

ЛЕКЦІЯ 1

КОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ

План

1. Вступ.
2. Визначення комплексних сполук (**К.С.**), основні положення і поняття координаційної теорії Вернера.
3. Хімічний зв'язок в комплексному йоні.
4. Ізомерія комплексних сполук.
5. Хімічні властивості комплексних сполук:
 - 5.1. Первинна і вторинна дисоціація, константа нестійкості;
 - 5.2. Обмінні та окисно-відновні реакції.
6. Класифікація і номенклатура комплексних сполук.
7. Приклади комплексних сполук, які мають важливе біологічне значення.

1. ВСТУП.

Якщо проаналізувати хімічні формули речовин: H_2 , H_2O , $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{K}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$,

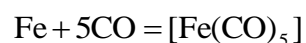
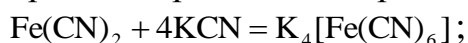
Fe , CO , $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, C_2H_4 , H_2SO_4 , NH_3 , CuO , $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, то нескладно буде серед них за формальною ознакою (наявністю квадратних дужок у формулі) виділити «найскладніші» - $\text{K}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$, $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ - це формули комплексних сполук (**К.С.**). Насправді, **К.С.** є найчисельнішим та найрізноманітнішим класом складних неорганічних речовин, проте комплексними також є багато елементарно-органічних сполук, які зв'язують між собою неорганічні та органічні сполуки.

За своєю природою комплексними сполуками є: ферменти, більшість гормонів, хлорофіл, гемоглобін, вітамін B_{12} , деякі лікарські препарати тощо. Отже, майбутньому лікареві варто бути обізнаним у складі, будові та властивостях комплексних сполук, розуміти залежність їх властивостей від складу та будови.

2. ВИЗНАЧЕННЯ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК (К.С.), ОСНОВНІ ПОЛОЖЕННЯ І ПОНЯТТЯ КООРДИНАЦІЙНОЇ ТЕОРІЇ А. ВЕРНЕРА.

Комплексними називаються сполуки, у вузлах кристалічних ґраток яких містяться комплексні йони, здатні до самостійного існування після переходу речовини у розчинений або розплавлений стан.

В перекладі з лат. *complexus* – поєднання, сполучення; дійсно велику кількість **К.С.** можна отримати при взаємодії речовин внаслідок реакції сполучення:



Інша назва **К.С.** – **координаційні сполуки** – характеризує наявність у складі цих речовин координаційної сфери.

Основні уявлення стосовно складу, будови, властивостей **К.С.** було запропоновано А. Вернером.



Альфред Вернер (12.12. 1866, Мюлуз — 15.11.1919, Цюрих) — швейцарський хімік, засновник координаційної теорії, яка стала основою теорії хімії комплексних сполук, лауреат Нобелівської премії з хімії (1913).

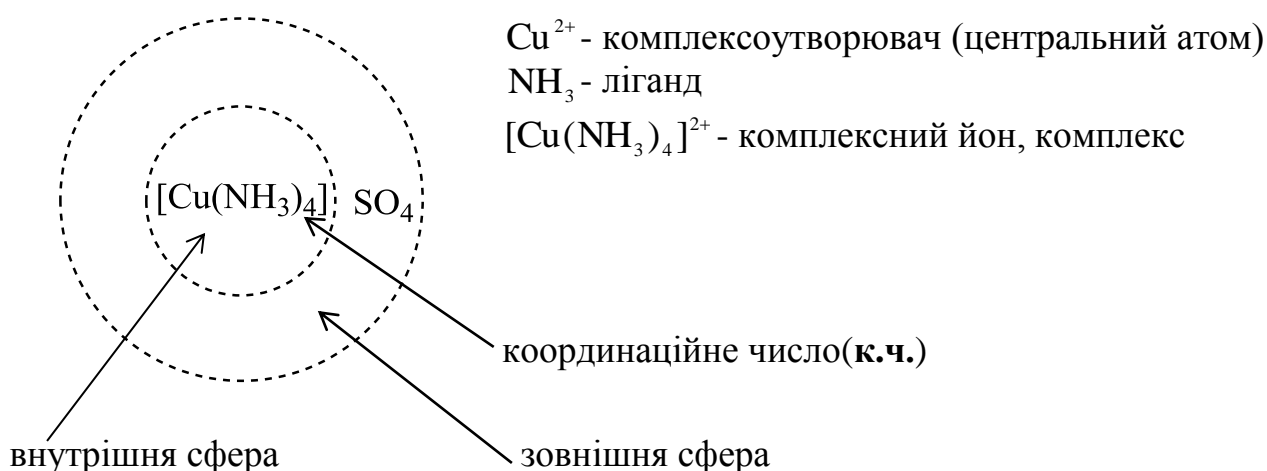
У 1893 р. у німецькому «Журналі неорганічної хімії» з'явилася стаття на 63 сторінках «Будова неорганічних сполук», у якій Вернер виклав основні положення своєї координаційної теорії.

Розглянемо основні положення і поняття **координаційної теорії**.

- 1 **К.С.** складаються з внутрішньої (координаційної) сфери (комплексного йону, комплексу) та зовнішньої сфери.
- 2 **Комплексний йон** складається з **комплексоутворювача** (центрального атому) та **лігандів**, **комплексний йон** здатний до самостійного існування.
- 3 **Комплексоутворювач** координує навколо себе ліганди за допомогою ковалентного зв'язку за донорно-акцепторним механізмом.
- 4 **Координаційне число** (*характеристика комплексоутворювача*) – кількість місць у комплексному йоні, які займають **ліганди** (кількість зв'язків, які утворює комплексоутворювач з лігандами).
- 5 **Координаційна ємність (дентатність)** (*характеристика лігандів*) – кількість місць, які займає кожний **ліганд** у комплексному йоні (кількість зв'язків, які утворює кожний ліганд з комплексоутворювачем).
- 6 **Заряд комплексного йону** дорівнює:
 - заряду зовнішньої сфери, взятому з протилежним знаком;
 - сумі зарядів комплексоутворювача та лігандів.

Розглянемо приклад визначення заряду комплексного йону у сполуці $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ двома способами:

- 1 у зовнішній сфері міститься один сульфат-іон, його заряд 2^- (SO_4^{2-}), отже заряд комплексного йону 2^+ ($[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$);
- 2 заряд комплексоутворювача 2^+ (Cu^{2+}), а заряд лігандів 0 (NH_3), отже сума цих зарядів = 2^+ ($[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$).



