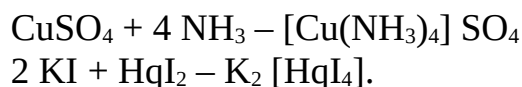


## Комплексообразование в биологических системах.

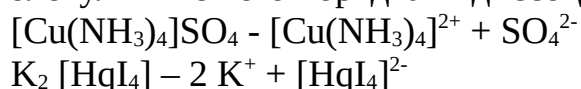
План :

1. Определение комплексных соединений. Теория Вернера.
2. Основные понятия : комплексообразователь, лиганды (адденды), координационное число.
3. Номенклатура, классификация, природа химической связи, изомерия.
4. Свойства комплексных соединений.
5. Биологическое значение комплексных соединений.

Есть вещества, которые образовались в результате соединения между собой нейтральных молекул без возникновения новых связующих электронных пар.



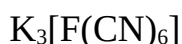
Это молекулы высшего порядка и диссоциируют они :



Соединения, которые образованы комплексными ионами и способны существовать как в растворе так и в кристаллах называют комплексными.

Объясняет строение комплексных соединений теория Вернера (1897 г.)

Основные положения теории :



1. Центральное место занимает комплексообразователь – положительно заряженный ион  $\text{Ag}^+$ ;  $\text{Au}^{3+}$ ;  $\text{Cu}^+$ ;  $\text{Cu}^{2+}$ ;  $\text{Hg}^{2+}$ ;  $\text{Zn}^{2+}$ ;  $\text{Fe}^{3+}$ ;  $\text{Fe}^{2+}$ .
2. Вокруг комплексообразователя располагаются лиганды (адденды) – ионы противоположного знака или нейтральные молекулы:  
 $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}^0$ ,  $\text{NH}_3^0$ .
3. Число, которое показывает сколько лигандов может удерживать комплексообразователь – называется координационным числом.

Величина его зависит от природы комплексообразователя и определяется количеством свободных орбиталей. Чаще всего это 2,4,6.

Всё, что стоит в скобках – это внутренняя сфера, за ними – внешняя сфера.

Заряд комплексного иона равен алгебраической сумме составных его частей.

В нашем примере :

- комплексообразователь  $\text{Fe}^{2+}$

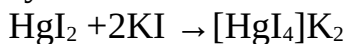
- лиганд  $\text{CN}^-$

6 - координационное число

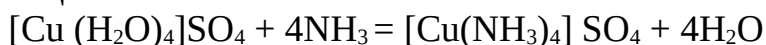
- внутренняя сфера – комплексный ион.

- внешняя сфера  $\text{K}_3$

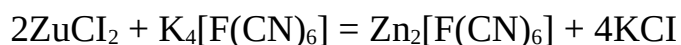
Получают комплексные соединения с помощью реакций присоединения :



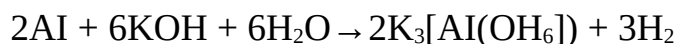
Замещения :



Обмена :



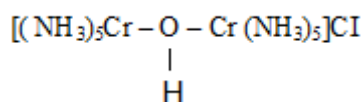
Окислительно-восстановительных :



Классификация комплексных соединений.

За природой лиганда :

- аквакомплексы  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6] \text{Cl}_3$
- аммиакаты  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2] \text{Cl}$
- гидроксокомплексы  $\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4]$
- карбонилы  $\text{Fe}(\text{CO})_5$
- ацидокомплексы  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
- различают кислоты, основания, соли
  - $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2] \text{OH}$  – основание
  - $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$  - кислота
  - $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  – соль
- по внутренней структуре
  - моноядерные  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
  - полиядерные

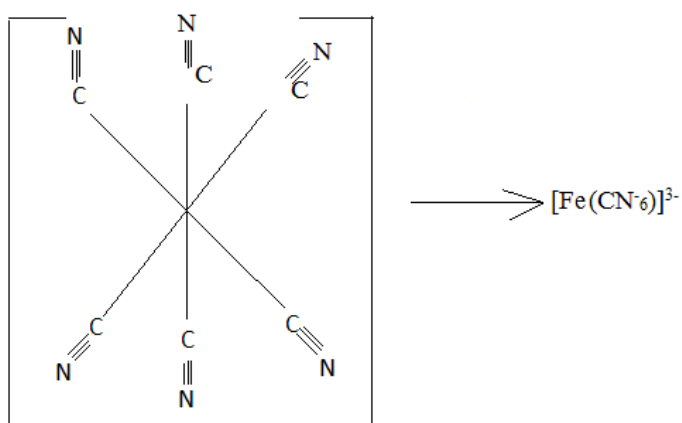


Основной характеристикой лигандов есть их дентатность.

