

# Лекція 1

## Хімія та стоматологія. Процеси комплексоутворення.

### ПЛАН

1. Застосування хімії в стоматології. Хімічний склад кісткової тканини.
2. Біогенні елементи, їх основна роль в організмі людини. Хвороби пов'язані з надлишком чи нестачею певних елементів. Йони металів як складові ферментів.
3. Відомості про комплексні сполуки. Основи координаційної теорії.
4. Класифікація та номенклатура комплексних сполук.
5. Типи хімічних зв'язків в комплексних сполуках
6. Ізомерія комплексних сполук.
7. Стійкість комплексних сполук. Утворення та диссоціація комплексних сполук. Хімічні властивості
8. Застосування комплексних сполук. Біологічне значення.

### 1. Застосування хімії в стоматології. Хімічний склад кісткової тканини.

Лікування зубів є одним з найдавніших напрямів медицини. Як показують результати досліджень кісток раннього періоду, захворювання карієсом і парадонтитом зустрічалися в усі часи, починаючи з самого раннього періоду людської історії. Виключно широко карієс поширився з початку XX століття і по теперішній час, у зв'язку з вживанням в їжу легкозасвоюваних продуктів, багатих вуглеводами, і не здатних очищувати зуби. Однак лікування хворих зубів протягом багатьох століть зводилося головним чином до їх видалення. Звичайно, спроби лікування зубів робилися неодноразово. Але оскільки майже всі вони були пов'язані з необхідністю "зануритися" у хворий зуб, а зробити це вдавалося далеко не завжди, спроби ці вкрай рідко приводили до успіху. Все-таки ще в давнину стоматологи намагалися впливати на тканини зуба: у IX столітті до н.е. народи Майя здійснювали проникнення у тканину зуба з допомогою круглої трубки, схожою за формою на соломинку для пиття, виготовленої з нефриту або міді. При підготовці порожнини трубку обертали долонями рук або за допомогою мотузки. Як абразивний матеріал використовувався дрібно стовчений у воді кварц, що дозволяло на зубах вирізати круглі отвори, а в I столітті нашої ери давньоримський хірург Архиген, лікар імператора Траяна, одним з перших з лікувальною метою просвердлив порожнину зуба. В даний час з'явилися якісні матеріали, сучасне обладнання, але проблема захворювання карієсом, парадонтитом, появи зубного каменю все ще залишаються проблемою через неправильне харчування. Можливо, найближчим часом саме хімія допоможе вирішити перелічені проблеми.



Отже, сучасна стоматологія - результат наукоємких технологій, в першу чергу в галузі хімії. Знання хімії, розуміння хімічних процесів дозволяє лікарям-стоматологам зорієнтуватися у виборі пломбувальних матеріалів та анестетиків, розібратися в сучасних методиках лікування та запропонувати пацієнтам якісне та безпечне лікування із застосуванням біоактивних та біологічно сумісних матеріалів.

## Хімічний склад кісткової тканини

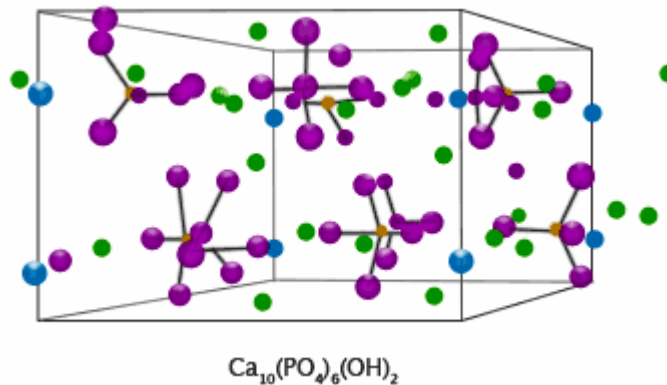
Основними складовими зуба є емаль, дентин, цемент зуба. Вони відрізняються за хімічною будовою і складом, але, незважаючи на це, всі ці тканини мають багато спільного, складаються з міжклітинної речовини або матриці, що має вуглеводно-білкову природу і велика кількість мінеральних речовин, в основному, представлених кристалами апатитів. Ступінь мінералізації вище всього у емалі і знижується в наступному напрямку: (емаль→дентин→цемент→кістка).

У цих тканинах наступний процентний вміст мінеральних, органічних речовин і води:

Таблиця 1. Вміст мінеральних речовин і води в кістковій тканині.

