тетраамминмеди (II).

3. По знаку заряда комплекса:

катионные, анионные, нейтральные

4. По внутренней структуре КС: по числу ядер, составляющих комплекс:

моноядерные - $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$, двухядерные - $[\text{Cr}_2(\text{OH})(\text{NH}_3)_{10}]\text{Cl}_5$ и т.д.,

5. По отсутствию или наличию циклов:

простые и циклические КС.

Циклические или хелатные

(клешневидные) комплексы. Они содержат би- или полидентатный лиганд, который как бы захватывает центральный атом М подобно клешням рака: Примеры: $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ - триоксалато-(III)феррат натрия, $[\text{PtEn}_3](\text{NO}_3)_4$ - нитрат триэтилендиаминоплатины(IV).

Устойчивость комплексных соединений.

Константа нестойкости.

При растворении КС в воде происходит распад, причем внутренняя сфера ведет себя как единое целое.



Наряду с этим процессом в незначительной степени происходит диссоциация внутренней сферы комплекса:



Для характеристики устойчивости КС вводится константа нестойкости, равная:

$$K_{нест} [Ag(CN)_2]^- = \frac{[Ag^+][CN^-]^2}{[Ag(CN)_2]^-} = 10^{-22}$$

Константа нестойкости – мера прочности КС. Чем меньше $K_{нест}$, тем более прочно КС.

Изомерия комплексных соединений.

- 1. Сольватная изомерия** обнаруживается в изомерах, когда распределение молекул воды между внутренней и внешней сферами оказывается неодинаковой.



- 2. Ионизационная изомерия** связана с различной легкостью диссоциации ионов из внутренней и внешней сферы комплекса.

$[\text{Co}(\text{En})_2\text{NO}_2\text{Cl}]\text{Cl}$ и $[\text{Co}(\text{En})_2\text{Cl}_2]\text{NO}_2$
Хлорид нитрохлородиэтилендиамино-кобальта(III)
и нитрит дихлородиэтилендиамино-кобальта(III).

3. Координационная изомерия

встречается только у бикомплексных соединений



Координационная изомерия встречается в

тех комплексных соединениях, где и катион и анион являются комплексными.

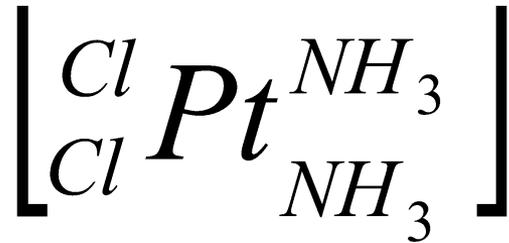
Например, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ - тетрахлоро-(II)платинат тетрааммин-

хрома(II) и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{CrCl}_4]$ - тетрахлоро-(II)хромат тетрааммин-платины(II) являются

координационными изомерами

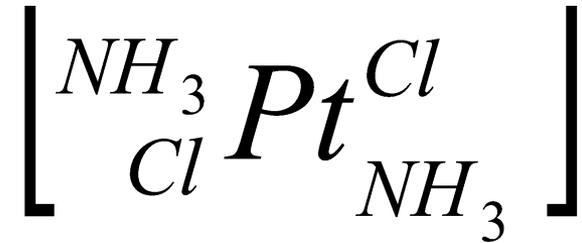
4. Изомерия связи возникает только тогда, когда монодентатные лиганды могут координироваться через два разных атома.

5. Пространственная изомерия обусловлена тем, что одинаковые лиганды располагаются вокруг КО либо рядом (*цис*), либо напротив (*транс*).



Цис-изомер

(оранжевые кристаллы)



транс-изомер

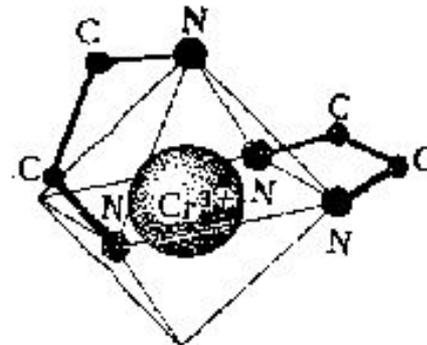
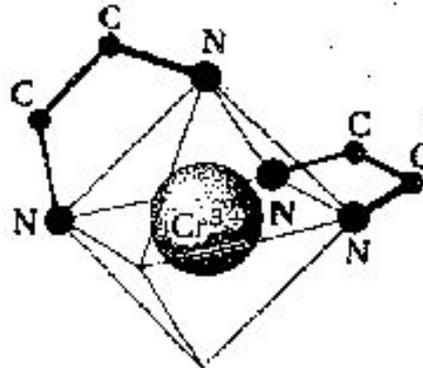
(желтые кристаллы)

Изомеры дихлородиамминплатины $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$

При тетраэдрическом расположении лигандов цис-транс-изомерия невозможна.