Розглянемо детальніше характеристики понять **комплексоутворювач**, **координаційне число**, **ліганди**, **координаційна ємність**.

Комплексоутворювач: в якості комплексоутворювача (центрального атому) можуть бути представлені практично всі хімічні елементи ПС Д. І. Менделєєва, але найбільш типовими комплексоутворювачами є **d-елементи**: платинові метали (Pt , Pd), елементи родини Феруму (Fe , Co , Ni), підгрупи Купруму (Cu , Ag , Au), підгрупи Цинку (Zn , Cd , Hg); **p- елементи**: металічні (Al) й неметалічні (B , Si , P), **f-елементи** і навіть зрідка **s-елементи**, що виявляють найменшу схильність до комплексоутворення.

Координаційне число (к.ч.) залежить від природи комплексоутворювача, його ступеня окиснення, природи лігандів тощо. **К.ч.** може змінюватися у різних комплексних сполуках від 2 до 8 й вище, проте найчастіше дорівнює 4 або 6. Заряд комплексоутворювача (або ступінь окиснення комплексоутворювача) є основним чинником, що впливає на координаційне число і часто **к.ч.** у 2 рази більше за ступеня окиснення комплексоутворювача:

Заряд комплексоутворювача	1+	2+	3+	4+
К.ч.	2	2,4	6,4	8

К.ч. 6 зустрічається в комплексах за участю Pt^{4+} , Cr^{3+} , Co^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} .

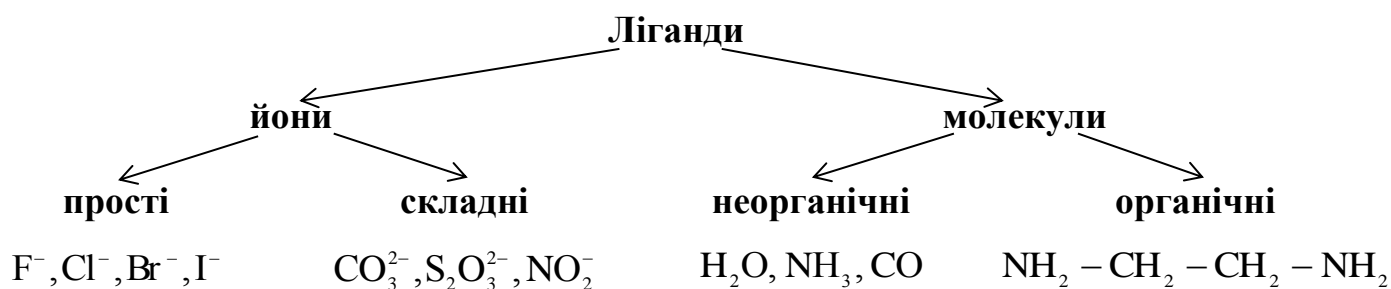
К.ч. 4 - комплексах за участю Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} .

К.ч. 2 - комплексах за участю Cu^{+} , Ag^{+} .

Значення **к.ч.** дозволяє оцінювати просторову будову комплексу, наприклад:

Значення к.ч.	2	3	4
можливий варіант просторової будови комплексу	лінійна, кутова	трикутна, тригональної піраміди	тетраедрична, плоского квадрату

Ліганди: в якості лігандів можуть бути представлені йони або молекули:



Координаційна ємність (дентатність): за дентатністю ліганди поділяють на: **монодентатні** (F^{-} , Cl^{-} , Br^{-} , I^{-} , OH^{-} , CN^{-} , SCN^{-} , $S_2O_3^{2-}$, H_2O , NH_3 , CO), тобто такі, що містять лише один донорний атом і здатні утворювати з комплексоутворювачем один хімічний зв'язок;

полідентатні, тобто такі, що містять лише два і більше донорних атомів і здатні утворювати з комплексоутворювачем два та більше хімічних зв'язків (дентатність 2, 3, 6) (табл. 1).

Таблиця 1 Приклади полідентатних лігандів

Формула	Назва	Скорочене позначення	Дентатність
${}^{-}:OOC - COO:^{-}$	оксалато-	ox	2
$\ddot{N}H_2 - CH_2 - CH_2 - \ddot{N}H_2$	етилендіаміно-	en	2
$\ddot{N}H_2 - CH_2 - CH_2 - \ddot{N}H - CH_2 - CH_2 - \ddot{N}H_2$	діетилентриаміно-	dien	3
$ \begin{array}{c} {}^{-}:OOCCH_2 \quad \quad \quad CH_2COO:^{-} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \quad \quad / \\ \quad \quad \quad \ddot{N} - CH_2 - CH_2 - \ddot{N} \\ \quad \quad \quad / \quad \quad \quad \diagdown \\ {}^{-}:OOCCH_2 \quad \quad \quad CH_2COO:^{-} \end{array} $	етилендіамінтетраацетато-	ЕДТА	6

Також лігандами з дентатністю 2 є: гідразин $-NH_2-NH_2$, амінооцтова кислота NH_2-CH_2-COOH , та йони SO_4^{2-} , CO_3^{2-} .

Таким чином, якщо **комплексоутворювач** координує навколо себе тільки **монодентатні ліганди**, то **к.ч.** = сумі індексів біля лігандів (у сполуці $K_3[Fe(CN)_6]$ **к.ч.=6**, оскільки ліганд CN^- - монодентатний; у сполуці $K[Al(H_2O)_2(OH)_4]$ **к.ч. також = 6**, оскільки у її складі є 6 різних монодентатних лігандів двох видів (H_2O та OH^-)).

Якщо **комплексоутворювач** координує навколо себе **полідентатні ліганди**, то **к.ч.** можна визначити як добуток індексу біля ліганду на його **дентатність** (у сполуці $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$ **к.ч.=3x2=6**, оскільки індекс біля ліганду $C_2O_4^{2-} = 3$, а його дентатність =2).

Значна кількість сполук, що містять **полідентатні ліганди**, є **хелатами**. На рис.1 показано, що бідентатні ліганди(дентатність =2) сполучаються з комплексоутворювачем одразу в двох місцях і захоплюють його подібно клешням рака, що є причиною походження назви хелатів – клешневидних комплексів (від грецького chele – клешня). Особливістю хелатів є утворення циклічних угруповань атомів (хелатних циклів), що містять атом металу. Хелатотворні ліганди або вже мають, або набувають у процесі утворення комплексної сполуки зручну для координації геометричну фігуру.

