**КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ**

Представления о комплексных (координационных) соединениях возникли в связи с необходимостью объяснить строение веществ, в которых повышение числа связей (валентности) у некоторых ионов или атомов не сопровождалось увеличением заряда или степени окисления. Важнейшую роль в химии координационных соединений сыграла теория, созданная в 1893 г. швейцарским химиком А. Вернером.

Дальнейшее развитие теория комплексных соединений получила уже в 20-м веке. Это было обусловлено тем, что к разряду комплексных стали относить соединения, которые ранее традиционно считались простыми. Так, до настоящего времени нет четкой границы между комплексными соединениями и двойными солями или кристаллогидратами.

Другой причиной для более детального изучения комплексных соединений послужили работы Шварценбаха и Пршибила. Предложенный ими метод комплексонометрии − титриметрический метод анализа, основанный на образовании устойчивых комплексных соединений металлов − нашел широкое применение в химическом анализе.

Наконец, следует отметить, что комплексные соединения играют большую роль и в биохимических процессах. Действительно, гемоглобин, хлорофилл, витамин B12 и многие другие биологически важные соединения относятся к разряду комплексных.

Последнее особенно важно: будущему врачу необходимо четко представлять химизм протекающих в организме человека процессов, в большинстве из которых участвуют комплексные соединения.

**Строение комплексных соединений**

Как уже отмечалось, первые представления о строении комплексных соединений были предложены А. Вернером. Несмотря на то, что некоторые позиции этой теории не отвечают современным представлениям о строении атома и химической связи, ее основные положения актуальны и в настоящее время.

Основу координационной теории Вернера составляют следующие положения:

1. Комплексное соединение всегда содержит центральный атомили ион, который называется **комплексообразователем**.

В качестве комплексообразователя могут выступать атомы металлов (например, Fe, Co), ионы металлов (Fe2+, Cr3+ и др.), а также атомы и ионы неметаллов (Si+4, I−).

2. Комплексообразователь окружен **лигандами** (от лат. ligare − присоединять), в качестве которых могут выступать отрицательно заряженные ионы (Вr−, NO2−, CN−) и нейтральные молекулы (Н2О, CO, NH3).

Важной характеристикой лиганда является его **дентатность** − число химических связей, которые лиганд может образовать с комплексообразователем.

Лиганды, которые могут образовывать с комплексообразователем только одну связь, называют **монодентатными.** К числу моноден-татных лигандов относят все галогенид-ионы, ионы NO2−, CN−, SCN− и др., а также нейтральные молекулы Н2О, NH3, CO и др.

Лиганды называют **бидентатными**, если они могут образовывать две связи с комплексообразователем: С2О42−, СО32−, S2О32− и др.

Лиганды, способные образовывать несколько связей с комплексо-образователем, называют **полидентатными.** К их числу относят, например, ЭДТА (1,2-бис[ди(карбоксиметил)амин] или этиленди-аминтетрауксусная кислота) и другие органические соединения.

Некоторые многоатомные лиганды могут образовывать химичес-кие связи с комплексообразователем посредством разных атомов. Такие лиганды называются **амбидентатными**. Таковыми являются, например, анионы NCS−, CN−, NO2−. Так, тиоцианат-анион в зависимости от природы комплексообразователя может быть связан с ним либо через атом азота M − NCS, либо через атом серы M − SCN.

3. Комплексообразователь и лиганды составляют **внутреннюю сферу** комплекса, образуя комплексный ион: [Fe(CN)6]3− или моле-кулу: [Ni(CO)4]. Внутреннюю сферу принято заключать в квадратные скобки.

Комплексный ион может быть заряжен как положительно (комплексный катион), например, [Ag(NH3)2]+; так и отрицательно (комплексный анион), например, [Al(OH)6]3−.

4. Ионы, которые находятся за пределами внутренней сферы, образуют **внешнюю сферу** комплексного соединения. В нее могут входить как положительно заряженные ионы (H+, Na+, K+), так и отрицательно заряженные ионы (Cl−, SO42−), а также нейтральные молекулы, например, H2O.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Соединение | Внешняя сфера | Внутренняя сфера |
| H2[SiF6] | 2H+ | [SiF6]2−  (комплексный анион) |
| [Cu(NH3)4]SO4 | SO42– | [Cu(NH3)4]2+  (комплексный катион) |

В настоящее время развиты и другие представления о комплек-сных соединениях, однако все эти теории имеют определенные недостатки и ни одна из них не дает исчерпывающего определения ввиду большого многообразия комплексных соединений. Действи-тельно, среди комплексных соединений встречаются как электро-литы: соли ([Cu(NH3)4]SO4, K2[HgI4]) основания ([Ag(NH3)2]OH) и кислоты (H[AuCl4]), так и неэлектролиты: [Fe(CO)5].

