

Многие процессы жизнедеятельности организма протекают с участием комплексных соединений. В живых организмах присутствуют комплексные соединения биогенных металлов с белками, витаминами и другими веществами, играющими роль ферментов или выполняющими специфические функции в обмене веществ.

В XIX в. в химии было накоплено большое число фактов, необъяснимых с точки зрения существовавшей тогда теории валентности. Многие вещества, в которых элементы, казалось бы, уже полностью использовали свои валентности, сохраняли способность к дальнейшему присоединению различных ионов и молекул. При этом новые, «незаконные» (с точки зрения теории валентности) связи оказывались не менее прочными, чем «обычные» валентные связи. Некоторые из вновь открытых соединений были названы двойными солями (например, $3\text{KF} \cdot \text{AlF}_3$), другие – аммиакатами, (например $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$), третьи – кристаллогидратами ($\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) и т. д.

Крупнейший русский химик Лев Александрович Чугаев, получивший мировое признание за работы по химии комплексных соединений, писал, что эта область «по своей запутанности, по противоречивости фактических данных и отсутствию какой-либо общей руководящей идеи казалась совершенно безнадежной для систематической разработки».

Такой «общей руководящей идеей» стала разработанная швейцарским химиком Альфредом Вернером **теория строения комплексных (или координационных) соединений**

Вернер разделил все неорганические вещества на так называемые соединения первого и высшего порядка. К соединениям первого порядка он отнес главным образом достаточно простые по своей структуре вещества (H_2O , NaCl , PCl_3). Соединениями высшего порядка ученый предложил считать продукты взаимодействия между собой соединений первого порядка – кристаллогидраты, аммиакаты, полисульфиды, двойные соли, а также комплексные соединения.

Комплексное соединение, по Вернеру, имеет в своей структуре центральный атом (ион), названный **комплекссообразователем**, который равномерно окружен различными ионами или нейтральными молекулами. **Комплекссообразователь (центральный атом)** – атом или ион, предоставляя свободные атомные орбитали, является акцептором электронных пар и занимает центральное положение в комплексном соединении.

Молекулы или ионы, которые окружают комплекссообразователь, позднее названные **лигандами** (от лат. *ligare* – «связывать») являются донорами электронных пар и непосредственно связаны с центральным атомом (ионом) ковалентной связью, образованной по донорно-акцепторному механизму.

Роль комплекссообразователя может играть любой элемент периодической системы. В соответствии со своей химической природой неметаллические элементы обычно дают анионные комплексы, в которых роль лигандов играют атомы наиболее электроотрицательных элементов. Типичные металлические элементы (щелочные и щелочноземельные металлы) проявляют слабую способность к комплексообразованию. Амфотерные элементы, которые занимают промежуточное положение между типичными металлическими и неметаллическими элементами, образуют как катионные, так и анионные комплексные соединения, например $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ и $\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4]$. Наиболее выраженную способность к комплексообразованию проявляют атомы или ионы d-, и f-элементов, так как они имеют достаточно большой заряд ядра и способны предоставлять необходимое количество вакантных орбиталей для образования связей с лигандами.

Число донорных атомов лигандов, непосредственно связанных с центральным атомом, называется его **координационным числом**. Значение координационного числа комплекссообразователя зависит от многих факторов, но обычно оно равно удвоенному заряду иона комплекссообразователя.

Вернер предложил в каждом комплексном соединении различать две координационные сферы: внутреннюю и внешнюю. **Внутренняя сфера** комплексного соединения есть совокупность центрального атома и лигандов.

При записи состава комплексных соединений принято центральный атом вместе со всеми ионами и молекулами, входящими во внутреннюю сферу, заключать в квадратные скобки. Вне скобок остаются лишь ионы внешней сферы, нейтрализующие заряд комплексного иона; в ряде комплексных соединений внешняя сфера может отсутствовать. Ионы внешней сферы связаны с комплексным ионом посредством ионной связи.