При взаємодії комплексоутворювача з хелатами утворюються більш міцні хімічні зв'язки, що спричиняє появу хелатного ефекту.

Хелатний ефект – підвищена стійкість комплексних сполук з полідентатними лігандами.

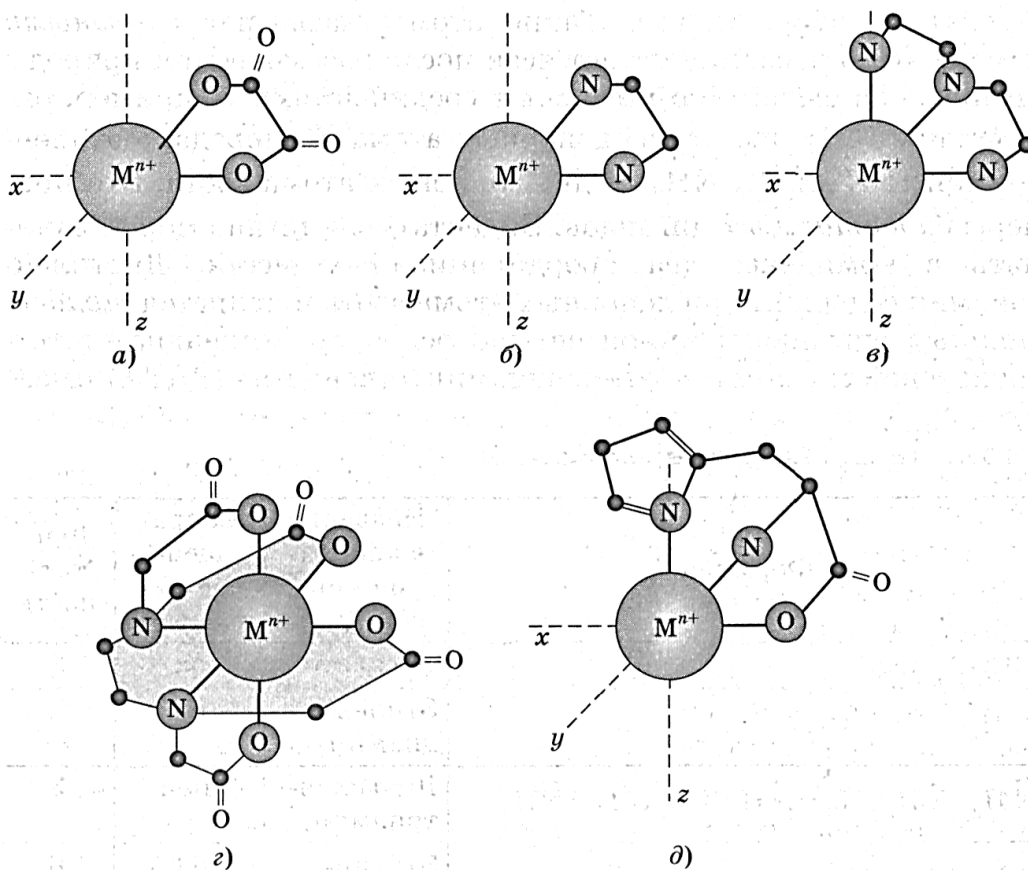


Рисунок 1 - Конфігурації комплексних йонів, що містять в якості лігандів: а) оксалат-іони-ох, б) етилендіамін - ен, в) діетилентріамін dien, г) етилендіамінтатраацетат-іон-ЕДТА, д) аніон амінокислоти гістидину.

3. ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК У КОМПЛЕКСНОМУ ЙОНІ

Механізм утворення хімічного зв'язку у комплексному йоні описується за допомогою різних методів, зокрема **Методу валентних зв'язків (МВЗ)**. Згідно **МВЗ** в комплексі між **комплексоутворювачем** та **лігандом** виникає **ковалентний зв'язок за донорно-акцепторним механізмом**. Ліганди є **донорами** електронних пар (надають електронну пару для утворення зв'язку), а комплексоутворювачі – їх **акцепторами** (приймають електронну пару на вільну орбіталь), отже комплексоутворювачі повинні мати вільні орбіталі (рис.2)

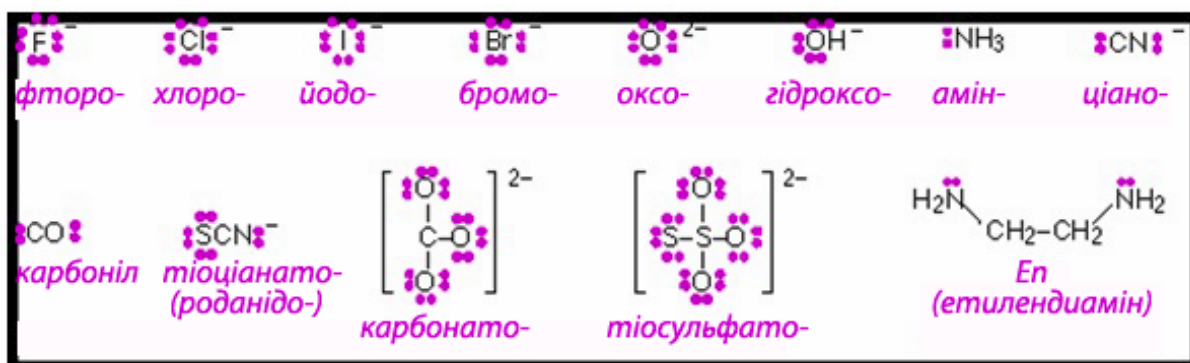


Рисунок 2 – Схематичне зображення неподілених електронних пар у деяких лігандах

Орбіталі комплексоутворювача, які беруть участь в утворенні зв'язку, підлягають гібридизації, її тип і зумовлює просторову будову комплексного йону, наприклад, у випадку sp^3 -гібридного стану орбіталей комплексоутворювача комплексний йон має тетраедричну будову ($[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$), sp - лінійну будову ($[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$).