Мы остановимся на следующих определениях:

*Комплексными**называются соединения, в узлах кристаллической решетки которых находятся комплексные молекулы или ионы, способные к существованию в растворе.*

*Сложные соединения, у которых имеются ковалентные связи, образованные по донорно-акцепторному механизму, получили название комплексных.*

**Основные характеристики комплексных соединений**

1. **Заряд комплексного иона** численно равен, но противопо-ложен по знаку сумме зарядов ионов во внешней сфере комплекса.

Так, в соединении K4[Fe(CN)6] заряд внешней сферы равен 4⋅(+1) = +4, следовательно заряд внутренней сферы равен −4.

2. **Заряд комплексообразователя** определяют из алгебраической суммы зарядов ионов во внутренней сфере комплекса.

Так, в соединении К3[Fe(CN)6] заряд комплексного аниона равен −3 и представляет собой сумму зарядов ионов во внутренней сфере. Заряд цианид-ионов равен −1. Если обозначить заряд комплексо-образователя, т. е., иона железа, как *х*, тогда *х* + 6∙(−1) = −3 и *х* = +3.

Таким образом, заряд комплексообразователя равен +3, т. е., Fe3+.

3. **Координационное число (к.ч.) комплексообразователя** отражает число связей, которые комплексообразователь образует с лигандами.

|  |  |
| --- | --- |
| Соединение | Координационное число |
| [Ag(NH3)2]Cl | 2 |
| [Pt(NH3)2Cl2]SO4 | 4 |
| K[Al(OH)4(H2O)2] | 6 |

Координационное число может варьировать в пределах от 2 до 12. Наиболее распространенными координационными числами являются 4 и 6.

Координационное число определяется природой комплексообразователя и лигандов, а также внешними условиями:

*1) Чем больше размер комплексообразователя, тем выше его к.ч.*

|  |  |
| --- | --- |
| Соединение | Координационное число |
| [BF4]– | 4 |
| [AlF6]3– | 6 |

*2) Чем меньше размер лиганда, тем выше к.ч. комплексообразователя.*

|  |  |
| --- | --- |
| Соединение | Координационное число |
| [AlCl4]– | 4 |
| [AlF6]3– | 6 |

*3) Чем больше заряд (степень окисления) комплексообразователя, тем выше его к.ч.*

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Соединение | Степень окисления | Координационное число |
| [Ag(NH3)2]Cl | +1 | 2 |
| [Cu(NH3)4]SO4 | +2 | 4 |
| [Cr(H2O)6]Cl3 | +3 | 6 |

В большинстве случаев выполняется правило:

*Координационное число комплексообразователя вдвое превышает его заряд.*

*4) С ростом температуры к.ч. понижается.*

**Классификация комплексных соединений**

I. Классификация по заряду комплексных ионов.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Название | Состав | Пример |
| 1. Катионные | имеют в составе  комплексный катион | [Cu(NH3)4]SO4 |
| 2. Анионные | имеют в составе  комплексный анион | H2[PtCl4] |
| 3. Нейтральные | состоят только из внутренней сферы и не имеют внешней сферы | [Pt(NH3)2Cl2] |
| 4. Катионно-анионные | имеют в составе комплексный катион и комплексный анион | [Cu(NH3)4][PtCl4] |

II. Классификация по природе лигандов.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Название | Лиганды | Пример |
| 1. Аквакомплексы (гидраты) | H2O | [Cu(H2O)6]Cl2 |
| 2. Аммиакаты (аммины) | NH3 | [Cu(NH3)4]SO4 |
| 3. Гидроксокомплексы | OH− | K2[Zn(OH)4] |
| 4. Ацидокомплексы | кислотный остаток  (NO2−, С2О42− и др.) | K4[Fe(CN)6]  K2[HgI4] |
| 5. Смешанные | различные | [Co(NH3)4Cl2]Cl |
| 6. Хелатные | би- и полидентатные | [Co(NH2CH2CH2NH2)3]Cl3 |

**Природа химической связи в комплексных соединениях**

Многообразие комплексных соединений ставит перед исследо-вателями вопросы о специфике взаимодействий между комплексо-образователем и лигандами, в результате которых во внутренней сфере комплекса могут быть прочно связаны различные по химичес-кой природе ионы или молекулы. Было предложено множество теорий, большинство из которых в настоящее время представляет интерес только для истории. На наш взгляд, естественным было создание и развитие теории строения комплексных соединений на основе теории образования химической связи.