Именно внешние ионы при растворении комплексного соединения в воде легко отщепляются и находятся в растворе самостоятельно, обуславливая (совместно с комплексным ионом) его электропроводность. Лиганды внутренней координационной сферы связаны с центральным атомом настолько прочно, что, по меткому выражению Вернера, словно «исчезают» внутри комплекса, не проявляя себя ни в аналитических реакциях, ни в электропроводности раствора. Именно поэтому, **комплексными Вернер назвал соединения, устойчивые в растворах и не проявляющие свойств исходных для них соединений первого порядка.**

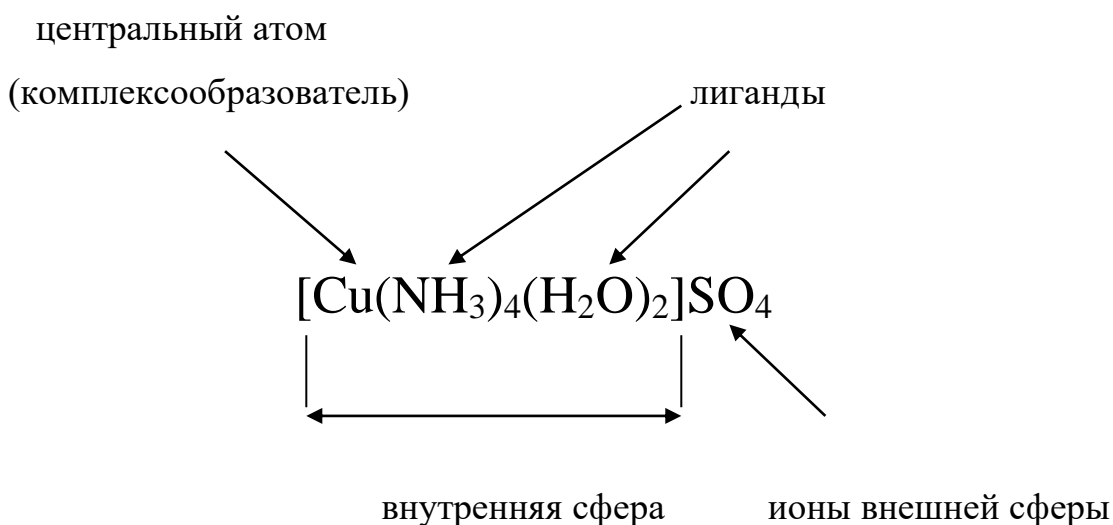


Рис.1.Общее строение комплексных соединений.

Классификация комплексных соединений

По характеру электрического заряда комплексного иона различают катионные, анионные и нейтральные комплексные соединения.

Заряд комплексного иона определяется алгебраической суммой зарядов комплексообразователя и всех лигандов.

Например, комплексный ион $[\text{Cu}^{+2}(\text{NH}_3)_4]^z$, $z = +2 + 4 \cdot 0 = +2$, то есть $[\text{Cu}^{+2}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Внутренняя сфера может быть:

А) заряжена положительно – такие комплексы называют катионными:

$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ – хлорид гексаакваалюминия (III),

$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ – сульфат тетраамминцинка (II).

Катионные комплексы образованы положительно заряженным комплексообразователем и нейтральными лигандами.

Б) заряжена отрицательно – комплексы называют анионные:

$\text{K}_2[\text{BeF}_4]$ – тетрафторобериллат (II) калия,

$\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – гексацианоферрат (III) натрия.

В роли комплексообразователя в анионном комплексе выступает положительно заряженный ион, а лигандами являются атомы с отрицательной степенью окисления.

В) электронейтральные:

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$ – дихлородиамминплатина (II),

$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ – тетракарбонилникеля

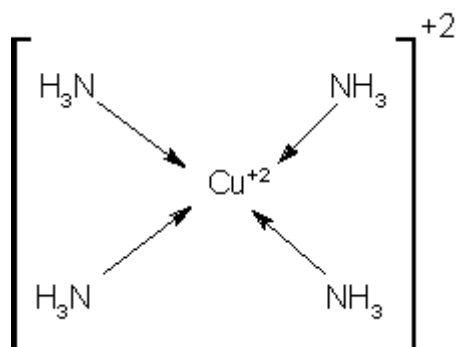
Нейтральные комплексы образуются при координации вокруг атома молекул, а также при одновременной координации вокруг положительно заряженного комплексообразователя отрицательных ионов и молекул.

