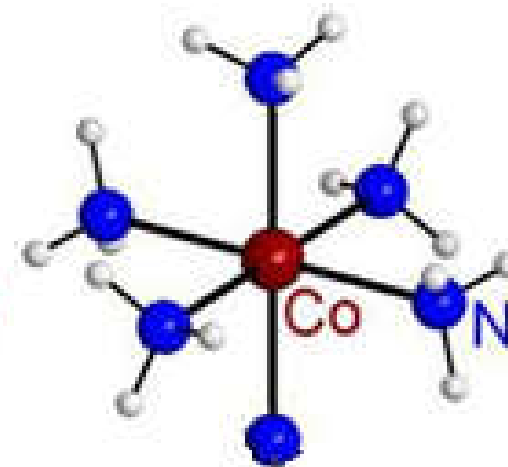
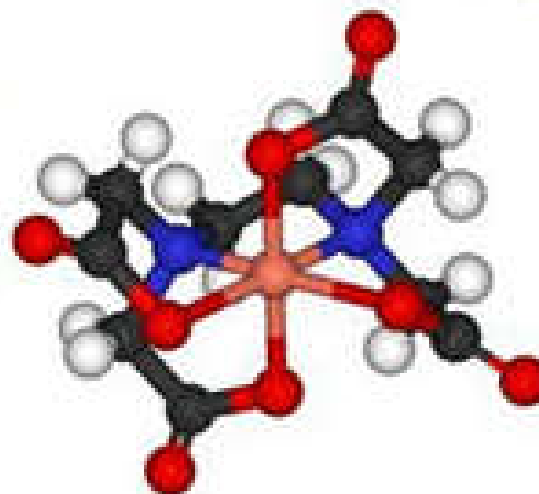
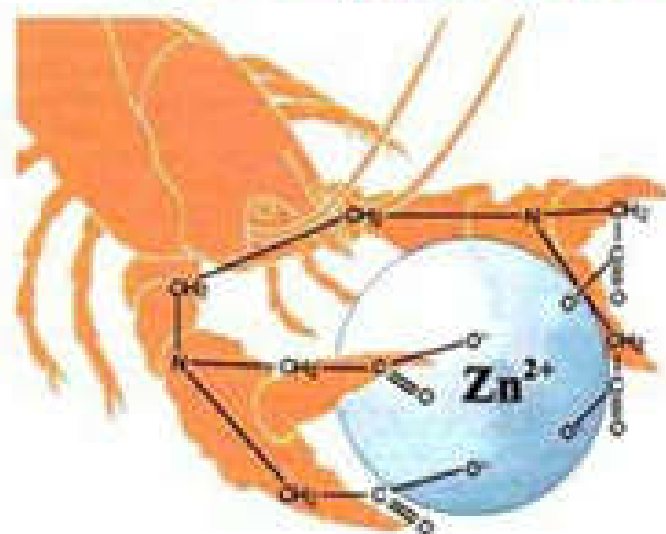


Лекция 7

Комплексные соединения



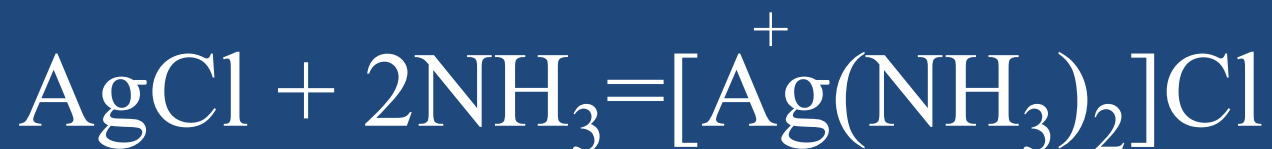
План лекции

1. Строение и свойства комплексных соединений.
2. Биологическая роль и применение в медицине комплексных соединений.

Теория комплексных соединений разработана швейцарским химиком Альфредом Вернером (1893г.).

Комплексные соединения (КС) – это соединения, в узлах кристаллической решетки которых находятся комплексные (*сложные*) ионы, способные к самостоятельному существованию в растворах или расплавах.

Примеры реакций комплексообразования



КС – это малахит, александрит, лаки, краски, хлорофилл, кристаллогидраты:



Вывод: соединения, образованные за счёт ионных или ковалентных связей (по механизму обмена электронами), способны реагировать между собой с образованием соединений высшего порядка — комплексных соединений (с координационными связями).

Составные части комплексных соединений

Центральный атом (ЦА)
(комплексообразователь)

Ионы внешней
сферы

Лиганды



Внутренняя
координационная
сфера

Внешняя
сфера

Координационное
число (КЧ)

Внутренняя координационная сфера — это совокупность ЦА и всех лигандов, непосредственно связанных (координированных) ЦА.

Заряд внутренней сферы равен алгебраической сумме зарядов ЦА и всех лигандов.

Внешняя сфера – это совокупность всех ионов, непосредственно не связанных с ЦА, то есть, находящихся за пределами внутренней сферы.

Заряд внутренней сферы компенсируется общим зарядом противоположного знака ионов внешней сферы.

Характеристика центрального атома

ЦА может быть любой элемент ПСЭ. Наиболее сильно комплексообразующая способность выражена у d- и f-элементов; слабее у p-элементов. Крайне редко – это s-элементы.

Даже инертный газ может быть центральным атомом:



Характеристики ЦА:

1. Степень окисления

d-элемент $K_4[Fe^{2+}(CN)_6]$, $K_3[Fe^{+3}(CN)_6]$, $[Fe^0(CO)_5]^0$

p-элемент $[N^{3-}H_4]Cl$, $K[B^{3+}F_4]$, $[Cl_2^0(H_2O)_4]$

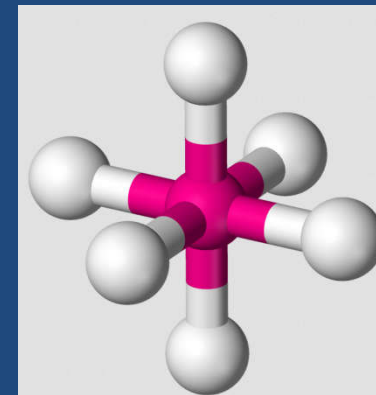
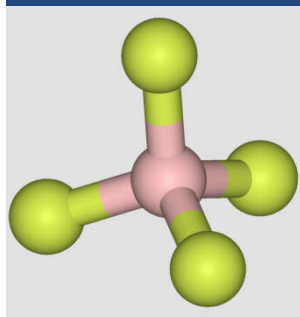
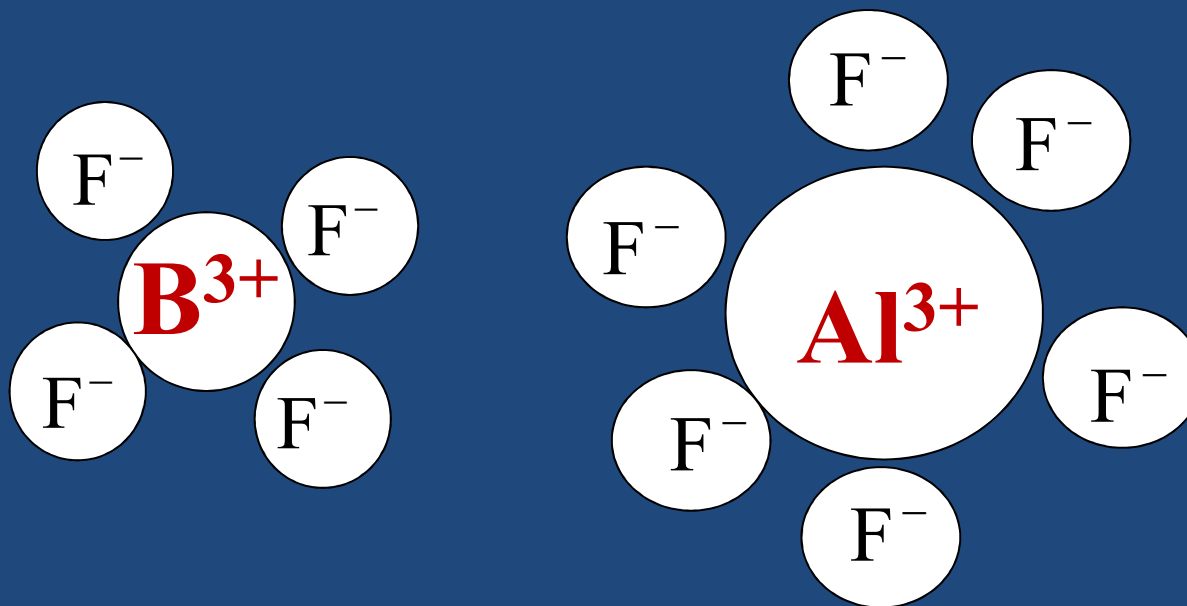
2. Координационное число – это число атомов или групп атомов, непосредственно связанных с ЦА. Значение КЧ определяется путём эксперимента, – например, рентгеноструктурного анализа.

