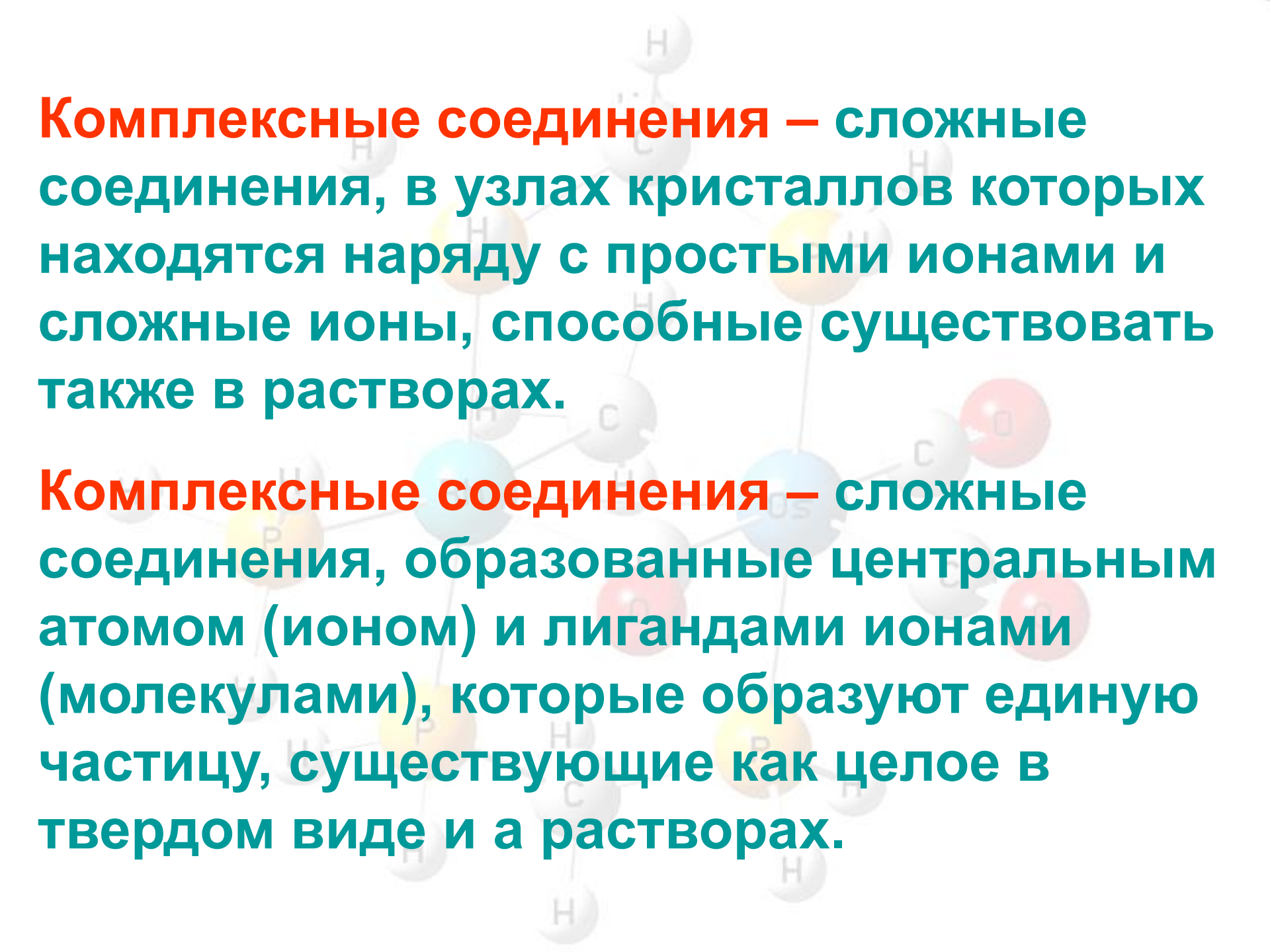


A collection of laboratory glassware including Erlenmeyer flasks and beakers containing liquids of various colors (yellow, orange, pink, blue, green) against a light blue background. A glass rod is also visible.

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ



Комплексные соединения – сложные соединения, в узлах кристаллов которых находятся наряду с простыми ионами и сложные ионы, способные существовать также в растворах.

Комплексные соединения – сложные соединения, образованные центральным атомом (ионом) и лигандами ионами (молекулами), которые образуют единую частицу, существующие как целое в твердом виде и в растворах.