По природе входящих в комплексный ион лигандов комплексные соединения могут быть классифицированы следующим образом: если в составе комплексного иона лиганды молекулы аммиака, то такие комплексы называются аммиакатами, например $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ – сульфат тетраамминмеди (II); лиганды молекулы воды – аквакомплексы или гидраты: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Br}_3$ – бромид гексааквахрома (III); лиганды представлены остатками кислот – ацидокомплексы: $\text{K}_2[\text{Be}(\text{SO}_4)_2]$ – дисульфатобериллат (II) калия.

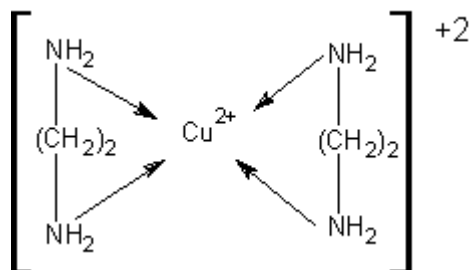
Лиганды могут занимать в координационной сфере одно или несколько мест, т.е. образовывать одну или несколько связей с комплексообразователем. Это свойство лигандов получило название – **дентантность**. По этому признаку различают моно-, би-, полидентантные комплексные соединения.

Примерами монодентантных лигандов являются ионы Cl^- , OH^- , Br^- , молекулы H_2O , NH_3 , CO и др.

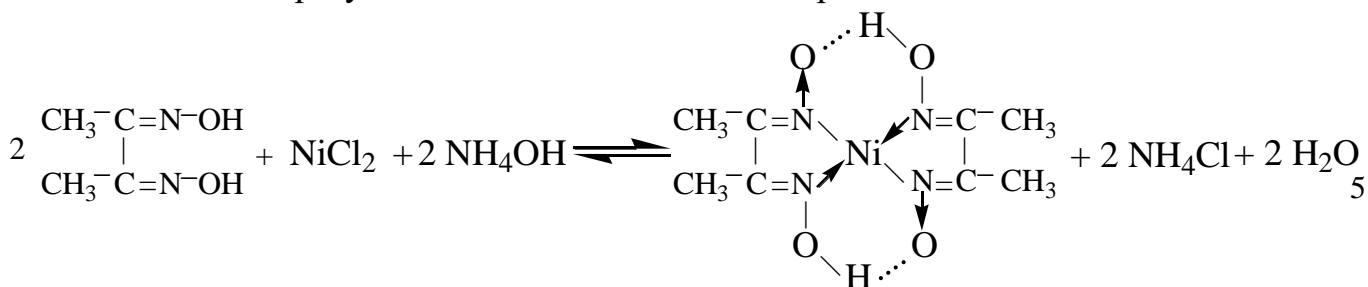
Структуру монодентантного комплексного иона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$ можно представить следующим образом:



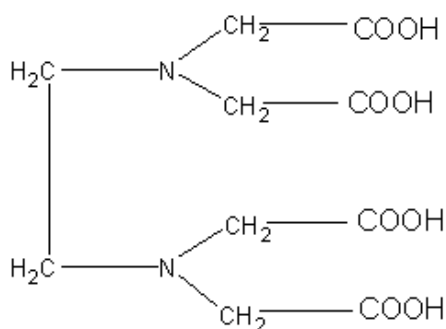
К бидентантным комплексным соединениям относится (бис) этилендиамминмеди (II):



Известно множество полидентантных лигандов, которые могут занимать сразу несколько координационных мест. Если они координируются одним и тем же центральным атомом, образуются комплексы, которые называются хелатными (от греч. «хеле» – «клешня»). В хелатных комплексах лиганды как бы обхватывают центральный атом, подобно клешням краба. Так, диметилглиоксим (реактив Чугаева) служит аналитическим реагентом на никель: он образует с ионами Ni^{+2} малиново-красный хелатный комплекс:



К полидентатным комплексным соединениям относится этилендиаминтетрауксусная кислота (EDTA) или другое ее название – Трилон А:



Номенклатура комплексных соединений

Для того чтобы составить название комплекса необходимо в соединении выделить внутреннюю и внешнюю сферы, определить тип комплексного иона (катионный, анионный, электронейтральный), заряд комплексообразователя, количество и природу лигандов.