Розглянемо механізм утворення зв'язку у комплексному йоні $[\text{AlH}_4]^-$ (рис.3) Атом Алюмінію перетворюється на катіон Al^{3+} і набуває електронну конфігурацію зовнішнього рівня $3s^0 3p^0$. Внаслідок перетворення атому Гідрогену на гідрид-іон H^- останній набуває електронну конфігурацію $1s^2$. Таким чином, Al^{3+} має вільні орбіталі, а H^- - електронні пари. Al^{3+} - акцептор, який приймає по одній електронній парі від кожного з чотирьох гідрид-іонів на вільні орбіталі зовнішнього енергетичного рівня (одну s і три p). Отже, в гібридизації беруть участь орбіталі комплексоутворювача Al^{3+} , які утворюють хімічний зв'язок (одна s і три p), тому відбувається sp^3 -гібридизація і комплексний йон $[\text{AlH}_4]^-$ має тетраедричну будову.

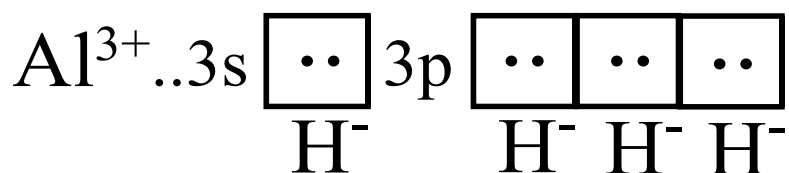


Рисунок 3 – Схематичне зображення утворення хімічного зв'язку в комплексному йоні $[\text{AlH}_4]^-$.

4 ІЗОМЕРІЯ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК

Для **К.С.** характерно явище ізомерії, отже серед них є такі, що мають однаковий якісний і кількісний склад, але різну будову, тобто є різними речовинами, відповідно з різними властивостями. Ознайомимося з різними видами і прикладами ізомерії комплексних сполук.

1. Просторова, або геометрична ізомерія спостерігається, коли комплексний йон містить хоча б два виду лігандів, які можуть займати різні положення навколо комплексоутворювача.

Цис-транс-ізомерія характерна для квадратних (рис.4) та октаедричних (рис.5) комплексів. Кількість ізомерів, що розрізняються розміщенням лігандів, залежить від будови комплексу і кількості неоднакових лігандів. Наприклад, існує два просторових ізомери $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ з різними властивостями: *цис*-ізомер утворює оранжеві кристали, розчинні у воді, а *транс*-ізомер – жовті.



Рисунок 4 – Геометричні ізомери комплексу $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$, що має квадратну будову

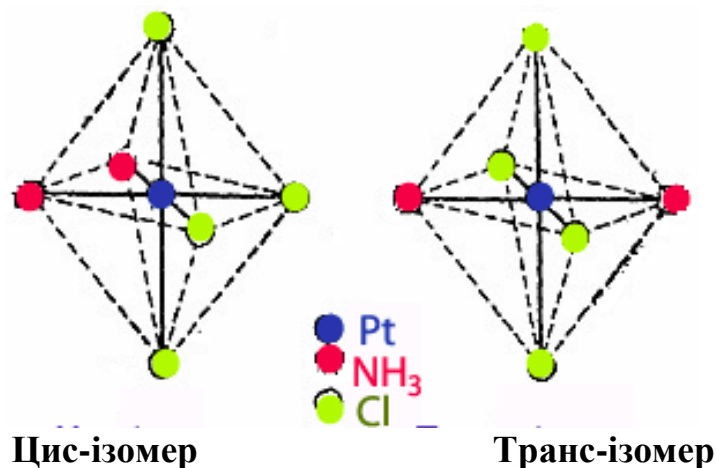
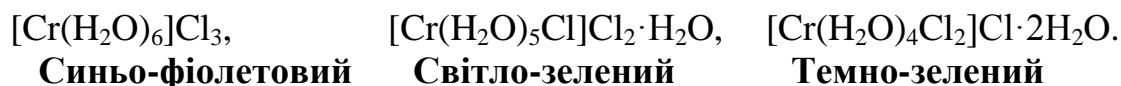


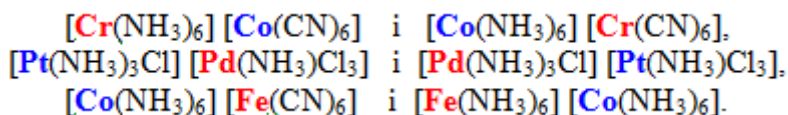
Рисунок 5 – Геометричні ізомери комплексу $[\text{PtCl}_4(\text{NH}_3)_2]$, що має октаедричну будову

2. Сольватна ізомерія виявляється у неоднаковому розподілі молекул розчинника між внутрішньою і зовнішньою сферами комплексної сполуки. Якщо розчинником є вода, сольватну ізомерію називають *гідратною*. Наприклад, **К.С.** загального складу $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ має такі ізомери, що, зокрема, мають різний колір:



3. Йонізаційна ізомерія зумовлюється різним розподілом аніонів між внутрішньою та зовнішньою сферами. Так, комплексна сполука загального складу $\text{CoBrSO}_4 \cdot 5\text{NH}_3$ має два йонізаційних ізомери: червоно-фіолетового кольору $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$ і червоного кольору $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$.

4. Координаційна ізомерія виявляється тільки в багатоядерних комплексах, коли різні комплексоутворювачі обмінюються своїми лігандами без зміни загального складу:

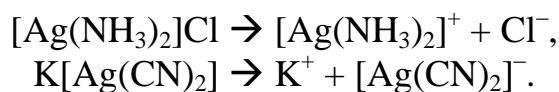


5. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК:

5.1. Первинна і вторинна дисоціація, константа нестійкості

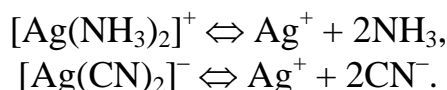
Розчинні **К.С.** у розведених водних розчинах поведуть себе як сильні електроліти підлягають **первинній дисоціації**.

Первинна дисоціація - розпад **К.С.** на комплексний йон та йони зовнішньої сфери:



Разом з первинною дисоціацією дуже незначною мірою відбувається **вторинна дисоціація**.

Вторинна дисоціація – розпад комплексного йону на комплексоутворювач та ліганди:



Оскільки комплексний йон виявляє властивості слабого електроліту, **вторинна дисоціація** є оборотним процесом. Тому можна записати вираз константи рівноваги, яка для комплексних йонів називається **константою нестійкості**:

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

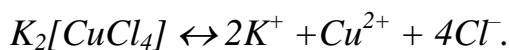
$$K_{\text{нест}} [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{CN}^-]^2}{[[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-]} = 10^{-22}.$$

У виразі константи нестійкості одні квадратні дужки (які для наочності відмічені синім) позначають концентрацію частинки в стані рівноваги, а інші (червоні) – комплексний йон.