Образование комплексного соединения

1. Реакция присоединения:



2. Реакция внедрения





Fe^{2+} - комплексообразователь

CN^- - лиганд

6 – координационное число

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ - внутренняя сфера

K^+ - внешняя сфера



Pt^{4+} - комплексообразователь

NH_3 и Cl^- - лиганды

$6=2+4$ – координационное число

Внешней сферы нет





Cu^{2+} - комплексообразователь

NH_3 - лиганд

4 – координационное число

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ - внутренняя сфера

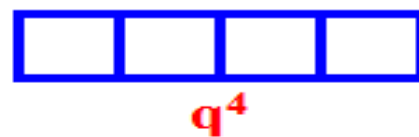
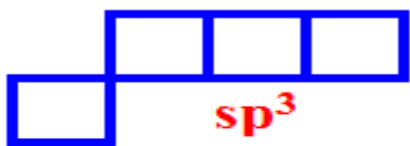
SO_4^{2-} - внешняя сфера

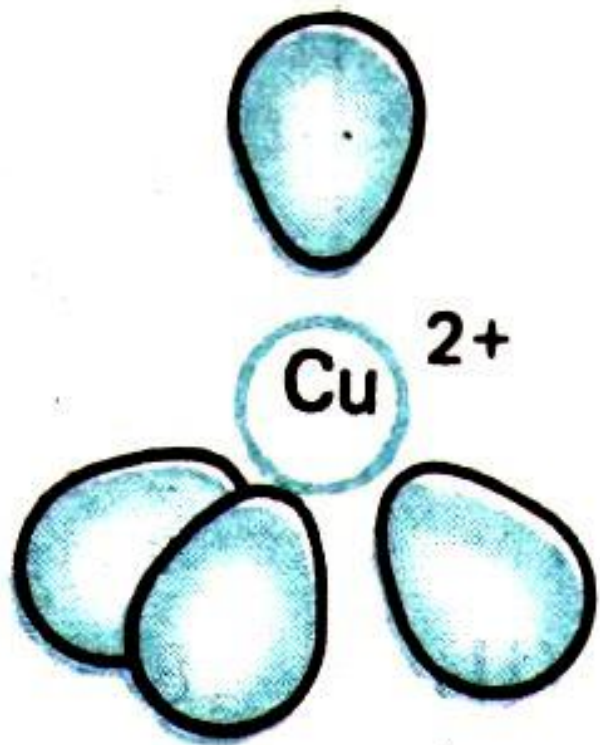
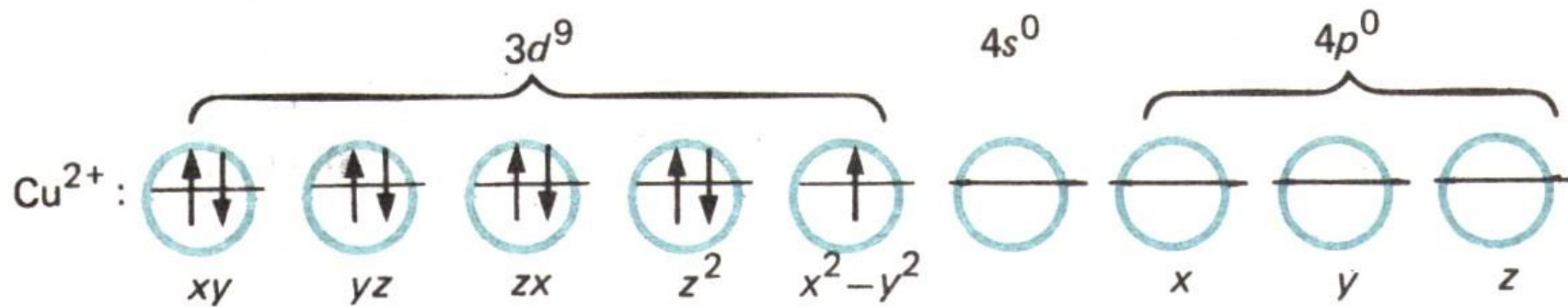
МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ К.С.

Теория ВС: гибридизация центрального атома и донорно-акцепторный механизм.