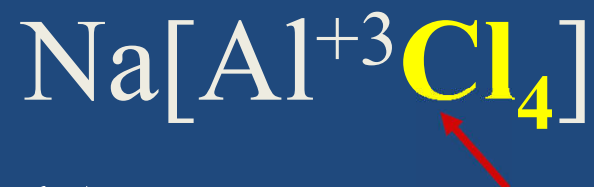
Причина в том, что значение КЧ зависит от большого числа параметров:

а) от размеров центрального атома и лигандов.

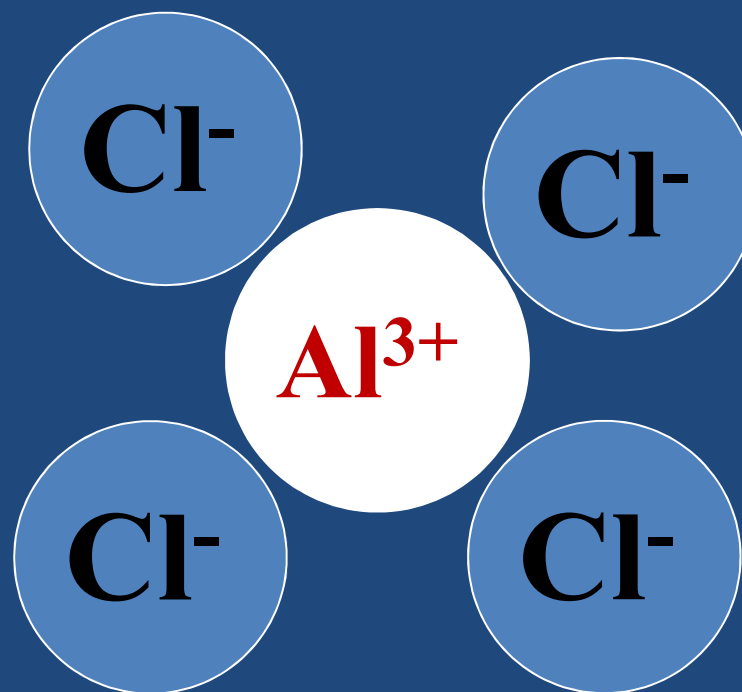
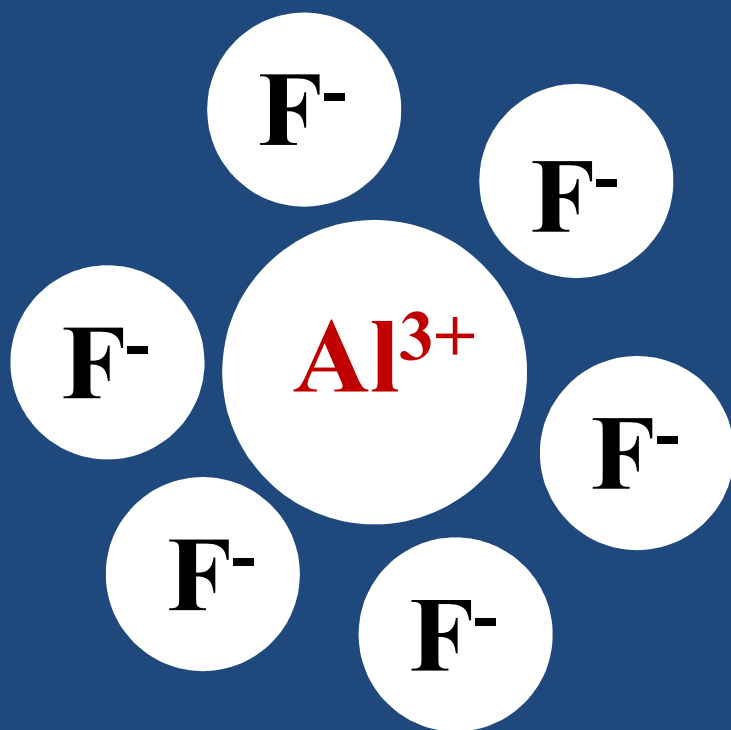


элемент II периода ($r\text{B}^{3+}$) < ($r\text{Al}^{3+}$) элемент III периода





элемент II периода ($r\text{F}^-$) < ($r\text{Cl}^-$) элемент III периода



б) от степени окисления центрального атома:

Степень окисления ЦА.	КЧ (подчеркнуто наиболее характерное)	Примеры
+ 1	<u>2</u> , 3	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$
+ 2	3, <u>4</u> , 6	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$
+ 3	4, 5, <u>6</u>	$\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$
+ 4	<u>6</u> , 8	$\text{H}_2[\text{SnCl}_6]$

! Эмпирическое правило (теоретически не обоснованное).

Чаще всего КЧ устойчивого комплекса в два раза больше степени окисления ЦА.

в) от концентрации реагирующих веществ:



вероятность образования больше,
если раствор NaOH с большей конц.

г) от температуры:

при $\uparrow t^\circ$ снижается координационное число.

3. Ионный потенциал (ИП) центрального атома:

$$\varphi = \frac{Z}{r}$$

где Z – заряд иона ЦА,

r – ионный радиус ЦА.

Чем больше ионный потенциал ЦА, тем прочнее он образует комплексы с данным лигандом.

ИП больше для высокозарядных ЦА с малым ионным радиусом (т.е. d- и f-элементов).

Характеристика лигандов

1.

Лиганды



Нейтральные

Анионы

молекулы

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

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

Очень редко лигандами могут быть и катионы.

2. Каждый лиганд характеризуется определенным числом **донорных атомов**, т.е. атомов, непосредственно связанных с ЦА.

