

ТЕМА ЗАНЯТИЯ: Комплексные соединения. Эндогенные биоконплексы и процессы комплексообразования.

ЦЕЛЬ ЗАНЯТИЯ:

ПЛАН ЗАНЯТИЯ:

1. Образование комплексных соединений.
2. Классификация комплексных соединений
 - a) Ацидокомплексы
 - b) Комплексы где лиганды – полярные молекулы
 - c) Внутриконтплексные
 - d) Многоядерные комплексы
3. Изомерия комплексных соединений
4. Свойства комплексных соединений
5. Медицинское значение комплексных соединений

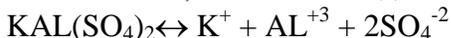
КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. ЭНДОГЕННЫЕ БИОКОМПЛЕКСЫ И ПРОЦЕССЫ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ.

Понятие комплексные соединения включает столь разнообразные вещества, что дать общее исчерпывающее определение трудно. Состав комплексных соединений не укладывается в рамки представлений об образовании химических связей за счет не спаренных электронов. Чаще всего дается определение, учитывающее свойства комплексных соединений в растворе и наличие в них центрального атома, окруженного координированными атомами или группами атомов. Комплексными соединениями называют вещества, содержащие центральный атом, который связан с определенным числом других частиц.

Все соединения встречающиеся в природе, делятся на две основные группы:

1. Простые бинарные (KCl , H_2O , H_2S) к ним относятся так же большинство органических. Эти соединения называют соединениями первого порядка.
2. Во вторую. Группу входят те, что образуют в результате объединения молекул веществ первого порядка в новые сложные молекулы. ($CoCl_3 \cdot NH_3$ – аммиакат кобальта). Они называются соединениями высшего порядка. Вторая группа в свою очередь, делится на несколько типов.

а) соединения, которые устойчивы в твердом состоянии, но при растворении в воде распадаются на исходные вещества или ионы. Образующиеся при диссоциации исходных компонентов, их называют двойными солями. $MgNH_4PO_4 \leftrightarrow Mg^{+2} + NH_4^+ + PO_4^{-3}$



б) соединения, образование которых приводит к возникновению сложных ионов, устойчивых как в твердом состоянии, так и в водном растворе.

Например: $NH_3 + HCl \leftrightarrow NH_4Cl$. Кристаллическая решетка состоит из ионов NH_4^+ , Cl^- .

Раствор в воде приводит к его диссоциации на ионы $NH_4^+ + Cl^-$.

Рассмотрение соединений высшего порядка показывает, что образование (а) не ведет к существенным изменениям свойств веществ по сравнению с исходным, а соединения типа (б) сопровождается появлением ряда новых свойств существенно отличающие эти соединения от исходных компонентов.

Молекулярные соединения, сочетания компонентов которых приводит к образованию сложных ионов, способных к свободному существованию как в кристаллах, так и в растворе – называют комплексными соединениями. Возникновение их – результат взаимодействий между центральным атомом или ионом комплексообразователем и окружающим его атомами, противоионами, полярными и поляризуемыми молекулами.

Противоионы и полярные молекулы, присоединяющиеся к комплексообразователю, обычно называют лигандами. Чаще всего центральным атомом является ион металла, а лигандом служит отрицательно заряженный ион. Комплексообразователь с лигандами образуют в растворе единый ион, который называют внутренней координационной сферой комплекса, а его внешней сферой является ионы, расположенные вне комплексного иона. При записи формул внутреннюю сферу комплекса выделяют при помощи квадратных скобок. Число связей центрального иона с лигандами, сгруппированными вокруг иона – комплексообразователя, называется координационным числом.

Напр. $K_4[Fe(CN)_6]$, $[Cu(NH_3)_4]SO_4$

При образовании комплексного иона устанавливается прочная связь между центральным ионом и лигандами. Лиганд дающий пару электронов на образование связи называется донором, а центральный ион комплексообразователь, на орбитали которого располагается электронная пара – акцептором. Такая связь называется донорно-акцепторной.

Квантово-механические расчеты показывают, что между геометрией молекул, координационным числом центрального атома и набором орбиталей существует взаимосвязь. Образование координационной связи происходит в результате взаимодействия зарядов и перекрывания атомных орбиталей центрального иона и лигандов. При этом состояние атома и

лигандов меняется в зависимости от вида и числа орбиталей, принимающих участие в создании связей. Для координационного числа 4 возможны два случая в зависимости от типа гибридизации и соответствующего валентного состояния центрального иона.