Рассмотрим образование комплексных соединений с точки зрения теории валентных связей.

Теория валентных связей основывается на представлении о двухэлектронной химической связи. Такая связь может быть образо-вана путем объединения неспаренных электронов, находящихся на орбиталях разных атомов. В таком случае она называется **ковалентной**. Иной механизм образования двухэлектронной связи реализуется в случае, когда один атом предоставляет пустую орбиталь (акцептор), а другой − неподеленную электронную пару (донор). В данном случае говорят об образовании ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму. Такую связь еще называют **координационной.**

В большинстве случаев связь между комплексообразователем и лигандами осуществляется по донорно-акцепторному механизму. Так, в образовании комплексного иона [Cr(NH3)6]3+ участвуют 3d, 4s и 4p орбитали иона Cr3+:

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 3d | | | | |  | 4s |  | 4p | | |
| Cr3+ |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

••

NH3

которые взаимодействуют с неподеленными электронными парами аммиака, образуя комплексный ион [Cr(NH3)6]3+:

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 3d | | | | |  | 4s |  | 4p | | |
| [Cr(NH3)6]3+ |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

Таким образом, химические связи образуются путем передачи части электронной плотности аммиака на вакантные орбитали Cr3+. Видно, что в процессе участвуют различные подуровни комплексо-образователя. Это означает, что образованные связи с лигандами должны иметь различные характеристики, в частности, прочность. Однако экспериментальные результаты свидетельствуют об обрат-ном: прочность всех связей одинакова.

Это противоречие удалось устранить при помощи понятия о **гибридизации орбиталей**. Гибридизация заключается в том, что все электронные орбитали комплексообразователя, участвующие в обра-зовании связей, становятся совершенно одинаковыми, за исключе-нием их направлений. Гибридизованные орбитали вытягиваются по направлению к лигандам, что способствует большему перекрыванию с орбиталями лигандов, т.е. способствует упрочению связей.

В рассмотренном случае гибридизации подвергаются две d-орбитали, одна s-орбиталь и три p-орбитали иона Cr3+. Такой тип гибридизации называют d2sp3-гибридизация.

Тип гибридизации орбиталей комплексообразователя определяет его координационное число и общую геометрию комплексного соединения. Некоторые примеры типов гибридизации орбиталей и соответствующие им пространственные конфигурации связей приведены в табл. 1.

Таблица 1. Некоторые типы гибридизации орбиталей.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Тип гибридизации | Координа-ционное число | Пространственная  конфигурация связей | Пример |
| sp | 2 | Линейная | [Ag(CN)2]− |
| sp2 | 3 | Треугольник | [HgI3] − |
| sp3 | 4 | Тетраэдр | [NiCl4]2− |
| sp2d | 4 | Квадрат | [Pt(NH3)4]+ |
| sp3d | 5 | Тригональная бипирамида | [Fe(CO)5] |
| sp3d2 | 6 | Октаэдр | [Co(NH3)6]3+ |

Представления о гибридизации орбиталей позволяют объяснить повышенную координацию некоторых комплексообразователей. Так, ион Co3+ имеет следующую конфигурацию внешнего электронного уровня:

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 3d | | | | |  | 4s |  | 4p | | |
| Co3+ |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

Видно, что у иона Co3+ имеются 4 вакантные орбитали. Это означает, что максимальное число связей с лигандами у иона Co3+ не может быть больше четырех. Однако известны случаи, когда ион Co3+ координирует вокруг себя до шести лигандов.

Повышение координации иона Co3+ объясняется тем, что в результате гибридизации орбиталей происходит спаривание электро-нов d-подуровня. При этом конфигурация внешнего электронного уровня иона Co3+ принимает вид :

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 3d | | | | |  | 4s |  | 4p | | |
| Co3+ |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

Видно, что число вакантных орбиталей увеличилось от 4 до 6.

