

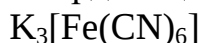
ХИМИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Основные положения координационной теории Вернера.

Природа химической связи в комплексных соединениях

Комплексными соединениями называются соединения, существующие как в кристаллическом состоянии, так и в растворе, особенностью которых является наличие центрального атома, окруженного лигандами. Комплексные соединения можно рассматривать как сложные соединения высшего порядка, состоящие из простых молекул, способных к самостоятельному существованию в растворе.

Координационную теорию Вернера рассмотрим на примере:

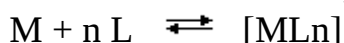


внешняя и внутренняя сфера

Согласно данной теории, **центральный атом** или **ион**, в большинстве случаев в форме катиона (обычно положительно заряженный), координирует (т.е. близко располагает) вокруг себя некоторое число анионов или молекул, которые называются **лигандами**, (или аддендами – старое название). Простые положительно заряженные катионы в роли лигандов не выступают.

Центральный атом (комплексообразователь)

Образование комплексного иона или нейтрального комплекса можно представить себе в виде обратимой реакции общего типа:



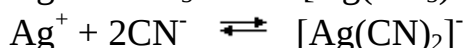
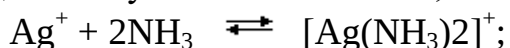
где M – нейтральный атом, положительно или отрицательно заряженный условный ион, объединяющий (координирующий) вокруг себя другие атомы, ионы или молекулы L . Атом M получил название комплексообразователя или центрального атома.

В комплексных ионах $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[SiF_6]^{2-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[BF_4]^-$ комплексообразователями являются медь (II), кремний (IV), железо (II), бор (III). Чаще всего комплексообразователем служит атом элемента в положительной степени окисления.

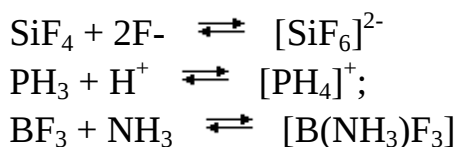
Отрицательные условные ионы (т.е. атомы в отрицательной степени окисления) играют роль комплексообразователей сравнительно редко. Это, например, атом азота (III) в катионе аммония $[NH_4]^+$ и т.п.

Атом-комплексообразователь может обладать нулевой степенью окисления. Так, карбонильные комплексы никеля и железа, имеющие состав $[Ni(CO)_4]$ и $[Fe(CO)_5]$, содержат атомы никеля (0) и железа (0).

Комплексообразователь (выделен жирно) может участвовать в реакциях получения комплексов, как будучи одноатомным ионом, например:



так и находясь в составе молекулы:



В комплексной частице может быть два и более атомов-комплексообразователей. В этом случае говорят о многоядерных комплексах.

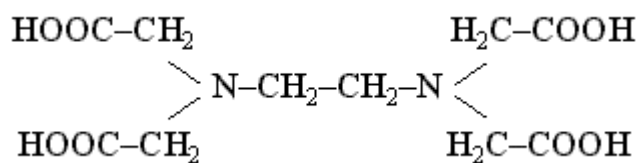
Комплексное соединение может включать несколько комплексных ионов, в каждом из которых содержится свой комплексообразователь. Например, в одноядерном комплексном соединении состава $[\text{K}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2$ комплексообразователи K(I) и Al(III), а в $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_6]$ – Cu(II) и Pt(IV).

Лиганды

В комплексном ионе или нейтральном комплексе вокруг комплексообразователя координируются ионы, атомы или простые молекулы (L). Все эти частицы, имеющие химические связи с комплексообразователем, называются лигандами (от латинского «ligare» - связывать). В комплексных ионах $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ лигандами являются ионы Cl^- и CN^- , а в нейтральном комплексе $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{NCS})_3]$ лиганды – молекулы NH_3 и ионы NCS^- .

Лиганды, как правило, не связаны друг с другом, и между ними действуют силы отталкивания. В отдельных случаях наблюдается межмолекулярное взаимодействие лигандов с образованием водородных связей.

Лигандами могут быть различные неорганические и органические ионы и молекулы. Важнейшими лигандами являются ионы CN^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , OH^- , SO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CO_3^{2-} , молекулы H_2O , NH_3 , CO , карбамида $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, органических соединений – этилендиамина $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, α-аминоуксусной кислоты $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ и этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА):



и другие.

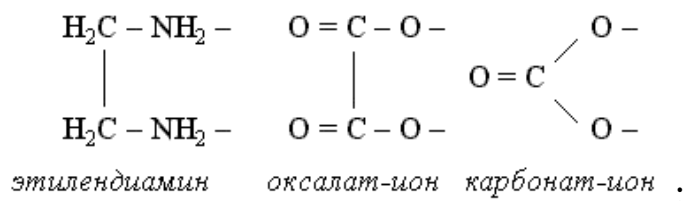
Дентатность лиганда

Чаще всего лиганд бывает связан с комплексообразователем через один из своих атомов одной двухцентровой химической связью. Такого рода лиганды получили название монодентатных. К числу монодентатных лигандов относятся все галогенид-ионы, цианид-ион, аммиак, вода и другие.

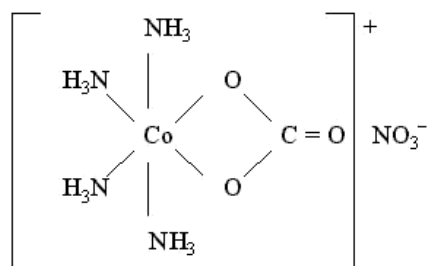
Некоторые распространенные лиганды типа молекул воды H_2O , гидроксид-иона OH^- , тиоцианат-иона NCS^- , амид-иона NH_2^- , монооксида углерода CO в комплексах преимущественно монодентатны, хотя в отдельных случаях (в мостиковых структурах) становятся бидентатными.