Ион $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ представляет собой квадрат, а $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$ тетраэдр. Комплексу $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$ с d^2sp^3 гибридизованным состоянием соответствует октаэдр.

Единой теорией, охватывающей все комплексные соединения не существует.

Характер связи центрального иона и лигандов включает все случаи от ионного до ковалентного, связи следует принимать во внимание разные факторы. В случае ионных: радиус донорного атома лиганда, его заряд, поляризуемость и постоянный (дипольный) момент. Для ковалентной связи важным: энергия связывающей электронной пары, симметрия акцепторной или донорной Π – орбитали и т.п.

Общепризнанным считается четыре теории.

1. Теория кристаллического поля
2. Теория валентных связей
3. Теория молекулярных орбиталей
4. Теория кристаллического поля и молекулярных орбиталей – теория поля лигандов.

Основоположенником теории строения комплексных соединений является Альфред Вернер. Его теория, ставшая ведущей в неорганической химии учении о валентности который имеет три важных положения:

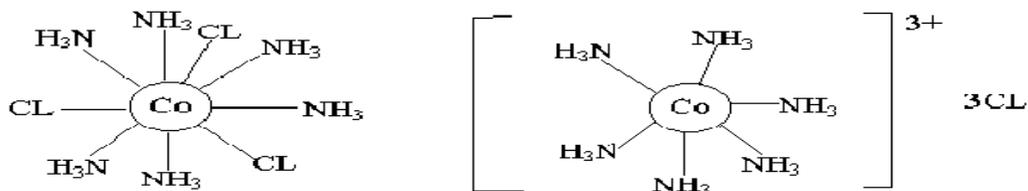
1. Большинство элементов проявляют два типа валентности: а) главную валентность (-) и б) побочную валентность (- - -)

В современной терминологии (а) соответствует степени окисления и (б) – координационному числу.

2. Каждый элемент стремится насытить как главную, так и побочную валентность.
3. Побочная валентность направлена к точке фиксированным положениям в пространстве.

Напр.: хлораммикат кобальта (III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$

Главная валентность при степени окисления кобальта равна 3. Три иона хлора насыщают главную валентность атома кобальта; ионы нейтрализующие заряд иона металла, присоединены к нему за счет главной валентности. Координационное число равно 6. Молекулы аммиака используют побочную валентность. Лиганды присоединены непосредственно к атому металла; они образуют координационную сферу металла. Ион Co^{+3} уже окружен шестью молекулами аммиака, так что ионы хлора не могут быть в координационной сфере, поэтому Cl^- ионы легко осаждаются Ag^+ ионами в виде AgCl .
Строение комплекса.



ОСНОВНЫЕ ТИПЫ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

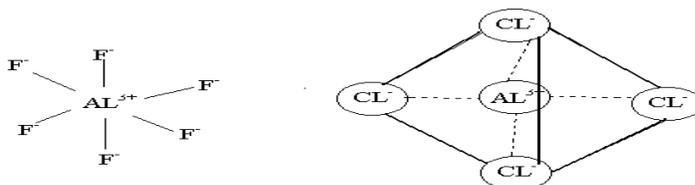
Классификация комплексных соединений по типу лигандов. В этом случае комплексные соединения делятся на ряд групп.

1. Ацидокомплексы: у них лигандами служат отрицательно заряженные ионы. Напр: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$
2. Комплексы, где лиганды – полярные молекулы различных веществ.
Напр: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$

3. внутрикомплексные, в которых лиганды – сложные молекулы, образующие с комплексообразователем помимо донорно-акцепторных еще и связи за счет замещения ионов комплексообразователем. Напр: с ТрБ
4. многоядерные комплексные соединения. В их состав входит несколько центральных ионов, соединенных между собой при помощи особых группировок.

