

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–комплексообразователь–
акцептор электронов (кислота Льюиса)

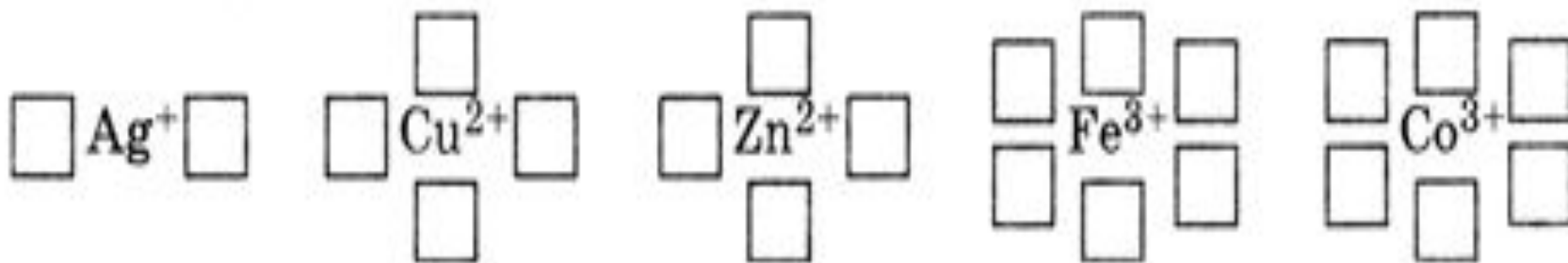
Лиганды внутренней сферы– доноры
электронов (основания Льюиса)

Связь с комплексообразователем 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



f > d > p > s

**Комплексообразующая способность
элементов уменьшается**

Характеристика центрального атома (иона)-комплексообразователя

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

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

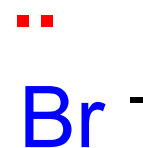
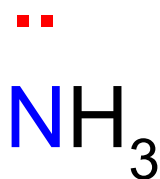
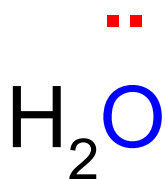
Cl^- , Br^- , I^- , OH^- ,
 SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
и др.

Крайне редко -катионы

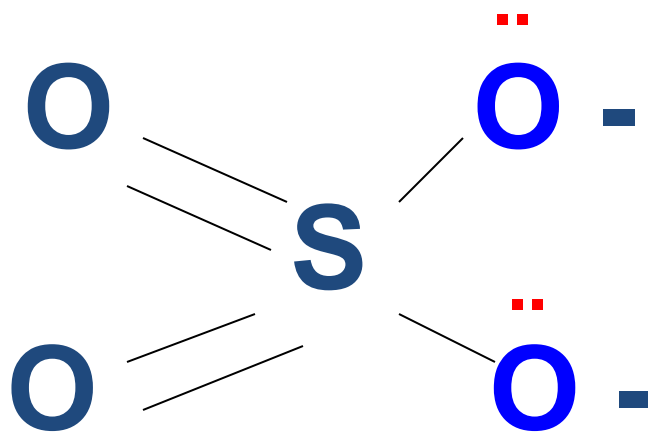
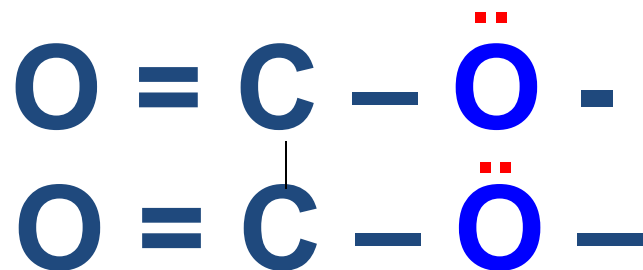
Число донорных атомов в лиганде характеризует его координационную ёмкость – *дентатность*