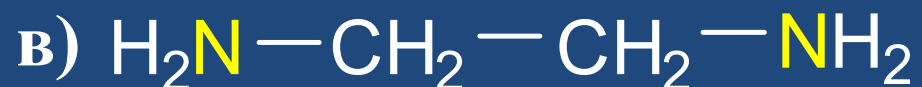
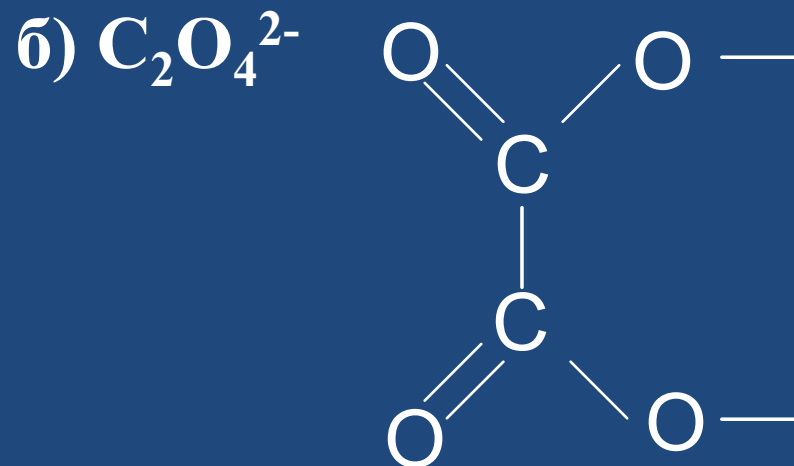
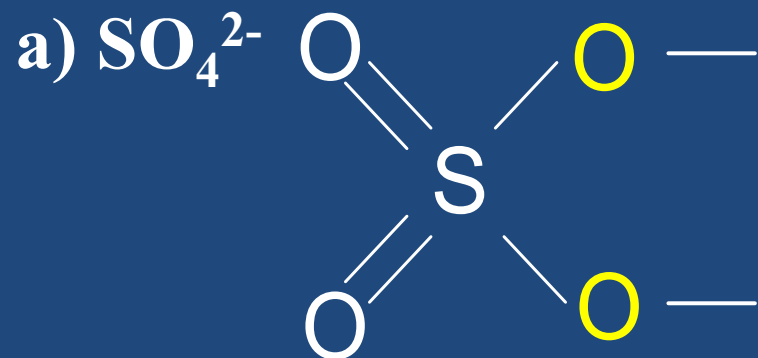
Число донорных атомов в лиганде характеризует его **координационную емкость** или **дентатность** – т.е. способность лиганда занимать определенное число координационных мест вокруг ЦА.

Различают

монодентатные лиганды - содержат 1 донорный атом



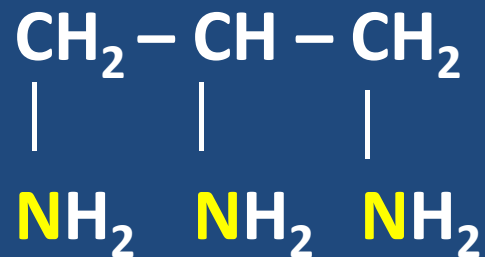
бидентатные - 2 донорных атома, которые занимают 2 координационных места



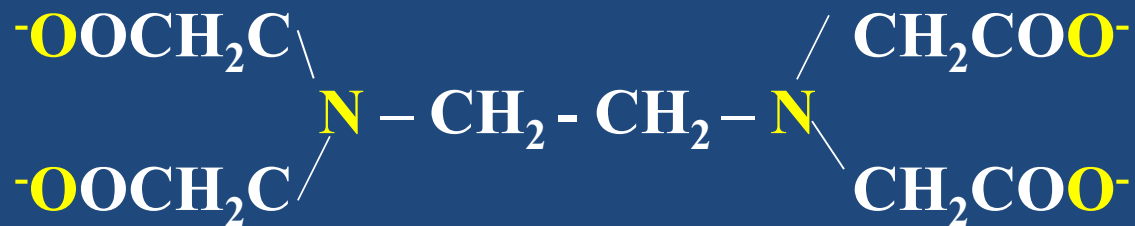
Амбидентатные – разные донорные атомы.

ПОЛИДЕНТАТНЫЕ

а) триаминопропан



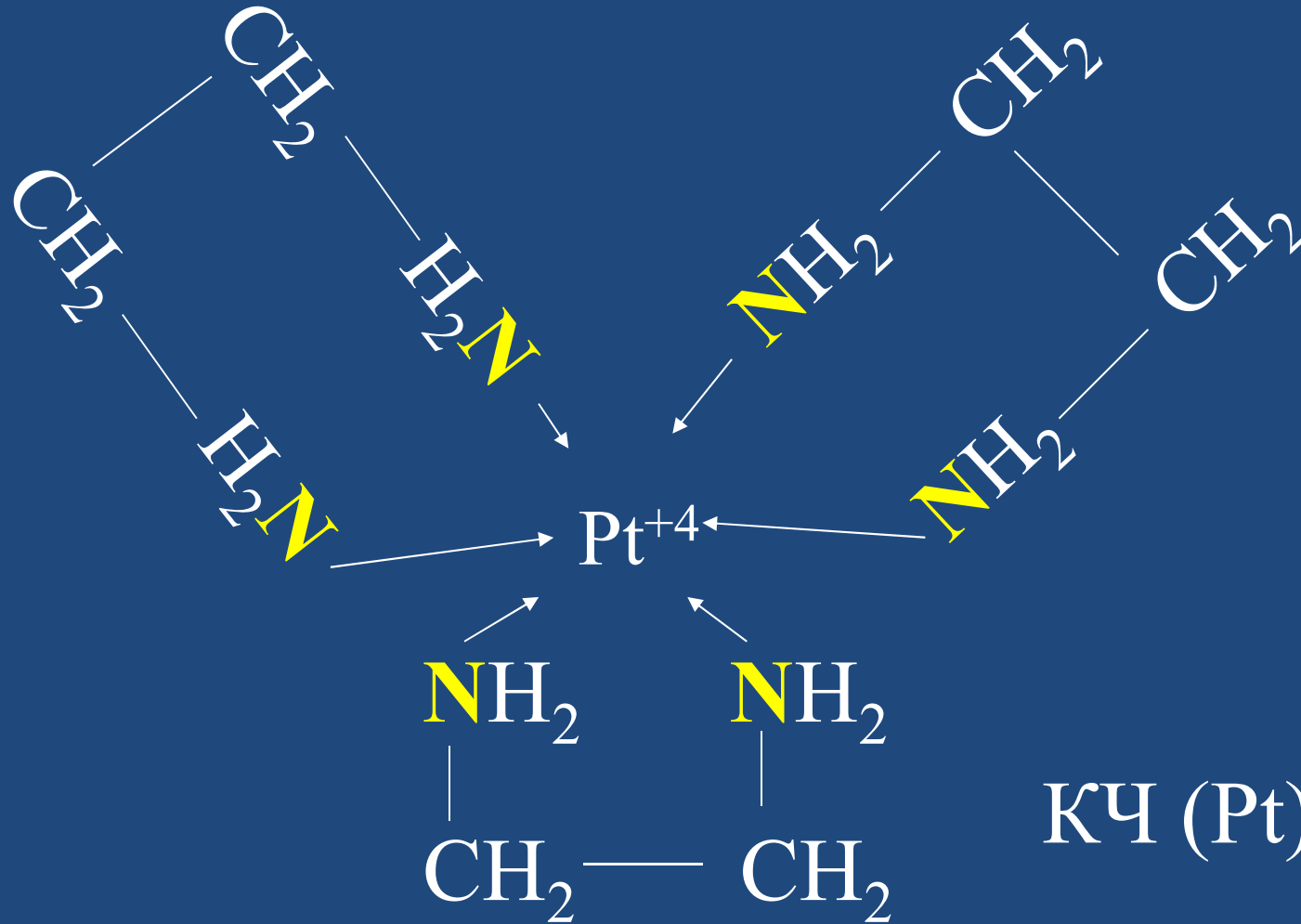
б) ЭДТА (этилендиаминтетраацетат анион)



Амбидентатный лиганд - 6 донорных атомов.