Существует целый ряд лигандов, которые в комплексах являются практически всегда бидентатными. Это этилендиамин, карбонат-ион,

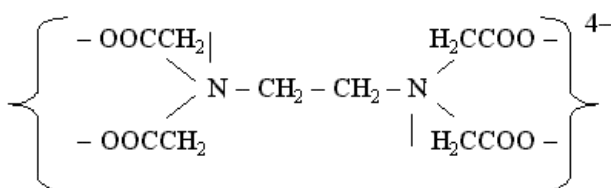
оксалат-ион и т.п. Каждая молекула или ион бидентатного лиганда образует с комплексообразователем две химические связи в соответствии с особенностями своего строения:



Например, в комплексном соединении $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3$ бидентатный лиганд – ион CO_3^{2-} образует две связи с комплексообразователем – условным ионом $\text{Co}(\text{III})$, а каждая молекула лиганда NH_3 – только одну связь:



Примером гексадентатного лиганда может служить анион этилендиаминтетрауксусной кислоты:



Полидентатные лиганды могут выступать в роли мостиковых лигандов, объединяющих два и более центральных атома.

Число лигандов, окружающих центральный ион, называется **координационным числом (КЧ)**. Координационное число может иметь значения 2; 3; 4; 5; 6 и т.д. вплоть до 12 (например, для некоторых соединений редкоземельных металлов). Наиболее часто встречаются координационные числа 2; 4; 6. Координационные числа выше 8 встречаются реже.

Значение кч комплексообразователя зависят от многих факторов:

- от природы лиганда и его электронных свойств;
- агрегатного состояния;
- концентрации компонентов;
- температуры раствора;

но обычно оно равно удвоенному заряду иона комплексообразователя.

Между значениями координационного числа и степенью окисления элемента-комплексообразователя существует определенная зависимость. Так, для элементов-комплексообразователей, имеющих степень окисления +1 (Ag^1 , Cu^1 , Au^1 , I^1 и др.) наиболее характерно координационное число 2 – например, в комплексах типа $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{IBr}_2]^-$.

Элементы-комплексобразователи со степенью окисления +2 (Zn^{2+} , Pt^{2+} , Pd^{2+} , Cu^{2+} и др.) часто образуют комплексы, в которых проявляют координационное число 4, такие как $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$, $[PtCl_4]_2^-$, $[Pd(NH_3)_2Cl_2]^0$, $[ZnI_4]_2^-$, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$.

В аквакомплексах координационное число комплексобразователя в степени окисления +II чаще всего равно 6: $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$, $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$, $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$.

Элементы-комплексобразователи, обладающие степенью окисления +3 и +4 (Pt^{4+} , Al^{3+} , Co^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+}), имеют в комплексах, как правило, КЧ=6. Например, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Cr(OH)_6]^{3-}$, $[PtCl_6]^{2-}$, $[AlF_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$.

Известны комплексобразователи, которые обладают практически постоянным координационным числом в комплексах разных типов. Таковы кобальт (III), хром (III) или платина (IV) с КЧ=6 и бор (III), платина (II), палладий (II), золото (III) с КЧ=4. Тем не менее, большинство комплексобразователей имеет переменное координационное число. Например, для алюминия (III) возможны КЧ=4 и КЧ=6 в комплексах $[Al(OH)_4]^-$ и $[Al(H_2O)_2(OH)_4]^-$.

Координационные числа 3, 5, 7, 8 и 9 встречаются сравнительно редко. Есть всего несколько соединений, в которых КЧ равно 12 – например, таких как $K_9[Bi(NCS)_{12}]$.

Центральный атом вместе с координированными лигандами образуют **внутреннюю координационную** (т.е. комплексную) **сферу**, которую при записи формулы заключают в квадратные скобки. Остальные ионы, не разместившиеся во внутренней сфере, находятся на более далеком расстоянии от центрального иона, составляя **внешнюю координационную сферу**. Изображая формулу комплексного соединения, внешнесферные ионы располагают за квадратными скобками. Например, в соединениях $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ и $K_2[HgI_4]$ внешнесферными ионами являются соответственно ионы OH^- и K^+ . В нейтральных комплексах $[Cr(NH_3)_3(NCS)_3]^0$ и $[Pd(NH_3)_2Cl_2]^0$ внешняя сфера отсутствует.

Обычно внешнюю сферу составляют простые одноатомные или многоатомные ионы. Однако возможны случаи, когда комплексное соединение состоит из двух и более внутренних сфер, выполняющих функции катионной и анионной части соединения. Здесь каждая из внутренних сфер является внешней по отношению к другой.

Например, в соединениях $[Cu(NH_3)_4][PtCl_6]$ и $[Ni(NH_3)_6]_2[Fe(CN)_6]$ формально функции внешнесферных ионов могут выполнять:

- комплексные катионы $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ и $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$,
- комплексные анионы $[PtCl_6]^{2-}$ и $[Fe(CN)_6]^{4-}$.

Комплексные соединения, имеющие внешнюю сферу, являются сильными электролитами и в водных растворах диссоциируют практически нацело на комплексный ион и ионы внешней сферы. При обменных реакциях комплексные ионы переходят из одних соединений в другие, не изменяя своего состава.

Во внутренней сфере связь комплексобразователя с лигандами имеет

донорно-акцепторное происхождение и является **ковалентной**. Роль акцептора электронов выполняет комплексообразователь, имеющий свободные орбитали и достаточно большой положительный заряд ядра, а роль донора выступают лиганды, способные отдавать комплексообразователю неподеленную электронную пару. Ионы, находящиеся во внешней сфере, связаны с комплексным ионом в основном силами **электростатического взаимодействия**.

Определение заряда (z) основных частиц комплексного соединения на примере: $K[Al(OH)_4]$.