Теория валентных связей позволяет заключить:

1) Самую большую группу комплексообразователей образуют d- и f-элементы в разнообразных степенях окисления. Реже встречаются комплексные соединения, в которых комплексообразователями являются s- и p-элементы (например, щелочные и щелочно-земельные металлы) и ионы с отрицательным зарядом (например, I−).

2) Связь лигандов с комплексообразователем является ковалент-ной и осуществляется по донорно-акцепторному механизму.

3) Ионы внешней сферы образуют с комплексными ионами преимущественно ионные связи и компенсируют заряд внутренней сферы.

**Изомерия комплексных соединений**

Изомерией называют такое явление, когда вещества, имеющие одинаковый состав и молекулярную массу, обладают различным строением и, следовательно, различными свойствами. Изомерия широко распространена среди комплексных соединений и является одной из причин их многообразия. Различают **геометрическую**, **оптическую**, **гидратную**, **ионизационную** и другие виды изомерии.

1. Геометрическая изомерия.

Этот вид изомерии обусловлен различным расположением лигандов относительно друг друга и распространен у комплексных соединений, имеющих геометрию плоского квадрата, октаэдра или квадратной пирамиды. Линейные и тетраэдрические комплексы геометрических изомеров не имеют.

Смешанные комплексы состава [MeA2B2], имеющие конфигу-рацию плоского квадрата, могут иметь два изомера. Если одинаковые лиганды находятся по одну сторону от комплексообразователя, то образуется **цис-изомер** (от лат. cis − по эту сторону), а если по разные стороны, − образуется **транс-изомер** (от лат. trans − по ту сторону).

Геометрические изомеры могут проявлять различные свойства. Так, цис-изомер [Pt(NH3)2Cl2] оказывает лечебное действие при раковых заболеваниях, тогда как транс-изомер противоопухолевым действием не обладает:



цис-изомер транс-изомер

Октаэдрические комплексы состава [MeA4B2] и [MeA3B3] также имеют по два геометрических изомера. С увеличением числа различных лигандов возрастает и число геометрических изомеров. Так, у октаэдрического комплекса с шестью различными лигандами существует 15 геометрических изомеров.

2. Оптическая изомерия.

Оптическая изомерия возникает у комплексных соединений, структуры внутренних сфер которых не совмещаются в трехмерном пространстве и являются как бы зеркальным отображением друг друга. Оптическая изомерия комплексных соединений возможна только тогда, когда внутренняя сфера не имеет ни одной плоскости симметрии, т.е. плоскости, которая разделила бы ее на две одинаковые части.

Комплексные соединения с координационным числом 4 могут иметь оптические изомеры только в том случае, если они построены тетраэдрически, и во внутренней сфере нет одинаковых лигандов:



К таким соединениям относятся, например, ионы тетраалкил-аммония [NR1R2R3R4]+, где R1, R2, R3, R4 − различные органические радикалы.

Важнейшим физическим свойством оптических изомеров является способность вращать плоскость поляризации света.

В целом, на макроуровне, по своим физическим и химическим свойствам оптические изомеры практически не отличаются друг от друга, но их физиологическое воздействие в ряде случаев может быть различным.

3. Сольватная изомерия.

Причиной возникновения сольватной изомерии является неодинаковое распределение молекул растворителя между внутренней и внешней сферами.

Например, для хлорида гексааквахрома (III) известны 3 изомера:

[Cr(H2O)6]Cl3 (кристаллы серо-сиреневого цвета);

[Cr(H2O)5Cl]Cl2⋅H2O (кристаллы светло-зеленого цвета);

[Cr(H2O)4Cl2]Cl⋅2H2O (кристаллы изумрудно-зеленого цвета).

Доказательством существования этих форм является то, что раствор нитрата серебра в первом случае осаждает все ионы хлора, во втором − ⅔, а в третьем − ⅓ часть хлора.

При высушивании гидраты теряют только ту воду, которая находится во внешней сфере.

4. Ионизационная изомерия.