! Бидентатные и полидентатные лиганды способны замыкаться на центральный атом (Me^{n+}), образуя **циклические** или **хелатные** (**клешневидные**) комплексы.

Этилендиаминовый комплекс платины (IV):



КЧ (Pt) = 6

3. ионный радиус лиганда

F^- , Cl^- , Br^- , ClO_4^- один из самых больших ионов

r увеличивается

← устойчивость КС увеличивается

4. μ – дипольный момент лиганда

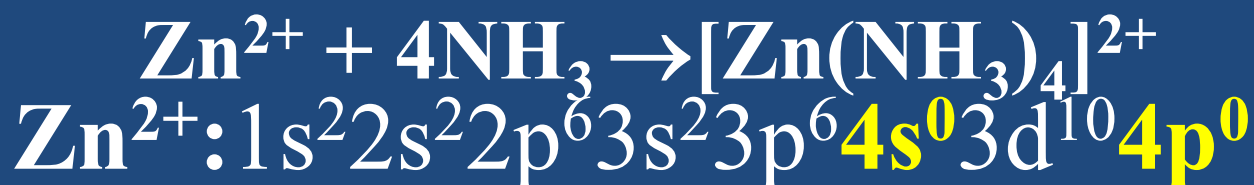
$$\mu(H_2O) = 1,85 \text{ Д}$$

$$\mu(NH_3) = 1,5 \text{ Д}$$

Чем больше μ , тем более прочный комплекс образует лиганд с данным ЦА.

Природа химической связи в КС

1. Химическая связь между ЦА и лигандами – описывается как разновидность ковалентной, образуется по донорно-акцепторному механизму, но с большим вкладом электростатического взаимодействия:

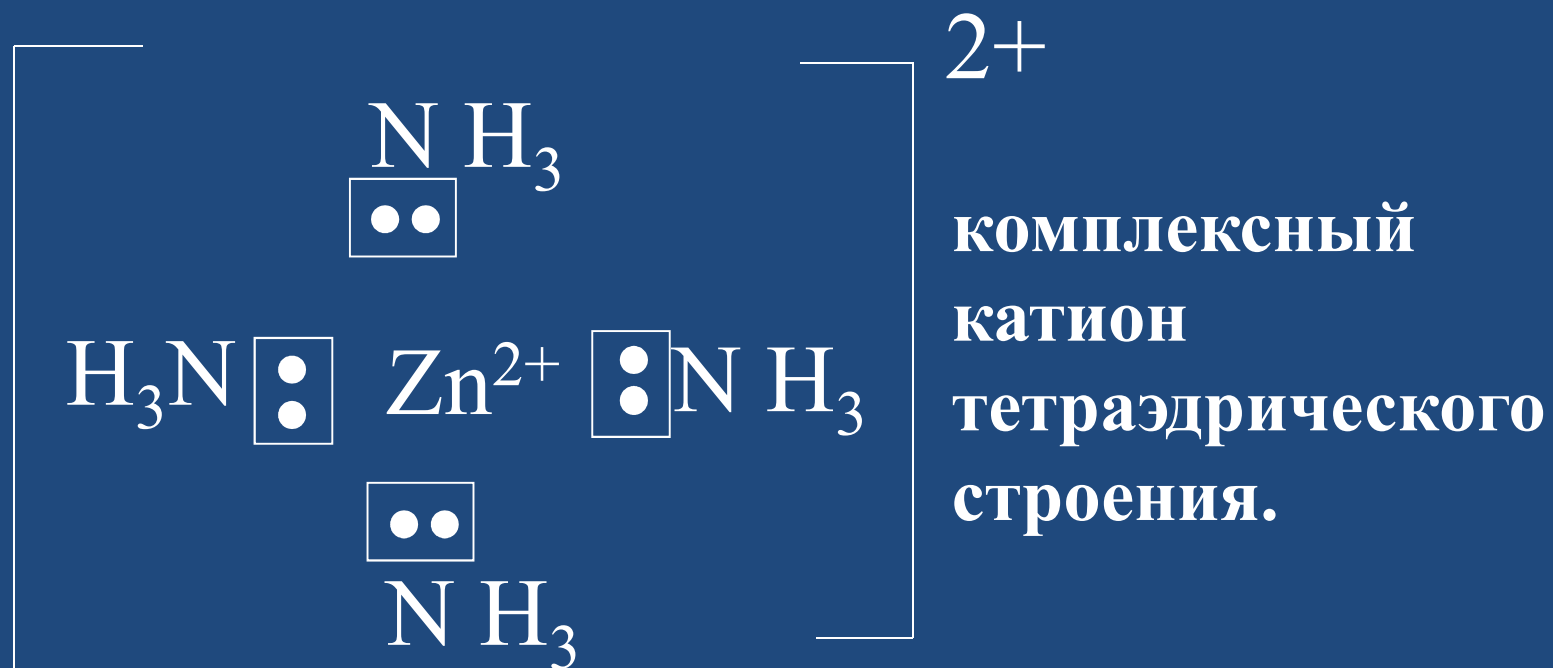


↑
В ионе 4 валентные орбитали, которые подвергаются sp^3 гибридизации

внешний уровень



$1s + 3p = 4sp^3$ т.е. 4 равноценные sp^3 -гибридные орбитали, которые направлены к вершинам тетраэдра.



2. Химическая связь **между внутренней и внешней сферами ионная.**

Классификация и номенклатура КС

1. По заряду внутренней сферы

а) катионные:

$[\text{Cu}^{+2}(\text{NH}_3)_4]^{2+}\text{SO}_4$ сульфат тетраамминмеди (II);

$[\text{Co}^{3+}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^{+}\text{Cl}^{-}$ хлорид дихлоро-
тетраамминкобальта (III)

б) анионные:

$\text{Na}^+_3 [\text{Al}^{+3}(\text{OH}^-)_6]^{-3}$ гексагидроксоалюминат натрия

$\text{K}^+_3 [\text{Fe}^{+3}(\text{CN}^-)_6]^{-3}$ гексацианоферрат (III) калия

$\text{K}^+_4 [\text{Fe}^{+2}(\text{CN}^-)_6]^{-4}$ гексацианоферрат (II) калия

в) нейтральные:

$[\text{Pt}^{+2}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^0$ дихлородиамминплатина

$[\text{Pt}^{+4}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]^0$ тетрахлородиамминплатина

$[\text{Fe}(\text{CO})_5]^0$ пентакарбонилжелезо

2. По природе лиганда:

гидроксо- (OH^-)

аква- (H_2O)

аммин- (NH_3)

карбонил- (CO)

нитрозил- (NO)

Ацидокомплексы CN^- циано, CNS^- тиоциано,
 NO_2^- нитро, Cl^- хлоро,
 SO_4^{2-} сульфато и т.д.