Заряд внутренней сферы комплексного соединения равен алгебраической сумме зарядов комплексообразователя и всех лигандов:

$$[Al^{3+}(OH^-)_4]z = ?, z = +3 + 4 \times (-1) = -1, \text{ т.е. } [Al(OH)_4]^-.$$

Наоборот, зная заряд комплексного иона и заряды лигандов $[Al(OH)_4]^-$, можно определить степени окисления комплексообразователя: $x + (-1) \times 4 = -1$; $x = +3$. Степень окисления алюминия +3.

Заряд внутренней сферы компенсируется ионами внешней сферы комплексного соединения. В приведенном примере внутренней координационной сферой является $[Al(OH)_4]^-$. Заряд аниона в этом случае компенсирует катион K^+ , находящиеся во внешней координационной сфере.

Классификация лигандов

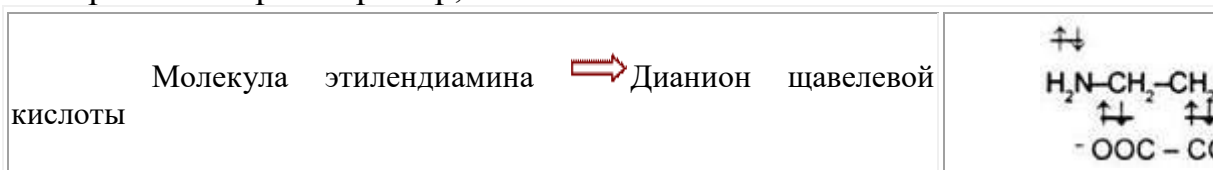
В качестве лигандов выступают молекулы или ионы, содержащие донорные атомы (наиболее распространенные N, P, O, галогены), способные отдавать комплексообразователю неподеленную электронную пару.

Число мест, занимаемых каждым лигандом во внутренней сфере комплексного соединения, называется **координационной ёмкостью (дентатностью) лиганда**. Она определяется числом электронных пар лиганда, которые участвуют в образовании координационной связи с центральным атомом.

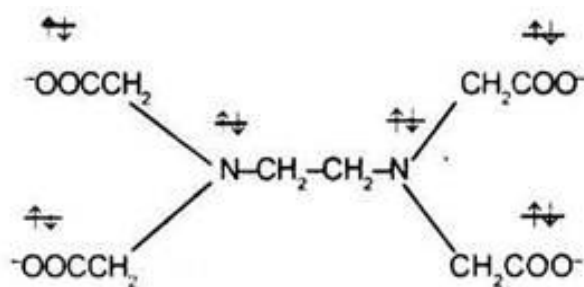
По числу связей, образуемых лигандами с комплексообразователем, лиганды делятся на моно-, ди- и полидентатные::

1. К монодентатным относятся анионы F^- , Cl^- , Br^- , I^- , H^- , CN^- , NO^- , SCN^- и т.д., нейтральные молекулы (NH_3 , амины, например, первичные RNH_2 (R - органический радикал), молекулы воды и т.д.), имеющие только один донорный атом.

2. К бидентатным лигандам относятся молекулы или ионы, содержащие две функциональные группы, способные быть донором двух электронных пар. Например,



3. К полидентатным лигандам можно отнести 6-дентатный лиганд тетраанион этилендиаминтриуксусной кислоты (ЭДТА):



Классификация и номенклатура комплексных соединений

Классификация комплексных соединений

Существует несколько систем классификации комплексных соединений, которые основываются на различных принципах.

1. По знаку заряда комплекса:

1. Катионные комплексы образованы в результате координации вокруг положительного иона нейтральных молекул (H_2O , NH_3 и др.).

$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ - хлорид тетраамминцинка (II)

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ - хлорид гексаамминкобальта (II)

2. Анионные комплексы: в роли комплексообразователя выступает атом с положительной степенью окисления, а лигандами являются простые или сложные анионы.

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

$\text{Li}[\text{AlH}_4]$ – тетрагидроалюминат (III) лития

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

3. Нейтральные комплексы образуются при координации молекул вокруг нейтрального атома, а также при одновременной координации вокруг положительного иона - комплексообразователя отрицательных ионов и молекул.

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

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

Комплексное соединение $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ внешней сферы не имеет и заряд комплекса равен 0.

2. По принадлежности комплексного соединения к определенному классу соединений:

Кислоты

Основания

Соли

Неэлектролиты

$\text{H}[\text{AuCl}_4]$

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$

$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2$

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

$\text{H}_2[\text{SiF}_6]$

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$

$\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$

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

Есть и вещества, не диссоциирующие на ионы, т.е. неэлектролиты

3. По природе лиганда:

- аквакомплексы (лигандом выступает вода: $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ и др.),

- аммиакаты (лигандом выступает аммиак, например: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$ и др.),

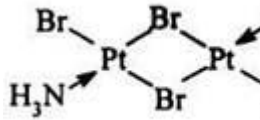
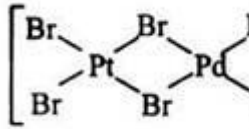
- ацидокомплексы (анионы - кислоты). К ним относятся комплексные соли: $K_2[PtCl_4]$, комплексные кислоты: $H_2[CoCl_4]$, $H_2[SiF_6]$.
- гидрохсокомплексы (ОН), например: $Na_2[Zn(OH)_4]$, $Na_2[Sn(OH)_6]$ и др.
- карбонилы - комплексные соединения, в которых лигандами являются молекулы оксида углерода (II): $[Fe(CO)_5]$, $[Ni(CO)_4]$.

- комплексы с макроциклическими лигандами, внутри которых размещается центральный атом (хлорофилл, гемоглобин, цианокобаламин).

