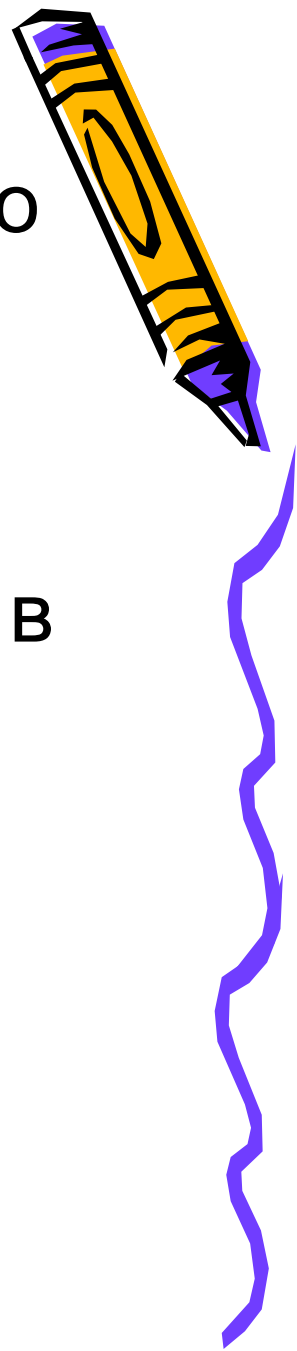




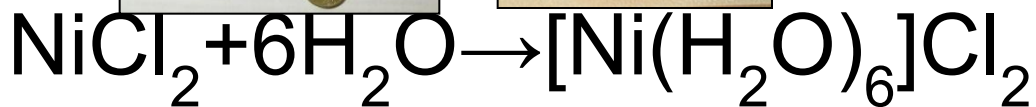
**Лигандообменные  
равновесия и процессы.  
Строение комплексных  
соединений.**



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



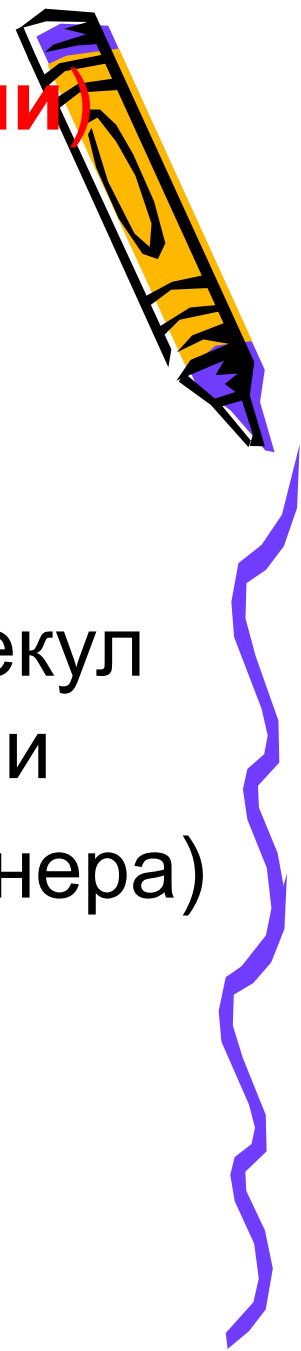
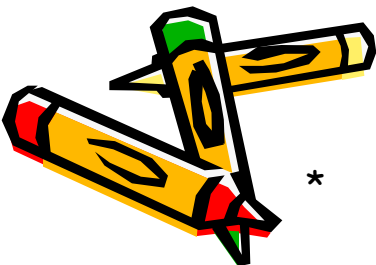
\*



\*

**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:

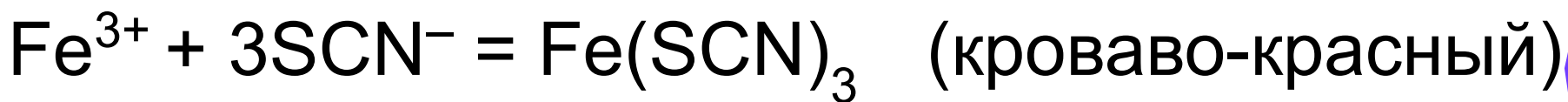


1. **M + L = внутренняя сфера**

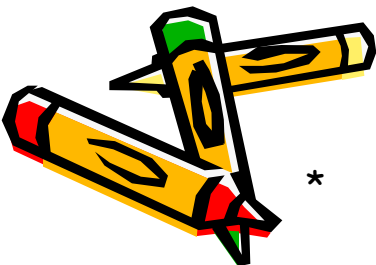
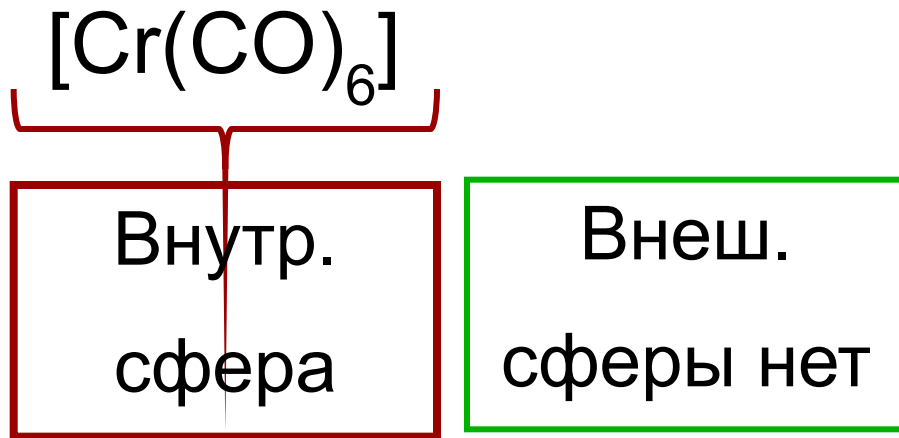
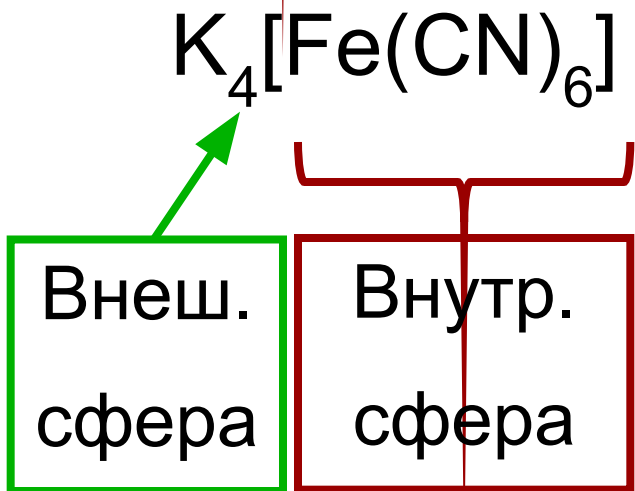
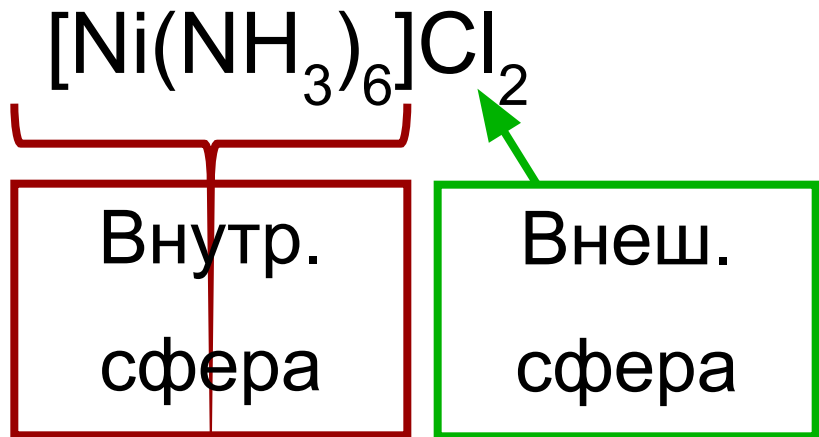
(обозначается [ ])

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

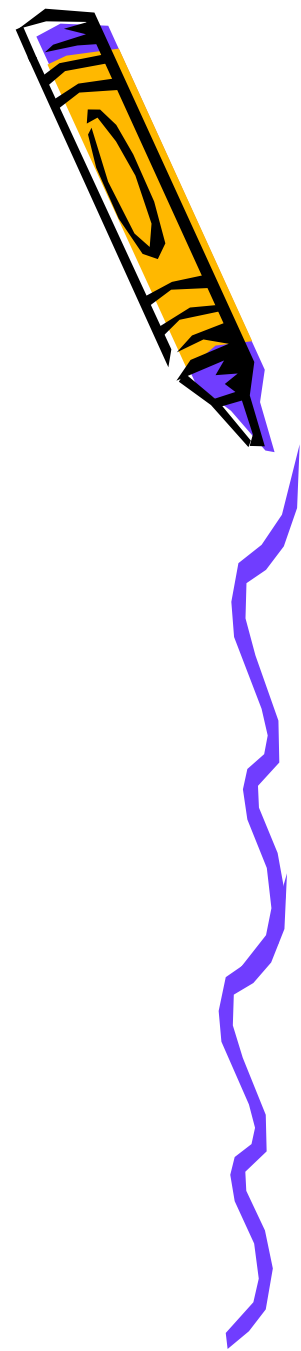
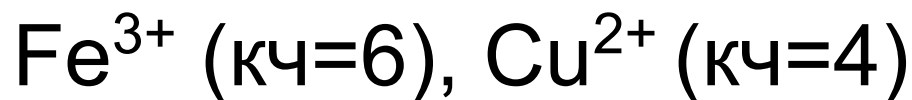
При этом в растворе ионы составляющие  
внутреннюю сферу не обнаруживаются:



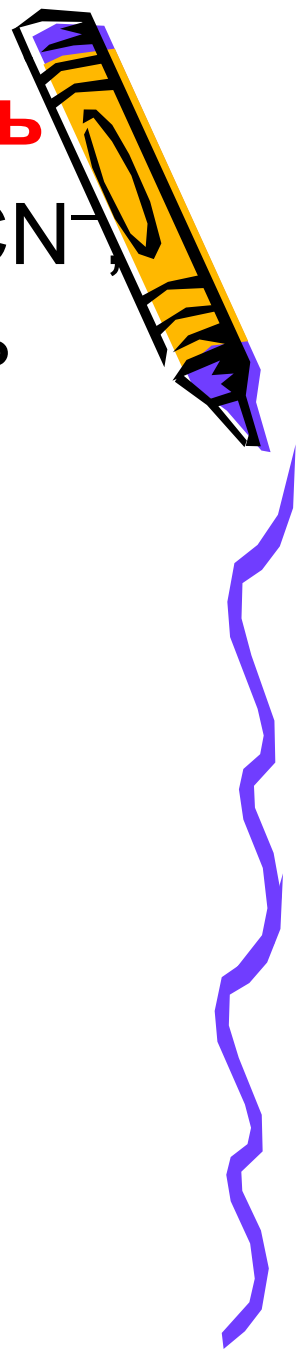
\*



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

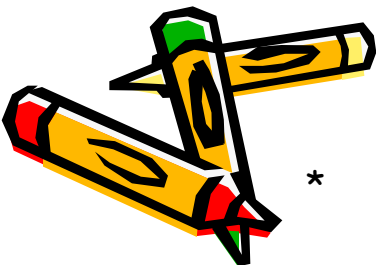


\*



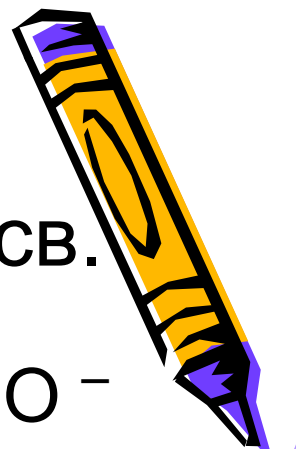
#### 4. число связей лиганда – **дентантность**

- монодентантные ( $\text{H}_2\text{O}$ :,  $\text{CN}^-$ ,  $:\text{NH}_3$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ) – одна связь
- бидентантные ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $:\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ ) – две связи

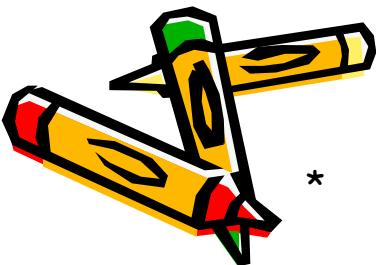
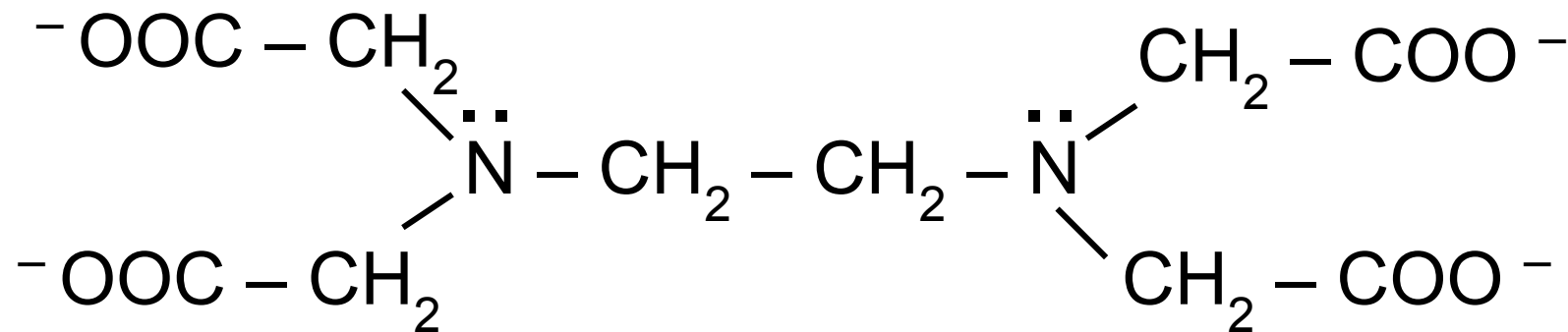


\*





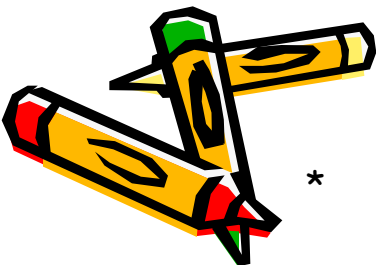
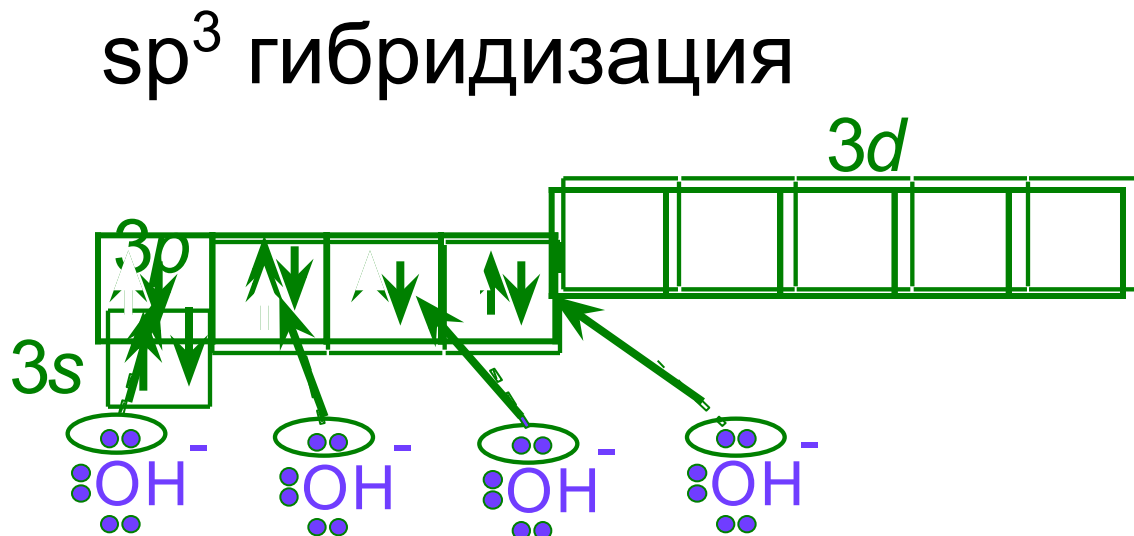
- полидентантные (ЭДТА) – больше 2-х св.



\*



# Механизм образования донорно-акцепторных связей:



\*



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

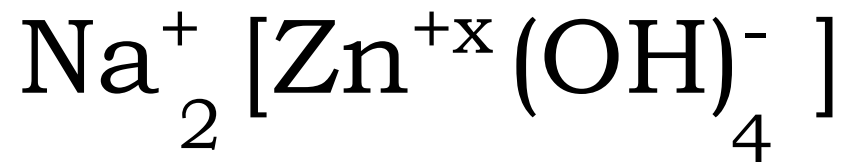
ион  $\text{Hg}^{2+}$  - донор электронов (...  $5d^{10} 6s^2$  )

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



\*

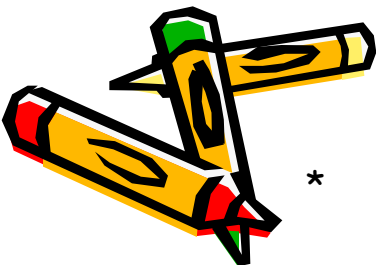
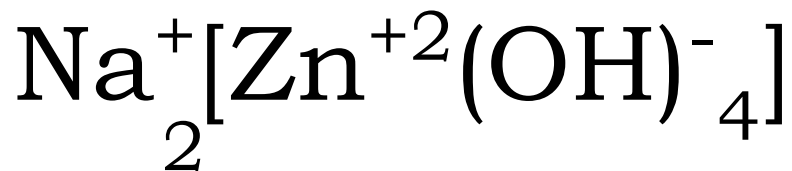
Расчет заряда комплексообразователя  
исходя из электронейтральности:



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

$$x = 0 - 2 + 4$$

$$x = +2$$



\*

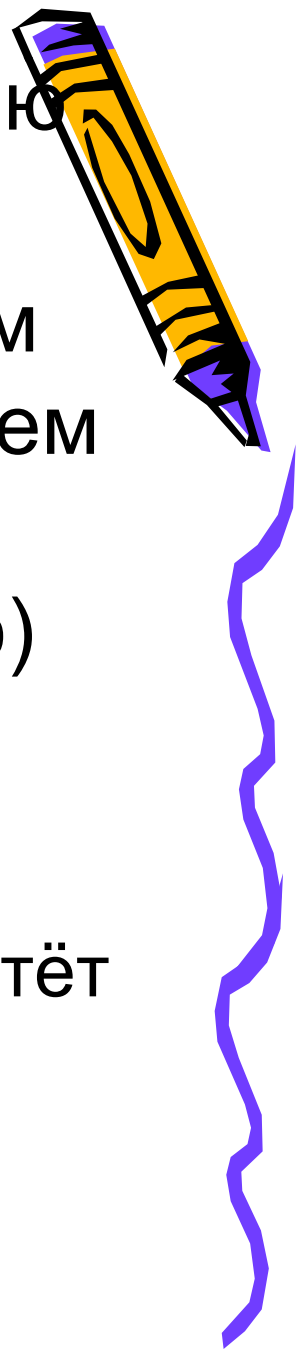
На способность к комплексообразованию  
влияют:

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

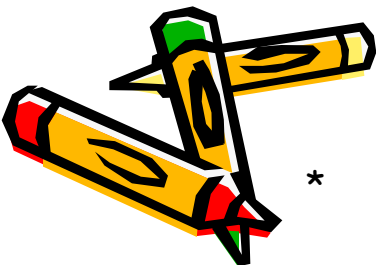


2. Природа лиганда (чем больше поляризуемость лиганда, т. е. способность трансформировать свои электронные оболочки под внешние воздействия, тем прочнее связь с Me)

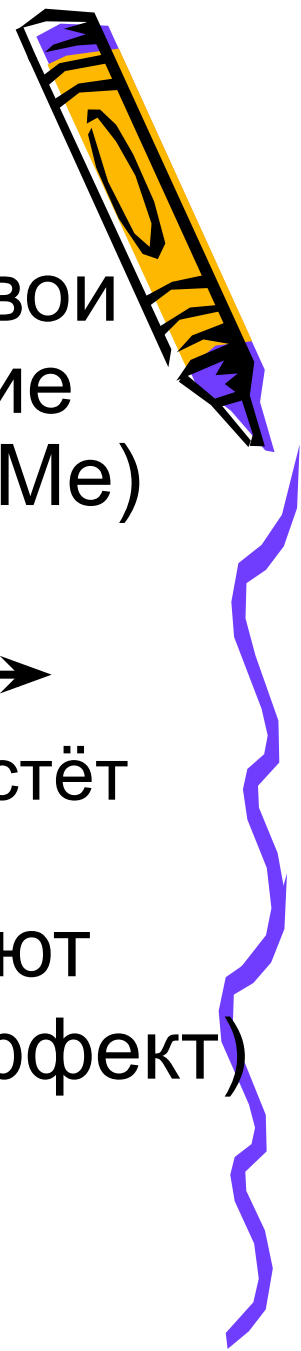


Способность к комплексообразованию растёт

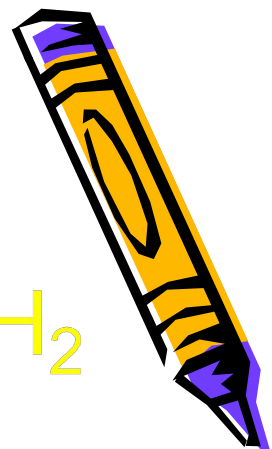
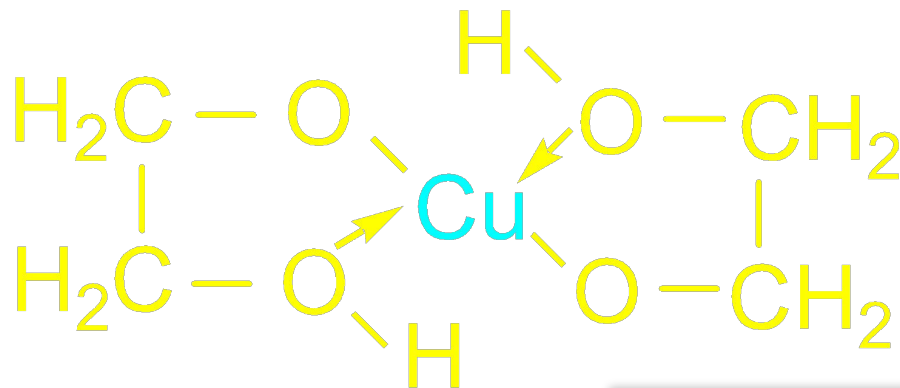
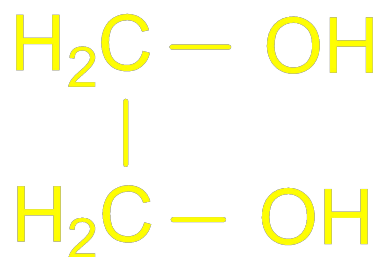
Би- и полидентантные лиганды образуют более прочные связи с M (хелатный эффект)



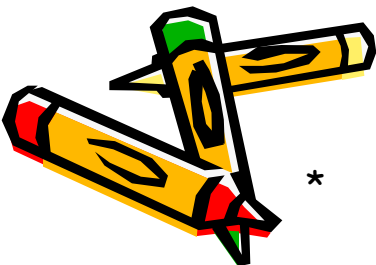
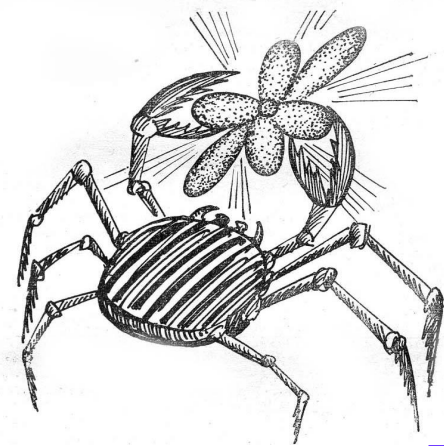
\*



# хелатные соединения (лат. kela – клешня)



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



\*

# НОМЕНКЛАТУРА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

ЧИСЛИТЕЛЬНЫЕ:

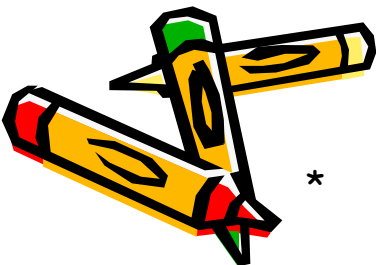
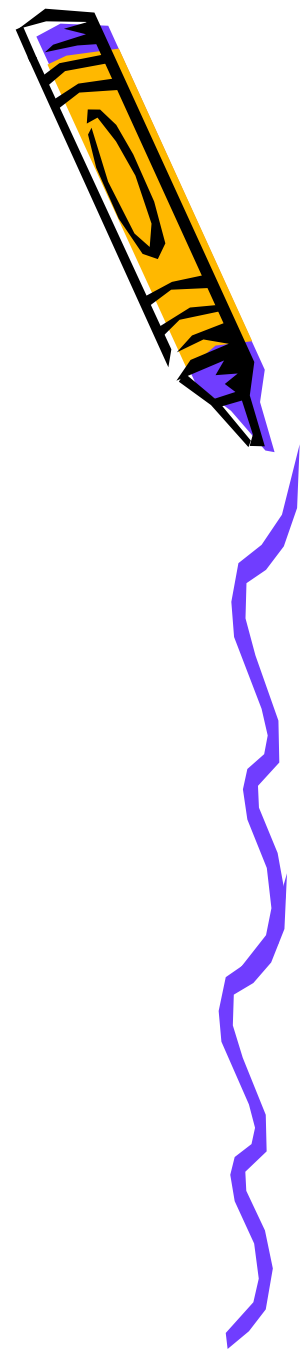
**2-** ди-

**3-** три-

**4-** тетра-

**5-** пента-

**6-** гекса-





## НАЗВАНИЯ ЛИГАНДОВ:

$\text{H}_2\text{O}$  – аква-

$\text{NH}_3$  – аммин-

$\text{CO}$  – карбонил-

en – этилендиаммин-  
( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ )

$\text{H}^+$  - гидро-

$\text{OH}^-$  - гидроксо-

$\text{O}^{2-}$  - оксо-

$\text{SO}_3^{2-}$  - сульфито-

$\text{SO}_4^{2-}$  - сульфато-

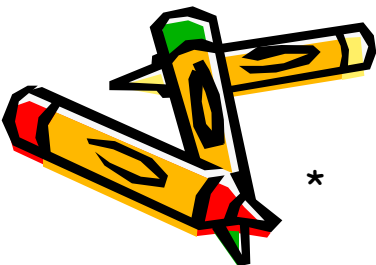
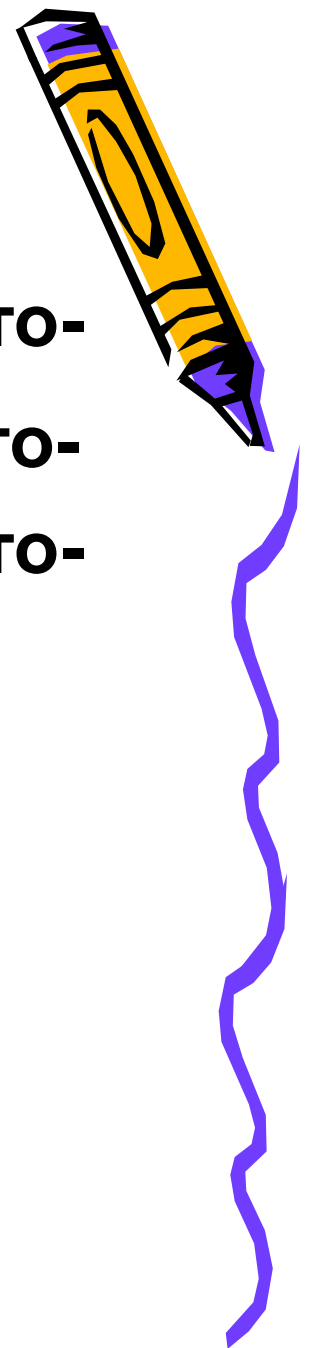
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  - оксалато-

$(\text{NO}_3)^-$  - нитро-

$(\text{CN})^-$  - циано-

$\text{S}^{2-}$  - тио-

$\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  - фторо-,  
хлоро-, бромо-, йодо-



\*

## Названия комплексообразователя:

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

Fe - феррат

Cu - купрат

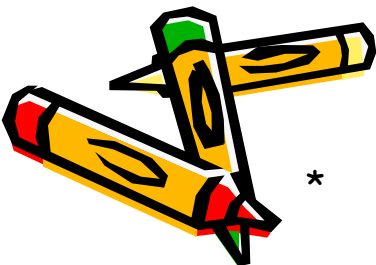
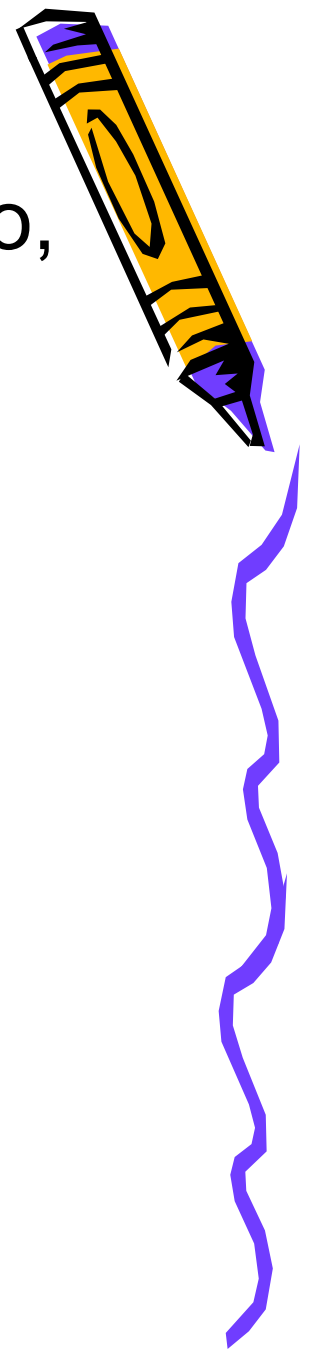
Ag - аргентат

Hg - меркурат

Zn - цинкат

Al - алюминат

Au - аурат

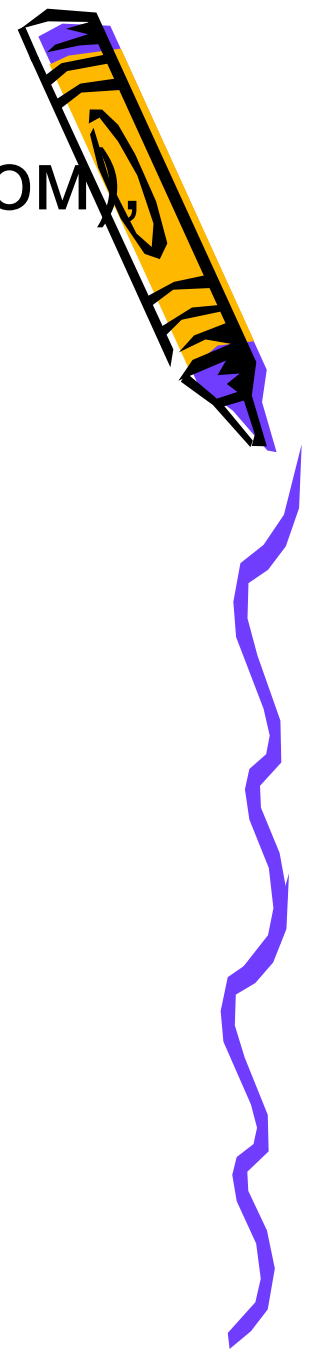


В названии комплекса:

сначала название аниона (одним словом),  
потом название катиона (одним  
словом);

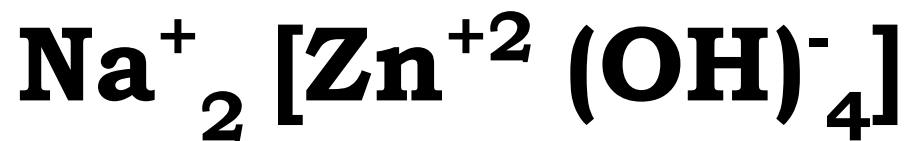
в названии комплексного иона:

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



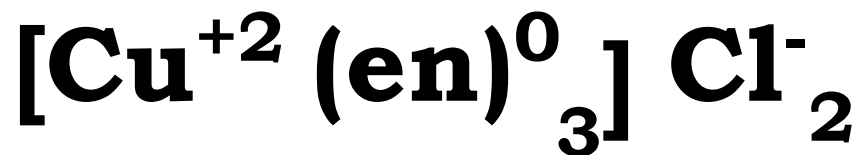
после названия комплексообразователя  
указывается его валентность;  
если разные лиганды, сначала  
отрицательные, потом нейтральные,  
потом положительно заряженные





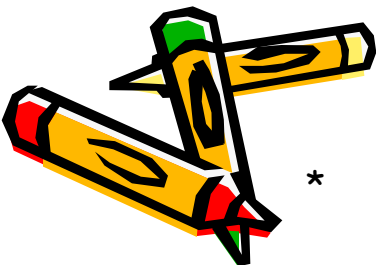
тетрагидроксоцинкат (II)

натрия



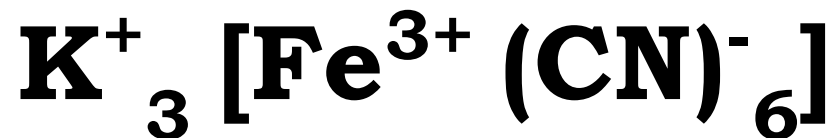
хлорид

триэтилендиамминмеди (II)



\*





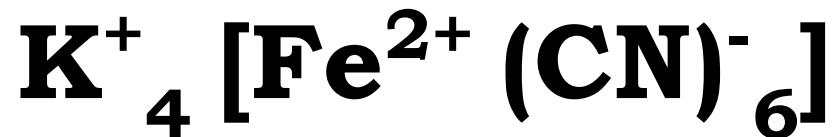
гексацианоферрат (III) калия



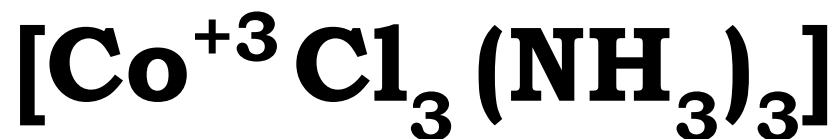
хлорид диамминсеребра (I)



\*



гексацианоферрат (II) калия



трихлоротриамминкобальт (III)



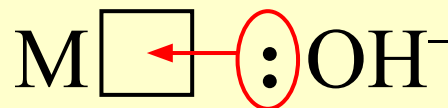
\*

# Классификация комплексных соединений

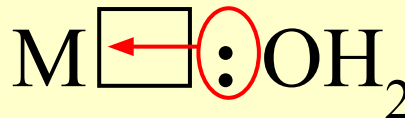


1. по природе лиганда:

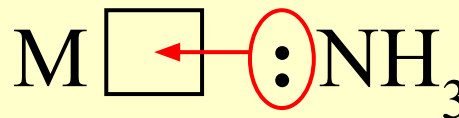
- гидроксокомплексы



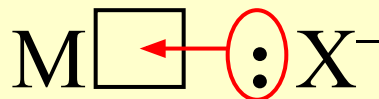
- аквакомплексы



- амминокомплексы



- ацидокомплексы



и т. д.