Этот вид изомерии связан с различным распределением ионов различного типа между внутренней и внешней сферами комплекса. Ионизационные изомеры могут быть, например, у соединения состава CoBrSO4∙(NH3)5: [Co(NH3)5Br]SO4 и [Co(NH3)5SO4]Br. Кристаллы ионизационных изомеров имеют различную окраску, а их растворы могут отличаются и по химическим свойствам: в первом случае из раствора не удается осадить ионы брома нитратом серебра, а во втором − осадить сульфат-ионы хлоридом бария.

5. Координационная изомерия.

Координационная изомерия может наблюдаться у комплексных соединений, состоящих из двух внутренних сфер и заключается в различном распределении лигандов между сферами. Например: [Pt(NH3)4][PdCl4] и [Pd(NH3)4][PtCl4].

**Номенклатура комплексных соединений**

При написании названия комплексного соединения следует руководствоваться следующими правилами:

1. Комплексные соединения называют с конца формулы, т. е. справа налево. Иными словами, сначала называют анион, затем − катион.

2. Порядок названия комплексного иона:

1) сначала называют лиганды, обозначая их количество при помощи греческих числительных: моно − 1, ди − 2, три − 3, тетра − 4, пента − 5, гекса − 6 и т. д.;

2) в смешанных комплексах сначала называют анионы, прибавляя к латинскому названию окончание «-о», затем − нейтральные лиганды, начиная с NH3.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| H2O − аква | CN– − циано | NO2– − нитро (связь через N) |
| NH3 − аммин | NO3– − нитрато | ONO– − нитрито (связь через O) |
| CO − карбонил | SO42– − сульфато | SCN– − тиоцианато |
| ОН– − гидроксо | SO32– − сульфито | CH3COO– − ацетато |
| F– − фторо | CO32– − карбонато | C2O42– − оксалато |

3) в последнюю очередь называют комплексообразователь, указывая его заряд римской цифрой в скобках.

Если комплексообразователь входит в состав комплексного катиона, то название дается русское.

Если комплексообразователь входит в состав комплексного аниона, то в его латинском названии суффикс «-ум» заменяют на суффикс «-ат».

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Fe − феррат | Сr − хромат | Сo − кобальтат |
| Pt − платинат | Сu − купрат | Hg − меркурат |

3. Название катиона внешней сферы дается русское в роди-тельном падеже:

K3[Fe(CN)6] – гексацианоферрат (III) калия,

[Pd(H2O)(NH3)2Cl]Cl *–* хлорид хлородиамминмоноаквапалладия (II),

NН4[Сr(NH3)2(SСN)4] *–* тетратиоцианатодиамминхромат (III) аммония,

H2[PtCl6] − гексахлороплатинат (IV) водорода или гексахлорплати-новая кислота.

Названия комплексных соединений без внешней сферы состоят из одного слова, без указания заряда комплексообразователя:

[Ni(CO)4] − тетракарбонилникель,

[Pt(NH3)2Cl2] − диамминдихлороплатина.

**Ионные равновесия в растворах комплексных соединений**

В водных растворах комплексные соединения диссоциируют ступенчато. Различают **первичную** и **вторичную** диссоциацию.

Первичная диссоциация − это диссоциация комплексного соединения на комплексный ион и внешнюю сферу:

K4[Fe(CN)6]  4K+ + [Fe(CN)6]4−.

Первичная диссоциация протекает полностью, это диссоциация сильного электролита.

Вторичная диссоциация протекает в очень малой степени из-за высокой прочности комплексного иона:

[Fe(CN)6]4− ⇄ Fe2+ + 6CN−

Константа химического равновесия для реакции вторичной дис-социации называется **константой нестойкости** комплексного иона:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (1) |

Величина, обратная константе нестойкости, называется **константой устойчивости** комплексного иона:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (2) |

Величины констант нестойкости и устойчивости могут являться мерой термодинамической прочности комплексного иона. Действи-тельно, оценить возможность самопроизвольного протекания процес-са диссоциации комплексного иона можно по величине изменения энергии Гиббса, которая связана с  и  соотношением:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (3) |

Видно, что чем меньше величина  и чем больше величина , тем более положительной является изменение энергии Гиббса, и, соответственно, меньшей степень диссоциации комплекса.

Таким образом:

*Комплексный ион тем прочнее, чем меньше величина константы нестойкости и чем больше величина константы устойчивости.*

Обе константы являются индивидуальными характеристиками комплексных ионов и приведены в справочниках.