Пример: $[\text{Cr}^{+3}(\text{H}_2\text{O}^0)_2(\text{NH}_3^0)_3 \text{Cl}^-]^{+2} \text{Br}_2^-$
бромид хлордиакватриамминхрома (III)

Реакции комплексообразования

- $\text{ZnSO}_4 + 4\text{NaOH} = \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] + \text{Na}_2\text{SO}_4$
- $\text{ZnSO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$
- $\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$

- $\text{CrCl}_3 + 6\text{NaOH} = \text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6] + 3\text{NaCl}$
- $\text{CrCl}_3 + 3\text{NaOH} = \text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{NaCl}$
- $\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{NaOH} = \text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$

Реакции комплексообразования

- $2\text{KI} + \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 = \text{HgI}_2 + 2\text{KNO}_3$
- $2\text{KI} + \text{HgI}_2 = \text{K}_2[\text{HgI}_4]$

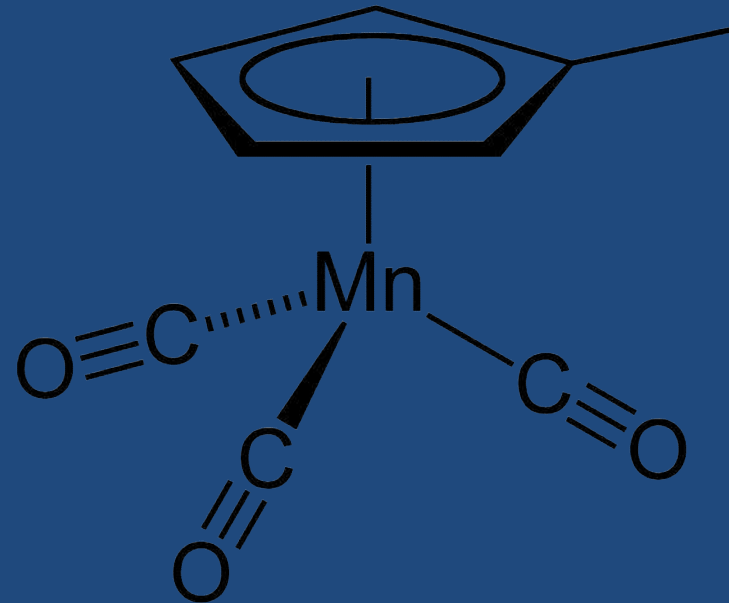
- $6\text{KCN} + \text{FeSO}_4 = \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{K}_2\text{SO}_4$
- $12\text{KCN} + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 2\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 3\text{K}_2\text{SO}_4$

- $\text{Co}(\text{NO}_2)_3 + 3\text{NaNO}_2 = \text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$

- $\text{NiSO}_4 + 6\text{NH}_4\text{OH} = [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$

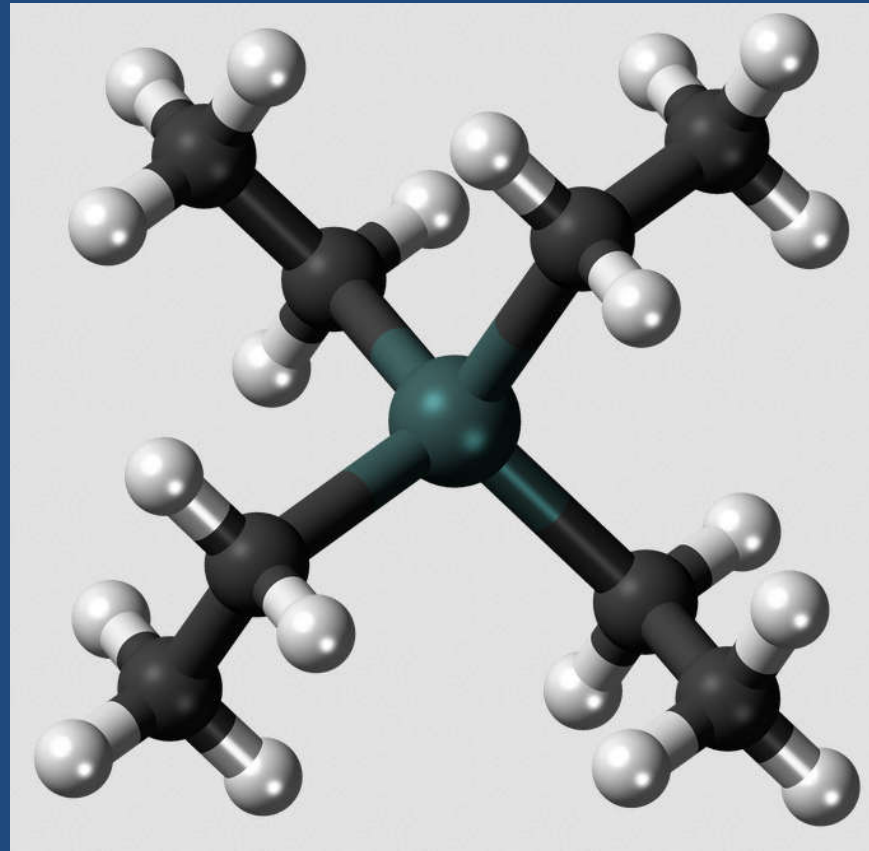
Присадка к бензину

Метилциклопентадиенил
трикарбонил
марганца



Присадка к бензину

Тетраэтилсвинец



Кристаллогидраты

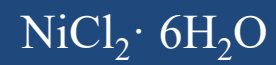
MnCl_2 безводный



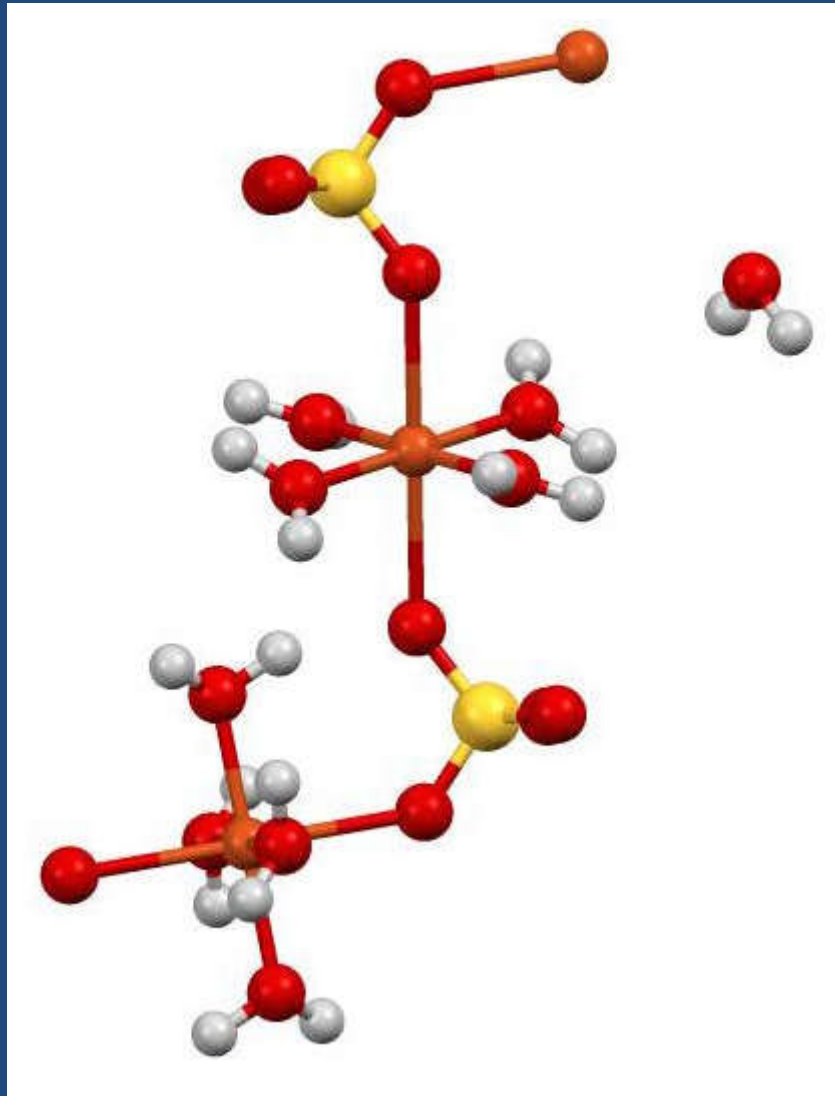
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$