Напр: $[(\text{NH}_3)_5 \text{CoNH}_2 \text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{+5}$

1. Ацидокомплексы. Наиболее благоприятные для комплексообразования характеристики имеют атомы d и f - элементов. Их предвнешний или третий снаружи электронный слой содержит незаполненные подуровни и характеризуется значительной подвижностью орбиталей. Поэтому ионы таких элементов склонны к образованию комплексных соединений с лигандами – донорами электронных пар. В зависимости от радиусов лигандов, сил их взаимного отталкивания и сил притяжения центральным ионам образуются комплексные ионы с различным числом лигандов: напр: координационное число Al^{3+} равен 6 с ином F^- образует координативно – насыщенный ион $[\text{AlF}_6]^{-3}$. А с ионами Cl^- ненасыщенный .



Координационное число зависит не только от металла образующего комплекс, но и от размера лигандов. Заряд комплексного иона равен сумме зарядов центрального иона и противоионов.

Напр: $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{OH}^- \leftrightarrow [\text{Al}(\text{OH})_4]^-$

Электростатическое объяснение строения комплексов успешно применяется для ионов-комплексообразователей элементов главных подгрупп.

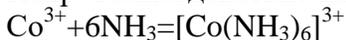
С малым и трудно поляризуемыми лигандами, например ионов Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Tl^+ и анионов F^- , Cl^- , Br^- , I^- , SO_4^{2-}

Повышенную прочность комплексных соединений при электростатическом взаимодействии иона-комплексообразователя и лигандов можно объяснить возникновением диполей или увеличением полярности.

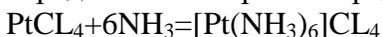
КОМПЛЕКСЫ С МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Лигандами в этом случае служат полярные или легко поляризующиеся молекулы типа H_2O , NH_3 , RN_3 и молекулы многих органических соединений. Образование комплексного иона связано с возникновением общих электронных пар комплексообразователя и нейтральных молекул лигандов.

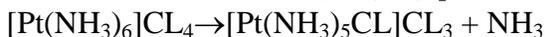
Напр: взаимодействие на растворы Co^{3+} аммиаком.

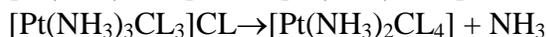


Заряд комплекса равен заряду исходного иона- комплексообразователя.

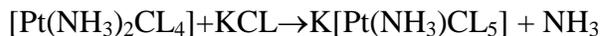


Из него хлоридом калия последовательно можно удалить молекулы NH_3 , при этом ионы Cl^- из внешней сферы комплекса переходят в его внутреннюю сферу вплоть до образования нового комплексного соединения $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{Cl})_6]$ по следующему механизму:





Дальше идет цепочка последовательных превращений



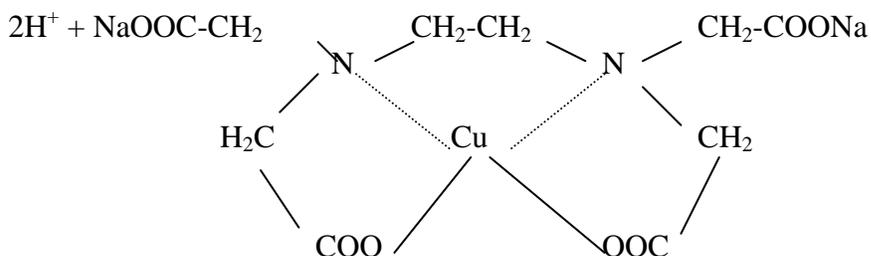
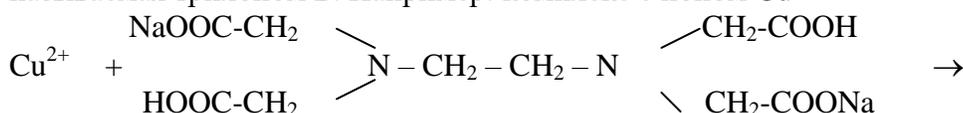
ВНУТРИКОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Эти соединения представляют собой солеобразные соединения, характеризующиеся донорно-акцепторными и полярно-ковалентными связями между лигандами и комплексообразователем. Лиганды одновременно содержат два типа группировок. 1. Способные к образованию ковалентно-полярных связей за счет реакции обмена:

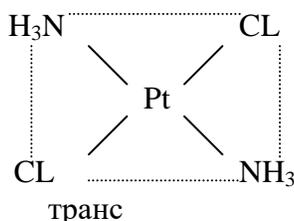
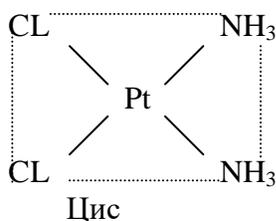
- COOH , $-\text{NH}_2$, $-\text{NH}$, $-\text{OH}$, (фенол) $-\text{HS}$ и другие.