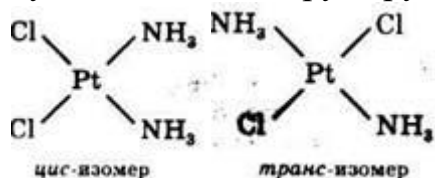
4. По внутренней структуре комплекса:

- моноядерные – если комплекс содержит только один атом металла -- комплексообразователя (пример, $PdCl_4$ – имеет один атом палладия);

- многоядерные или полиядерные – если он содержит два или более атомов металла (комплекс платины $[Pt_2(NH_3)_2Cl_4]$ – содержащий два атома платины).

Если полиядерные комплексы содержат атомы металла одинаковой химической природы, то они называются <u>гомометаллическими</u> :	
Если же в полиядерном комплексе имеются атомы металла-комплексообразователя разной химической природы, то такие комплексы называются <u>гетерометаллическими</u> . Так, из двух биядерных комплексов:	

Для комплексных соединений, содержащих во внутренней сфере различные лиганды, характерна геометрическая изомерия, когда при одинаковом составе внутренней сферы лиганды в ней располагаются по-разному относительно друг друга.



Геометрические изомеры комплексных соединений отличаются не только по физическим и химическим свойствам, но и биологической активностью. Цис-изомер $Pt(NH_3)_2Cl_2$ имеет ярко выраженную противоопухолевую активность, а транс-изомер – нет.

Номенклатура комплексных соединений.

Название комплексных солей образуют по общему правилу: сначала называют анион, а затем – катион в родительном падеже

Названия комплексных соединений образуются аналогично названиям обычных солей с той лишь разницей, что указываются лиганды и степень окисления центрального атома. К названиям лигандов-анионов добавляют суффикс -о (сульфато-, хлоро-, бромид-, циано-, и т.д.). Наиболее важные лиганды-молекулы: H_2O - аква, NH_3 - аммин, CO - карбонил.

Число монодентатных лигандов указывают греческими

числительными: 1 - моно (часто не приводится), 2 - ди, 3 - три, 4 - тетра, 5 - пента, 6 - гекса. Для полидентатных лигандов (например, этилендиамин, оксалат) используют бис-, трис-, тетракис- и т.д.

Затем называют комплексообразователь, используя корень его латинского названия и окончание -ат (примеры: цинкат, хромат, феррат), после чего римскими цифрами указывают (в скобках) степень окисления комплексообразователя.

После обозначения состава внутренней сферы называют внешнюю сферу.

В названии нейтральных комплексных частиц комплексообразователь указывается в именительном падеже, а степень его не указывается, так как она однозначно определяется, исходя из электронейтральности комплекса.

Если присутствуют несколько лигандов, они перечисляются в алфавитном порядке и префиксы не изменяют этот порядок, например $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ - тетрааквадихлорохром (III)-ион (хотя рекомендуют сначала указывать название отрицательно заряженных лигандов, а затем названия нейтральных молекул).

Примеры:

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

$(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]$ – дигидроксотетрахлороплатинат (IV) аммония

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{F}_3]$ - трифторотриакахром

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}(\text{NO}_2)_2]$ - динитритохлоротриамминкобальт

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ - хлорид дихлоротетраамминплатины (IV)

$[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{NO}_3$ - нитрат тетрааквалития

Изомерия и пространственное строение комплексных соединений

Под изомерией понимают способность к разному взаимному расположению атомов и атомных фрагментов в соединениях одинакового общего состава, диктующую отличия в химических и физических свойствах соответствующих соединений – изомеров. В случае координационных соединений указанные различия могут быть связаны как со спецификой расположения лигандов во внутренней координационной сфере, так и с распределением лигандов между внутренней и внешними сферами.

Изомерия прямо связана с наличием или отсутствием в соединении тех или иных элементов симметрии: поворотных осей, зеркально-поворотных осей, центра и плоскостей симметрии.

Стереохимическая конфигурация характеризует относительное пространственное расположение атомов или групп атомов в молекуле химического соединения. Смысл этого термина зависит от конкретного пространственного расположения атомов в структуре комплекса. Его используют для описания фигуры или многогранника вместе с дополнительным определением, характеризующим специфику пространственного расположения атомов. Так, можно говорить о цис- или транс-конфигурации; D (d), L(l), DL (dl) - соответственно право-,

левоповорачивающая конфигурация, рацемат.

Существуют изомеры двух типов:

1. Соединения, в которых состав внутренней сферы и строение координированных лигандов идентичны (геометрические, оптические, конформационные, координационного положения);

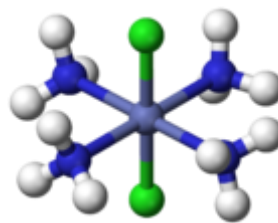
2. Соединения, для которых возможны различия в составе внутренней сферы и строении лигандов (ионизационные, гидратные, координационные, лигандные).

Пространственная (геометрическая) изомерия

Этот вид изомерии вызван неодинаковым размещением лигандов во внутренней сфере относительно друг друга. Необходимым условием геометрической изомерии является наличие во внутренней координационной сфере не менее двух различных лигандов. Геометрическая изомерия проявляется преимущественно у комплексных соединений, имеющих октаэдрическое строение, строение плоского квадрата или квадратной пирамиды. С увеличением числа различных лигандов во внутренней сфере растет число геометрических изомеров.



цис-[CoCl₂(NH₃)₄]⁺



транс-[CoCl₂(NH₃)₄]⁺

Оптическая изомерия

Оптическая изомерия связана со способностью некоторых комплексных соединений существовать в виде двух форм, не совмещаемых в трехмерном пространстве и являющихся зеркальным отображением друг друга, как левая рука и правая. Поэтому оптическую изомерию называют иногда ещё зеркальной изомерией.