Кристаллогидраты



Медный купорос



Диссоциация комплексных соединений

1) Т.к. химическая связь между внутренней координационной сферой и внешней ионная, то катионные и анионные КС диссоциируют как сильные электролиты:



2) Внутренняя координационная сфера также подвергается диссоциации, но по типу слабого электролита, т.к. химическая связь между ЦА и лигандами координационная:



равновесный процесс

$$K_{\text{д}} = \frac{[\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{CN}^-]^6}{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}} = K_{\text{н}} \quad \begin{array}{l} \text{Константа} \\ \text{нестойкости} \end{array}$$

Чем \downarrow $K_{\text{н}}$, тем прочнее комплекс

Пример: $K_{\text{н}}([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}) = 1 \cdot 10^{-31}$

(очень прочный комплекс)

$$K_{\text{н}}([\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}) = 2 \cdot 10^{-9}$$

(непрочный комплекс)

$$K_{\text{уст.}} = 1 / K_{\text{н}}; \quad K_{\text{уст.}} \cdot K_{\text{н}} = 1$$

! $K_{\text{уст}}$, $K_{\text{н}}$ относятся только к комплексному сложному иону.

Биологическая роль КС

Комплексные соединения

- хлорофилл
- миоглобин
- гемоглобин
- витамин В₁₂

центральный атом

Mg^{2+} – синтез O_2 ;

Fe^{2+} – запас O_2 в мышцах;

Fe^{2+} – перенос O_2 ;

Co^{2+} – влияет на синтез Нв,
созревание

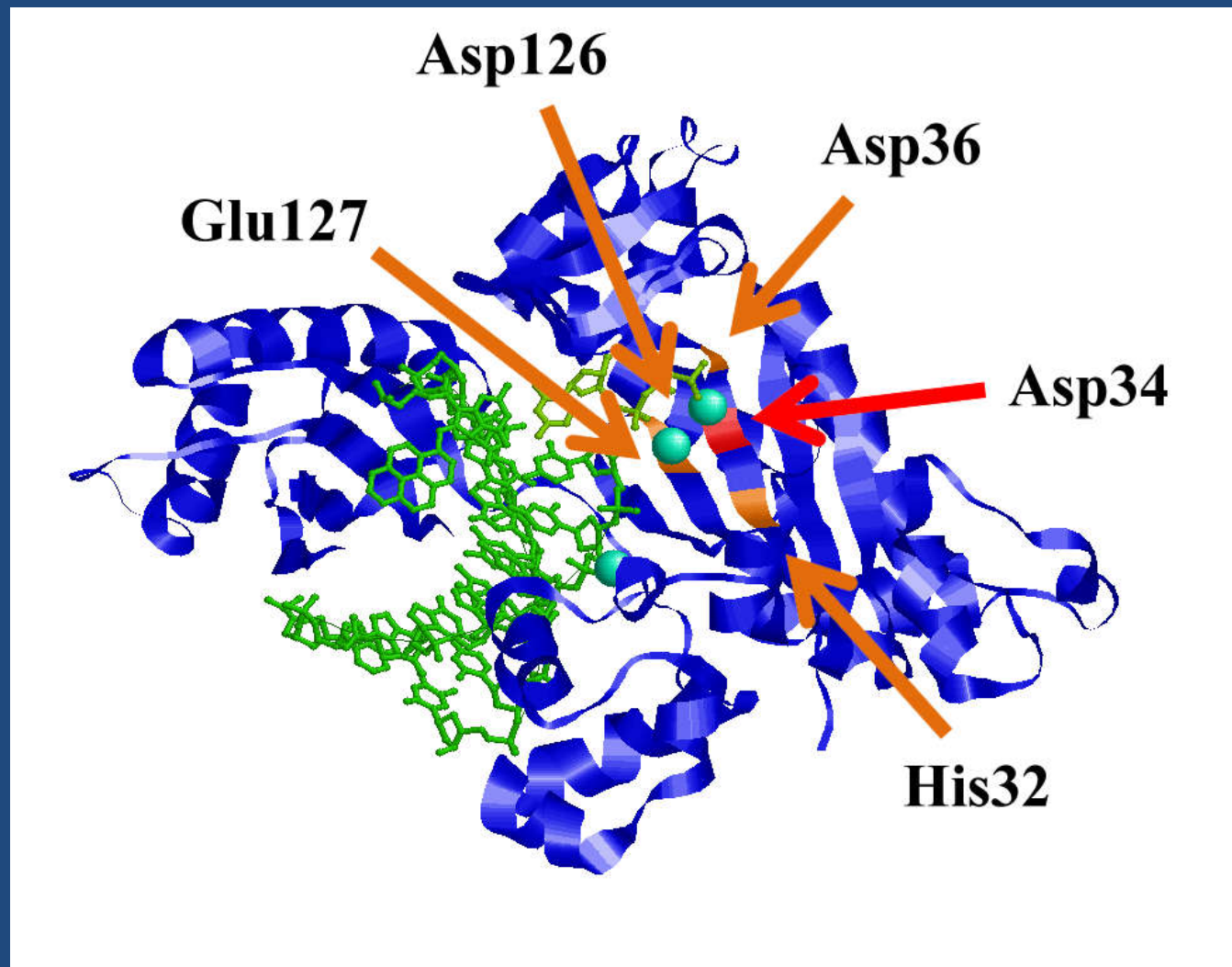
эритроцитов →

при недостатке анемия;

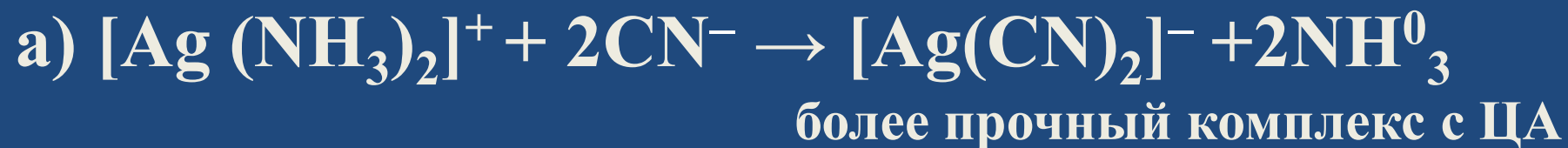
в этих КС лиганд → **порфирина** (тетраденатный,
4 донорных атома азота)