При складанні виразу константи нестійкості у чисельнику записують добуток рівноважних концентрацій продуктів реакції, піднесених до степеня, що дорівнює стехіометричним коефіцієнтам перед ними, а в знаменнику – рівноважну концентрацію реагенту.

Константа нестійкості є мірою міцності комплексного йону: **чим менше значення $K_{\text{нест}}$, тим міцніший комплексний йон**. Отже, з двох наведених вище прикладів більшу стійкість виявляє комплекс ($[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$), тому що саме йому відповідає менше значення константи нестійкості.

Деякі комплексні сполуки мають дуже нестійку внутрішню сферу і досить великі значення констант нестійкості ($K_{\text{нест}} > 10^{-1}$). До таких сполук, у першу чергу, належать подвійні солі, які у твердому стані та у висококонцентрованих розчинах мають координаційну структуру, а у розведених розчинах значною мірою розпадаються на йони, наприклад:



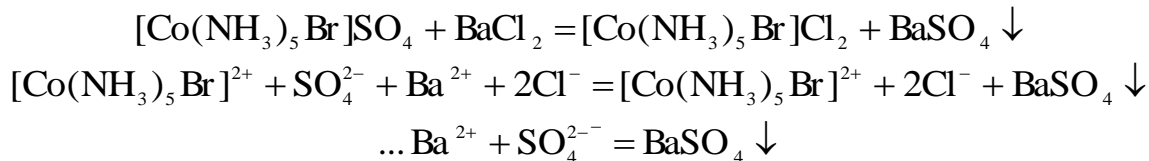
Величини констант нестійкості комплексів наводяться у спеціальних довідниках (табл. 2).

Таблиця 2 – Константи нестійкості деяких комплексних йонів

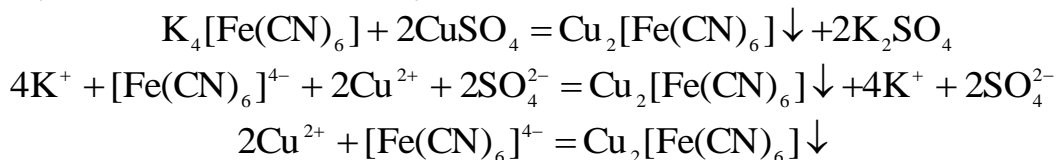
Комплексний йон	Рівняння вторинної дисоціації	Константа нестійкості
$[\text{AlF}_6]^{3-}$	$[\text{AlF}_6]^{3-} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 6\text{F}^-$	$2 \cdot 10^{-24}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 6\text{CN}^-$	$5 \cdot 10^{-37}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 6\text{CN}^-$	$5 \cdot 10^{-44}$
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$2,6 \cdot 10^{-10}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 6\text{NH}_3$	$1,25 \cdot 10^{-5}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} \rightleftharpoons \text{Co}^{3+} + 6\text{NH}_3$	$6 \cdot 10^{-36}$
$[\text{Co}(\text{CN})_4]^{2-}$	$[\text{Co}(\text{CN})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$8,0 \cdot 10^{-20}$
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 6\text{NH}_3$	$6 \cdot 10^{-9}$
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$3 \cdot 10^{-16}$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$4,6 \cdot 10^{-14}$
$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$	$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$5 \cdot 10^{-28}$

5.2. Обмінні та окисно-відновні реакції.

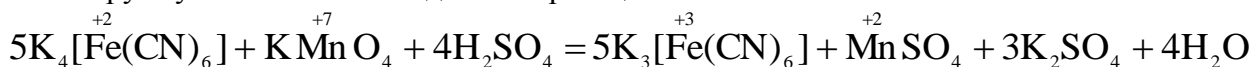
К.С. беруть участь у реакціях йонного обміну, як за рахунок йонів зовнішньої сфери:



так і за рахунок комплексного йону:



К.С. беруть участь в окисно-відновних реакціях:



6. КЛАСИФІКАЦІЯ І НОМЕНКЛАТУРА КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК.

К.С. можна поділити на групи за багатьма ознаками, проте найпоширенішими є класифікації за знаком заряду комплексного йону та видами лігандів. Розглянемо ці класифікації детальніше

За знаком заряду внутрішньої сфери розрізняють такі комплексні сполуки:

- **катионні** - містять позитивно заряджений комплексний йон, наприклад: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$;
- **аніонні** - негативно заряджений комплексний йон, наприклад: $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$;
- **нейтральні** - не мають зовнішньої сфери (є неелектролітами): $[\text{Ni}(\text{CO})_4]^0$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]^0$;

За природою лігандів розрізняють:

- **Аквакомплекси** лігандами є молекули води, наприклад: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.
- **Аміакати(амінокомплекси)** лігандами є молекули амоніаку NH_3 , наприклад: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$;
- **Карбонілі** лігандами є молекули Карбон (II) оксиду. Практично всі карбонільні комплекси належать до комплексних неелектролітів, оскільки роль комплексоутворювача в них відіграють атоми металів, що знаходяться у нульовому ступені окиснення, а лігандів – нейтральні молекули CO , наприклад $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$;
- **Гідроксокомплекси** лігандами є гідроксильні йони OH^- наприклад: $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$;
- **Ацидокомплекси** лігандами є аніони різних кислот, наприклад, оксалатні ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$), галогенідні (F^- , Cl^- , Br^- , I^-), ціанідні (CN^-), сульфатні (SO_4^{2-}), тощо;
- **Змішані комплекси** комплексний йон містить ліганди різної природи, наприклад: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$;

Номенклатура К.С. За правилами сучасної української хімічної номенклатури у назвах складних сполук спочатку подається назва катіона, а потім – аніона.

При складанні назви комплексного йону спочатку називають ліганди, а потім комплексоутворювач, в дужках після назви комплексоутворювача зазначають його ступінь окиснення.

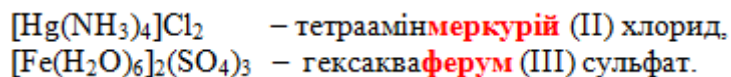
Перелік лігандів та їх назв. Ліганди у комплексі перелічують без розділення їх дефісом один від одного у алфавітному порядку.