Λ-цис-[CoCl₂(en)₂]⁺



Δ-цис-[CoCl₂(en)₂]⁺

Структурная изомерия

Гидратная (сольватная) изомерия заключается в различном распределении молекул растворителя между внутренней и внешней сферами комплексного соединения, в различном характере химической связи молекул воды с комплексообразователем. Например: [Cr(H₂O)₆]Cl₃ (фиолетовый), [Cr(H₂O)₅Cl]Cl₂×H₂O (светло-зелёный), [Cr(H₂O)₄Cl₂]Cl×2H₂O (темно-зелёный).

Ионизационная изомерия определяется различным распределением заряженных лигандов между внутренней и внешней сферами комплекса и

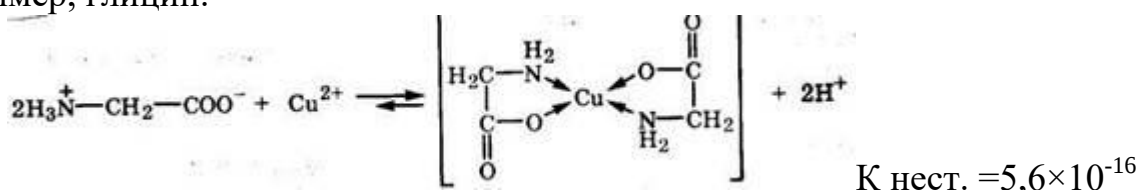
характеризует способность координационных соединений с одним и тем же элементарным составом давать в растворе разные ионы. Примеры соединений: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$ (красно-фиолетовый), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$ (красный).

Координационная изомерия связана с переходом лигандов от одного комплексообразователя к другому: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$ и $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$.

Полидентатные лиганды. Хелатирование. Конкуренция за лиганд или за комплексообразователь

Особенно эффективное связывание ионов комплексообразователя происходит при реакции с полидентатными (многозубыми) лигандами. Эти лиганды благодаря наличию в них двух и более электронодонорных центров способны образовывать несколько связей с ионами металлов, формируя устойчивую циклическую структуру (т.е. ион металла захватывается полидентатным лигандом подобно жертве, попавшей в клешни рака). В связи с этим такие комплексные соединения получили названия хелатов.

Хелаты - устойчивые комплексы металлов с полидентатными лигандами, в которых центральный атом является компонентом циклической структуры. Простейшими хелатообразующими лигандами являются бидентатные лиганды, образующие две связи с центральным атомом, например, глицин:



Конкуренция за лиганд или за ион-комплексообразователь

Процессы образования комплексного соединения иона металла с каждым из лигандов являются конкурирующими: преобладающим будет процесс, который приводит к образованию наиболее прочного (т.е. с наименьшей константой нестойкости) комплексного соединения. Заключение о сравнительной прочности комплексных соединений на основании величин констант нестойкости можно делать только для однотипных соединений.

1. Конкуренция за лиганд: допустим, в растворе в равных концентрациях окажутся ионы Zn^{2+} , Ni^{2+} и CN -ионы. В этом случае преимущественно образуется тетрацианоникколат-ион, а не тетрацианоцинкат-ион, так как $K_{\text{нест.}}([\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}) > K_{\text{нест.}}([\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-})$. В этом случае объектом конкуренции является цианид-ион, а конкурирующими частицами - ионы цинка и никеля.

2. Конкуренция за ион-комплексообразователь: Если смешать вещества таким образом, что в растворе в равных концентрациях окажутся ионы Zn^{2+} , NH_3 , CN -ионы, то преимущественно образуется тетрацианоцинкат-ион, а не тетраамминцинкат-ион, так как $K_{\text{нест.}}([\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}) < K_{\text{нест.}}([\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+})$. В этом случае объектом конкуренции является ион

цинка, а конкурирующими частицами - цианид-ионы и молекулы аммиака, конкуренцию выигрывают цианид-ионы.

Нарушения металлолигандного гомеостаза вызывают нарушения процесса обмена веществ, ингибируют активность ферментов, разрушают важные метаболиты, такие, как АТФ, клеточные мембраны, нарушают градиент концентрации ионов в клетках. Поэтому создаются искусственные системы защиты. Должное место в этом методе занимает хелатотерапия (комплексотерапия).

Хелатотерапия - это выведение токсичных частиц из организма, основанное на хелатировании их комплексонатами s-элементов. Препараты, применяемые для выведения инкорпорированных в организме токсичных частиц, называют детоксикантами (Lg). Хелатирование токсичных частиц комплексонатами металлов (Lg) преобразует токсичные ионы металлов (Mt) в нетоксичные (MtLg) связанные формы, подходящие для изоляции и проникновения через мембраны, транспорта и выведения из организма. Они сохраняют в организме хелатообразующий эффект как по лиганду (комплексону), так и по иону металла. Это обеспечивает металлолигандный гомеостаз организма. Поэтому применение комплексонатов в медицине, животноводстве, растениеводстве обеспечивает детоксикацию организма.

Основные термодинамические принципы хелатотерапии можно сформулировать в двух положениях.

I. Детоксикант (Lg) должен эффективно связывать ионы-токсиканты (Mt, Lt), вновь образующиеся соединения (MtLg) должны быть прочнее, чем те, которые существовали в организме.

II. Детоксикант не должен разрушать жизненно необходимые комплексные соединения; соединения, которые могут образовываться при взаимодействии детоксиканта и ионов биометаллов, должны быть менее прочными, чем существующие в организме.

Вещества, устраняющие последствия воздействия ядов на биологические структуры и инактивирующие яды посредством химических реакций, называют антидотами.

В настоящее время применяют унитиол:



Этот препарат эффективно выводит из организма мышьяк, ртуть, хром и висмут.