Для катионных комплексов название строится следующим образом: обозначается внешняя сфера, которая заряжена отрицательно. Название ионов внешней сферы записывается отдельным словом, как бы разграничивая их с внутренней сферой комплексного соединения. Затем единым словом описывается строение внутренней сферы: сначала называя лиганды, указывая греческим числительным (ди-, три-, тетра-, пента-, гекса-) их количество (таблица 7.1).

Таблица 7.1

Названия некоторых типов лигандов, встречающихся в комплексных соединениях.

Формула лиганда	Название лиганда	Формула лиганда	Название лиганда
CN^-	циано–	SCN^-	родано–
Br^-	бromo–	NO_3^-	нитро–
Cl^-	хлоро–	NO_2^-	нитрито–

SO_4^{2-}	сульфато–	CO_3^{2-}	карбонато–
OH^-	гидроксо–	H_2O	аква–
SO_3^{2-}	сульфито–	NH_3	аммин–
$(\text{S}_2\text{O}_3)^{2-}$	иосульфато–	CO	карбонил–

Если в состав комплексного соединения входят лиганды различной природы, то описание состава лигандов начинают с отрицательно заряженных ионов, а затем описывают состав нейтральных молекул. После этого добавляется название комплексообразователя, которое ставится в родительном падеже, и далее в скобках, римскими цифрами указывается его степень окисления.

Например:

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Br}_2]\text{Cl}$ – хлорид дибромотетрааквахрома (III),

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

Для комплексных соединений, которые относят к анионному типу, название начинают составлять с описания строения внутренней сферы комплекса. Аналогично катионному типу описывают лиганды, а затем латинское название комплексообразователя с прибавлением к нему суффикса –ат, что указывает на отрицательный заряд комплексного иона. Затем указывается степень окисления центрального иона и отдельным словом название ионов внешней сферы в родительном падеже.

$\text{Na}_4[\text{Be}(\text{OH})_6]$ – гексагидроксобериллат (II) натрия,

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – гексацианоферрат (III) калия,

$\text{Ba}[\text{ZnCl}_4]$ – тетрахлороцинкат (II) бария.

Электронейтральные комплексные соединения называют, описывая строение комплексного иона, так как отсутствуют ионы внешней сферы:

$[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]$ – тетрахлородиакваплатина (IV)

Помимо использования номенклатурных названий, некоторые комплексные соединения имеют тривиальные названия, т.е. исторически сложившиеся.

Например: $K_3[Fe(CN)_6]$ – красная кровяная соль,

$K_4[Fe(CN)_6]$ – желтая кровяная соль,

$Fe_4[Fe(CN)_6]$ – берлинская лазурь,

цис- $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ – соль Пейроне,

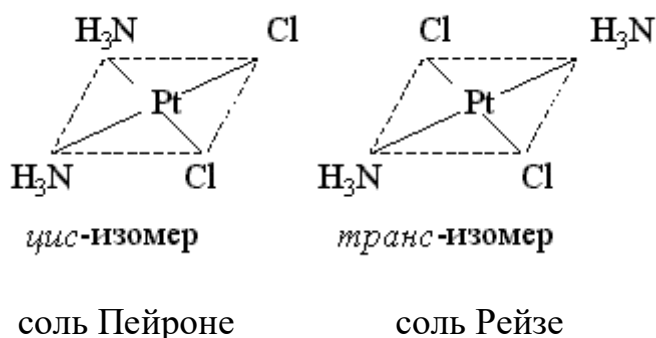
транс- $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ – соль Рейзе.

Изомерия комплексных соединений

Нередко комплексные соединения, имеющие одинаковый состав, различаются строением и свойствами. Это явление носит название – изомерия. В комплексных соединениях возможны следующие виды изомерии: геометрическая, ионизационная, координационная.