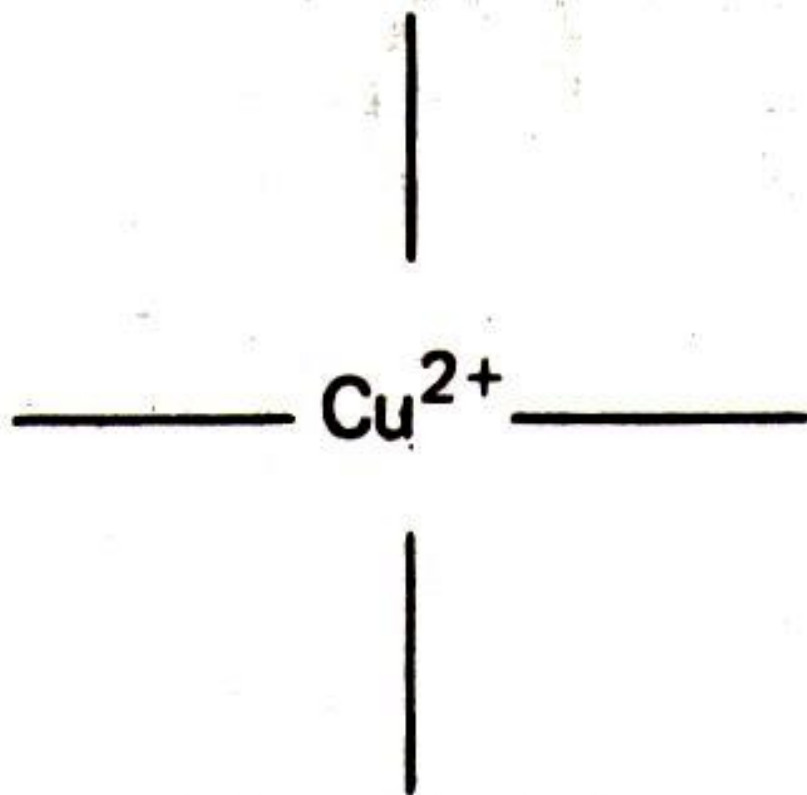
Центральный ион – акцептор электронов (электронный дефицит).

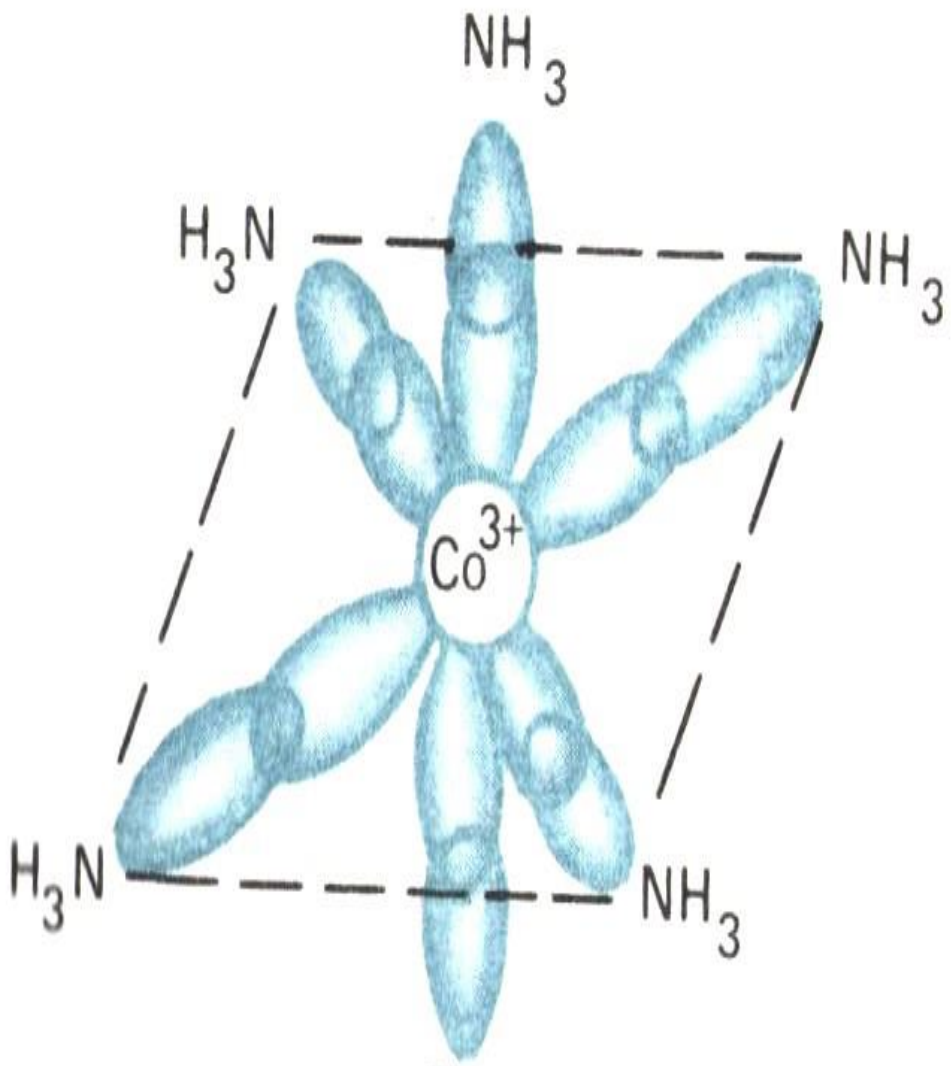
Лиганды – доноры электронной пары за счет неподеленной электронной пары (атома N, O, S, галогенов).