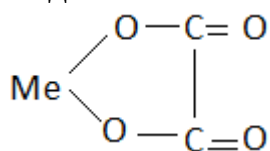
Дентатность – это число мест, которые лиганды, занимают во внутренней координационной сфере комплекса.

Различают :

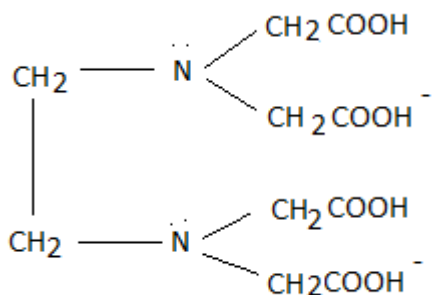
монодентатные лиганды :  $\text{F}^-$   $\text{Cl}^-$   $\text{NH}_3$   $\text{H}_2\text{O}$   $\text{CN}^-$



бидентатные :  $\text{CO}_3^{2-}$   $\text{SO}_4^{2-}$   $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$



полидентатные :



## Номенклатура комплексных соединений

Основные правила :

1. Число лигандов называют: моно, ди, тетра, гекса. Лиганды называют за алфавитом.
2. Заряд центрального атома определяют за формулой:  

$${}^{2+} \text{Cu} ({}^0 \text{NH}_3)_4 ({}^{2-} \text{SO}_4)$$

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

$$x = +2$$
3. Название начинают с катиона в именительном падеже.
4. В анионном комплексе центральный атом имеет окончание – ат.
5. Комплексный ион называют сначала с координационного числа

Последовательность названия катионного комплекса : координационное число – лиганд, центральный атом в именительном падеже, степень окисления центрального атома – анион.

Последовательность названия анионного комплекса : катион в именительном падеже, координационное число – лиганд – центральный атом – степень окисления центрального атома.

Катионные комплексы	Анионные комплексы	Нейтральные комплексы
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4] \text{SO}_4$ Тетраамминцинк (II) сульфат	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ Калий гексацианоферрат (II)	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2 \text{Cl}_2]$ Диамминдихлороплатинат (IV)

Природа химической связи.

Сейчас используют три теории :

1. Метод валентных связей.
2. Теория кристаллического поля
3. Метод молекулярных орбиталей.

Пример метода валентных связей.

Между центральным атомом и лигандом образуется связь за донорно – акцепторным механизмом. Донором есть лиганд, который отдаёт неподелённую электронную пару акцептору – центральному атому, который принимает их на свободные орбитали

Пример: В  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  донором есть молекула аммиака, в которой атом азота имеет неподелённую электронную пару. Акцептором есть атом цинка, у которого есть свободная d – орбиталь.

## Пространственное строение комплексных соединений

Линейное  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2] \text{Cl}$   
тетраэдрическое  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$   
октаэдра и другие.

## Изомерия

Геометрическая – обусловленная различным размещением неодинаковых лигандов во внутренней сфере. (цис – транс изомерия)  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2 \text{Cl}_2]^{2+}$

Гидратная – различное расположение молекул воды между внутренней и внешней сферой:

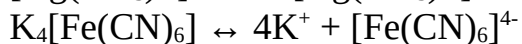
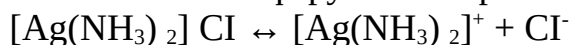


Ионизационная – различное распределение кислотных остатков между внутренней и внешней сферами и другие.

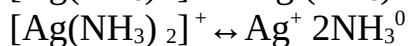
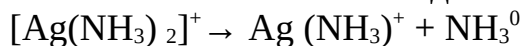
## 4. Свойства комплексных соединений

Диссоциация.

В водном растворе комплексные соединения диссоциируют на комплексный ион и внешнюю сферу – это первичная диссоциация:



Комплексные ионы тоже диссоциируют – это вторичная диссоциация.



## Прочность комплексных соединений

Степень вторичной диссоциации характеризуется константой диссоциации.

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

Комплексный ион тем прочнее, чем меньше его  $K_d$ .

Величина обратная  $K_d$  называется константой прочности

$$K_{\text{пр}} = \frac{1}{K_{\text{дисс}}}$$

## 5. Биологическое значение

В организме человека, в лекарственных препаратах большинство d – элементов образуют комплексные соединения.

Fe - гемоглобин

Zn – карбоангидраза алкогольдегидрогеназа

Cu - цитохромоксидаза

Mn – пируваткарбоксилаза

Mg - хлорофилл

Co – витамин B<sub>12</sub>

Соединения железа используют при лечении железодефицитных анемий (фероцены), цинка – в дерматологии, хелатные комплексы (комплексоны) используют как антиоксиданты и антидоты для связывания тяжелых металлов при отравлениях (меркурий, плумбум).

Комплексные соединения считают «организаторами» жизни на Земле.