- металлоферменты
- АТФ

Комплекс ДНК-полимеразы йота с ионами магния



Разрушение комплексных соединений

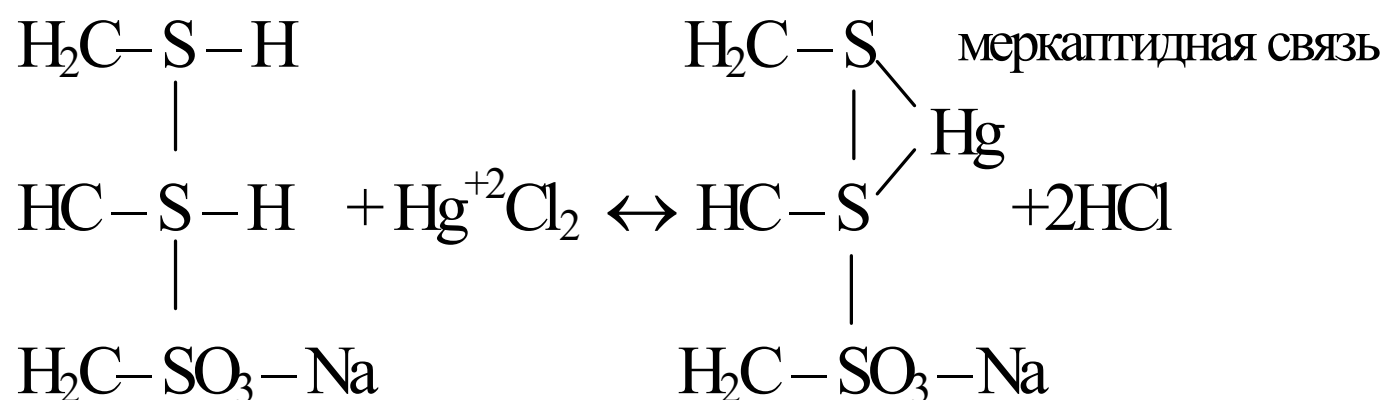


Ni^{2+} в $\text{NiS} \downarrow$ связан более прочно,
чем в комплексе.

Применение КС в медицине

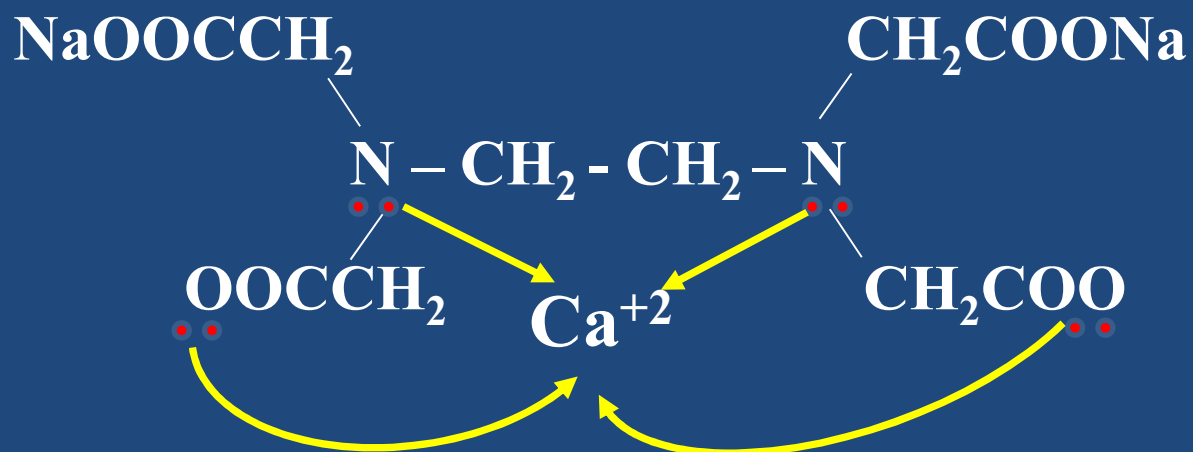
1). При отравлении тяжелыми Мс используют лекарственные препараты:

а) **антидоты**: унитиол



Т.к. в белках ионы тяжелых Мс могут блокировать сульфгидрильные группы, т.е. активные центры ферментов.

б) комплексоны: тетацин Na_2Ca ЭДТА



Hg^{2+} вытесняет Ca^{2+}

т.е. $\text{Hg}^{2+} + \text{ЭДТА} \cdot \text{Na}_2\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{ЭДТА} \cdot \text{Na}_2\text{Hg}^{2+}$
связывает, а затем
выводится из организма.

Применение КС в медицине называют **хелатотерапия**.

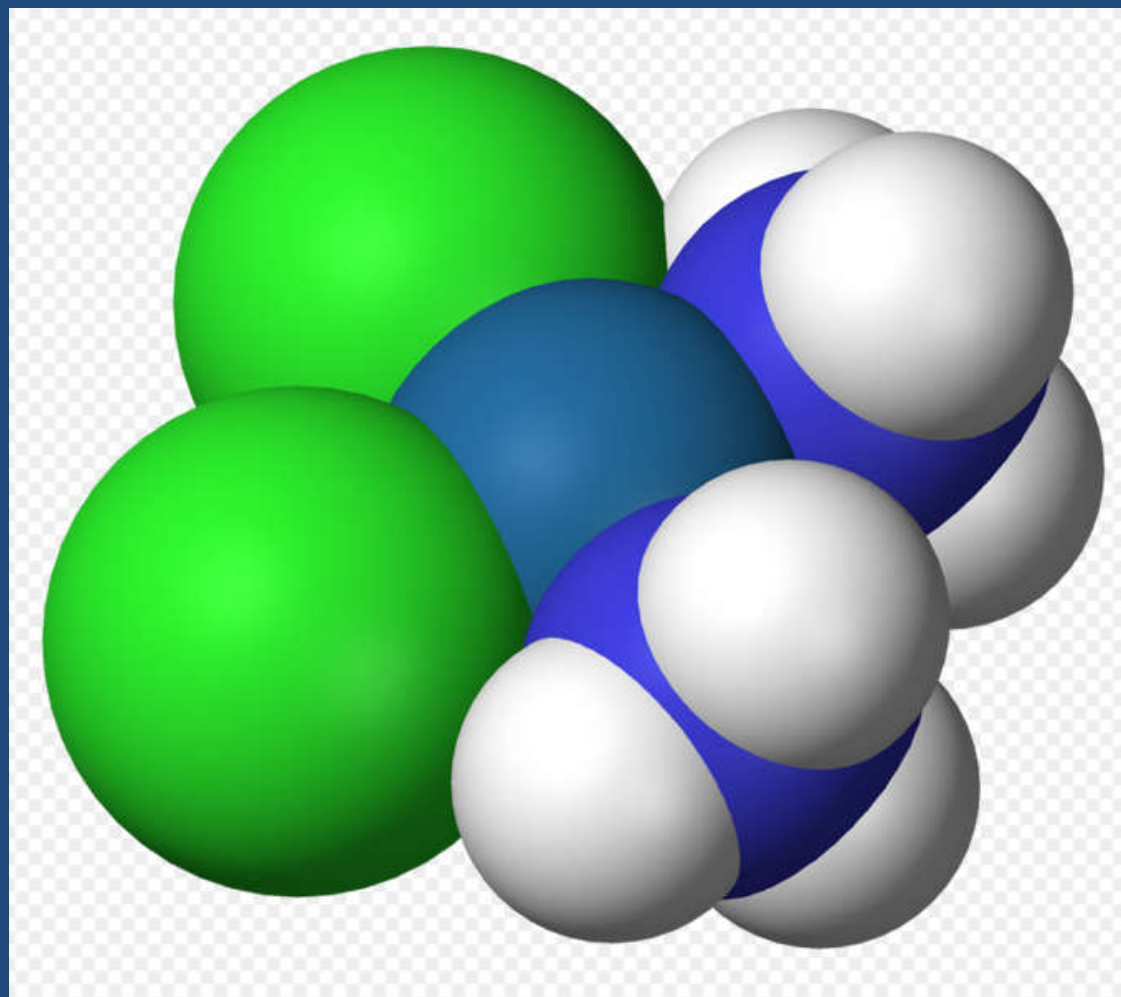
2). Противоопухолевые препараты **цис - платин** :