6. Зеркальная (оптическая) изомерия,

например в катионе дихлородиэтилендиаминохрома(III) $[Cr(En)_2Cl_2]^+$:



Комплексообразование в организме

1. В живом организме d-элементы представлены в основном, как микроэлементы. «Свободных» ионов Me в организме нет, т.к. они либо гидролизуются, либо гидратированы, либо существуют в виде К.С. Чаще всего в биохимических реакциях d-элементы участвуют в качестве биоорганических комплексов Me. Их лигандами могут быть аминокислотные остатки, пептиды, белки, гормоны, нуклеиновые кислоты (НК) и некоторые др. Биоорганические комплексы d-элементов называют биокластерами. В них входят Me, которые взаимодействуют с донорными атомами связывающих групп: OH, сульфогидрильные – SH, NH₂ белков или аминов, COO⁻.

В зависимости от выполняемой биологической функции биокомплексы Me условно делят на следующие группы:

- транспортные,**
- аккумуляторы (накопители),**
- биокатализаторы,**
- активаторы инертных процессов.**

Транспортные биокомплексы – прежде всего доставляют организму кислород и биометаллы. Такую функцию выполняет железосодержащий фермент трансферрин. Как правило, координация Me с аминокислотными остатками идет через азот аминогруппы или кислород карбоксильной группы. Если Me связывается с обеими группами, то образуется устойчивый хелатный цикл. В качестве координирующего Me могут выступать Fe, Zn, Co, Ni и др.

Роль аккумуляторов выполняют биоконплексы, содержащие Fe – миоглобин, ферриты. Жизненно необходимые элементы - Fe, Zn, Cu, Mn, Mo и Co (металлы жизни) входят в состав определенных металлоферментов, выполняющих специфические функции в организме. Реакции, катализируемые этими ферментами разделяют на две группы:

1. кислотно-основные реакции. Классическим примером является Zn-содержащий фермент карбоангидраза, который катализирует процесс обратимой гидратации углекислого газа в организме:



2. окислительно-восстановительные реакции. Они катализируются ферментами, в которых Me изменяет свою степень окисления. Так, в цитохромах (белковые комплексы с Fe) степень окисления Fe в процесса переноса электронов изменяется:



2. Ионы щелочных и щелочно-земельных металлов находятся в крови, слюне, лимфе и тканевых жидкостях, в основном, в виде аквакомплексов. Как и d-элементы, s-элементы выполняют транспортную функцию. Это ионофоры – органические молекулы, осуществляющие перенос катионов щелочных, щелочноземельных металлов и иона NH_4^+ через биологические мембраны.

3. Многие соединения d-элементов (Zn, Cd, Hg, Ag, V, Ni и др) и некоторые p – элементов (Pb, As, Sb, Bi и др) оказывают токсическое действие на организм человека. Это объясняется тем, что вышеуказанные элементы образуют с белками нерастворимые соединения. Этот процесс получил название денатурации.

Денатурация белков происходит в результате взаимодействия ионов тяжелых элементов с электронодонорными атомами серы групп – SH, входящих в состав белков. Возможна также координация d –элементов по атому азота аминогруппы.

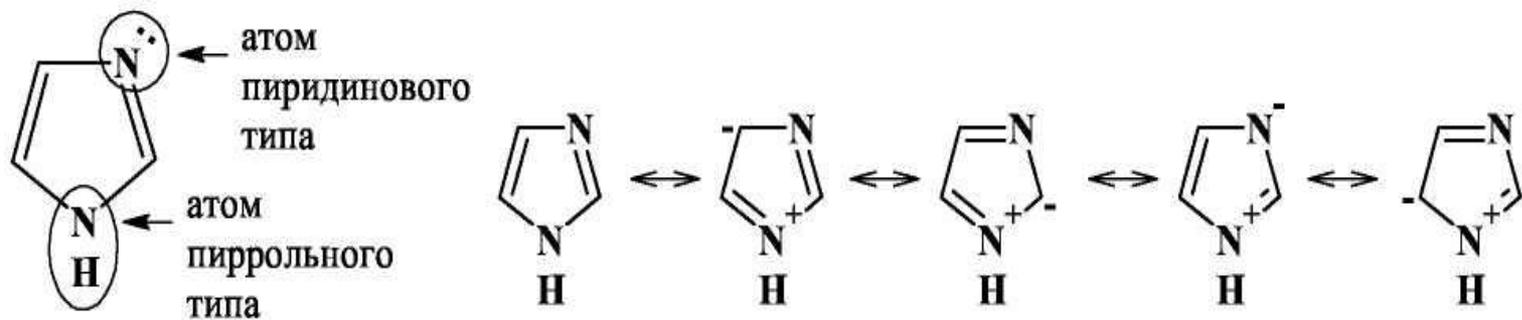
Комплексообразование позволяет вывести из организма многие токсические вещества. Так, при остром отравлении (если не произошло всасывания ядов в кровь) пострадавшему дают белковые продукты: яйца, молоко. Если же наступило всасывание ядов в кровь, а также при хроническом отравлении вводят различные препараты (антидоты): унитиол, раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, динатриевую соль ЭДТА и др.