\*





2. по знаку заряда комплекса

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

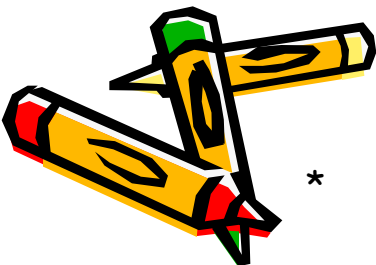
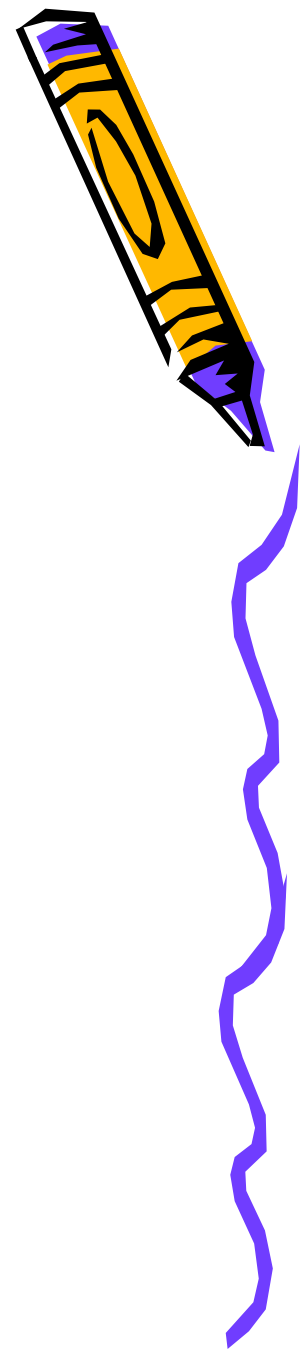
- анионные  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

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

3. По наличию или отсутствию циклов

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

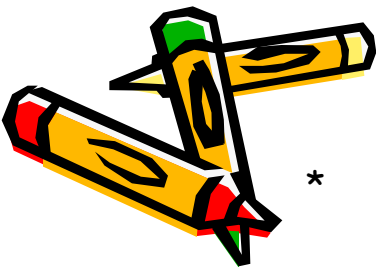
- циклические (хелаты и  
внутрикомплексные соединения)



\*

## 4. По составу и хим. свойствам

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

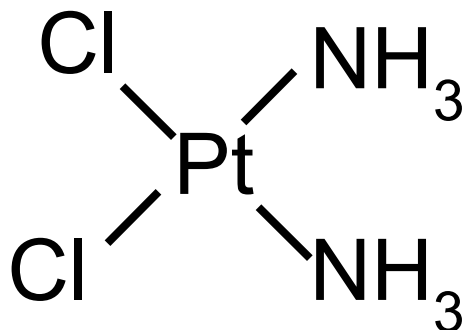
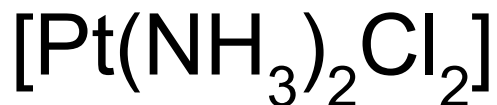


\*

# Изомерия комплексных соединений



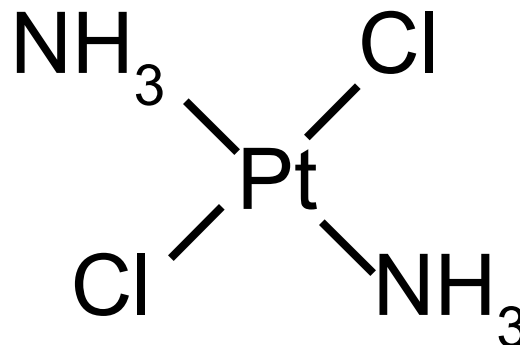
1. геометрическая (цис-транс-изомерия)



цис-изомер

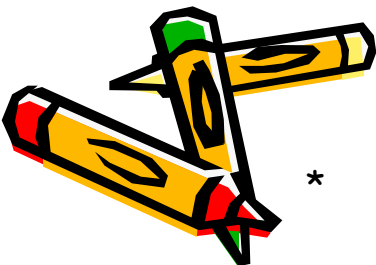
- противоопухолевая

активность



транс-изомер

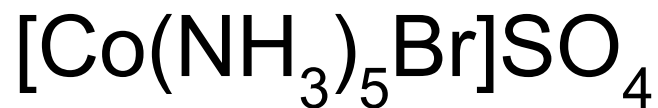
- не активен



\*

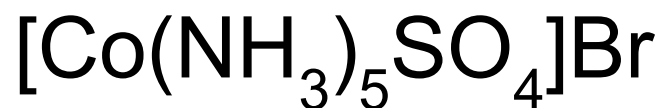


2. ионизационная



сульфат бромопентаамминкобальта (III)

(красно-фиолетовый)



бромид сульфатопентаамминкобальта (III)

(красный)



\*

3. гидратная

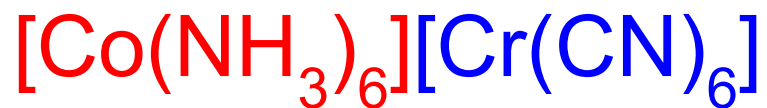
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$  хлорид гексааквахрома (III)  
(серо-фиолетового цвета)

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$   
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)

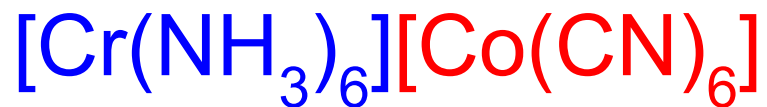


4. координационная



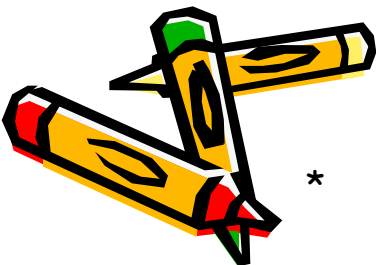
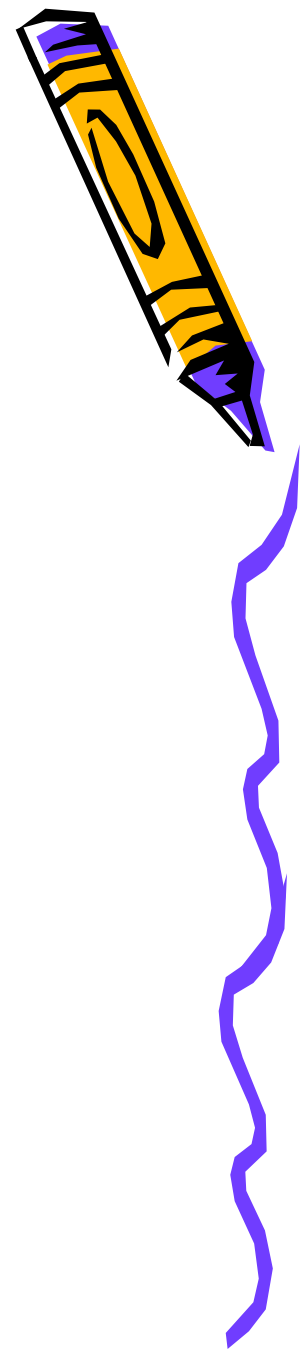
гексацианохромат (III)

гексаамминкобальта (III)



гексацианокобальтат (III)

гексаамминхрома (III)

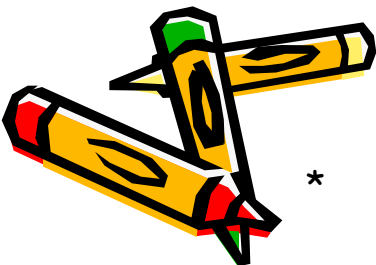
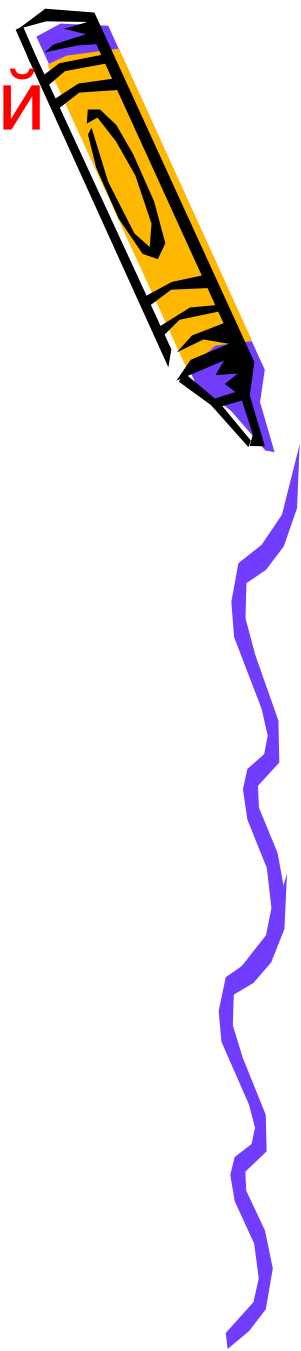