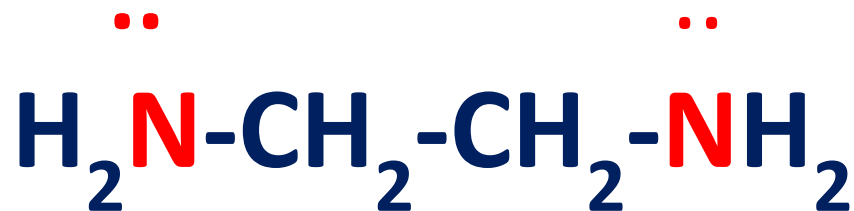
Лат. *dentalus* – имеющий зубы

-монодентатные лиганды, содержат один
донорный атом

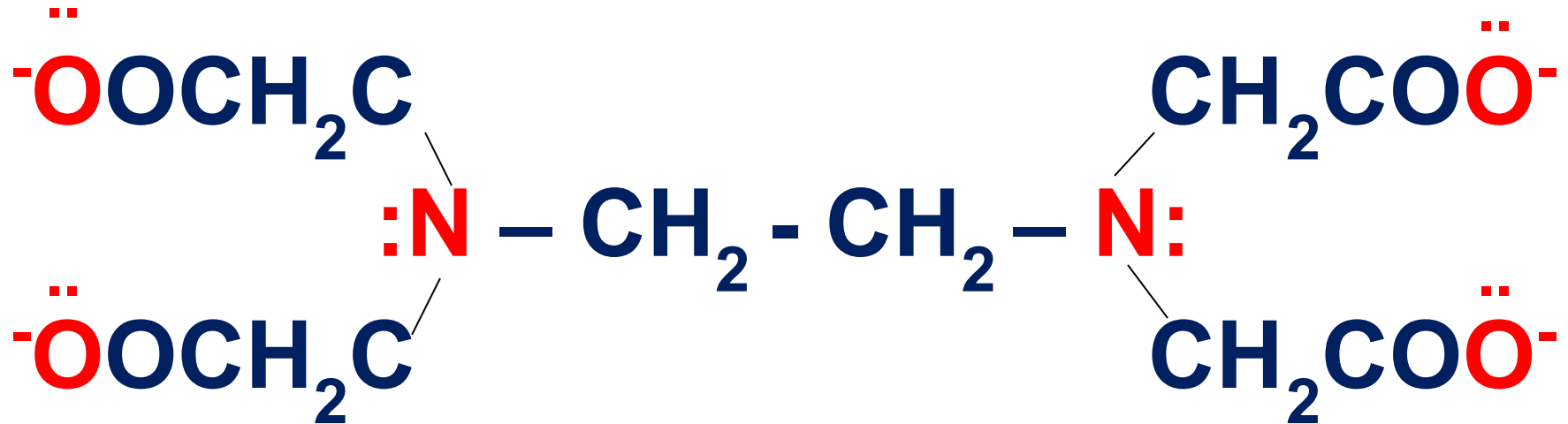


**-бидентатные лиганды, содержат 2
донорных атома и занимают два
координационных места:**



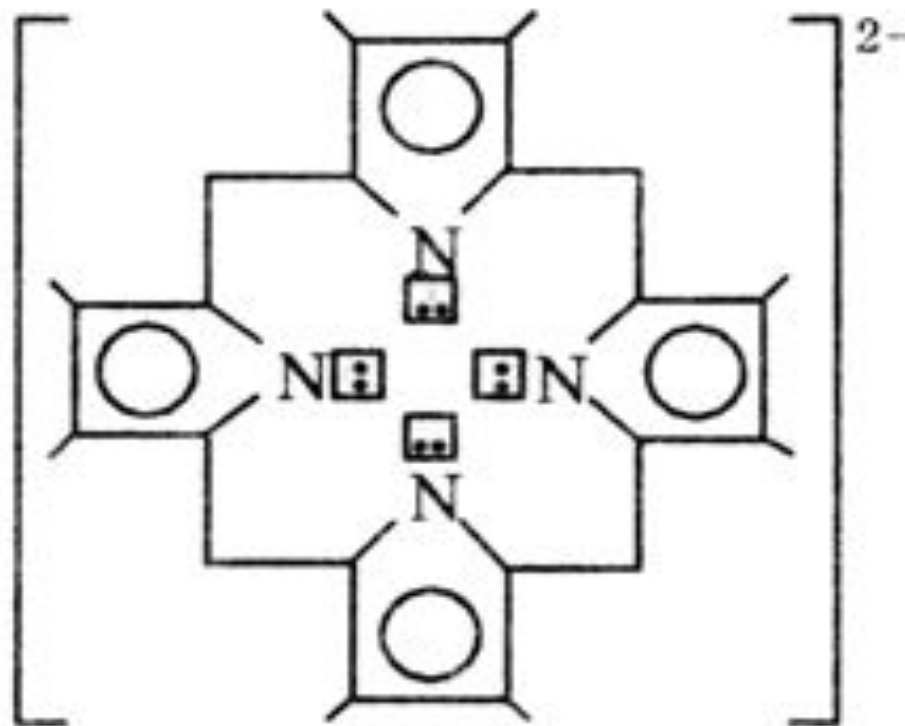


ЭДТА (этилендиаминтетраацетат – анион) 6-дентатный лиганд



**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)



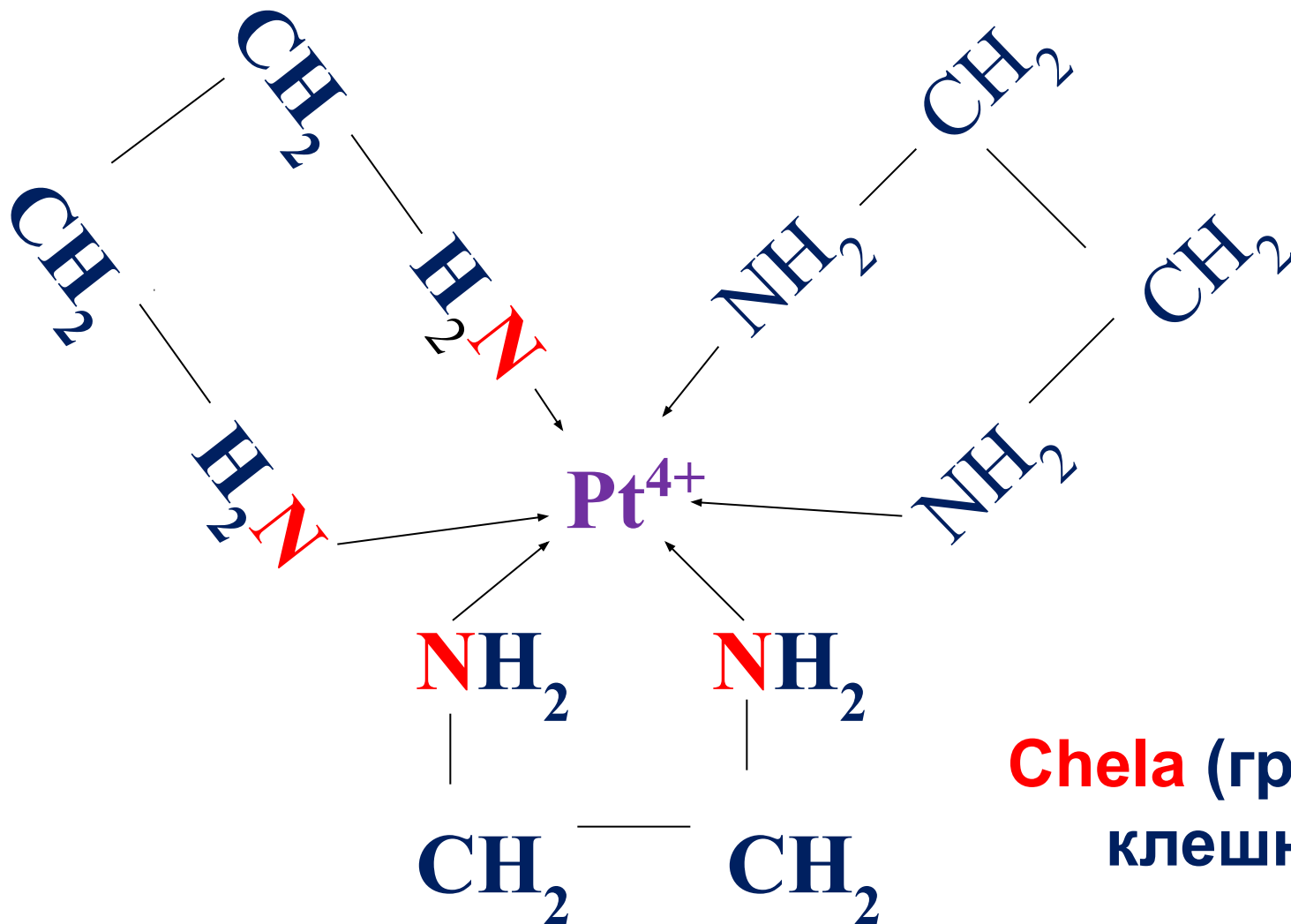
Лев Алекса́ндрович Чуга́ев

(4(16).10. 1873 — 23.09 1922)

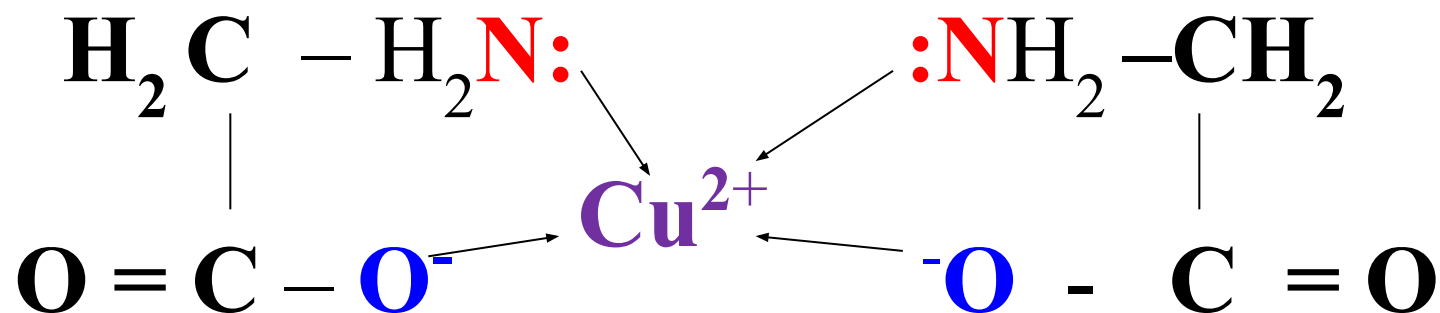
**Русский, советский химик и биохимик.
Главные темами научных исследований
были:**