Геометрическая (цис – транс) изомерия проявляется для комплексов с разнообразными лигандами, например, для соединений состава $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ и $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$.

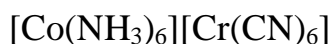
Соединение $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ – квадратный комплекс также существует в виде цис- и транс-изомера:



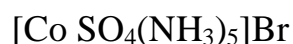
Геометрические изомеры комплексных соединений различаются не только по физическим и химическим свойствам, но и по биологической активности. Так, цис-изомер $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ проявляет ярко выраженную противоопухолевую активность, а транс – изомер – не проявляет.

Следовательно, не только состав, но и геометрия внутренней сферы комплексных соединений чрезвычайно важна для их биологического действия.

Координационная изомерия выражается в различной координации двух типов лигандов относительно двух разных комплексообразователей, например:



Ионизационная изомерия проявляется в неодинаковом распределении анионов между внутренней и внешней сферами, например, для соединения состава:



красно-фиолетовый цвет

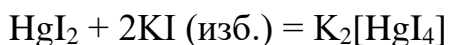
красный цвет

Из растворов изомера красно-фиолетового цвета не удастся осадить бромид ионы Br^- , но при действии ионами Ba^{2+} осаждается BaSO_4 (сульфат бария). В растворе изомера красного цвета, наоборот, не удастся осадить SO_4^{2-} – ионы, но действием AgNO_3 осаждается бромид серебра AgBr .

Получение комплексных соединений

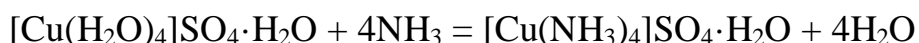
Комплексные соединения можно получить различными способами:

1. В результате реакций соединения:

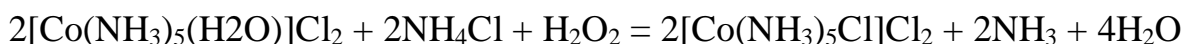


2. По реакции замещения лиганда во внутренней сфере:

Некоторые комплексы способны к быстрому замещению лигандов. Такие комплексы называются *лабильными*. У других же этот процесс происходит очень медленно – это *инертные комплексы*.

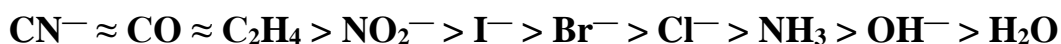


3. С помощью окислительно-восстановительных реакций:



4. С помощью реакций, использующих реакции трансвлияния лигандов:

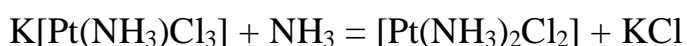
Некоторые лиганды оказывают трансвлияние, т.е. способствуют замещению групп, расположенных в транс-положении. Лиганды расположены в ряд по уменьшению их *трансовлияния*:



При воздействии NH_3 на $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$, сначала один из четырех лигандов замещается молекулой аммиака:



При дальнейшем воздействии аммиака замещается еще один лиганд. Ионы Cl^- , находящиеся в транс-положении не замещаются, т.к. их трансвлияние больше, чем молекулы NH_3 , и тем самым, они сильнее связаны с комплексообразователем:



Процессы образования комплексных соединений влияют на свойства всех частиц, образующих комплекс.

Устойчивость комплексных соединений.

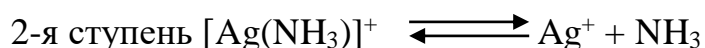
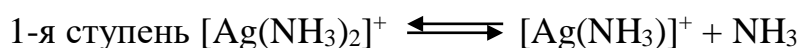
Комплексные соединения – устойчивые химические соединения, в узлах кристаллической решетки которых находятся ионы, способные самостоятельно существовать в растворах.

В растворах комплексные соединения могут подвергаться первичной и вторичной диссоциации.