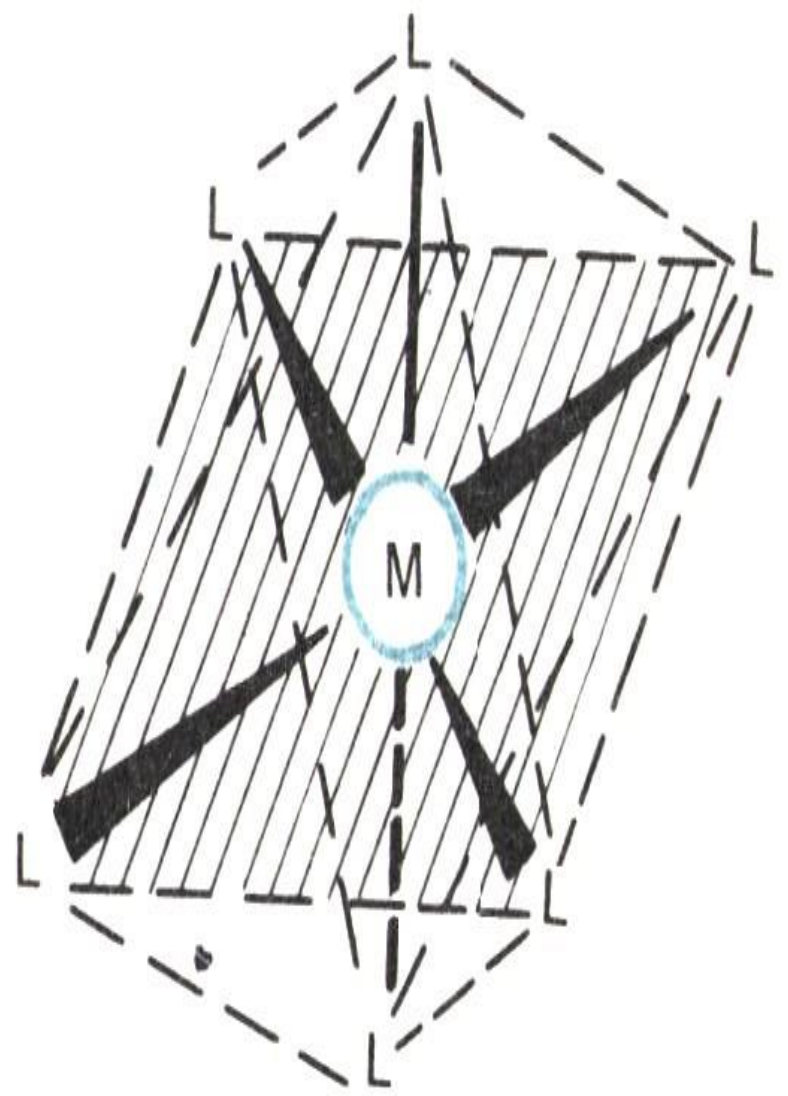


или





$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
гексамминкобальт (III)



ML_6

КЛАССИФИКАЦИЯ К.С.

1. По заряду внутренней сферы

а) катионные



б) анионные



в) нейтральные



КЛАССИФИКАЦИЯ К.С.

2. По природе лигандов

а) ацедокомплексы



б) амминные комплексы



в) гидроксокомплексы



г) аквакомплексы



д) внутрикомплексные соединения - хелаты

е) смешаннолигандные комплексы

НОМЕНКЛАТУРА

1. Катионные комплексы

Анион + лиганд с учетом его числа + +
комплексобразователь и его степень
окисления

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ – сульфат тетраамин меди (II)

$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ – хлорид гексааквокобальта (II)

НОМЕНКЛАТУРА

2. Анионные комплексы

Лиганды с учетом их числа +
комплексобразователь (латинское
название с окончанием «-ат») + степень
окисления комплексобразователя +
внешняя сфера

$K_3[Fe(CN)_6]$ – гексацианоферрат (III) калия

$Na_3[Co(NO_2)_6]$ – гексанитрокобальтат (III) натрия

$K_2[HgJ_4]$ – тетраiodогидраргират (II) калия

НОМЕНКЛАТУРА

3. Нейтральные комплексы

Лиганды с учетом их числа +
+ комплексообразователь

$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ – пентакарбония железа



НОМЕНКЛАТУРА

4. Смешаннолигандные комплексы

**Анионы + лиганды с учетом его числа +
комплексобразователь и его степень
окисления**

*Если лиганды – два аниона или две нейтральные
молекулы, то по алфавиту*

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ – тетрахлородиаммин платина

$[\text{CoBr}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{SO}_4$ – сульфат бромопентааквокобальта (III)

$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$ – гексацианокобальтат (III)
гексааммин хрома (III)