Фосфоросодержащие комплексонаты являются мощными ингибиторами кристаллообразования фосфатов и оксалатов кальция. В качестве антикальцифицирующего препарата при лечении мочекаменной болезни предложен ксидифон - калиево-натриевая соль оксиэтилидендифосфоновая кислота (ОЭДФ). Дифосфонаты, кроме того, в минимальных дозах увеличивают включение кальция в костную ткань, предупреждают патологический выход его из костей. ОЭДФ и другие

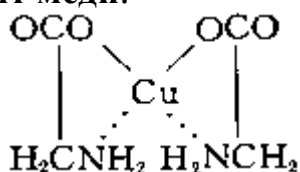
дифосфонаты предотвращают различные виды остеопороза, включая почечную остеодистрофию, периодонтальную деструкцию, также деструкцию пересаженной кости у животных. Описан также антиатеросклеротический эффект ОЭДФ.

В США предложен ряд дифосфонатов, в частности ОЭДФ, в качестве фармацевтических препаратов для лечения человека и животных, страдающих метастазированным раком костей. Регулируя проницаемость мембран, дифосфонаты способствуют транспортировке противоопухолевых лекарств в клетку, а значит, и эффективному лечению различных онкологических заболеваний.

Одной из актуальных проблем современной медицины является задача экспрессной диагностики различных заболеваний. В этом аспекте несомненный интерес представляет новый класс препаратов, содержащих катионы, способные выполнять функции зонда - радиоактивных магниторелаксационных и флюоресцентных меток. В качестве основных компонентов радиофармацевтических препаратов используются радиоизотопы некоторых металлов. Хелатирование катионов этих изотопов комплексонами позволяет повысить их токсикологическую приемлемость для организма, облегчить их транспортировку и обеспечить в известных пределах избирательность концентрации в тех или иных органах.

Классы комплексных соединений: внутрикомплексные, макроциклические, многоядерные, сэндвичевые

Внутрикомплексные соединения - клешневидные соединения, хелатные соединения, один из классов комплексных соединений. Например, гликоколят меди:



Адденд (радикал гликокола строения $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$) присоединяется к центральному атому (Cu) одновременно двумя функциональными группами. Связь Cu-O ионная, связь Cu-N ковалентная. Центральный атом (Cu) оказывается, как бы втянутым внутрь адденда; отсюда и название соединений такого типа. Внутрикомплексные соединения характеризуются малой растворимостью в воде, аномальными окрасками, сильно различающимися для различных ионов металлов, что обеспечило им широкое применение в аналитической химии в качестве высокочувствительных и селективных реактивов. Хорошо известен специальный объёмный метод аналитической химии - комплексонометрия, - основанный на образовании внутрикомплексных соединений различных металлов с многоосновными аминокислотами, в частности с трилоном Б

(динатриевой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты). Важнейшие природные пигменты – хлорофилл и гемоглобин, являются внутрикомплексными соединениями.

Комплексы с макроциклическими соединениями

Среди природных комплексных соединений особое место занимают макрокомплексы на основе циклических полипептидов, содержащих внутренние полости определенных размеров, в которых находится несколько кислородсодержащих групп, способных связывать катионы тех металлов, в том числе натрия и калия, размеры которых соответствуют размерам полости. Такие вещества, находясь в биологических материалах, обеспечивают транспорт ионов через мембраны и поэтому называются ионофорами. Например, **валиномицин** транспортирует ион калия через мембрану (рис. 5.3).

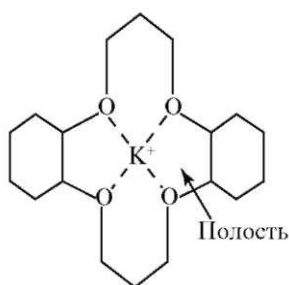


Рис. 5.3. Комплекс валиномицина с ионом K^+

С помощью другого полипептида - **грамицидина А** осуществляется транспорт катионов натрия по эстафетному механизму. Этот полипептид свернут в «трубочку», внутренняя поверхность которой выстлана кислородсодержащими группами. В результате получается достаточно большой длины гидрофильный канал с определенным сечением, соответствующим размеру иона натрия. Ион натрия, входя в гидрофильный канал с одной стороны, передается от одной к другой кислородным группировкам, подобно эстафете по ионопроводящему каналу.

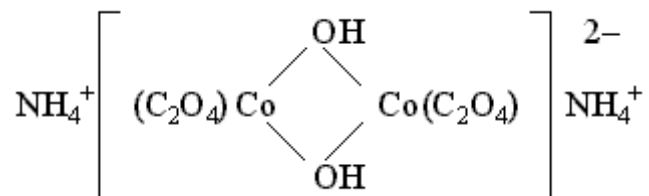
Итак, циклическая молекула полипептида имеет внутримолекулярную полость, в которую может войти субстрат определенного размера, геометрии по принципу ключа и замка. Полость таких внутренних рецепторов окаймлена активными центрами (эндорецепторами). В зависимости от природы иона металла может происходить нековалентное взаимодействие (электростатическое, образование водородных связей, ван-дер-ваальсовы силы) со щелочными металлами и ковалентное со щелочноземельными металлами. В результате этого образуются супрамолекулы - сложные ассоциаты, состоящие из двух частиц или более, удерживаемых вместе межмолекулярными силами.

Многоядерные комплексы

Если в комплексном ионе или нейтральном комплексе содержатся два и более комплексообразователя, то этот комплекс называется многоядерным. Среди многоядерных комплексов выделяют мостиковые, кластерные и многоядерные комплексы смешанного типа.

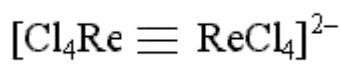
Атомы комплексообразователя могут быть связаны между собой с помощью мостиковых лигандов, функции которых выполняют ионы OH^- , Cl^- , NH_2^- , O_2^{2-} , SO_4^{2-} и некоторые другие.