Первичная диссоциация комплексного соединения – это распад комплексного соединения в растворе на комплексный ион и ионы внешней сферы. В водных растворах первичная диссоциация комплексных соединений связана с разрывом в них ионной связи, и поэтому она практически необратима:

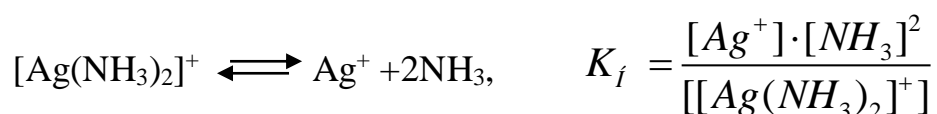


Возникающий в результате первичной диссоциации комплексный ион ведет себя в растворе как целая самостоятельная частица с характерными для нее свойствами. Поэтому в водных растворах комплексных соединений, как правило, нельзя обнаружить присутствие ионов или молекул, входящих в состав внутренней сферы. **Вторичная диссоциация комплексного соединения** – это распад внутренней сферы комплекса на составляющие ее компоненты. Этот вид диссоциации комплексного соединения связан с разрывом ковалентной связи, поэтому вторичная диссоциация сильно затруднена и имеет ярко выраженный равновесный характер подобно диссоциации слабых электролитов:



Вторичная диссоциация, как всякий равновесный процесс, характеризуется константой равновесия. Для количественной характеристики устойчивости внутренней сферы комплексного соединения используют константу равновесия, описывающую полную диссоциацию внутренней сферы комплексного соединения, называемую константой нестойкости (неустойчивости).

Для комплексного иона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ выражение константы нестойкости имеет вид:



Чем меньше K_n , тем стабильнее комплексный ион, т.е. тем меньше он диссоциирует в водном растворе. Значение константы нестойкости зависит от природы комплексного соединения и свидетельствует о прочности связывания ионов в водных растворах (таблица 7.2).

Таблица 7.2.

Константы нестойкости комплексных ионов.

Комплексный ион	$K_{\text{н.}}$
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$9,3 \cdot 10^{-8}$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$2,1 \cdot 10^{-13}$
$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	$3,6 \cdot 10^{-16}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$1,0 \cdot 10^{-31}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$1,0 \cdot 10^{-36}$

Химическая связь в комплексных соединениях.

Описание комплексных соединений с позиции теории валентных связей

В образовании химической связи во внутренней сфере комплексного соединения важнейшую роль играет донорно-акцепторное взаимодействие лигандов (доноры электронных пар) и комплексообразователя (акцептор).

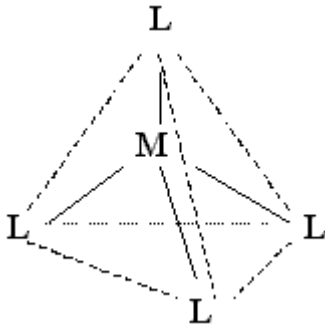
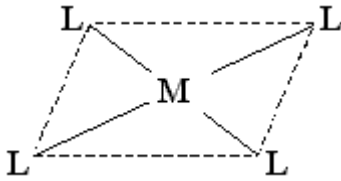
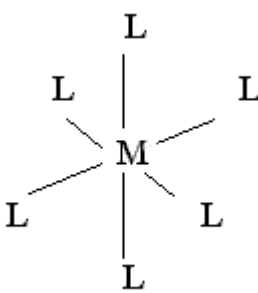
При этом взаимодействии происходит образование ковалентной химической связи, что определяет строго определенное пространственное расположение лигандов вокруг комплексообразователя и достаточно высокую устойчивость к диссоциации комплексного иона.

Комплексообразователь (атом или катион металла) предоставляет свободные орбитали внешних электронных слоев, которые гибридизуясь, т.е. выравниваясь по энергии и форме, располагаются в пространстве определенным образом. Это и создает структуру внутренней сферы комплекса, которая определяется типом гибридизации исходных свободных атомных орбиталей комплексообразователя. Ионы внешней сферы связаны с комплексным ионом посредством ионной связи (таблица 7.3).

Таблица 7.3

Тип гибридизации комплексообразователя и структура внутренней сферы комплексного соединения.