Назви поширених аніонних лігандів: *гідридо* H⁻, *оксо* O²⁻, *гідроксо*, OH⁻, *бромо* Br⁻, *йодо* I⁻, *хлоро* Cl⁻, *нітрато* NO₃⁻, *нітрито* NO₂⁻, *оксалато* C₂O₄²⁻, *сульфато* SO₄²⁻, *тіосульфато* S₂O₃²⁻, *фосфато* PO₄³⁻, *ціано* CN⁻, органічні аніони (*аміноацетато* NH₂CH₂COO⁻, *етилендіамінтетраацетато* ЕДТА, *етиледіамін* En)

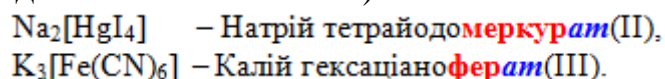
Назви поширених нейтральних лігандів: *аква* H₂O, *амін* NH₃, *карбоніл* CO.

Перед записом назви ліганду зазначають за допомогою множинних префіксів, що походять від грецьких числівників, їхню кількість: *ди-*, *три-*, *тетра-*, *пента-*, *гекса-* тощо.

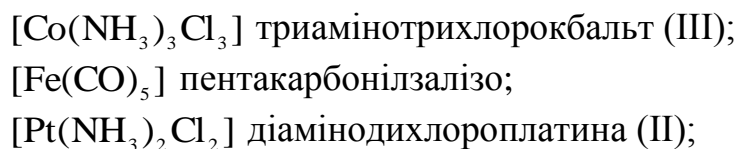
Приклад назви **К.С.** з катіонним комплексом:



Приклад назви **К.С.** з аніонним комплексом (у назві аніонного комплексу до комплексоутворювач додається закінчення **ат**):



Приклад назви **К.С.** з нейтральним комплексом (назва К.С. складається з одного слова)



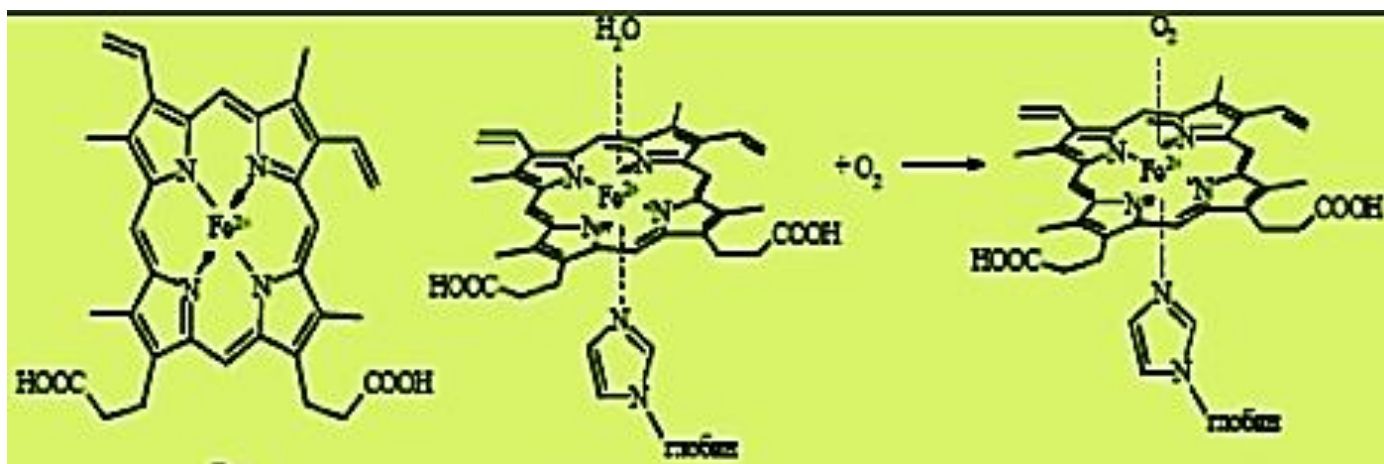
Приклад назви **К.С.** з декількома видами лігандів



7. ПРИКЛАДИ К.С., ЯКІ МАЮТЬ ВАЖЛИВЕ БІОЛОГІЧНЕ ЗНАЧЕННЯ.

Значну роль у життєдіяльності рослин та тварин відіграють **К.С.** з макроциклічними лігандами, серед яких найбільш поширеними є тетрадентатні макроцикли – порфірини та близькі до них за структурою каротиноїди. Порфірини утворюють стійкі координаційні сполуки з такими комплексоутворювачами, як Mg²⁺ (у хлорофілі), Fe²⁺ (у гемоглобіні та міоглобіні), Co²⁺ (у вітаміні B₁₂). Також порфіринові комплекси Феруму та Кобальту входять до складу каталази та цитохромів.

В організмі значна кількість Феруму міститься у міоглобіні та гемоглобіні (рис.6).