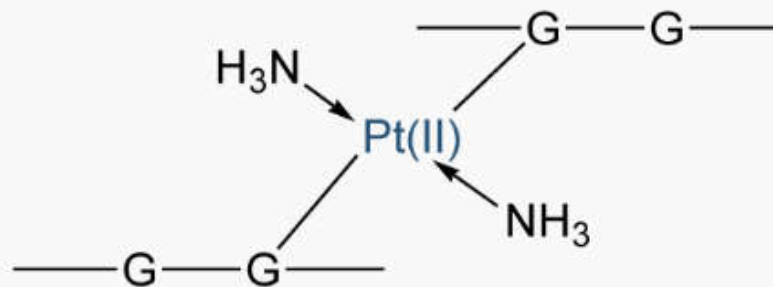
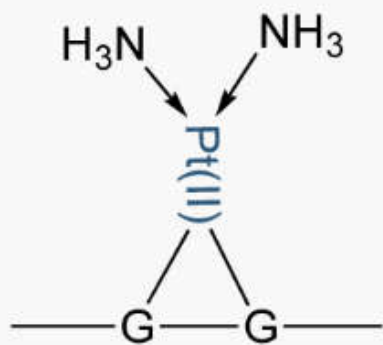
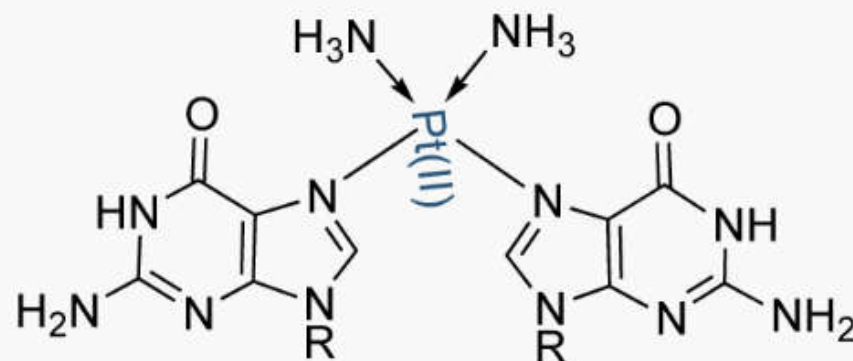
Проникает в ядро клетки, образуется устойчивый комплекс с ДНК, что препятствует репликации ДНК, т.е. ингибируется синтез ДНК; деление клетки прекращается.

Чем быстрее делятся клетки, тем сильнее воздействует на них цитостатик.

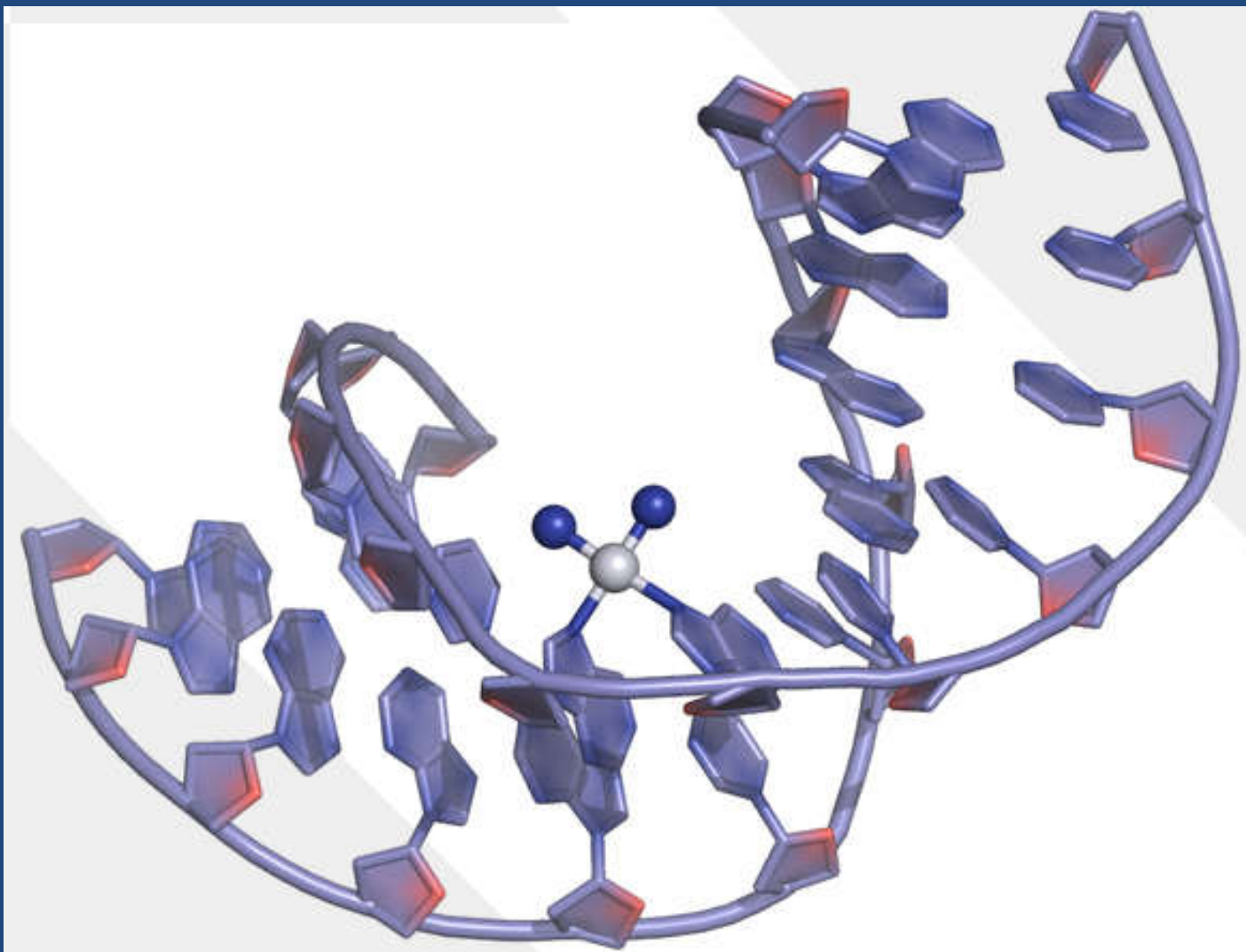
Цис-платин



Механизм действия цис-платина



Механизм действия цис-платина



Спасибо за внимание!