Так, в комплексном соединении $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH})_2]$ мостиковыми служат бидентатные гидроксидные лиганды:



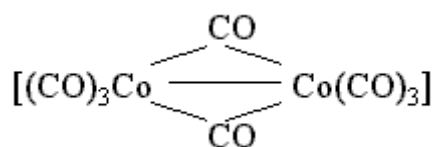
В роли мостикового лиганда может выступать полидентатный лиганд, имеющий несколько донорных атомов (например, NCS^- с атомами N и S, способными участвовать в образовании связей по донорно-акцепторному механизму), либо лиганд с несколькими электронными парами при одном и том же атоме (например, Cl^- или OH^-).

В том случае, когда атомы комплексообразователя связаны между собой непосредственно, многоядерный комплекс относят к кластерному типу. Так, кластером является комплексный анион $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$



в котором реализуется четверная связь $\text{Re}-\text{Re}$: одна σ -связь, две π -связи и одна δ -связь. Особенно большое число кластерных комплексов насчитывается среди производных d-элементов.

Многоядерные комплексы смешанного типа содержат как связь комплексообразователь–комплексообразователь, так и мостиковые лиганды. Примером комплекса смешанного типа может служить карбонильный комплекс кобальта состава $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, имеющий следующее строение:



Здесь имеется одинарная связь $\text{Co}-\text{Co}$ и два бидентатных карбонильных лиганда CO , осуществляющих мостиковое соединение атомов-комплексообразователей.

«Сандвичевые» («сэндвичевые») комплексные соединения – обширный класс, родоначальником которых является ферроцен. Ферроцен представляет собой желто-оранжевые кристаллы металлоорганического соединения, в котором атом железа располагается между двумя высокосимметричными пятичленными кольцами, образованными атомами углерода.

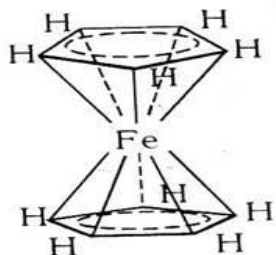
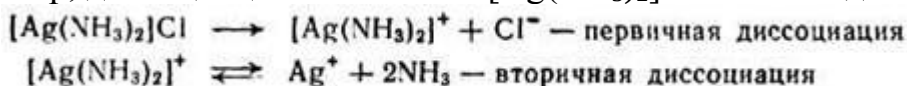


Рис. 5.4. Структура ферроцена

Устойчивость комплексных соединений в растворах. Константа нестойкости комплекса

Внутренняя и внешняя сферы комплексного соединения сильно различаются по устойчивости; частицы, находящиеся во внешней сфере, связаны с комплексным ионом преимущественно электростатическими силами и легко отщепляются в водном растворе. Эта диссоциация называется первичной, она протекает почти нацело, по типу диссоциации сильных электролитов. Поэтому с помощью качественных химических реакций обычно обнаруживаются только ионы внешней сферы.

Лиганды, находящиеся во внутренней сфере, связаны с центральным атомом значительно прочнее и отщепляются лишь в небольшой степени. Обратимый распад внутренней сферы комплексного соединения носит название вторичной диссоциации (протекает по типу слабых электролитов). Например, диссоциацию комплекса $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ имеет вид:



Вторичная диссоциация характеризуется наличием равновесия между комплексной частицей, центральным ионом и лигандами

Диссоциация ионов $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, согласно приведенному выше уравнению, как и диссоциация всякого слабого электролита, подчиняется закону действия масс и может быть охарактеризована соответствующей константой равновесия, называемой **константой нестойкости комплексного иона**:

$$K_{\text{нест}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = 6,8 \cdot 10^{-8}$$

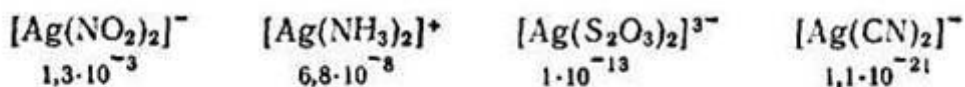
С учетом активности ионов уравнение констант нестойкости принимает следующий вид:

$$\frac{a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{CN}^-}^2}{a_{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-}} = K_a [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$$

Полученная константа K_a называется **термодинамической константой нестойкости**.

Константы нестойкости для различных комплексных ионов весьма различны и могут служить мерой устойчивости комплекса. Чем устойчивее комплексный ион, тем меньше его константа нестойкости. Так, среди

однотипных соединений, обладающих различными значениями констант нестойкости



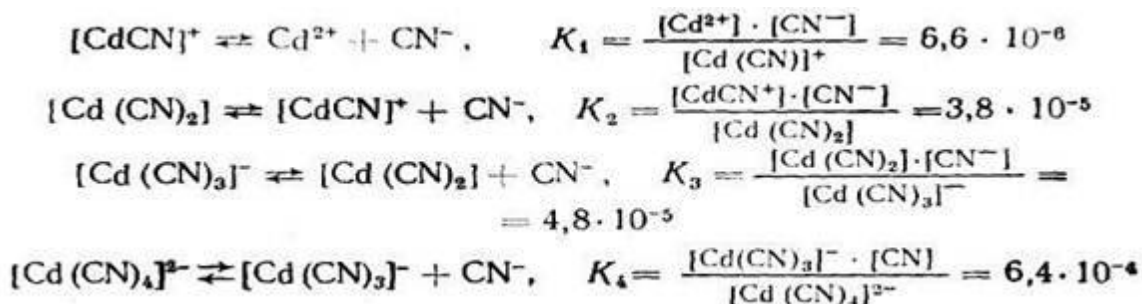
наиболее устойчив комплекс $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, а наименее устойчив — $[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^-$.

Величина, обратная константе нестойкости, называется **общей или суммарной константой устойчивости**. Следовательно,

$$K_{\text{уст}} = \frac{1}{K_{\text{нест}}}$$

Последняя также характеризует устойчивость комплексных ионов.