**Хелаты и внутрикомплексные соединения**

Циклические комплексные соединения, в образовании которых принимают участие полидентатные лиганды, называются **хелатами**. Полидентатные лиганды обычно представляют собой многоатомные спирты, амины и их производные. Электронодонорные атомы лиганда (N, O, S и др.) расположенные на некотором расстоянии друг от друга, за счет донорно-акцепторных связей образуют с комплексообразователем циклы (один или несколько). Обычно встречаются пяти- и шестичленные циклы, реже − четырехчленные.

Например, 1,2-диаминоэтан, в котором два донорных атома разделены двумя СН2-группами

H2N – CH2 – CH2 – NH2,

с ионами кобальта Со3+ образует хелатный комплекс:



Хелатные комплексы отличаются повышенной прочностью. Это относится как к термической прочности, так и к устойчивости внутренней сферы в водных растворах. О последнем свидетельствует сравнение величин констант нестойкости хелатного комплекса кобальта с 1,2-диаминоэтаном и иона гексамминкобальта (III), которые, соответственно, равны 2⋅10−49 и 7⋅10−36. В обоих случаях имеется связь кобальта с азотом. Разница заключается лишь в том, что в первом случае образуется циклическая структура, а во втором − нет.

Если помимо координационной связи, полидентатный лиганд связан с комплексообразователем еще и ковалентной связью, то образуется дополнительный хелатный цикл. Такие соединения называются **внутрикомплексными**. Соединения, которые образуют внутрикомплексные соединения с ионами металлов, называются **комплексоны**. Такими свойствами, например, обладают органи-ческие производные аминополикарбоновых кислот:

|  |  |
| --- | --- |
| Комплексон I | три(карбоксиметил)амин  или нитрилоуксусная кислота |
| Комплексон II | 1,2-бис[ди(карбоксиметил)амин]  или этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА) |
| Комплексон III | динатриевая соль ЭДТА или трилон Б |

На практике чаще используется трилон Б, так как эта динатриевая соль лучше растворима в воде по сравнению с ЭДТА. Трилон Б образует прочные растворимые в воде комплексы с катионами металлов, так как кроме двух ковалентных связей (при замещении ионов водорода в −СООН группах) образуются две дополнительные координационные связи с участием неподеленных пар электронов атомов азота:



где Me − Mg2+, Ca2+, Sr2+, Ba2+, Mn2+ Fe2+, Cu2+, Zn2+, Pb2+ и др.

В случае трехвалентных комплексообразователей (Al3+, Ga3+, Ce3+ и др.) комплексы имеют более сложное октаэдрическое строение.

Внутрикомплексные соединения четырехвалентных металлов отличаются тем, что не имеют внешней сферы, т.е. не являются электролитами.

К внутрикомплексным соединениям относятся многие биологические комплексы, например, хлорофилл (комплексообразователь − Mg2+), гемоглобин (Fe2+), витамин В12 (Co3+) и многие другие.

Комплексоны используют в медицинской практике. Например, при отравлениях тяжелыми металлами (Pb2+, Hg2+) для их связывания и выведения из организма применяют ЭДТА. Трилон Б применяется при заболеваниях, связанных с избыточным отложением солей кальция в организме (артриты, артрозы, отложение кальция в почках, венах, мышцах). Трилон Б также используют как антикоагулянт при консервировании крови.

**Биологическая роль комплексных соединений**

Комплексные соединения, рассмотренные нами выше, содержали лиганды, в основном, неорганической природы. Однако, в биологических системах огромную роль играют комплексные соединения, в которых в качестве лигандов выступают сложные органические молекулы, обладающие полидентатными свойствами (т. е., способны образовывать с комплексообразователем несколько связей).

**Металлопротеины**

К **металлопротеинам** относят биополимеры, которые, помимо белка, содержат простетическую группу (компонент небелкового характера), включающую ионы металлов.