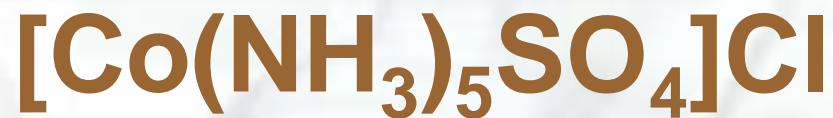
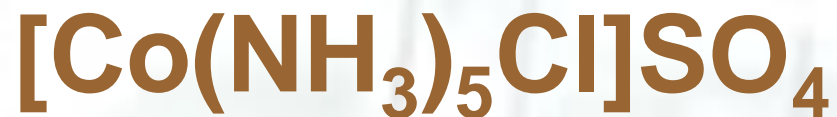
ИЗОМЕРИЯ

1. Координационная



ИЗОМЕРИЯ

2. Ионизационная



ИЗОМЕРИЯ

3. Гидратная



ИЗОМЕРИЯ

4. Геометрическая (цис - транс)



ДИССОЦИАЦИЯ К.С.

1. Если есть внешняя сфера –
первичная диссоциация как
сильного электролита



ДИССОЦИАЦИЯ К.С.

2. Внутренняя сфера –
вторичная диссоциация как
слабого электролита обратимо.

Применим 3.Д.М.



ДИССОЦИАЦИЯ К.С.

3. Константа диссоциации – константа нестойкости (константа неустойчивости) – количественная характеристика прочности комплекса.

Чем меньше $k_{\text{нест}}$, тем прочнее комплекс.

$$k_{\text{нест}} = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]}$$


ДИССОЦИАЦИЯ К.С.

4. Величина обратная $k_{\text{нест}}$ называется константой устойчивости (константа образования).

Чем больше $k_{\text{уст}}$, тем прочнее комплекс.

$$k_{\text{уст}} = \frac{1}{k_{\text{нест}}}$$

Величина $k_{\text{нест}}$ или $k_{\text{уст}}$ определяются экспериментально и приводятся в таблицах и справочниках



ХЕЛАТНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

**Лиганды занимают 2 или более
координационных мест
(полидентантные лиганды)**

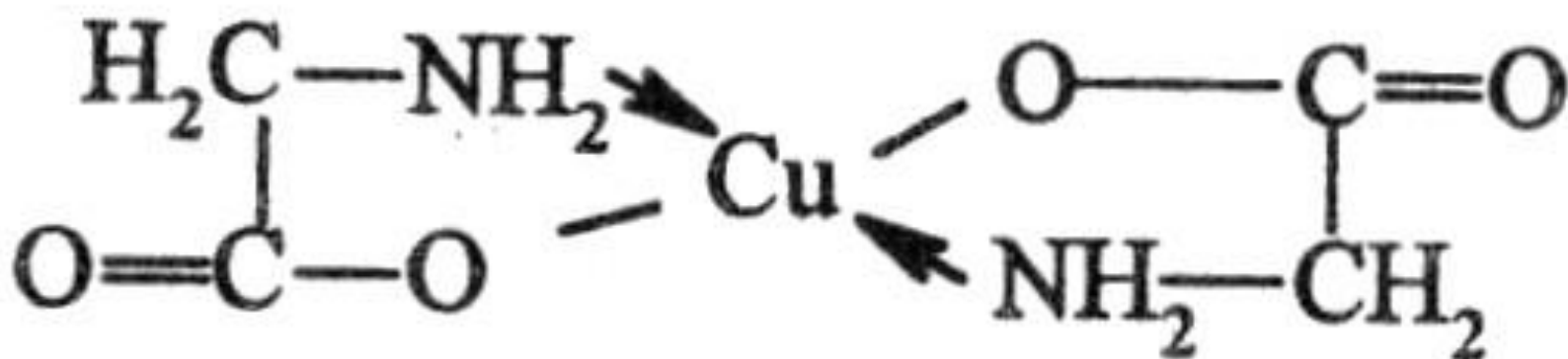
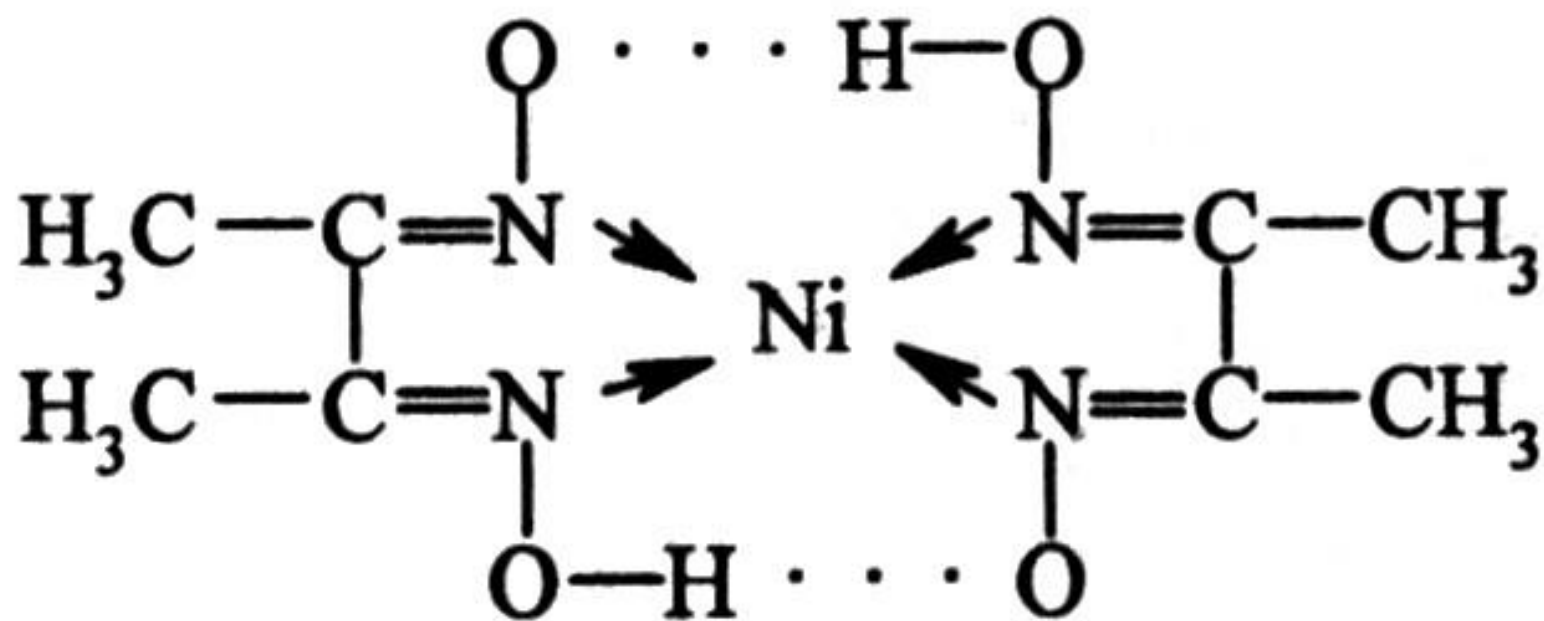
**Все биоконплексы – хелатные
соединения. Биолиганды –
аминокислоты, белки, нуклеиновые
кислоты, ферменты и др.**