- 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

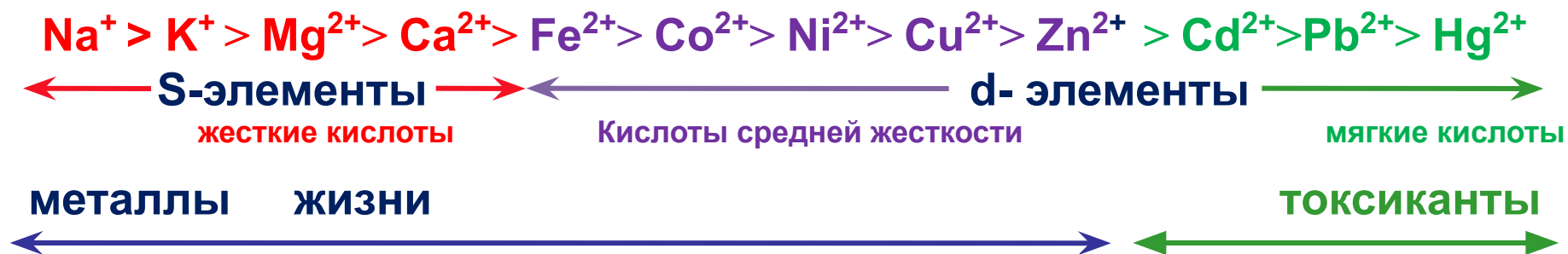
Кислоты (по Льюису) – акцепторы электронов **Al^{3+} , Fe^{3+} , Pb^{2+}**

Основания (по Льюису) – доноры электронов **$:\text{NH}_3$, $\text{H}_2\text{O}:$, 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)

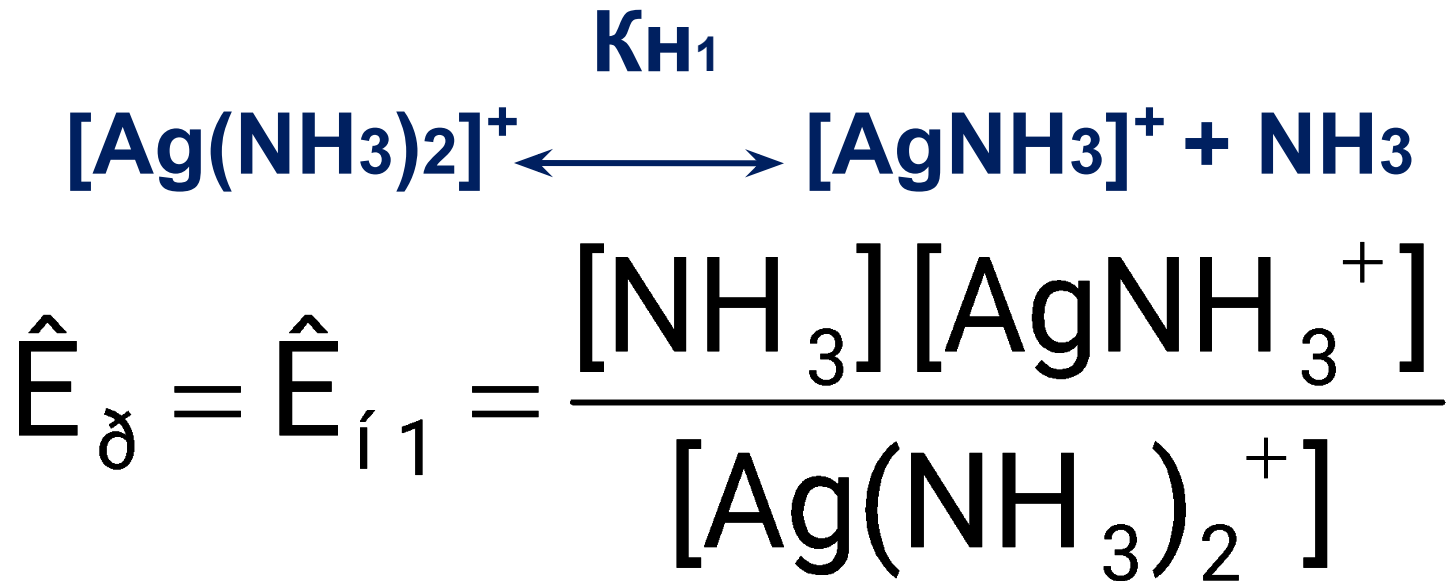
Константа нестойкости и константа устойчивости

1. Первичная диссоциация (по типу сильных электролитов)

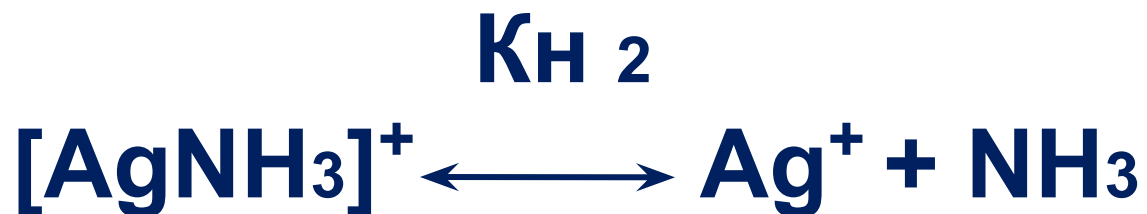


Константа нестойкости и константа устойчивости

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

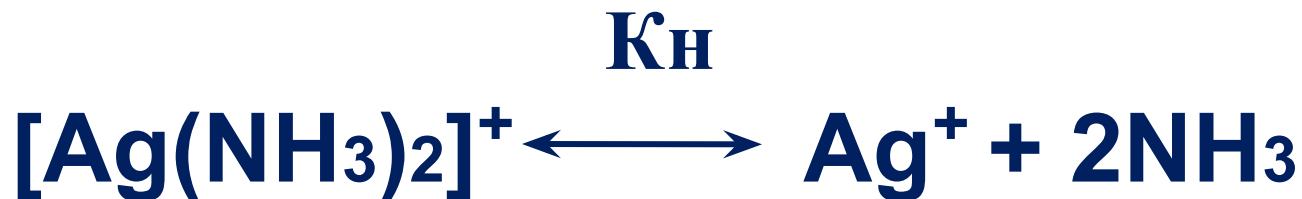


2. Вторичная диссоциация



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

Суммарно:



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

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**

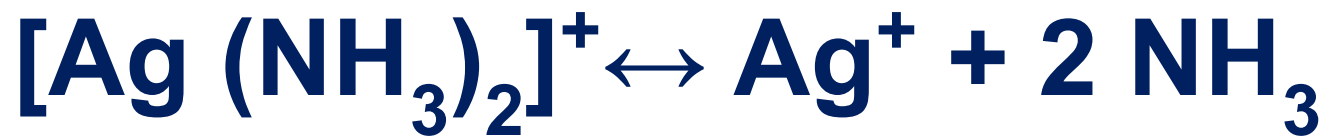
Труднорастворимый осадок

Слабый электролит

Окислить или восстановить

Выделить в виде газа

Связать в более прочный комплекс



+ KI

Образование
труднорастворимого
Осадка
 AgI

+ HNO_3

NH_4NO_3

+ KCN

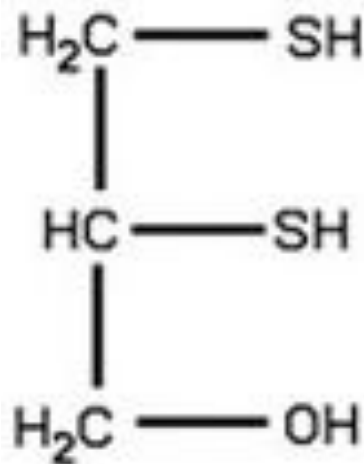
Образование
более прочного комплекса

$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$

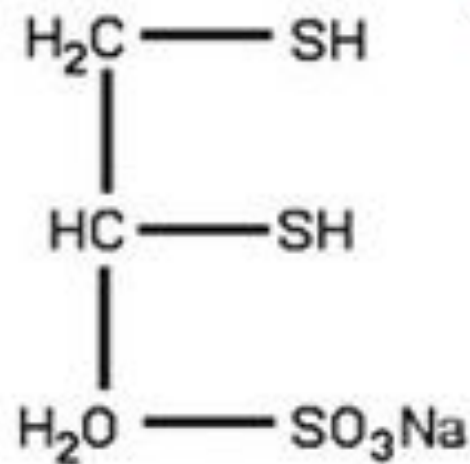


Хелатотерапия

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



Британский
антилюизит (БАЛ)