2. Доноры электронных пар: N , NH , CO , S и др.

Лиганды внутрикомплексных соединений называют комплексонами. Ими являются аминокполикарбоновые кислоты и их производные; глицин $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, нитрилтриуксусная кислота $\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_3$, этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА) и ее двунариевая соль, называемая трилоном Б. Например: комплекс с ионом Cu^{2+}



Молекулы или ионы, имеющие один и тот же качественный и количественный состав, но различное строение, называются изомерами. Если изомерия обусловлена различным расположением атомов или атомных групп в пространстве относительно плоскости связи или центрального атома то такой вид называется пространственной изомерией или стереоизомерией. Различают геометрическую и оптическую изомерию. Цис – транс – изомерия .



Цис – транс изомерия характерна для плоских квадратных и октаэдрических комплексов.

Порядок перечисления. Вначале приводят названия лигандов, после чего металл. Первыми среди лигандов называют нейтральные, затем амминные.

$K_3[Fe(CN)_6]$ гексацианоферрат (III) калия. $[Co(NH_3)_6]Cl(SO_4)$ сульфат хлорид гексааминнокобальта (III), $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ хлорид гексааквахрома (III), $[Ag(NH_3)_2]Cl$ хлорид диаммин серебра.

ОБЩИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И МЕДИЦИНСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ

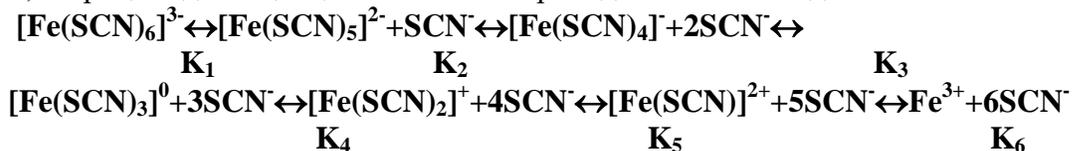
Координативные связи в комплексах ионов полярны. Чем выше полярность этой связи, тем больше ионная составляющая в ней и тем сильнее влияние на нее полярных молекул растворителя. Поэтому комплексные ионы с высокой полярностью связи способны диссоциировать при растворении в полярных растворителях.

Напр: $CuCl_2 + 2HCl = H_2[CuCl_4]$ связь между Cl^- и Cu^{2+} и в ионе $[CuCl_4]^{2-}$ полярна. Поэтому диссоциируется $[CuCl_4]^{2-} \leftrightarrow Cu^{2+} + 4Cl^-$. Применение закона действия масс приводит к выражениям:

$$K_{дисс} = \frac{C[Cu^{2+}]C^4[Cl^-]}{C[CuCl_4]^{2-}}; K_{уст} = \frac{C[CuCl_4]^{2-}}{C[Cu^{2+}] * C[Cl^-]^4}$$

Величина $K_{дисс}$ представляет собой константу диссоциации комплексного иона на простые, а $K_{уст}$ выражает собой степень стойкости комплексного иона. Чем ниже $K_{уст}$ тем больше простых ионов комплексообразователя будут находиться в растворе.

Процессы образования комплексных ионов и их диссоциации протекают по ступеням. Напр: образование комплексного иона $[Fe(SCN)_6]^{3-}$ из ионов Fe^{3+} и чистой $(SCN)^-$ протекает шесть стадий, и процесс диссоциации этого иона проходит в шесть стадий.



Каждая из стадий характеризуется собственной константой диссоциации (K_1-K_6). Из уравнений реакции следует 1) $K_1 > K_2 > K_3 > K_4 > K_5 > K_6$; 2) чем выше концентрация $(SCN)^-$ в растворе, тем вероятнее образование более координативно-насыщенных ионов.

При образовании комплексов с молекулярными лигандами заряд комплексного иона не меняется по сравнению с ионом-комплексообразователем, а радиус комплексного иона резко возрастает и соответственно падает плотность заряда на его поверхности.