**Гемоглобин, металлоферменты,
витамин В-12, хлорофилл –
хеоатные соединения.**

Правила циклов Л.А. ЧУГАЕВА

1) Наиболее устойчивы и прочны 5- и 6-членные циклы с участием комплексообразователя.

2) Чем больше циклов с участием комплексообразователя, тем более прочный комплекс.

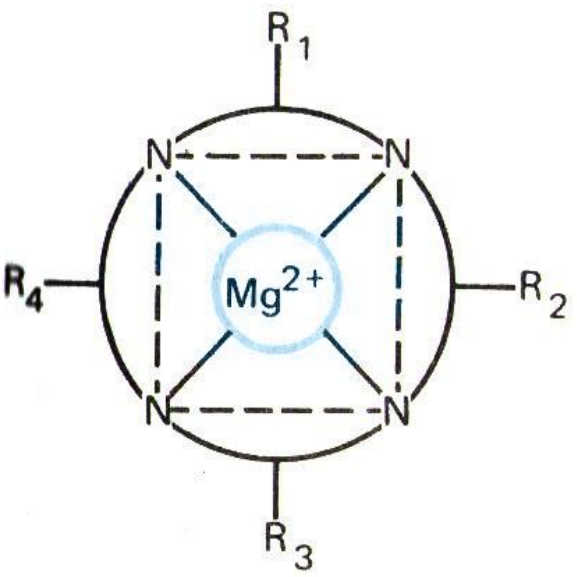


Полидентантными лигандами являются:

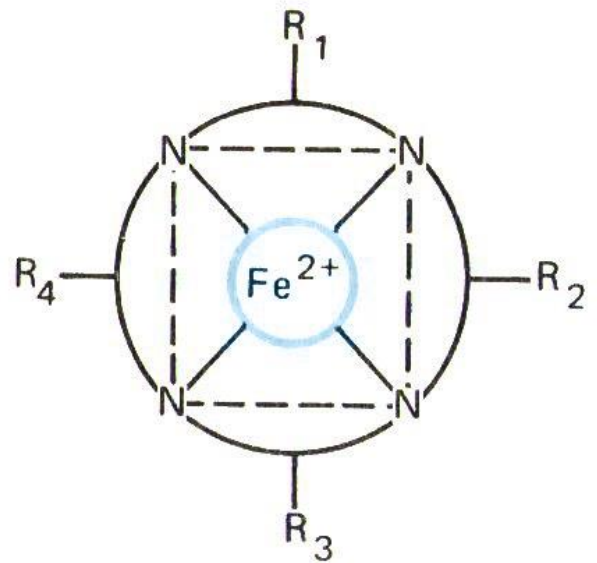
1. Этилендиаминтетраацетат натрия (комплексон III, Трилон Б).
2. Валиномицин (антибиотик) – 18-краун-6 с K^+
3. Макроциклические соединения «гость-хозяин»