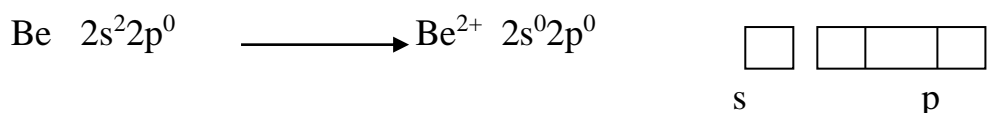
К.Ч.	Тип гибридиз	Геометрия расположения связей	Структура	Пример комплексного
------	-----------------	----------------------------------	-----------	------------------------

	ации			соединения
2	sp	$L - M - L$	линейная	$[Ag(NH_3)_2]^+$
4	sp^3		тетраэдрическая	$[BF_4]^-$ $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$
4	sp^2d		квадратно- плоскостная	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$
6	sp^3d^2 , (d^2sp^3)		октаэдрическая	$[Fe(CN)_6]^{3+}$ $[Fe(CN)_6]^{4+}$

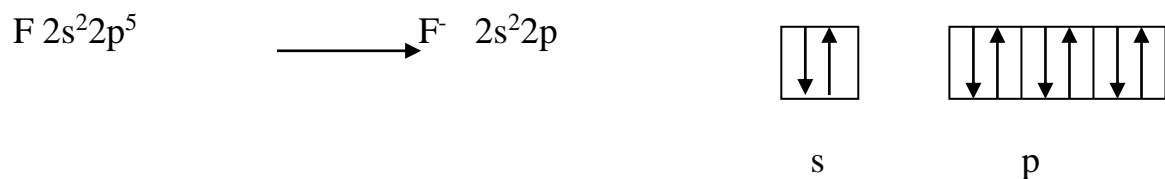
Для объяснения образования и свойств комплексных соединений применяют ряд теорий, в том числе и теорию строения валентных связей. Образование комплексов теория валентных связей относит за счет донорно-акцепторного взаимодействия комплексообразователя и лигандов.

Так, строение тетраэдрического иона $[BeF_4]^{2-}$ можно рассмотреть следующим образом:

Электронное строение комплексообразователя – иона бериллия:



Электронное строение лигандов – отрицательно заряженных ионов фтора:

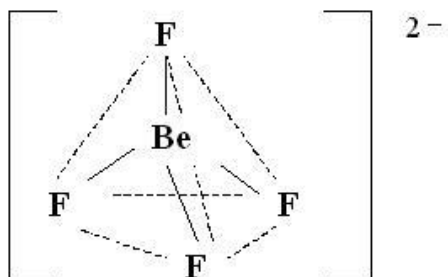


Электронное строение комплексообразователя и лигандов показывает, что комплексообразователь способен предоставить свободные орбитали для образования связи по донорно-акцепторному механизму, а лиганды имеют неподеленные пары электронов, т.е. могут быть донорами электронных пар.

Координационное число комплексного иона равно 4, такое же число вакантных орбиталей комплексообразователя должно принять участие в процессе гибридизации, следовательно, тип гибридизации комплексообразователя – sp^3 , что обуславливает его геометрию в пространстве – тетраэдрическое строение (Рисунок 1).

Рисунок 1

Пространственная структура комплексного иона.



Медико-биологическая роль комплексных соединений

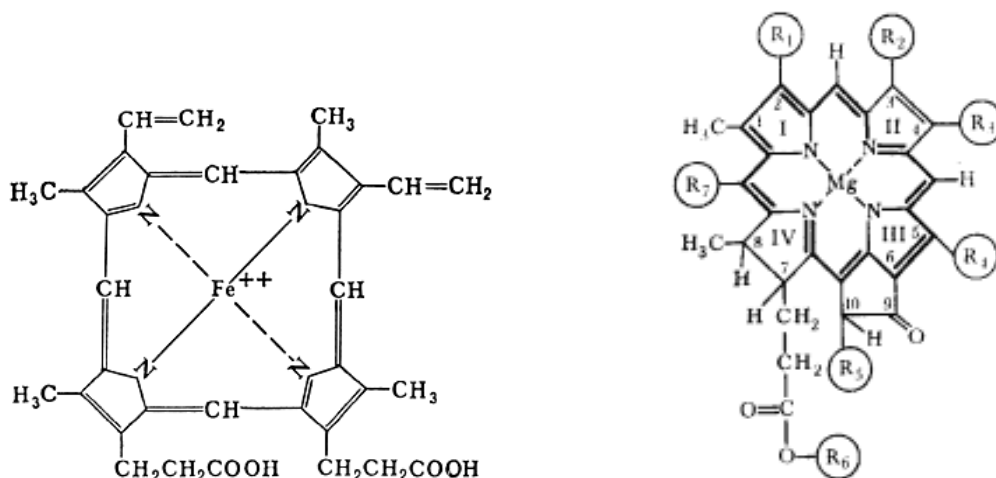
Многие вещества, присутствующие в организме: аминокислоты, белки, нуклеиновые кислоты и их основания, витамины, гормоны, порфирины, – являются активными лигандами и, взаимодействуя катионами биометаллов, образуют многообразные комплексные соединения, выполняющие определенные биологические функции.