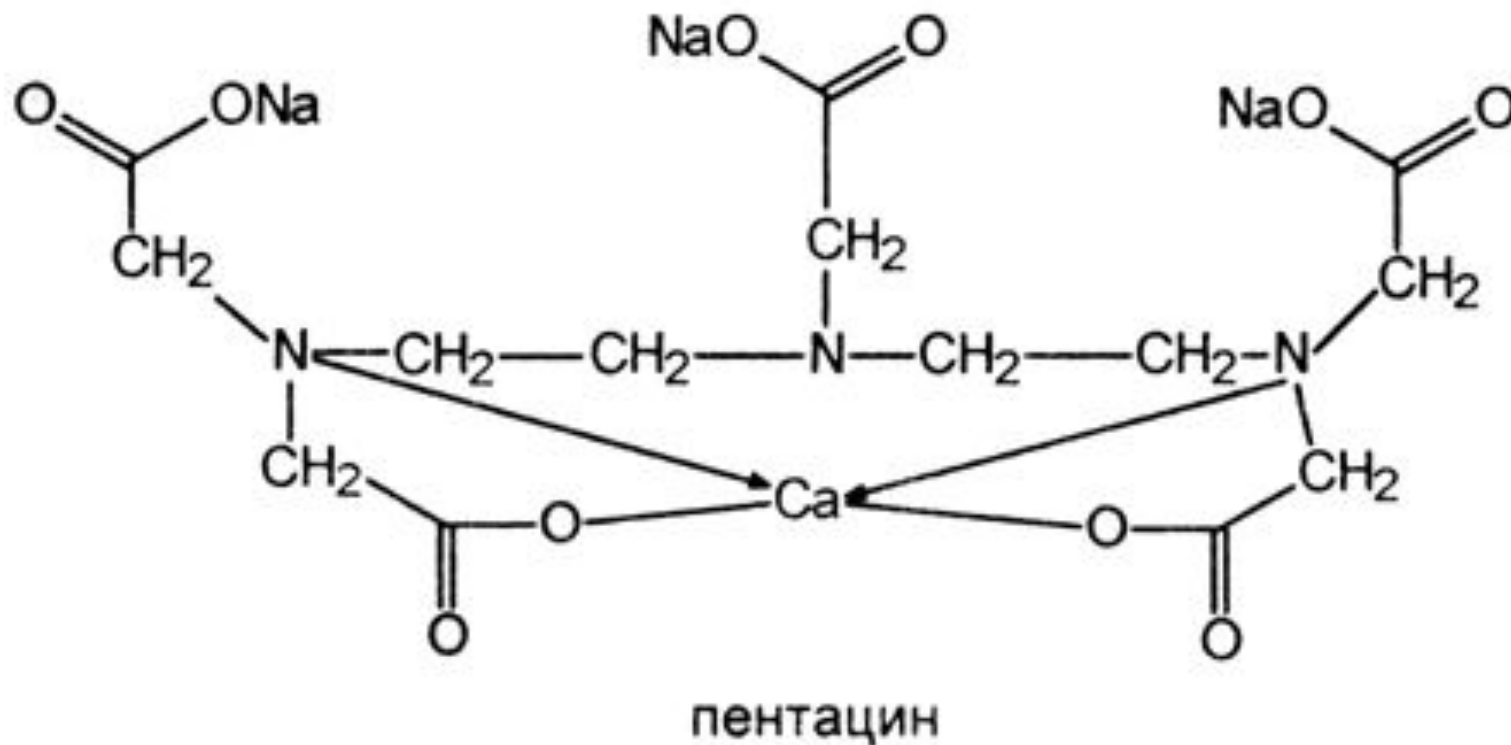
Унитиол

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.

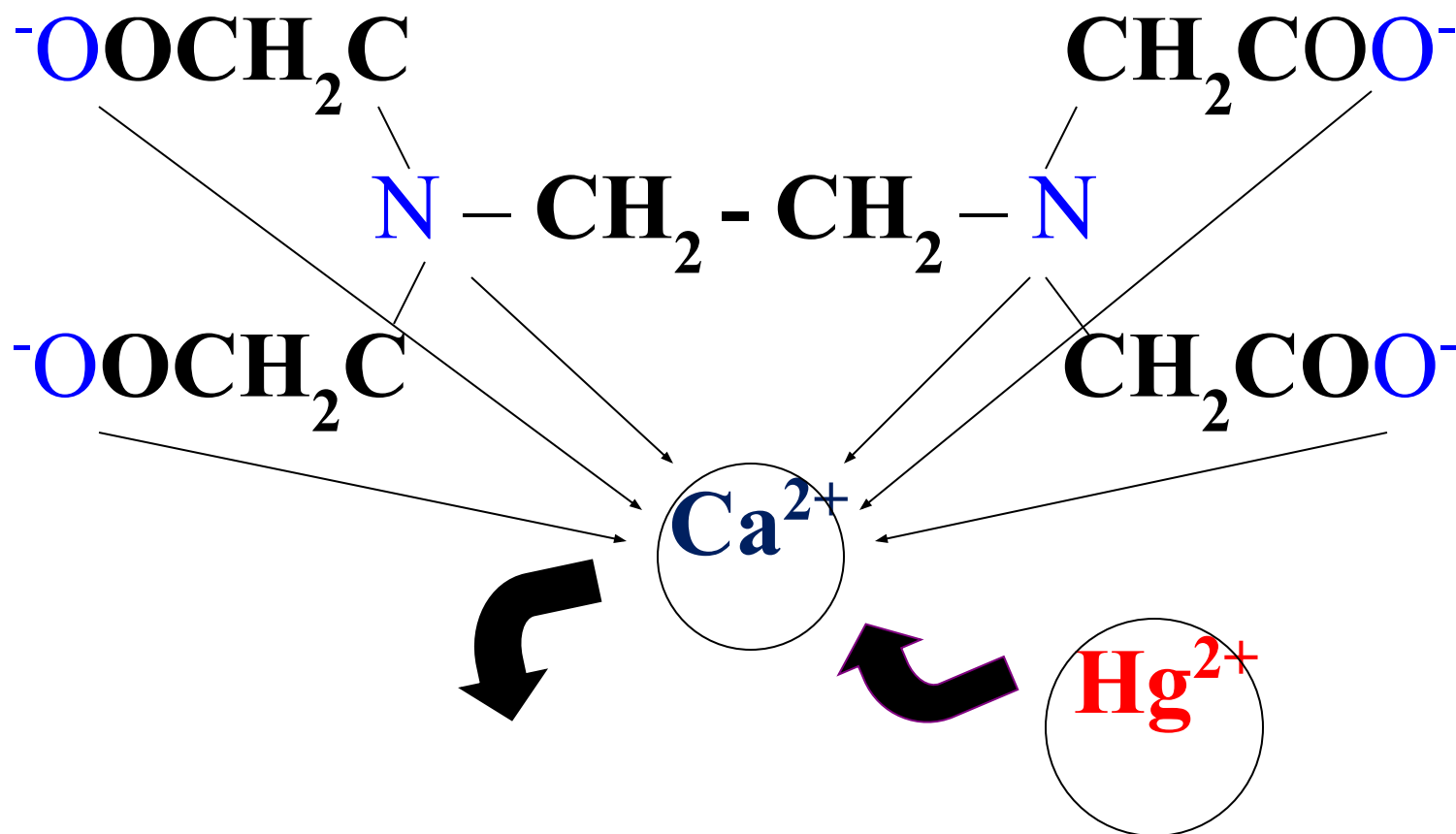
Пентацин - производное диэтилентриамин-пентауксусной кислоты - **CaNa₃ДТПА** применяют при отравлениях радиоактивными элементами.