# Диссоциация комплексных соединений

Первичная (на ионы внешней и внутренней сферы):



Сильный электролит - распадается полностью

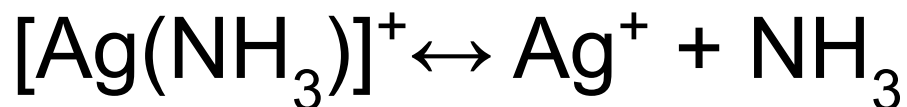


\*

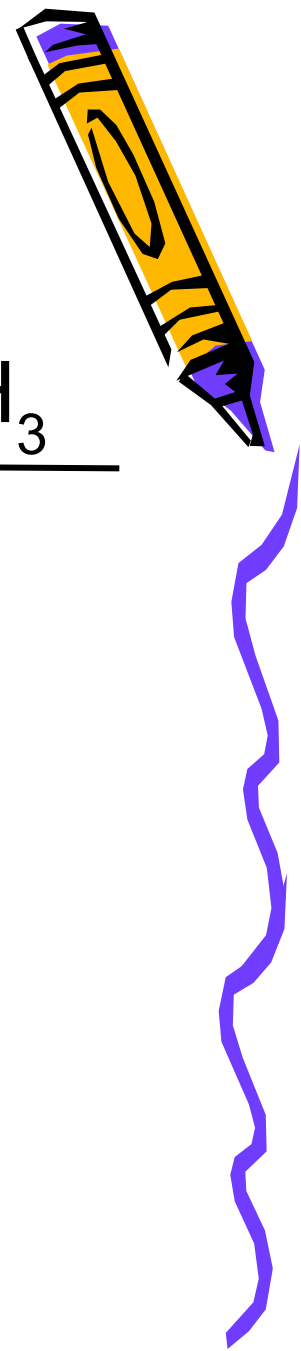
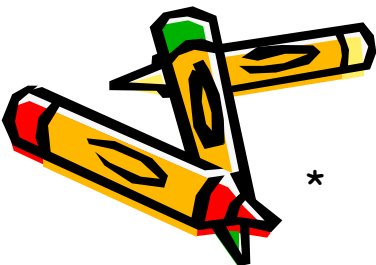
Вторичная (обратимая, ступенчатая):



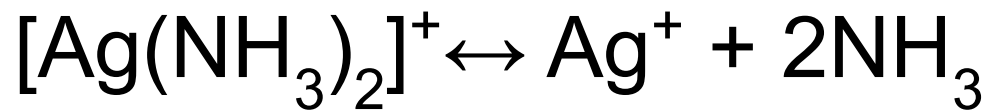
$$K'_H = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+ \cdot [\text{NH}_3]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}$$



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

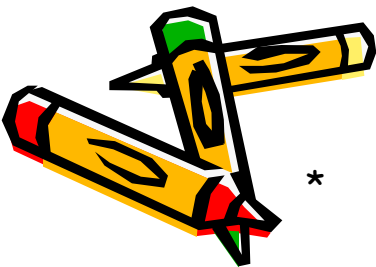
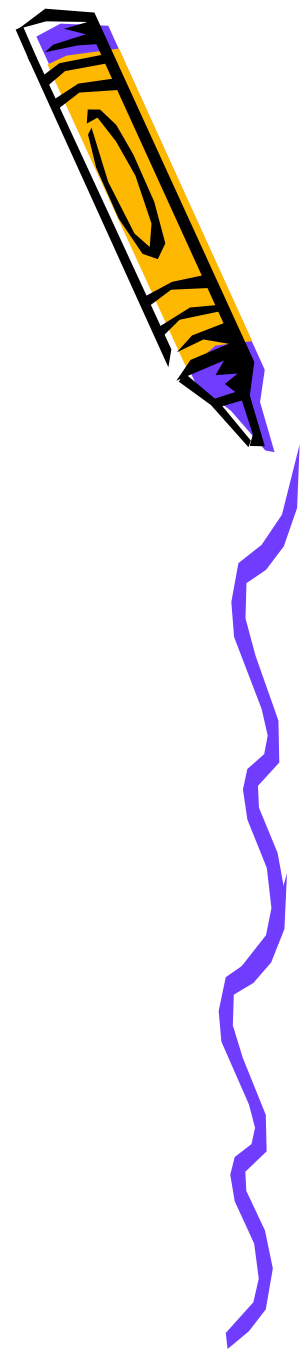






$$K_H = K'_H$$
$$\cdot K''_H =$$

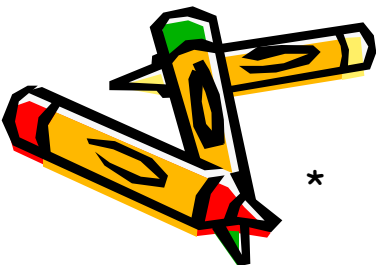
$$\frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2}{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]}$$



\*

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

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

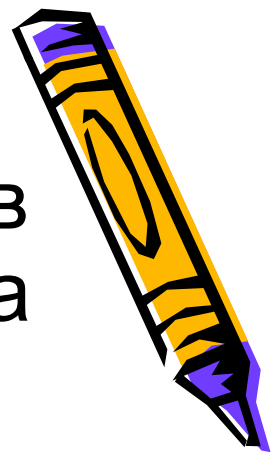


Многие вещества в организме (АК, белки, НК, витамины, гормоны, порфирины) являются активными лигандами и с катионами биологически активных металлов образуют различные комплексные соединения, выполняющие определённые биологические функции.



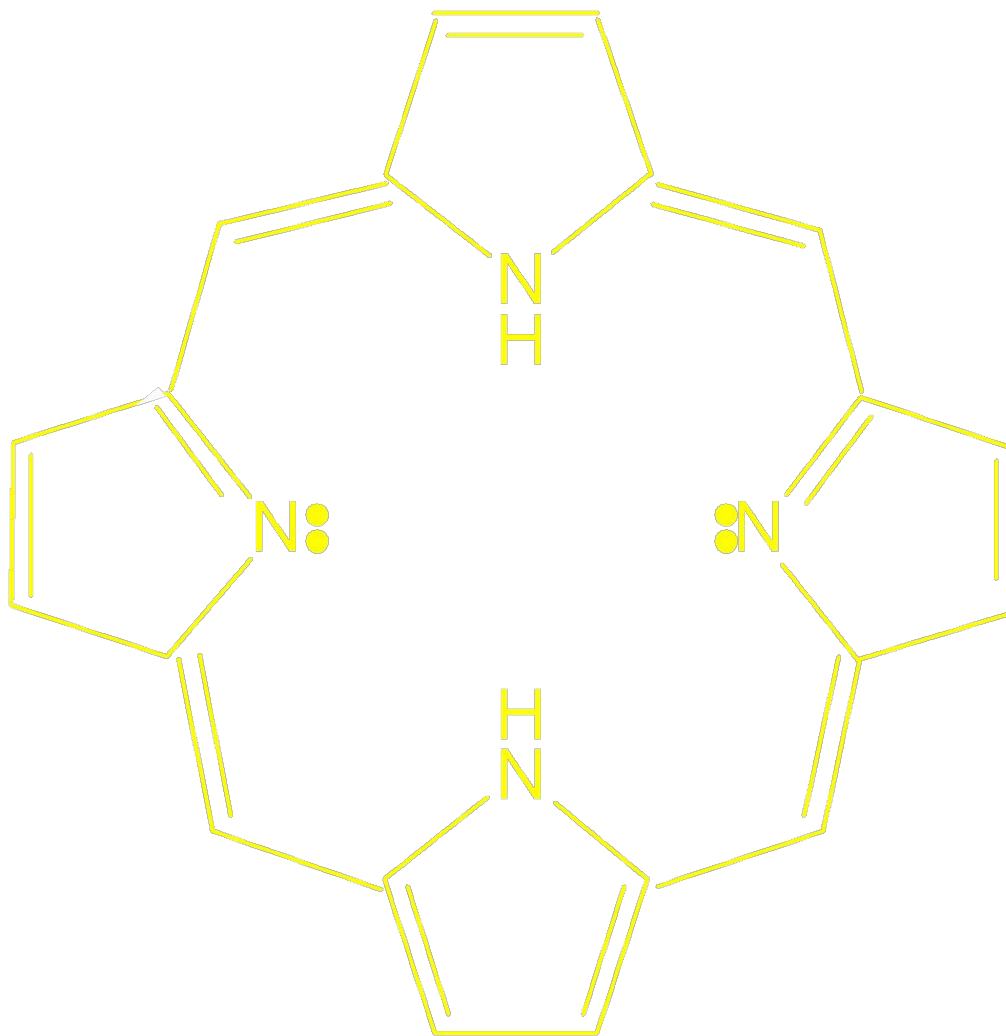
Некоторые природные прочные комплексные соединения содержат в качестве хелатообразующего лиганда **порфириновые производные**.