Отдельную группу металлопротеинов составляют **гемопротеины**, содержащие в качестве простетической группы соединения железа. Одним из важнейших гемопротеинов является **гемоглобин**. Он состоит из белка (глобина) и комплекса железа с порфирином (гема). В геме ион Fe2+ (комплексообразователь), связан с двумя атомами азота, принадлежащими порфириновому кольцу, ковалентной связью, а еще с двумя − координационной. Координа-ционное число Fe2+ равно шести: в порфириновом комплексе пятое координационное место занимает гистидиновая группа белка, образуя координационую связь атома азота с Fe2+. В отсутствие кислорода шестым лигандом является вода. В случае, когда вода замещается на кислород, образуется оксигемоглобин. Кроме воды и кислорода ион Fe2+ может связывать и некоторые другие лиганды, например, СО, CN− и оксиды азота. Так, с молекулами угарного газа гемоглобин образует карбоксигемоглобин, а с оксидами азота − метгемоглобин, содержащий ионы Fe3+. Накопление этих видов гемоглобина в крови приводит к снижению снабжения тканей кровью.



Схема образования связей в гемоглобине

Гем в виде гем-порфирина является простетической группой производных гемоглобина: **миоглобина, каталазы, пероксидазы** и **цитохромов.**

Отличительной особенностью гемоглобина (миоглобина) являет-ся постоянство степени окисления железа Fe2+. Равновесие:

О2 + гемоглобин ⇄ оксигемоглобин

в легких смещено вправо, а в клетках – влево.

Таким образом, гемоглобин (миоглобин) является переносчиком молекул (Н2О, О2).

Транспортные функции выполняют и цитохромы**,** в которых связь между гемом и полипептидной цепью осуществляется при помощи остатков цистеина белковой цепи.

Однако, в отличие от гемоглобина и миоглобина, механизм их действия основан на изменении степени окисления железа:

Fe2+ −   Fe3+,

Fe3+ +   Fe2+.

Передавая электроны от цитохрома b к цитохромооксидазе, ионы железа участвуют в процессе окислительного фосфорилирования.

С кислородом и СО цитохромы не взаимодействуют.

**Витамины**

Единственным витамином, содержащим в своей структуре металл, является **витамин В12 (кобаламин).**

В его состав входит ион Со3+, который находится в центре плос-кой корриновой системы (подобна порфириновой) и связан с атомами азота восстановленных пиррольных колец. Перпендикулярно плос-кости корриновой системы расположен нуклеотидный лиганд, состо-ящий из 5,6-диметилбензимидазола и рибозы с остатком фосфорной кислоты. Наконец, шестым лигандом является цианид-ион.

Витамин В12 содержится в ферментных системах в виде В12-ко-ферментов или кобамидных коферментов − метилкобаламина, содер-жащего дополнительную метильную группу, и дезоксиаденозин-кобаламина, содержащего 5′-дезоксиаденозинкобаламин.

Так, метил-кобаламин выполняет функции переносчика метильной группы в реакции синтеза метионина. Кроме того, витамин В12 необходим для образования эритроцитов.

Недостаток витамина12 приводит к нарушениям деятельности нервной системы и вызывает резкое снижение кислотности желудоч-ного сока.



Схема образования связей в витамине B12 (кобаламине)

**Ферменты**

Ферментами называют класс веществ белковой природы, катали-зирующих большое число химических реакций. Ферменты обеспечи-вают реализацию генетической информации, а также обмен веществ и энергии. Ферменты отличаются от неорганических катализаторов значительно большей активностью и высокой специфичностью действия: один фермент, как правило, катализирует только одну химическую реакцию.

Действующим началом фермента **карбоксипептидазы,** катализи-рующего процессы гидролиза, является ион Zn2+. Ион цинка оттягивает на себя электроны карбонильной группы С = O в пептиде (− СО − NH −), в результате связь С = O еще больше поляризуется, что облегчает гидролиз и разрыв С−N связи.

Ионы цинка также входят в состав фермента **карбоангидразы**, который катализирует гидратацию СО2, т. е. образование иона НСО3−, и в тоже время участвует в каталитическом разложении НСО3−, которое сопровождается выделением СО2. Первая реакция протекает в альвеолах легких, вторая (обратная) − в клетках.

Некоторые другие комплексные соединения металлов, играющие определенную биологическую роль, приведены в таблице 2.