4. Комплексообразование используют при консервировании донорской крови. В качестве антикоагулянтов используют Na_2 -ЭДТА и цитраты.

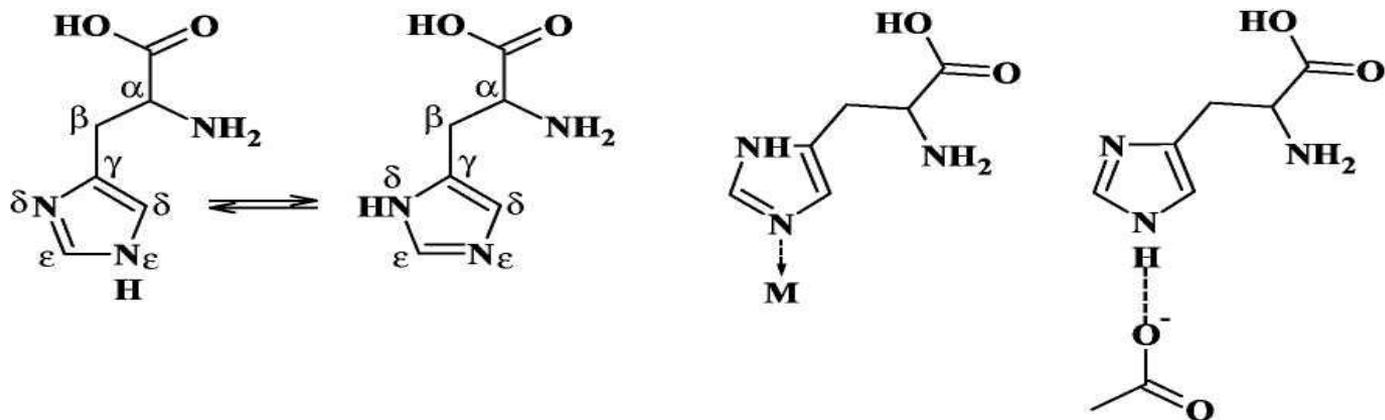
5. Громадна роль комплексообразования и в растительном мире: это процессы метаболизма, катализа и синтеза.

Имидазол: его строение, координационные и кислотно-основные свойства

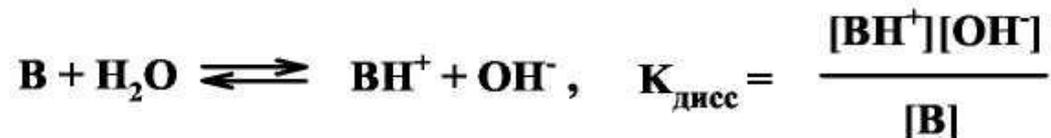
Наиболее часто белки образуют КС с участием гистидиновых остатков, в состав которых входит имидазол - пятичленный цикл с двумя атомами азота: пиррольного и пиридинового типа. Оба этих атома имеют неподеленные электронные пары, которые, однако, различаются по своим свойствам.



Однако в молекуле гистидина и в гистидиновом остатке атом водорода может переходить от одного атома азота к другому, при этом пиррольный и пиридиновый атомы азота меняются местами. Константа равновесия этого процесса близка к 1, поэтому в белках можно встретить гистидиновые остатки с атомом водорода как в δ -, так и в β -положении. Сдвиг равновесия происходит под влиянием окружения, в котором находится гистидиновый остаток. Например, если рядом с одним из атомов азота находится ион металла, то атом водорода от этого атома уйдет, чтобы не препятствовать образованию координационной связи. Наоборот, если вблизи окажется отрицательно заряженная карбоксилатная группа, то нахождение здесь атома водорода станет энергетически выгодным, так как образуется водородная связь.