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



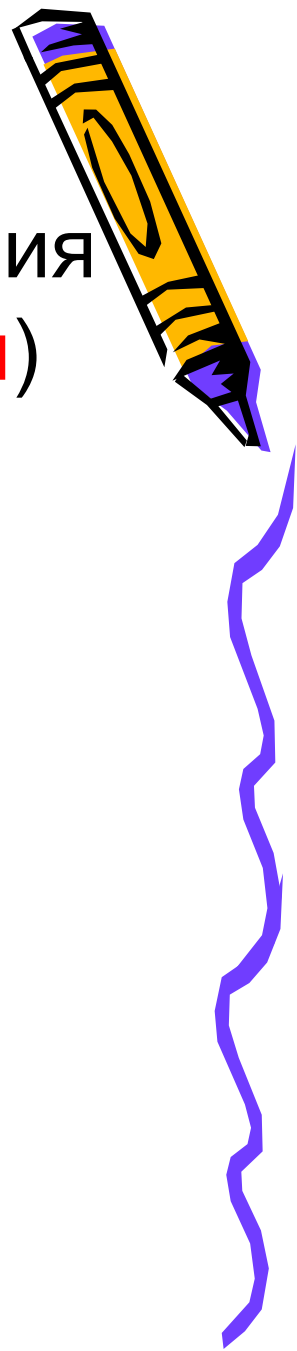
\*

# Порфирин

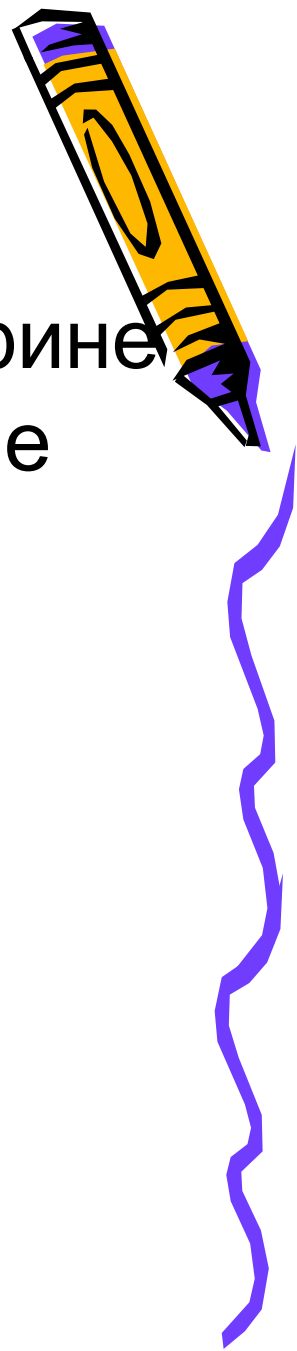


\*

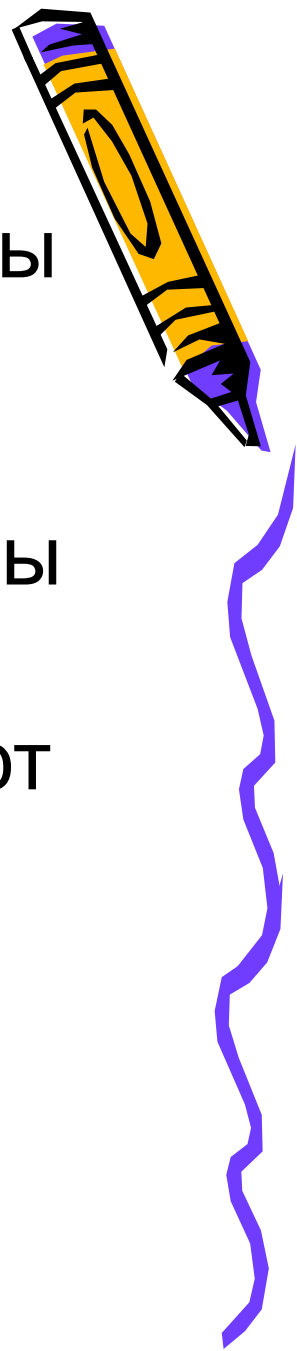
В результате комплексообразования образуются комплексные соединения порфиринов (**металлопорфирины**) обладающие многообразными структурными и химическими особенностями, высокой биологической и каталитической активностью.



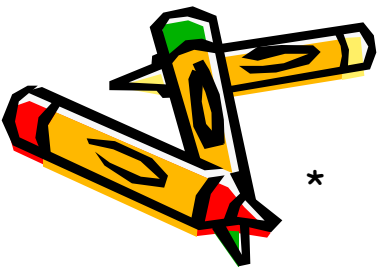
В организмах встречаются комплексы, в которых некоторые атомы Н в порфине замещены на метильные и винильные остатки пропионовой кислоты (протопорфирины).



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



Хлорофиллы и бактериохлорофиллы содержат  $\text{Mg}^{2+}$ . Витамин  $\text{B}_{12}$  и родственные ему кобаламины имеют в качестве центрального иона  $\text{Co}^{2+}$ .