Полидентантными лигандами являются:

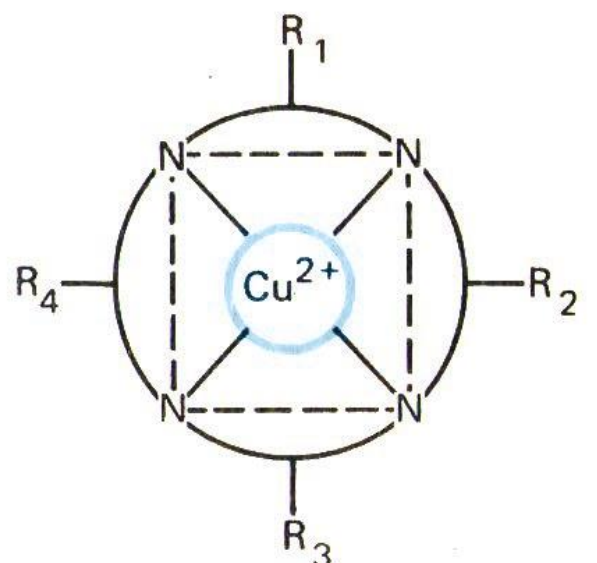
4. **Металлоцены** – образуются за счет взаимодействия вакантных орбиталей центрального атома с π -электронами ароматических или сопряженных систем (ферроцен)
5. **Гемоглобин** – комплекс гем, белок – глобин. Это металлопорфириновый комплекс Fe^{2+} . Лиганд – порфин, центральный ион – Fe^{2+} .



активный центр
хлорофилла



активный центр
гемоглобина

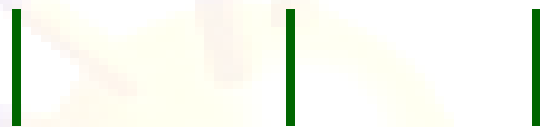


активный центр
гемоцианина

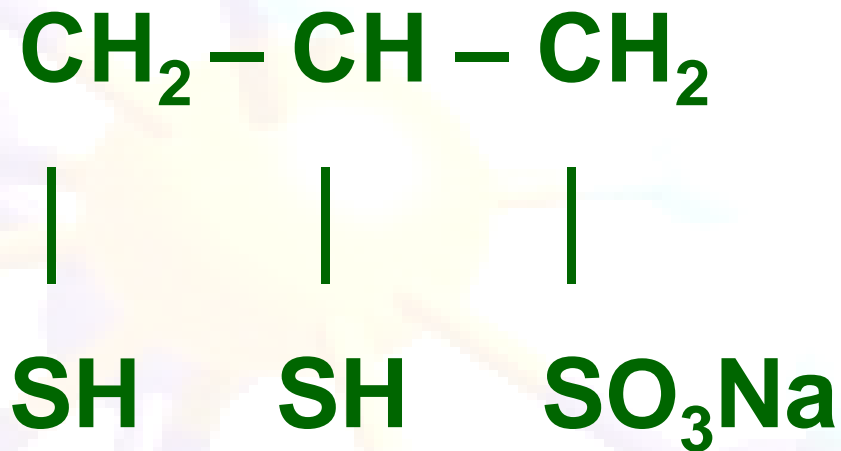
ХЕЛАТОТЕРАПИЯ

- применение антидотов-лигандов для выведения токсичных d- и p-элементов из организма.