Таблица 2. Биологически важные комплексы металлов.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Металл | Тип биомолекулы | Лиганды | Биологическая функция |
| Cu2+ | Цитохромооксидаза, церулоплазмин и др. | Азотистые основания | Окисление, депонирование и транспорт меди |
| Mn2+ | Аргиназа, декарбокси-лазы аминокислот, фосфотрансферазы и др. | Фосфат, имидазол | Декарбоксили-рование, перенос фосфатных групп |
| Mo2+ | Нитрогеназа, нитрат-редуктаза, ксантин-оксидаза | Не иденти-фицированы | Восстановление N2 в NH3, окисление пуринов |
| Mg2+ | Хлорофилл | Порфирин | Превращение световой энергии в энергию химичес-ких связей |
| Cr3+ | Дрожжи | Никотиновая кислота, амино-кислоты | Участие в угле-водном обмене, усиление действия инсулина |

**Токсикологическая роль комплексообразования**

Токсическое действие большинства тяжелых металлов (ртуть, свинец, таллий и др.) объясняется способностью ионов этих металлов образовывать прочные комплексы с белками, ферментами и амино-кислотами, В результате подавляется активность ферментов и происходит свертывание белков.

Например, ионы ртути Hg2+ образуют прочные комплексы с белками, имеющими в своем составе SH-группы. Таким образом, ртуть концентрируется в тканях и органах, богатых этими белками, а именно в почках, головном мозге, слизистой оболочке рта.

Свинец удерживается белками эритроцитов, затем поступает в плазму крови в виде комплексов с гамма-глобулином и, наконец, достигает почек, печени и других органов. Свинец также накапливается в костной ткани.

Некоторые агенты, способные образовывать прочные комплексы с ионами металлов, используются в качестве антидотов при бытовых и профессиональных отравлениях соединениями тяжелых металлов, а также при хронических интоксикациях, вызванных передозировкой лекарственных препаратов.

Так, внутривенное введение ЭДТА позволяет вывести из организма избыточные ионы Ca2+ в виде прочного комплекса, что снижает вероятность образования камней в почках и в желчном пузыре.

При отравлениях соединениями ртути, сурьмы и мышьяка внутривенно вводят димеркапрол (2,3-димеркаптопропанол-1), кото-рый не только снижает токсическое действие этих элементов, но и выводит их из организма в виде комплексов:



Позднее в употребление была введена 2,3-димеркаптоянтарная кислота, которую вводят перорально:



При отравлениях соединениями меди используют пеницилламин:



Комплекс меди с пеницилламином выводится вместе с мочой.

**Эталоны решения задач**

Пример 1. Для комплексного соединения [Сr(NН3)5С1]С12 определить заряд комплексообразователя, указать координационное число (к.ч.), дать название по международной номенклатуре, написать уравнения первичной и вторичной диссоциации и составить выражение для константы нестойкости комплексного иона.

Решение.

1) заряд комплексного иона равен +2, следовательно, алгебраи-ческая сумма зарядов внутренней сферы:

*x* + 0 − 1 = 2,

*x* = +3;

2) все лиганды монодентатные, следовательно, к.ч. = 6;

3) название: хлорид хлоропентамминхрома (III);

4) уравнения диссоциации:

[Сr(NН3)5С1]С12  [Сr(NН3)5С1]2+ + 2С1− (первичная);

[Сr(NН3)5С1]2+ ⇄ Сr3+ + 5NН3 + С1− (вторичная).

5) выражение для константы нестойкости:

.

**Пример 2.**

Назовите КС: [CrBr(H2O)5]SO4; Na2[FeCl5NO].

Для анионного КС укажите ц.а.; лиганды, донорные атомы лигандов; координационное число ц.а.; внешнюю и внутреннюю сферы КС.

Для катионного КС напишите уравнения первичной и вторичной диссоциации и выражение для общей константы нестойкости.

Ответ:

[CrBr(H2O)5]SO4 – сульфат бромопентааквахрома (III);

Na2[FeCl5NO] – пентахлоронитрозилферрат (III) натрия. Na2[FeCl5NO] – анионное КС: Fe 3+ – ц.а.; к.ч. – 6; 5Cl - , NО – лиганды, донорный атом в лиганде Cl - – Cl, в NО – O; 2Na + – внешняя сфера, [FeCl5NO] 2- – внутренняя сфера.

[CrBr(H2O)5]SO4 – катионное КС:

[CrBr(H2O)5]→[CrBr(H2O)5]SO4 2+ + SO4 2-

[CrBr(H2O)5] 2+ ⇔ Cr3+ + Br - + 5H2O

[Cr3+ ] ∙[ Br - ]∙[ H2O]5

Kн =[ [CrBr(H2O)5] 2+ ]