Дело в том, что аминогруппа в этих остатках является более сильным основанием, чем имидазольная группа в гистидине: константа диссоциации типичного алкиламина как основания равна $4 \cdot 10^{-4}$ моль/л, тогда как для имидазола она равна $1,6 \cdot 10^{-7}$.



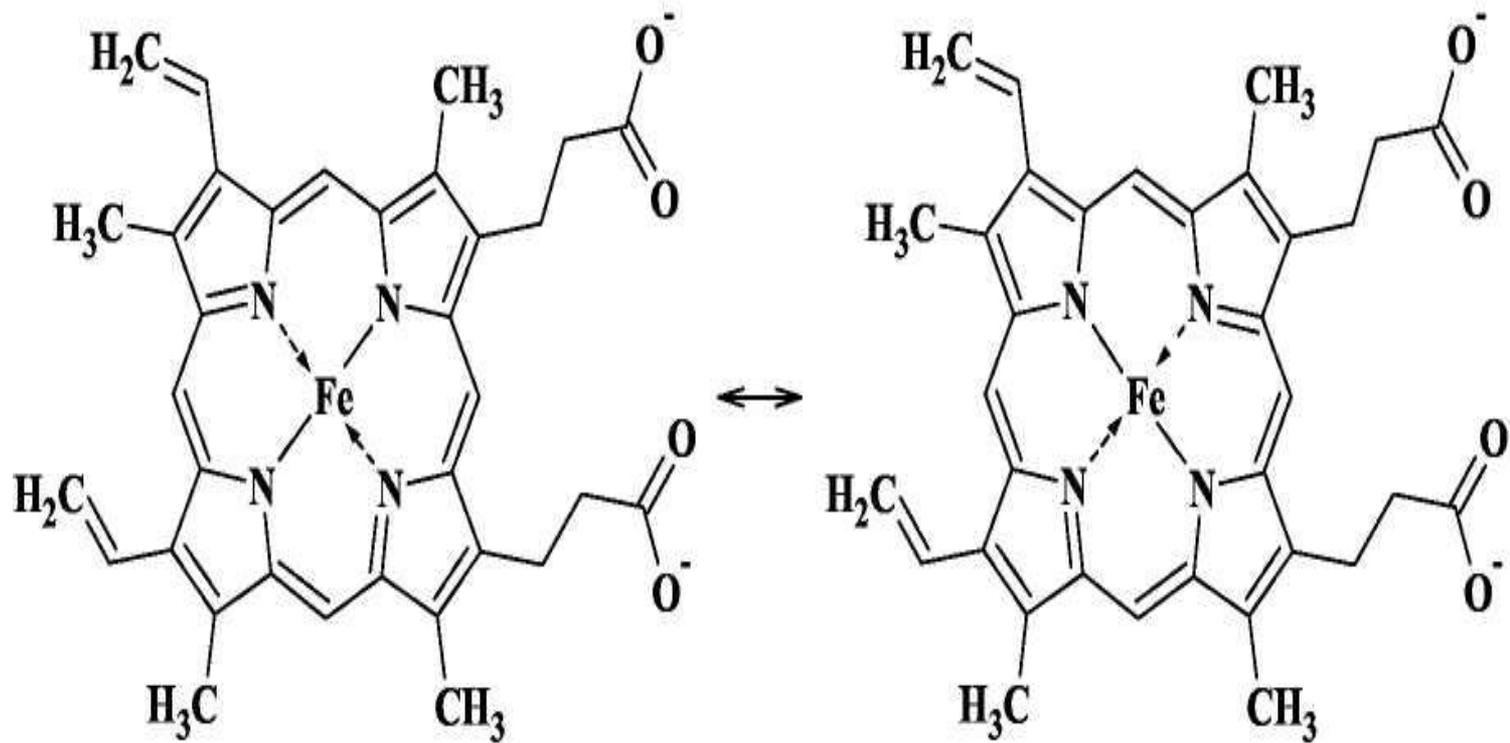
При $pH=7,4$ (типичное значение pH плазмы человеческой крови) соотношение концентраций катионной формы BH^+ и нейтрального основания B составляет для алкиламинов 1600, а для имидазола - лишь 0,64. Поэтому почти все боковые аминогруппы белковых молекул существуют в виде катионов RNH_3^+ , тогда как катионов BH^+ и нейтральных гистидиновых остатков в белке должно быть практически поровну, причем небольшое изменение pH приведет к значительному сдвигу равновесия либо в сторону нейтральной формы имидазола, либо в сторону катионной.