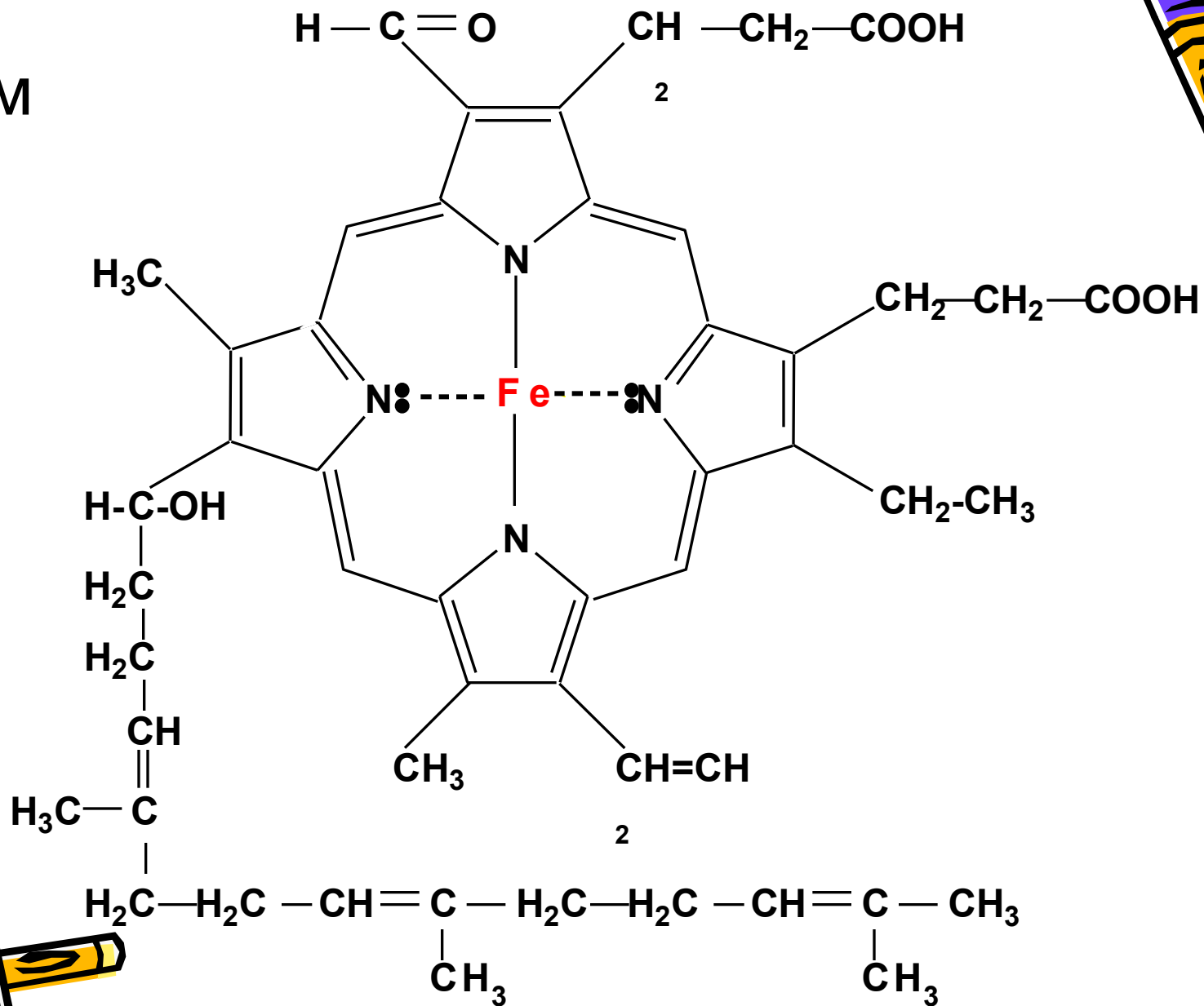


\*



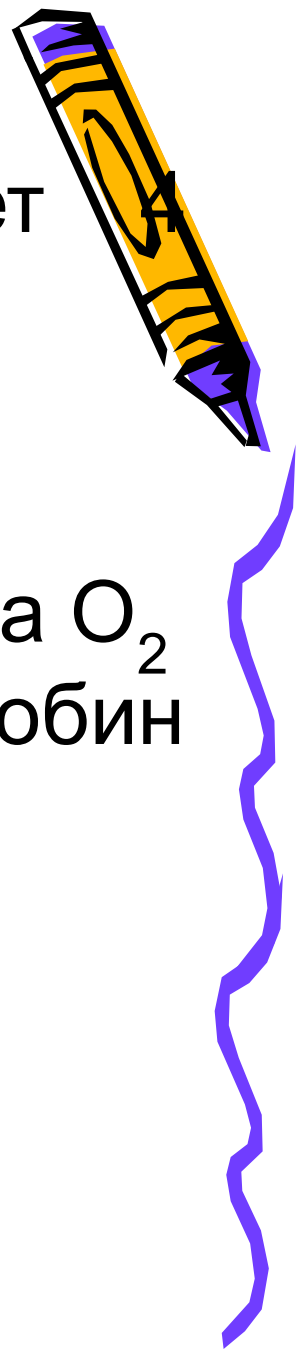


Гем



\*

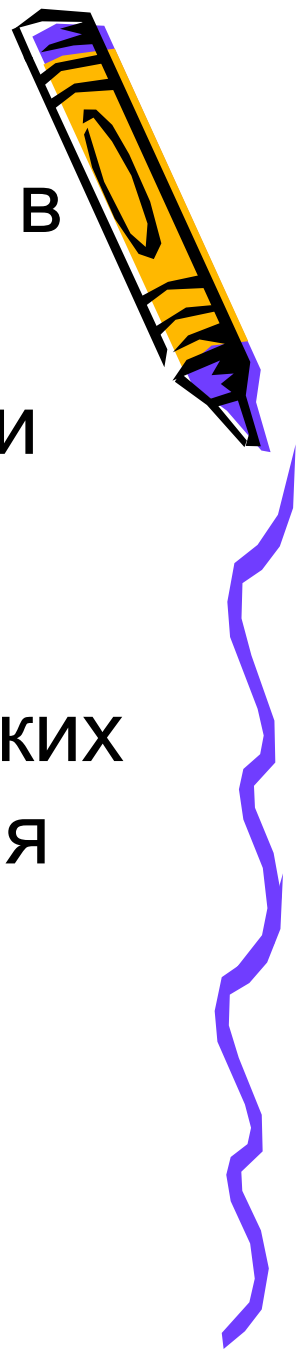
В гемоглобине и миоглобине комплексообразователь  $\text{Fe}^{2+}$  образует связи с пофирином (= гем), 1 связь с глобином (белок) и одну связь с молекулой воды. Молекулу воды гемоглобин и миоглобин замещают на  $\text{O}_2$  образуя оксигемоглобин и оксимиоглобин (реакция обмена лиганда).



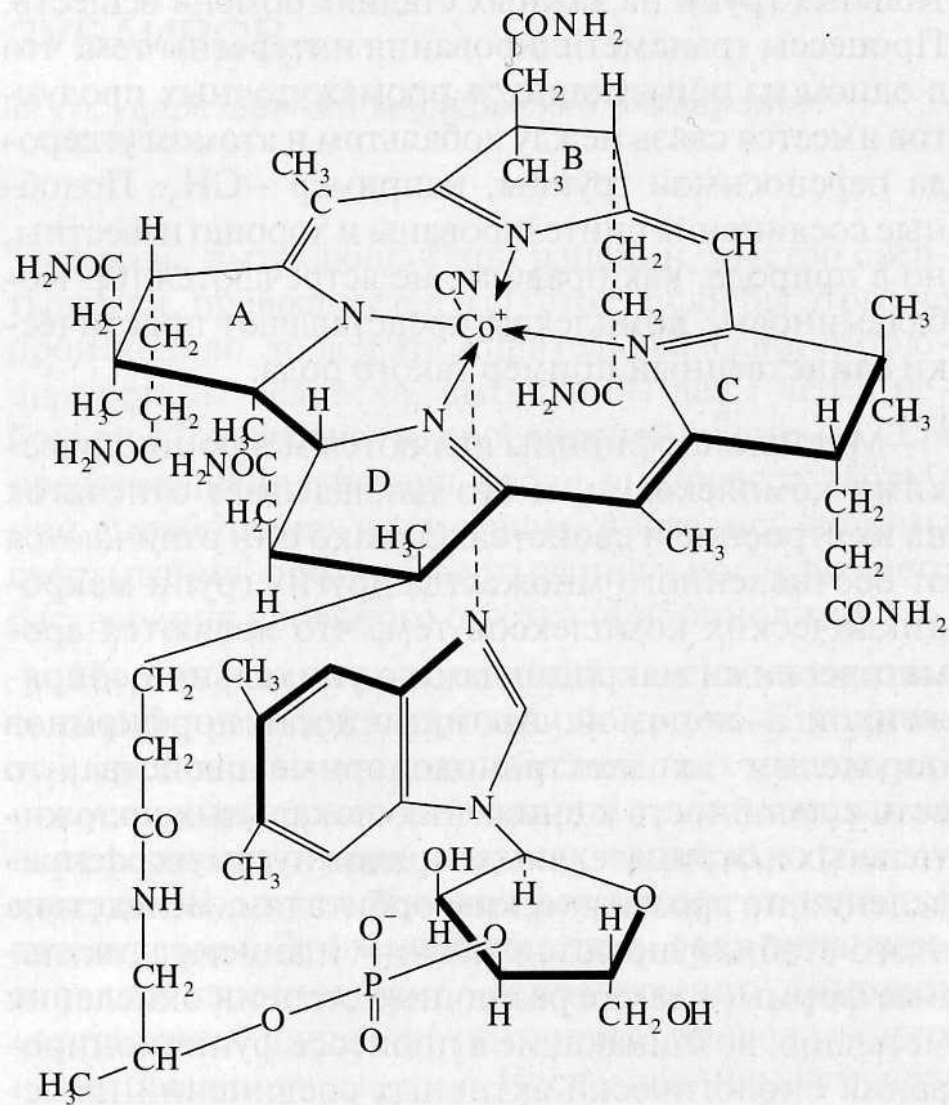
\*

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)

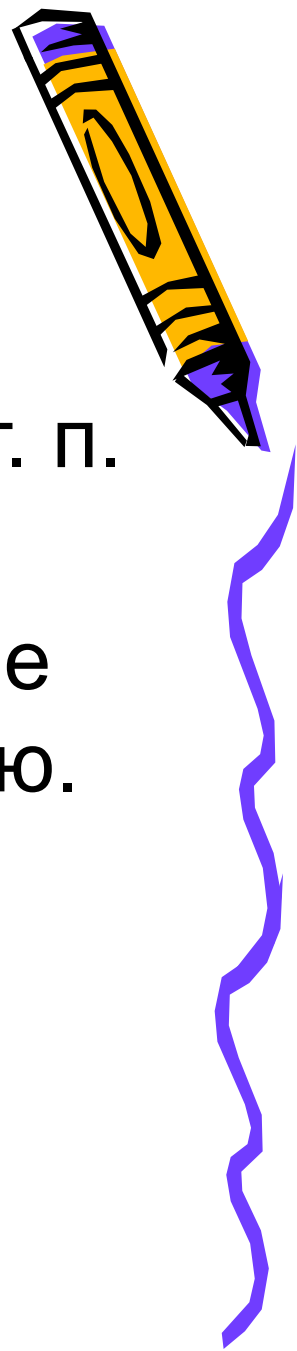


B<sub>12</sub>



Витамин В<sub>12</sub> необходим для нормального кроветворения и созревания эритроцитов, синтеза аминокислот, белков, РНК, ДНК и т. п.

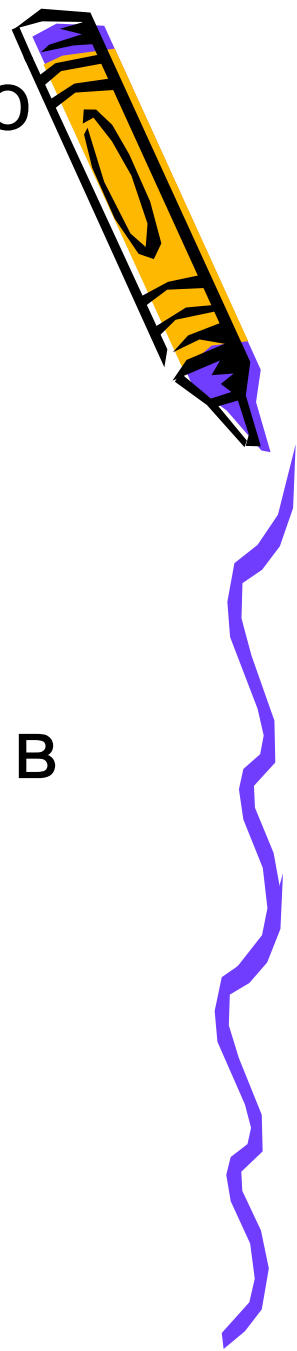
Накапливается витамин В<sub>12</sub> в печени. Его недостаток в организме вызывает злокачественную анемию.



\*

# 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.



\*