1) БАЛ – британский антилюзит



2) Унитиол – растворимое соединение



3) Тетацин кальций

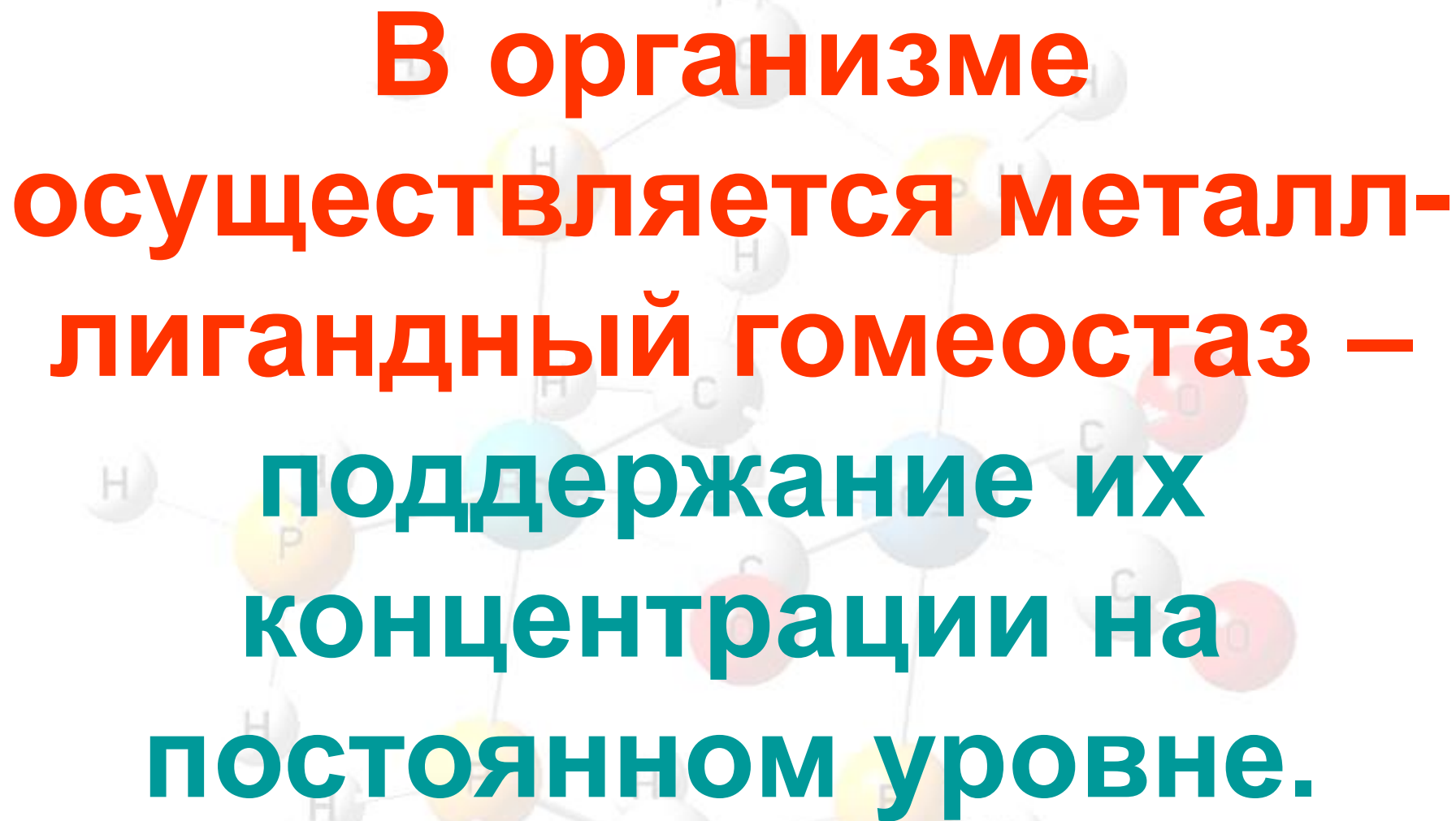


**4) Цис-изомер дихлородиаммин
платины**



В биолигандах 2 вида комплексов:

- 1. Роль Me высокоспецифична. Замена его даже на близкий ион приводит к полной утрате физиологической активности (гемоглобин)**
- 2. Малопрочные комплексы образуются только на то время, которое нужно для выполнения их функций (например, металлоферменты – катализ).**



**В организме
осуществляется металл-
лигандный гомеостаз –
поддержание их
концентрации на
постоянном уровне.**

Причины нарушения гомеостаза:

- 1. Поступление из окружающей среды ионов-токсикантов.**
- 2. Поступление микроэлементов, необходимых для жизни, в значительно больших количествах, чем нужно (Ni – Урал, Си – Башкирия).**
- 3. Недостаточное поступление необходимых микроэлементов (Си – Тюмень)**

Причины нарушения гомеостаза:

4. Поступление в организм токсичных лигандов (средства бытовой химии и химические средства защиты растений).
5. Образование «фальшивых лигандов». «Красная волчанка» - незапланированный гидролиз пептидаз с образованием лигандов, конкурирующих с ферментами за Cu^{2+} .

Принципы хелатотерапии

1. Эффект связывать ионы-токсиканты с антидотами должен быть более прочным, чем в организме.
2. Не разрушать жизненно важные комплексные соединения, т.е. соединения антидота или иона-токсиканта должны быть менее прочными, чем комплексы с жизненно важными комплексными соединениями.

ТОКСИЧНЫЕ ИОНЫ:

Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , U, As, Cr, Bi,
РЗЭ, плутоний,
радиоактивные металлы