Если во внешней сфере находится ион OH^- , то связь между катионом и гидроксильным ионом внешней сферы комплекса в основаниях уменьшается. Сила основания растет. Напр: $Cu(OH)_2 + 4NH_3 = [Cu(NH_3)_4](OH)_2$

Плотность заряда $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ по сравнению с Cu^{2+} уменьшится, связь с ионами OH^- ослабляется и $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ ведет себя как сильное основание.

Образование комплексных ионов сказывается не только на силе кислот и оснований, но и на каталитической активности ионов комплексообразователей.

Процессы комплексообразования сказываются практически на всех свойствах соединений, образующих комплексный ион. Вероятно, специфические функции микроэлементов в организме связаны с процессом комплексообразования между белками и ионами соответствующих металлов. Исследование на молекулярном уровне процессов, протекающих в организме, наиболее ответственные реакции идут при участии комплексных соединений. Комплексообразующие элементы являются «организаторами жизни» (К.Б. Яцимирский). Наряду с ионами Na, K, Ca, Mg огромную роль играют переходные элементы. Огромную роль играет железо. За один день взрослый мужчина теряет 0,2 гр Fe, а женщина значительно больше. Американские химики предлагают вводить в хлеб и рис комплексные соли железа. Советскими учеными предложен препарат «ферамид», представляющий комплекс хлорида железа с амидом никотиновой кислоты $[Fe(C_6H_5CONH_2)_2]Cl$. Ион железа входит в состав важнейшего природного комплекса – гемоглобина. Белковая часть молекулы из четырех полипептидных цепочек образует глобин. К каждому глобину присоединен один гем, составляющий из циклического соединения порфирина и иона железа, расположенного в центре кольца порфирина. У железа шесть координационных

связей. Четыре удерживают его в плоскости порфиринового ядра, а две направлены перпендикулярно этой плоскости. Молекулы гемоглобина собраны в четыре цепи.

Чрезвычайно важным для организма комплексообразующим ионом является ион меди. Он входит в состав несколько важных ферментов-участников биологического окисления.

Кобальт является центральным атомом витамина В₁₂. Комплексные соединения кобальта значительно повышают активность основного белкового обмена, активизируют синтез мышечных белков и регулируют состав крови организма.

Металлосодержащие ферменты – это в большинстве случаев комплексные соединения с высокой специфичностью ионов металла, среды которых чаще других встречаются ионы цинка, молибдена, марганца.

Имеются сведения об успешном применении комплексонов для растворения камней, образующихся в почках, печени и желчном пузыре. Так же применение комплексонов требует очень большой осторожности, чтобы вместе с растворением камней не происходило разрушение минеральной основы костной и других тканях человеческого организма.

Атомы молибдена и железа входят в состав ксантиноксидазы катализирующей окислительно-восстановительные реакции, связанные с обменом пуринов с образованием мочевой кислоты. Атомы цинка включаются в структуре карбоксипептидазы, катализирующей гидролитическое отщепление концевых кислотных остатков в белках и пептидах.

В живых системах образование комплексов называют эндогенными комплексами. Ионы металлов в организме с биолигандами находятся в связанном виде (белки, пептиды, аминокислоты). Содержание металла ионов если будет больше, тогда и больше образуется эндогенные комплексы. Самым большим металлосодержащим эндогенным комплексам относятся ферменты. К эндогенным комплексам железа относится и цитохром С. Железо участвует в окислительно-восстановительных реакциях. Лечебное действие комплексных соединений, образование новых комплексов в организме.

Для проявления активности АТФ-азы необходимо образование ионами Mg²⁺ комплексные соединения. Комплексные соединения железа (III) с 8-оксихинолином применяют для лечения грибковых заболеваний и антибактериальное средство.

Для лечения злокачественных опухолей используют мед содержащий комплексное соединение антибиотик беломицин.

Комплексные соединения широко используют в качественном и количественном анализе. Na₂ ЭДТА возможно применять при заболеваниях, сопровождающихся избыточным отложением солей кальция в организме. Комплексные соединения платины применяют противо-опухолые средство. Купир CuCl₂*2В₆ используют для лечения гепатита и туберкулеза. Коамид – комплексное соединение кобальта с амидом никотиновой кислоты применяемый для лечения внутренних переломах костей.

Комплексометрические титрования используют в медико-биологических исследованиях, санитарно-гигиенических анализах, фармацевтическом и лекарственном анализе. Разработана определение 80 элементов в том числе Ca²⁺, Mg²⁺ и для определения жесткости воды.