Для детоксикации организма при отравлении металлами-токсикантами (свинца, ртути, кадмия, урана) используют препарат **тетацин-кальций** ($\text{Na}_2\text{CaЭДТА}$), имеющий низкое сродство к ионам кальция.

При долгом приеме тетацин-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 биокомплексов

тетрамин



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,

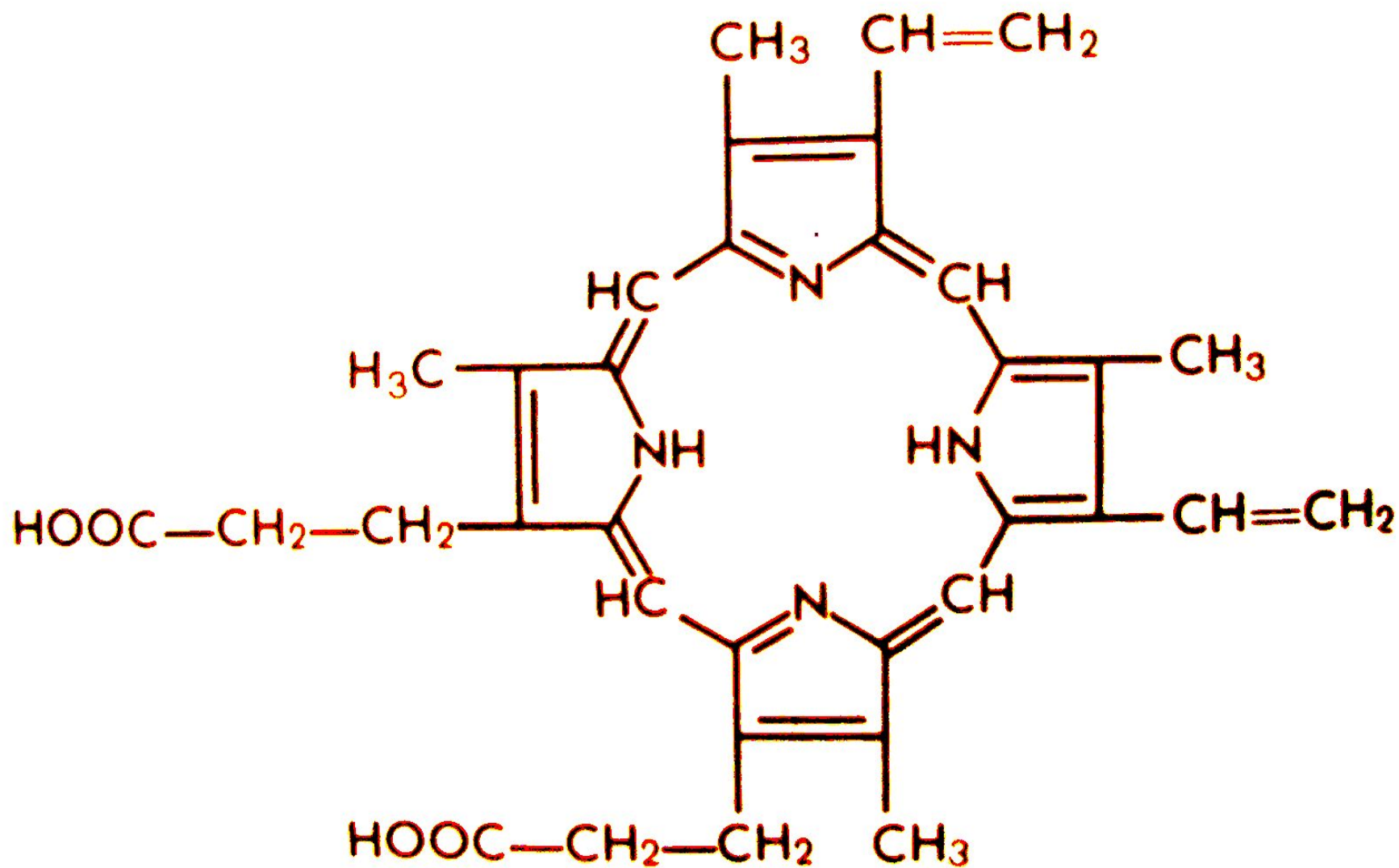
Na_2 ЭДТА,

Na_2Ca ЭДТА

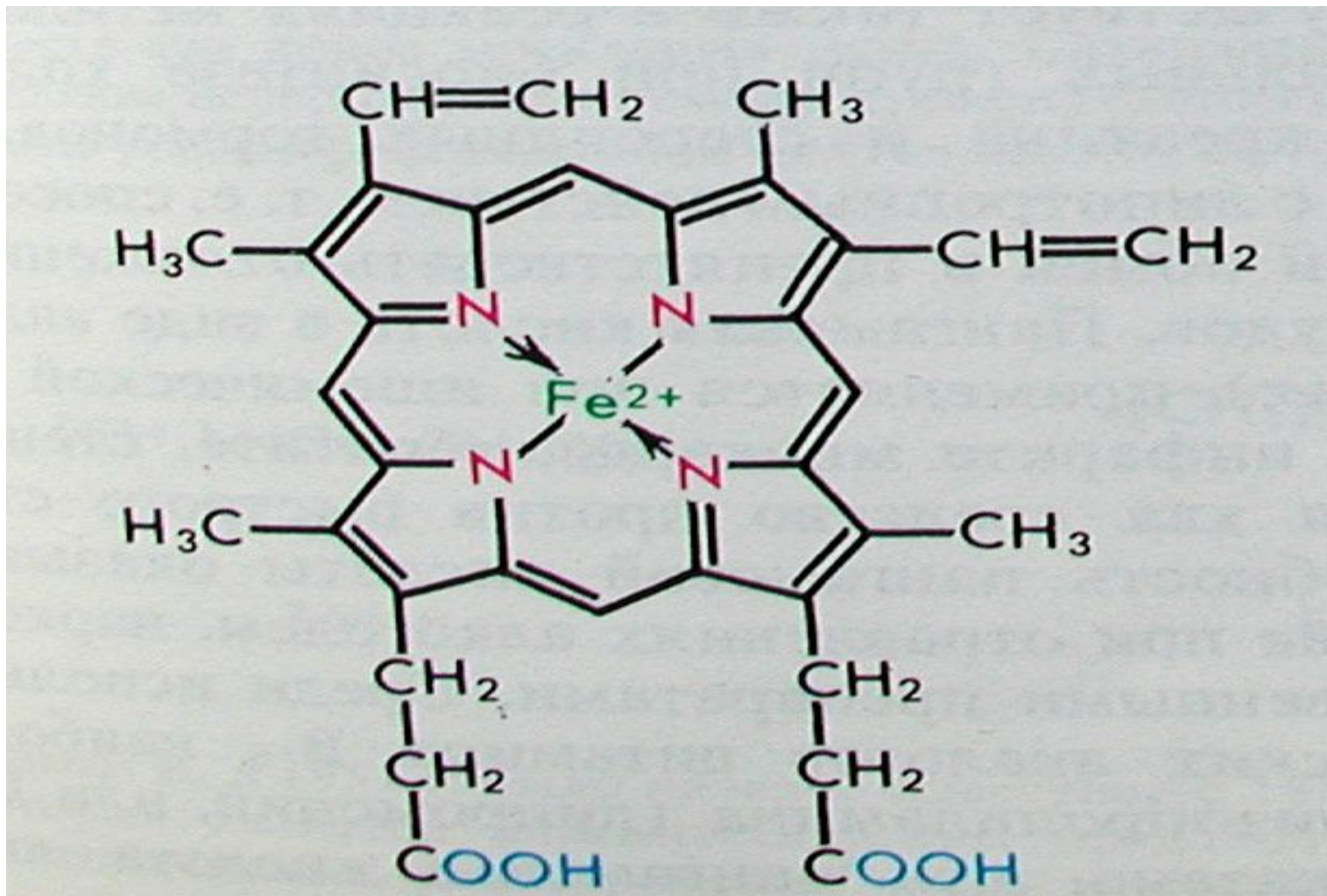
Биологическое значение комплексов:

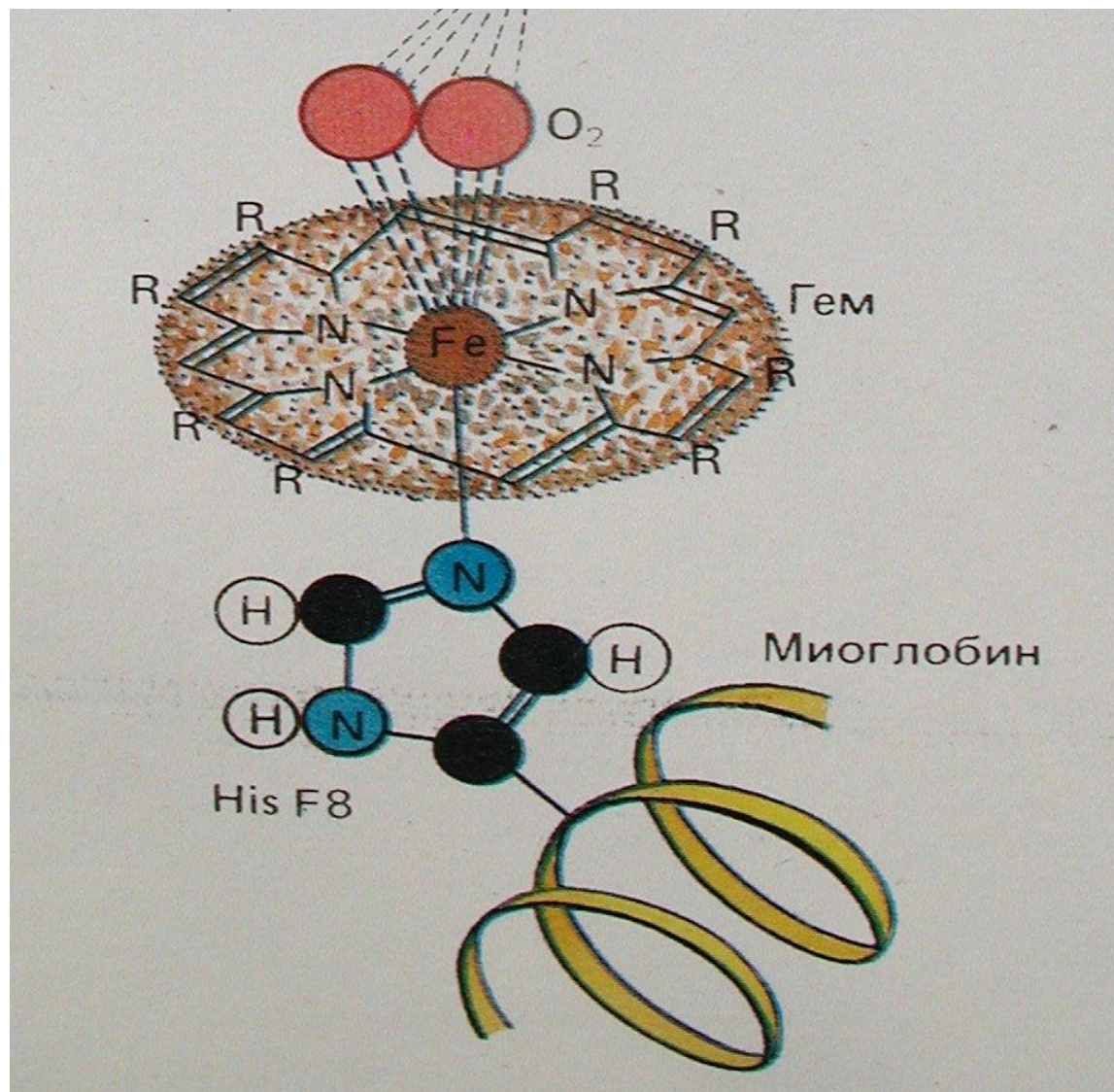
- 1. Ионы d-металлов образуют комплексы с природными биолигандами: белками, аминокислотами, полинуклотидами, порфинами, ферментами.**
- 2. Cu^{2+} -содержащий комплекс - супероксиддисмутаза (СОД) препятствует накоплению в организме свободных радикалов.**
- 3. Комплекс порфирина с Fe^{2+} - основа гемоглобина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

Порфирин:



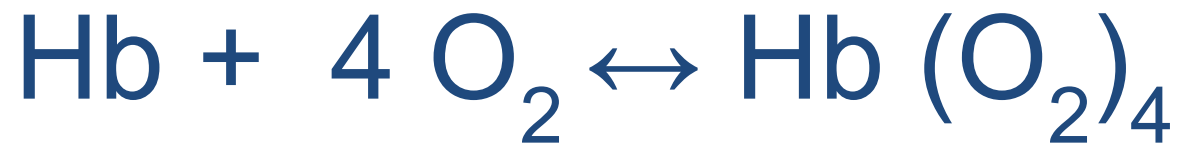
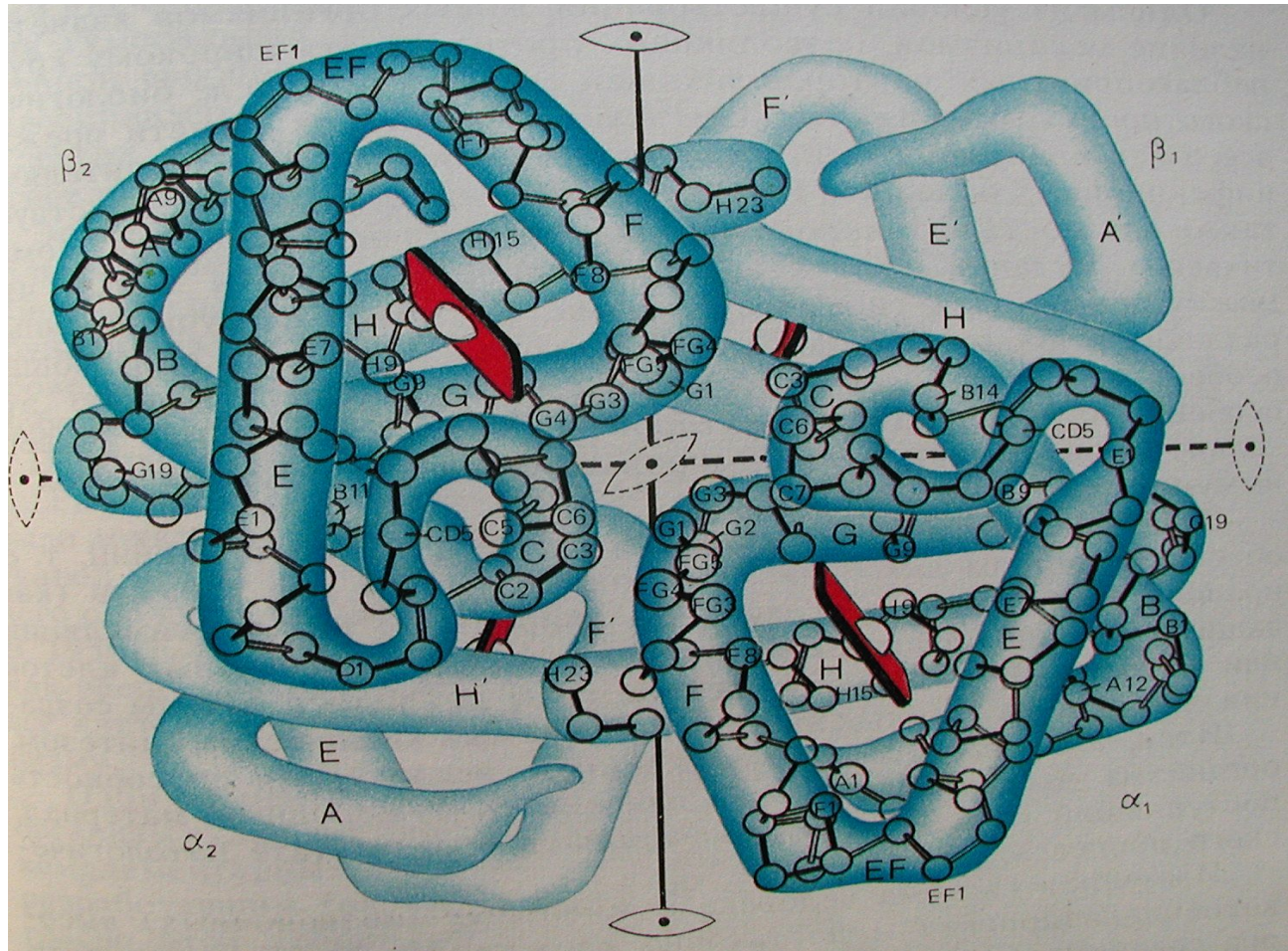
Активный центр миоглобина –
макроциклическое соединение – гем:



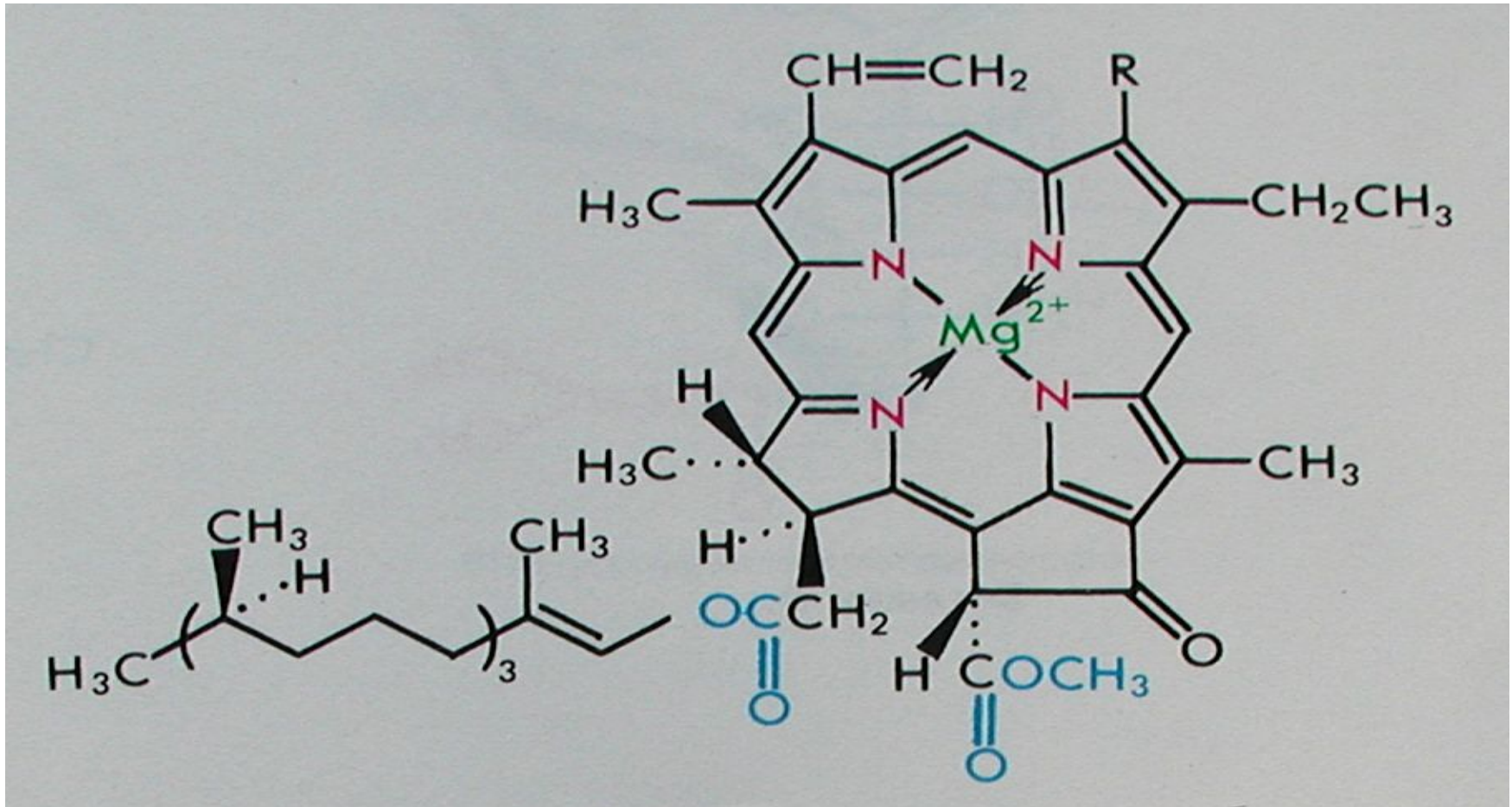


Создаёт депо кислорода в мышцах

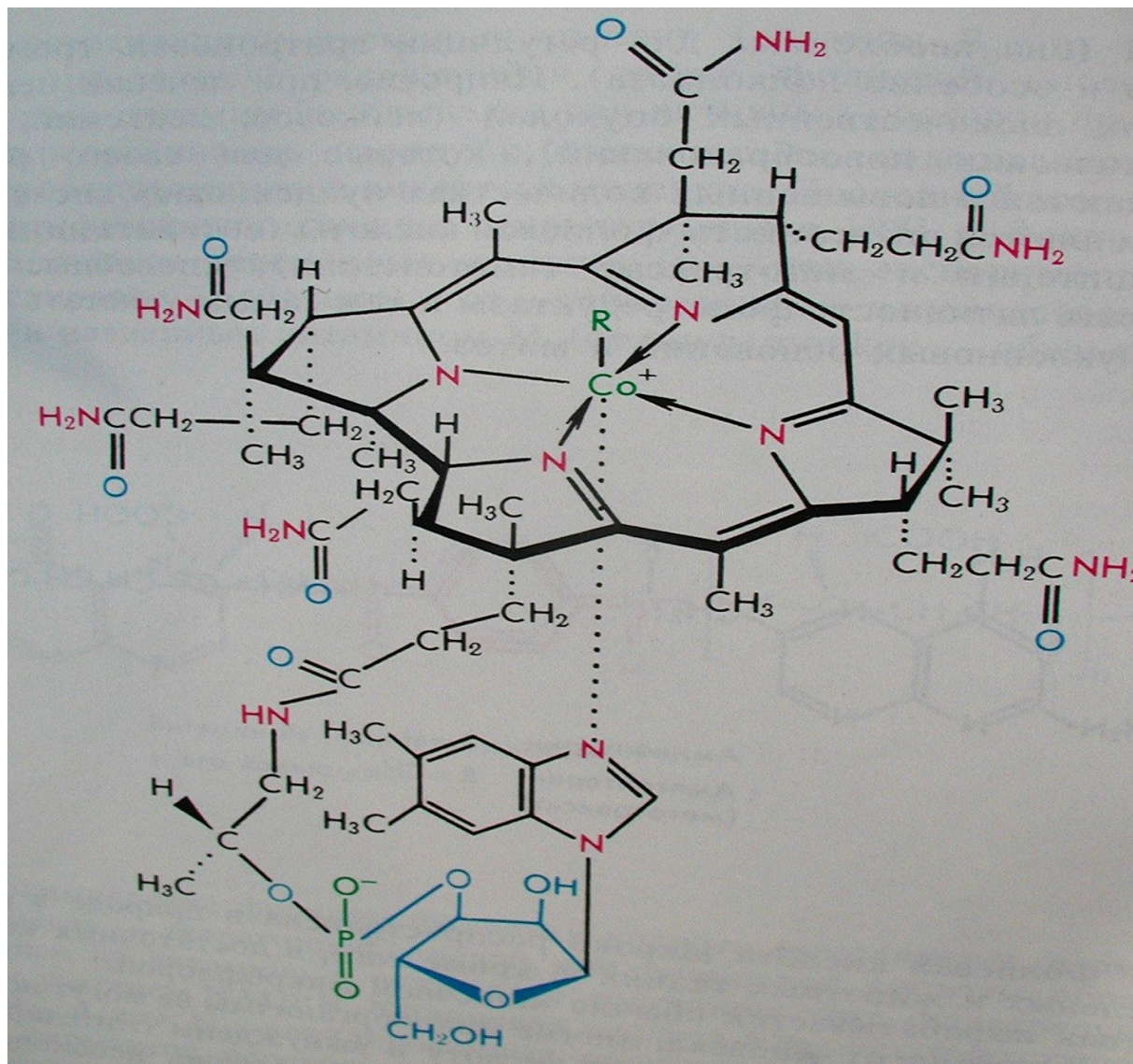
Гемоглобин:



Зеленый пигмент растений – хлорофилл:

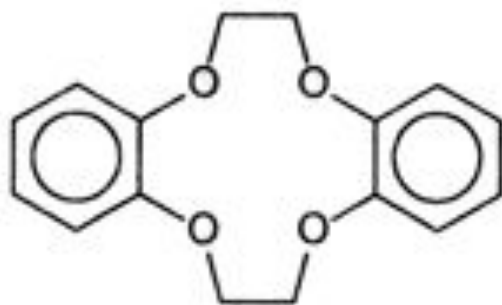


Синтезирует реакцию фотосинтеза

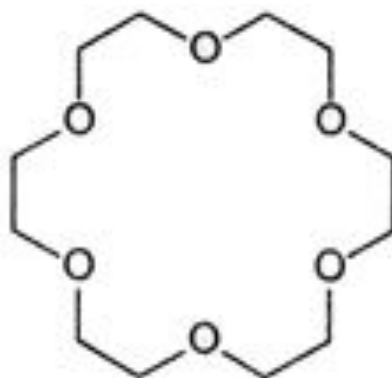


Витамин В₁₂

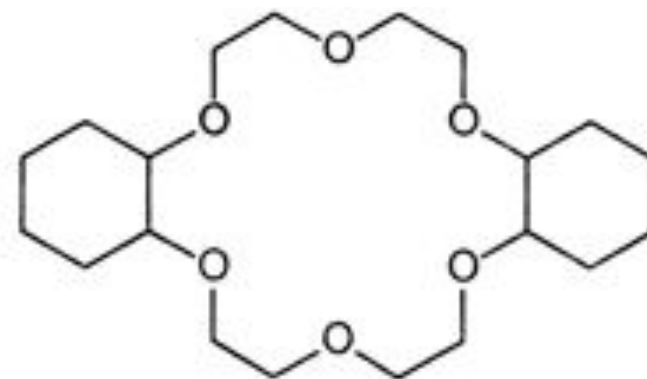
Ионофоры (краун-эфиры)– комплексоны с S-элементами содержат от 3 до 12 атомов кислорода и образуют стабильные комплексы с рядом катионов, обычно в соотношении 1:1.



дибензо-12-краун-4