Растворимость кислорода в воде – лишь 0,000044 г/мл при 293 К и атмосферном давлении; примерно такой же способностью к растворению кислорода обладает и плазма крови. Для обеспечения активной жизнедеятельности организма кровь должна переносить намного больше кислорода. Органические жидкости растворяют кислород лучше, чем вода. Например, перфторированные углеводороды при тех же условиях могут содержать до 0,03 г/мл кислорода, и их эмульсии сейчас пытаются использовать в качестве кровезаменителей. Однако природа пошла по другому пути - по пути создания соединений, способных к обратимому присоединению кислорода. Эти соединения - белки, содержащие в качестве активного центра, к которому и присоединяется молекула *кислорода*, комплексы железа или меди. Благодаря этим белкам, человеческая кровь способна переносить в 70 раз больше кислорода, чем если бы он просто растворялся в ней.

Строение гема

Наиболее известным переносчиком кислорода является **гемоглобин**. Он присутствует в организмах позвоночных, а также и ряда беспозвоночных (например, двустворчатых моллюсков, морских многощетинковых червей, голотурий). Молекула гемоглобина состоит из белковой части - глобина и гема - комплекса Fe(II) с одним из порфиринов - так называемым протопорфирином IX. Порфирин - это циклическая молекула, в состав которой входит 4 пиррольные группы.

Молекула гема



Атом железа образует с атомами азота две ковалентные и две координационные (донорно-акцепторные) связи. В действительности же все 4 связи Fe-N почти равноценны (как и 4 связи N-H в катионе аммония), поэтому вклад резонансных структур примерно одинаков. С трех сторон порфириновый цикл гема содержит гидрофобные заместители -метильные и винильные группы, а с четвертой стороны - две гидрофильные карбоксильные группы, которые в нейтральной среде находятся в анионной форме COO^- . Координационное число атома железа в геме равно 4, поэтому он может образовывать еще две координационные связи, дополняя свое окружение до октаэдрического

Гем в белковой молекуле.

Строение миоглобина

Как гем прикрепляется к белковой молекуле, покажем на примере более простого дыхательного белка - миоглобина.

Биологические функции гемоглобина и миоглобина различны - первый находится в крови и является переносчиком кислорода, а второй - в мышечных тканях и его функция - запасание кислорода, приносимого кровью. Однако структура молекул и химизм обратимого присоединения O_2 у этих белков весьма схожи. Так как белковые молекулы содержат большое количество атомов, их строение обычно изображают схематически: главную цепь молекулы - в виде ленты, а боковые группы не показывают совсем. При таком изображении хорошо видна вторичная и третичная структура белка.

Комплекс гема с кислородом. Лиганды п -акцепторного типа.

С другой стороны гема к атому железа присоединилась молекула кислорода. Связь Fe-O - это тоже координационная связь, но иного типа. Молекула кислорода прочно удерживает свои электроны и поэтому является очень слабым донором. Атом железа, который хотя и находится в формальной степени окисления +2, уже связан с тремя донорными лигандами и его электроноакцепторная способность в значительной степени исчерпана. Поэтому взаимодействие $O=O:-Fe$ вряд ли может быть сильным. Однако у атома железа (конфигурация d^6) есть заполненные d-орбитали с высокой энергией, тогда как молекула O_2 имеет низколежащие частично вакантные разрыхляющие п -орбитали. При перекрывании этих орбиталей образуется дополнительная π -связь металл-лиганд и происходит перенос электронов от центрального атома к лиганду. Лиганды, имеющие, подобно молекуле кислорода, низколежащие вакантные п *-орбитали, называются лигандами п-акцепторного типа.

Строение дистального кармана: дополнительная причина прочности связи железа с кислородом

Гем, выделенный из состава миоглобина или гемоглобина, очень быстро переходит в окисленную форму, содержащую железо в степени окисления +3. Скорость реакции ограничена лишь скоростью доступа кислорода в раствор, содержащий молекулы гема. Однако в составе миоглобина и гемоглобина гем окисляется намного медленнее: для полного окисления на воздухе требуется несколько часов.

Дело в том, что молекула воды атакует связь $Fe \leftarrow O$, при разрыве которой образуется окисленная форма гема и гидроперекисный радикал $HO_2 \bullet$. В миоглобине и гемоглобине молекула кислорода находится в так называемом дистальном кармане: со всех сторон она окружена аминокислотными остатками и доступ молекул воды к ней затруднен. Наиболее важной частью дистального кармана является гистидиновый остаток.