Некоторые природные комплексные соединения содержат в качестве хелатообразующего лиганда порфириновые производные, в которых за счет электронодонорных свойств четырех атомов азота образуются связи с комплексообразователем. В зависимости от природы комплексообразователя изменяются биологические функции этих комплексов.

Кровь содержит комплексное соединение железа – гемоглобин, в нем атом железа, имея одну «координационную вакансию», может связываться с

Похожий на гемоглобин комплекс есть и в зеленых растениях: комплексы порфирина с катионом магния образуют активную часть молекулы хлорофилла (рисунок 2).

Активная часть молекул гемоглобина и хлорофилла



Нарушение металлолигандного гомеостаза происходит по разным причинам: длительное непоступление в организм катионов биогенных металлов или поступление их в значительно меньших количествах, чем необходимо для жизнедеятельности; поступление катионов биометаллов в количествах заметно больших, чем необходимо для жизнедеятельности.

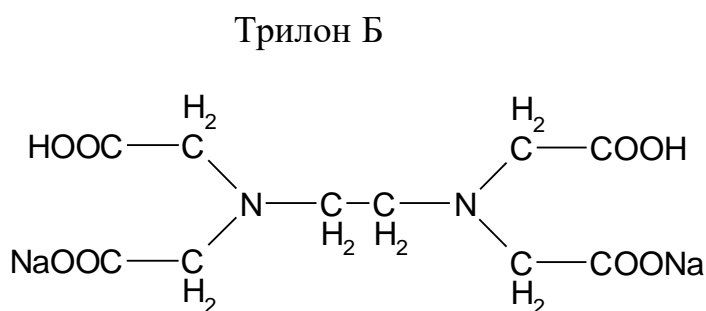
Эти нарушения могут быть вызваны несбалансированным питанием или биогеохимическими особенностями территорий, где проживает человек.

Более серьезные нарушения в метаболизме организма вызываются поступлением катионов металлов-токсикантов (тяжелых металлов) или лигандов-токсикантов. В результате деятельности человека в окружающую среду поступают различные вещества. Существенную роль в загрязнении окружающей среды играют: электрохимические производства, поставляющие практически любые металлы-токсиканты, особенно ртуть, кадмий и хром; выхлопные газы автотранспорта – свинец; а также отходы металлургической и атомной промышленности, поставляющие широкий спектр различных металлов-токсикантов. Попадание их в организм может вызвать тяжелые последствия, например появление опухолей, мутагенез, нарушение обмена веществ.

Детоксикацию организма от металлов-токсикантов можно проводить при помощи лиганд-препаратов на основе полидентантных лигандов, которые образуют с токсикантами прочные водорастворимые комплексы (хелатотерапия).

Один из наиболее известных полидентантных лигандов – динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (другие названия: ЭДТА, комплексон III, трилон Б). Для связи с центральным атомом этот лиганд может использовать до шести центров: четыре атома кислорода карбоксильных групп и неподеленные пары электронов атомов азота (рисунок 3).

Рисунок 3



Для детоксикации организма при отравлении эффективными препаратами являются унитиол и сукцимер. Эти хелатирующие агенты связывают почти все

металлы-токсиканты, но не выводят из организма ионы биогенных металлов.

Такие препараты получили название – **антидоты**.