Гем

Міоглобін

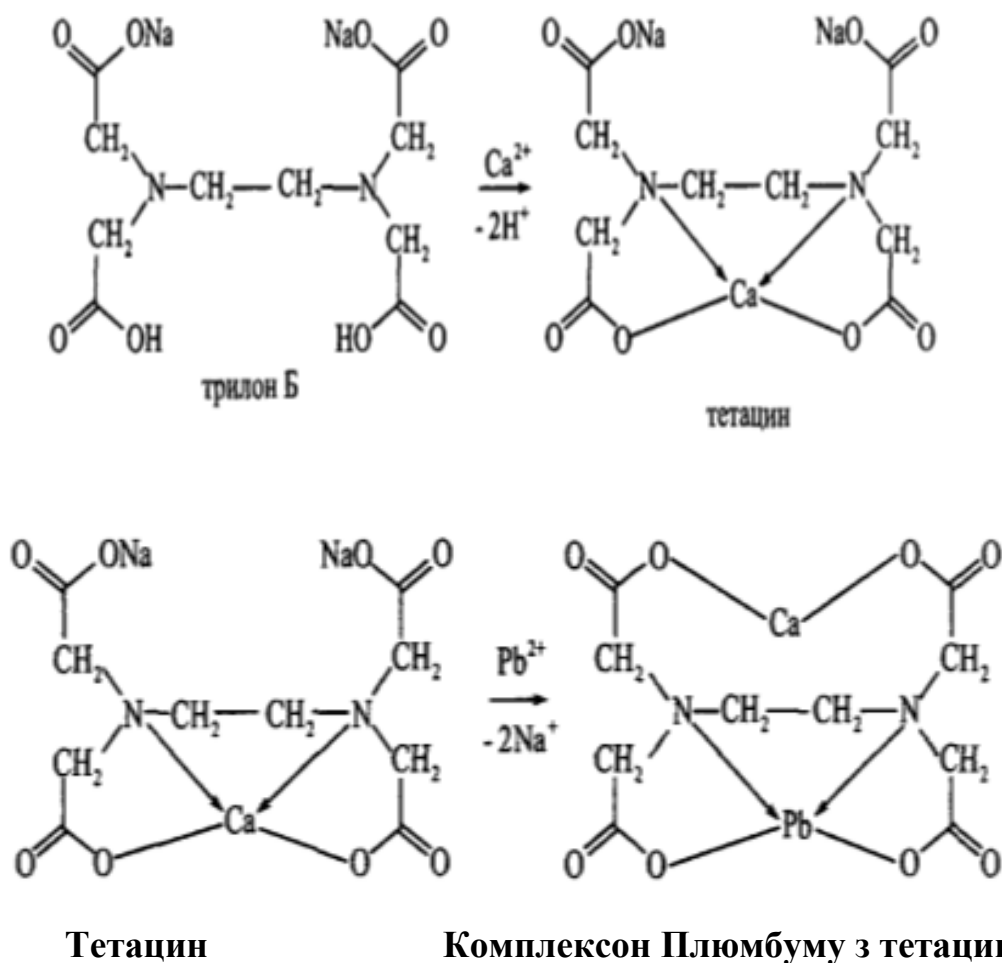
Оксигемоглобін

Рисунок 6- Зв'язок Феруму з порфірином

Комплексоутворювач Fe^{2+} утворює 4 зв'язки з атомами Нітрогену порфіринової системи, один зв'язок з білком глобіном та один зв'язок з молекулою води. Міоглобін зв'язує кисень шляхом заміщення зв'язку з водою на зв'язок з киснем. При цьому утворюється оксигемоглобін, який міцно утримує кисень, що дозволяє використовувати останній тканинам за необхідності. В результаті описаних взаємодій ступінь окиснення Феруму залишається незмінним, тобто кисень не окиснює Fe^{2+} . Гемоглобін міститься в еритроцитах крові, його молекула, його молекула складається з чотирьох гемів, аналогічних до гему міоглобіну і сполучених чотирма глобі новими ланцюгами. В легенях відбувається процес утворення зв'язку з киснем, а у тканинах – розрив цього зв'язку. Оксигемоглобін виконує функцію транспорту кисню, завдяки його наявності 1 літр крові транспортує 250 мл кисню.

В організмі людини безперервно відбувається утворення та руйнування біокомплексів з катіонів біметалів (Fe , Cu , Zn , CO) та біолігандів (порфіринів, амінокислот, білків, поліпептидів, нуклеїнових кислот, АТФ). Вивчення процесів, що відбуваються в організмі з утворенням комплексних сполук важливим для профілактики та лікування низки захворювань. Наприклад, для виведення з організму йонів токсичних металів використовують **комплексони**-поліамінокарбонові кислоти та їх солі. У медицині виокремлено напрям, пов'язаний з використанням комплексонів – хелатотерапія. Найбільш широке застосування отримала динатрієва сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти (ЕДТА, або комплексон III, або трилон Б. За допомогою цієї солі прискорюється виведення з організму токсичних металів (Pb , Hg , Cd , Ba та ін.). Комплексні сполуки, що утворюються при цьому, водорозчинні, практично не розкладаються в біологічному середовищі й легко виводяться за допомогою нирок. Здатність до утворення міцних комплексних сполук з багатьма металами виявляється й в інших солей ЕДТА – кальцієвих, кобальтових. Наприклад, кальцієва сіль CaNa_2EDTA (тетацин) широко використовується для надання допомоги у випадках отруєння солями важких металів, зокрема Pb , Hg , Cd . Йони цих металів витісняють Ca з тетацину, оскільки утворюють більш міцні зв'язки з Оксигеном та Нітрогеном комплексу. Утворені комплексони Pb , Hg , Cd з тетацином є малотоксичними й більш стійкими, в організмі не руйнуються і виводяться нирками.

Схематично дію трилону Б можна представити так:



Також при отруєнні солями важких металів в якості антидоту (протиотрут) використовують білки, оскільки будь-який білок є полідентатним лігандом й легко утворює міцні зв'язки з йонами важких металів. (Відомий випадок, коли французький хімік Л. Тенар під час лекційної демонстрації у 1825 році помилково зробив глоток сулеми HgCl_2 замість цукрової води. В якості антидоту він миттєво використав розчин яєчного білка). Тому, в якості антидоту постраждалому від отруєння дають пити молоко та сирий яєчний білок. Утворені комплексні сполуки не всмоктуються в кров з кишечника і важкі метали виводяться з організму.

Крім трилону Б в медицині в якості антидотів застосовують й інші комплекси (табл. 3). Принцип дії комплексонів полягає у тому, що вони утворюють з отруйним для організму металом міцну комплексну сполуку і таким чином метал у зв'язаному вигляді виводиться з організму.

Встановлено також, що цис-ізомер діамінодихлороплатини $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ виявляє лікувальну дію при ракових пухлинах. Поява і ріст ракової пухлини пов'язане з швидким поділом клітин, а нейтральний комплекс діамінодихлороплатини здатний проникати всередину та ядро клітини. У комплексі відбувається поступове заміщення хлорид-іонів і молекул амоніаку хелатуючими лігандами, якими є азотисті основи ДНК. Таким чином, утворюється новий стійкий комплекс платини з молекулами ДНК. Цей процес перешкоджає реплікації ДНК і поділ ракових клітин припиняється. До речі, транс-ізомер діамінодихлороплатини не виявляє протипухлинної дії.

Таблиця 3- Застосування комплексонів у медицині

Хвороба	Метал	Комплексо́ни, які застосовують
Гемохроматоз, гемосидероз, Інтоксикація залізом	Fe	Дефероксамін, Пеніциламін
Катаракта, Атеросклероз	Ca	Трилон Б, Пеніциламін
Хвороба Вільсона	Cu	Суміш пеніциламін + тетацин
Хвороба "ітай-ітай-біо"	Cd	Криптант, тетацин, БАЛ
Хвороба Мінімата	Hg	Тетацин, пеніциламін
Інтоксикація плутонієм	Pu	Пентацин
Свинцева інтоксикація	Pb	БАЛ, тетацин
Бериліоз, берилієвий рахіт	Be	Алюмініон

У живих організмах d-елементи у біохімічних процесах беруть участь у вигляді біокомплексів. В таких біокомплексах в якості лігандів можуть бути кислотні залишки, пептиди, білки, гормони, нуклеїнові кислоти тощо. Біокластери - біокомплекси d-елементів з білковими молекулами. Всередині біокластера – порожнина, у якій розміщений атом «вибраного» металу, що взаємодіє з донорними атомами груп –OH, –SH, –COO, –NH₂ (табл.4).