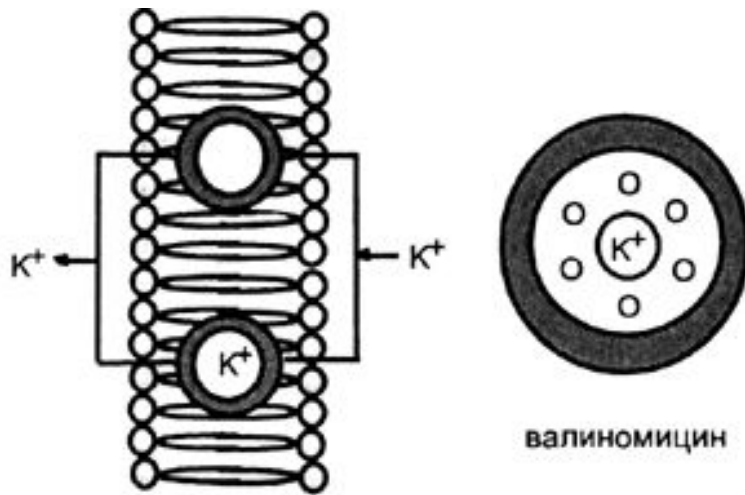


18-краун-6

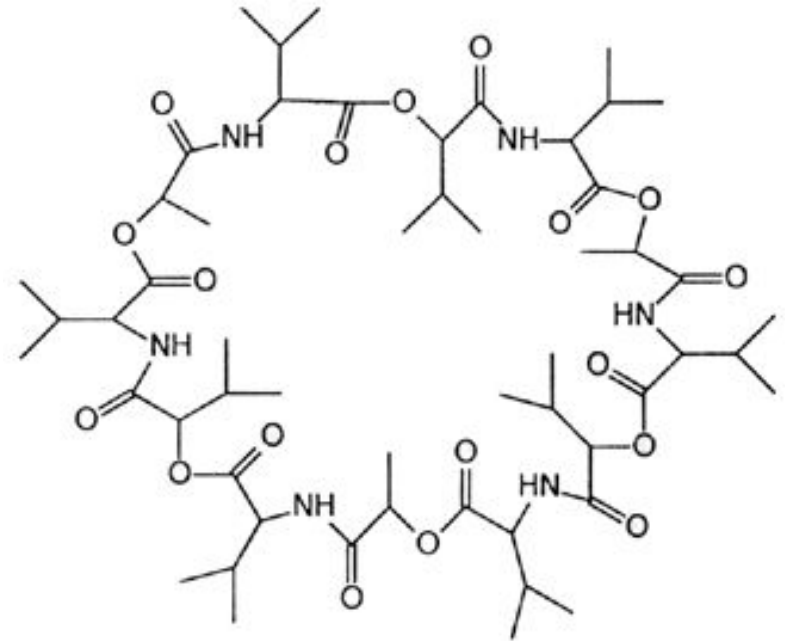


Дициклогексил-18-краун-6

Ионофоры, перенося катионы калия через мембрану, как это показано на примере валиномицина, уменьшают мембранный потенциал и тем самым осуществляют разобщение жизненно необходимых процессов клеточного дыхания. В результате **валиномицин** и обладает свойствами антибиотика.



Транспорт катиона калия через биомембрану с участием валиномицина.



Валиномицин.

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



Спасибо за внимание!