Если ионизация комплексных ионов происходит по ступеням, то константы равновесия этих промежуточных реакций называются промежуточными или ступенчатыми константами нестойкости. Например, для комплексов кадмия с цианид-ионами известны следующие промежуточные константы нестойкости, которые нумеруются в порядке возрастания числа лигандов, связанных с центральным атомом комплекса, ионизирующего на одну ступень:



Однако практически пользуются общей суммарной константой нестойкости, равной произведению промежуточных констант нестойкости:

$$K_{\text{общ}} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot \dots \cdot K_n$$

Для комплексов кадмия с цианид-ионами:

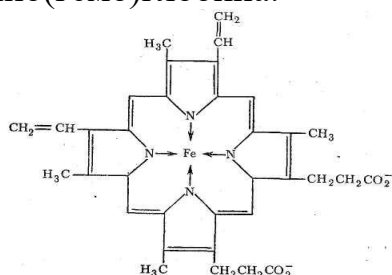
$$K_{\text{общ}} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 = 7,76 \cdot 10^{-18}$$

Представления о строении металлоферментов и других биоконплексных соединений

Металлоферменты — это ферменты класса протеидов, для каталитического действия которых необходимы ионы металлов. Например, фермент каталаза, разрушающий перекись водорода ($2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$), выполняет важную функцию в работе ферментативной антиоксидантной системы перовой линии защиты, обезвреживая активные формы кислорода, является железосодержащим ферментом.

Транспорт O_2 в организме животных и человека осуществляется

железосодержащими комплексами - гемоглобином и миоглобином. Это представители сложных белков, содержащие помимо белковой части, состоящей из аминокислотных остатков, небелковую часть – гем: порфириновый комплекс железа. Гем – это тетрапиррол (4 пиррольных кольца соединены метеновыми мостиками с образованием структуры - гема). В центре гема содержится Fe^{2+} , которое образует 4 координационные связи с атомами азота пиррольных колец, 5 связь – с аминокислотой гистидин, расположенной в 8 положении спирали F белковой части гемоглобина или миоглобина (сокращенно, гис F₈) – это связь белковой и небелковой части молекулы, и 6 координационная связь образуется при присоединении молекулы кислорода к дезоксимио(гемо)глобину с образованием оксимио(гемо)глобина.



Созданию оптимального угла взаимодействия железа с кислородом, равного 120° , служит наличие в белковой части молекул мио- или гемоглобина гистидина E₇. В противном случае с атомом железа связывался бы CO (угол взаимодействия = 180°), который имеет более выраженное сродство к железу, чем кислород.

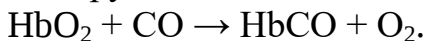
Таким образом, в координационную сферу иона железа входит пять атомов азота (четыре атома азота порфирина, один атом азота белкового гистидина). Шестое координационное место занимает O_2 .

Гемоглобин состоит из 4 субъединиц (имеет четвертичный уровень организации белковой части) и включает четыре гем-группы. Миоглобин сходен с гемоглобином по строению, но содержит только одну субъединицу (третичный уровень организации белковой части молекулы) и одну гем-группу. Гемоглобин является транспортером кислорода по крови, а миоглобин – запасает кислород в красных мышцах.

Теряя кислород, железо в гемоглобине (форма дезоксигемоглобина, КЧ железа = 5) переходит в высокоспиновое состояние. Ослабление связи с атомами азота порфирина приводит к выходу атома железа из плоскости кольца порфирина (на $0,7-0,8\text{\AA}$). Напротив, вследствие присоединения кислорода к гемоглобину образуется низкоспиновый октаэдрический комплекс, железо в котором находится в плоскости порфиринового кольца (КЧ железа = 6). Хотя связывание молекулярного кислорода гемоглобином и миоглобином сопровождается ослаблением связи $\text{O}=\text{O}$ в молекулярном кислороде из-за размещения π -дативных электронов железа на разрыхляющих орбиталях O_2 , этот процесс сам по себе не сопряжен с необратимым переносом электрона, поэтому его обычно не причисляют к ферментативным окислительно-восстановительным реакциям. Однако,

разрыхление связи O=O не может не активировать окислительные реакции.

Связь кислорода с железом в макроциклическом комплексе молекулы гемоглобина не очень прочная и поэтому кислород в организме легко реагирует с восстановителями. Связывание гемоглобина молекулами угарного газа (CO) является аналогичным примером разрушения одного биокompлекса - оксигемоглобина за счет формирования в 300 раз более прочного другого биокompлекса – карбоксигемоглобина:



Недостаток железа в организме приводит к железодефицитной анемии.

Из других значимых в биологическом отношении комплексных соединений следует выделить витамин B₁₂, участвующий в кроветворении, синтезе ДНК и РНК, синтезе миелина и т.д.

К числу ферментов, катализирующих окислительно-восстановительные реакции, относятся гемсодержащие ферменты - **цитохромы**. Атомы железа в цитохромах, так же как в гемоглобине и миоглобине, координируют пять атомов азота (порфирина и гистидина), шестое координационное место занимает атом серы аминокислоты - метионина. Известно 50 видов ферментов этого типа, несколько различающихся по составу органической его части. Железо в цитохромах играет роль переносчика электронов - оно принимает электроны от восстановителя и передает их окислителю. Окислителем может быть и кислород, но он не участвует в координации железа, входящего в состав цитохромов, поскольку железо в цитохроме имеет полностью насыщенную координационную сферу. Так, цитохромы содержатся в дахательной цепи митохондрий, являясь переносчиками электронов; участвуют в обезвреживании токсических веществ в печени, превращая гидрофобные токсины в гидрофильные, способные поступать в желчь и затем с калом покидать организм.