Таблиця 4- Характеристика деяких металоферментних біокомплексів

Металофермент	Центральний атом	Лігандне оточення	Об'єкт концентрації	Дія ферменту
Карбоангідраза	Zn (II)	Амінокислотні залишки	Еритроцити	Каталізує зворотну гідратацію вуглекислого газу: $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$
Карбокси-пептитаза	Zn (II)	Амінокислотні залишки	Підшлункова залоза, кишечник	Каталізує розщеплення білків шляхом гідролізу кінцевих пептидних зв'язків. $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{C}-\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \quad \\ \text{R}_1 \quad \text{H} \quad \text{R}_2 \\ \rightleftharpoons \text{R}_1-\text{CH}-\text{COOH}-\text{R}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{NH}_2 \quad \text{NH}_2 \end{array}$
Каталаза	Fe (III)	Амінокислотні залишки, гістидин, тірозин	Кров	Каталізує реакцію розкладу пероксиду водню: $\text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{O}$
Пероксидаза	Fe (III)	Білки	Тканини, кров	Каталізує окиснення субстратів (RH ₂) пероксидом водню: $\text{RH}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{R} + 2\text{H}_2\text{O}$
Цитохром-оксидаза	Cu (II)	Амінокислотні залишки	Серце, печінка, нирки	Каталізує відновлення кисню в дихальному ланцюзі мітохондрій: $2\bar{e} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}^{2-}$
Піруваткар-боксілаза	Mn (II)	Білки тканин	Печінка, щитовидна залоза	Каталізує процес карбоксилювання пірвіноградної кислоти
Альдегідоксидаза	Mo(VI)	Білки тканин	Печінка	Бере участь в окисненні альдегідів
Рибонуклеотидредуктаза	Co (II)	Білки тканин	Печінка	Бере участь в біосинтезі рибонуклеїнових кислот

ДОДАТОК

Основні поняття теми:

- 1 Комплексна сполука = координаційна сполука;
- 2 Внутрішня сфера = координаційна сфера = комплексний йон = комплекс;
- 3 Зовнішня сфера;
- 4 Комплексоутворювач (центральний атом, йон);
- 5 Ліганди=аденди;
- 6 Координаційне число;
- 7 Координаційна ємність (дентатність);
- 8 Монодентатні ліганди;
- 9 Полідентатні ліганди;
- 10 Хелат;
- 11 Хелатний ефект;
- 12 Комплексон;
- 13 Первинна дисоціація **К.С.**;
- 14 Вторинна дисоціація **К.С.**;
- 15 Константа нестійкості **К.Н.**
- 16 Катіонний комплекс;
- 17 Аніонний комплекс;
- 18 Нейтральний комплекс;
- 19 Біокомплекс.

Запитання до лекції

1. Серед наведеного переліку формул виберіть формули комплексних сполук:

- а) O_2 ; б) $K_3[Fe(CN)_6]$; в) KCN ; г) H_2O ; д) $(NH_4)_2SO_4$;
 е) $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$; ж) $Cu(OH)_2$

2. Для комплексної сполуки $K[Fe(NH_3)_2(CN)_4]$:

- 2.1 виберіть з наведеного переліку : а) Fe^{2+} ; б) CN^- ; в) K^+ ; г) NH_3 ;
 д) NH_4^+ ; е) Fe^{3+} ; ж) $[Fe(NH_3)_2]^{3+}$; з) $[Fe(NH_3)_2(CN)_4]^-$; к) $[Fe(NH_3)_2(CN)_4]^+$
 виберіть:

- 2.1.1 формулу йонів зовнішньої сфери;
- 2.1.2 формулу комплексоутворювача;
- 2.1.3 формулу комплексного йону;
- 2.1.4 формули лігандів.

3. Для комплексної сполуки $[Co(NH_3)_5Br]SO_4$:

- 3.1 виберіть з наведеного переліку : а) +1; б) +2; в) +3; г) +4;
 д) -2; е) 1; ж) 3; з) 5; к) 6 виберіть:

- 2.1.1 ступінь окиснення центрального атому;
- 2.1.2 координаційне число;
- 2.1.3 кількість моль-іонів зовнішньої сфери у складі 1 моль комплексної сполуки;
- 2.1.4 кількість моль молекул амоніаку у складі 1 моль комплексної сполуки.

4. Для комплексної сполуки $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$ з наведеного переліку: виберіть:

- а) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]^+ + \text{Br}^-$; б) $[\text{Co}^{3+}] \cdot [\text{NH}_3]^5 \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$; в) $[\text{Co}^{3+}] \cdot [\text{NH}_3] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$;
 г) $[\text{Co}^{3+}] \cdot [\text{NH}_3]^5 \cdot [\text{Br}]$; д) $\text{Co}^{3+} + 5\text{NH}_3 + \text{SO}_4^{2-}$;

виберіть:

4.1 вираз у правій частині рівняння первинної дисоціації сполуки;

4.2 вираз у правій частині рівняння вторинної дисоціації сполуки;

4.3 вираз у чисельнику константи нестійкості комплексного йону;

5. Для комплексної сполуки $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$ з наведеного переліку виберіть правильну назву:

- а) бромосульфатопентаамінокобальт (III); б) пентаамінобромкобальтат (III) сульфат; в) аміносульфатокобальтат(III) сульфат; г) пентааміносульфатокобальтат (III) бромід.

6. Вкажіть координаційне число Плюмбуму у його комплексі з тетрацином.

7. Вкажіть координаційне число Феруму в гемоглобіні.

8. Вкажіть ступінь окиснення Феруму в гемоглобіні.

Відповіді на запитання до лекції приймаються (включно до 16.09.2016) за електронної адресою:

litsman@ua.fm

(не забувайте вказувати номер групи, прізвище, ім'я). Чекаю на відповіді і бажаю успіхів.