	Емаль	Дентин	Цемент	Кістка
Мін. речовини	95%	70%	50%	45%
Орг. речовини	1 - 1,5%	20%	27%	30%
Вода	4%	10%	13%	25%

Гідроксиапатит  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  є основною мінеральною складовою кісткової тканини.



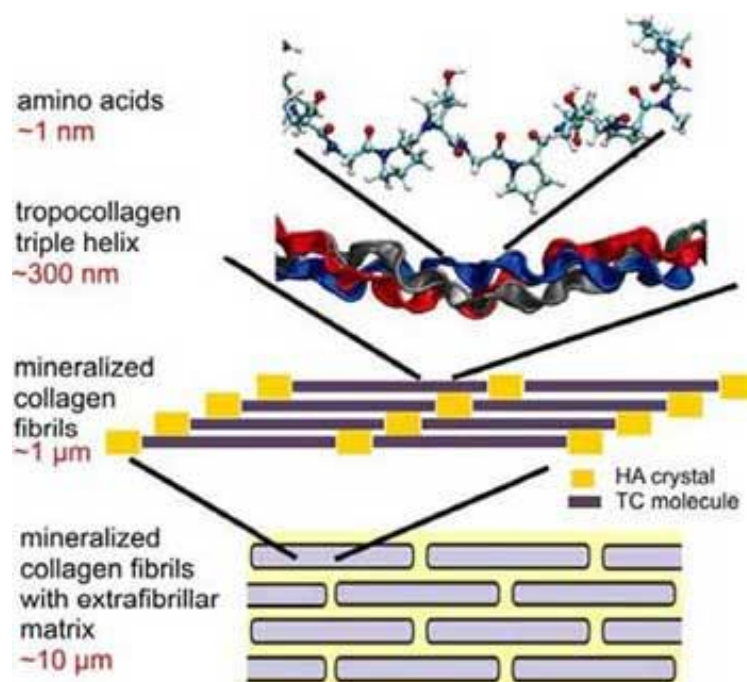
Природний ГА, як правило, є кальційдефіцитним апатитом, в якому значення  $\text{Ca/P} < 1,67$ . Формула природного апатиту є наступною:

$(\text{Ca}, \text{M})_{10}(\text{PO}_4, \text{Y})_6(\text{OH}, \text{X})_2$  – де М – катіони металів, що включають  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  та ін., Y – аніони  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  та ін., X –  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  та ін.

Заміщення  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{OH}^-$  в ГА на будь-які з перелічених катіонів та аніонів приводять до зміни параметрів кристалічної решітки, кристалічності, симетрії кристалів, термічної стабільності, морфології і розчинності, так само, як і хімічних, фізичних та біологічних властивостей. Так, заміщення  $\text{OH}^-$  групи в ГА іонами  $\text{F}^-$  може збільшити структурну стабільність і корозійну стійкість у біологічному середовищі і, як результат, покращення кристалічності та збільшення розміру кристалів. Заміщення  $\text{OH}^-$  груп на  $\text{CO}_3^{2-}$  призводить до утворення карбонатапатиту, що є досить поширеною сполукою в кістковій тканині. Група  $\text{CO}_3^{2-}$  може замінювати як  $\text{OH}^-$  групи, так і  $\text{PO}_4^{3-}$  групи. Заміщення катіонів також впливає на властивості апатиту. Наприклад, заміщення  $\text{Ca}^{2+}$  на  $\text{Mg}^{2+}$  призводить до зменшення кристалічності та збільшення розчинності апатиту.

Синтезований в організмі гідроксиапатит, разом з іншими компонентами (колагеном та водою) є основним матеріалом кісткової тканини. Кістка – це природний композитний матеріал, до складу якого входить до 60–70 % ГА, 5–8 % води, залишок складає органічна фаза (фібрили колагену). Колаген у формі фібрил з діаметром 0,1 ~ 2 мкм, забезпечує каркас,

міцність і щільність кістки. Протеїни, полісахариди виконують роль цементу між фібрилами колагену та ГА. Кристали ГА у формі пластинок та голок розташовані паралельно між фібрилами колагену.



**Рис. 1. Структурна організація кісткової тканини. Кристали гідроксиапатиту розміщені між фібрилами колагену.**

Зубні пастки, що містять фторид йони мають протикаріозну дію, оскільки йони фтору заміщують ОН-групи в структурі гідроксиапатиту зубної емалі, перетворюючи його на фторапатит  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  більш стійкий до дії кислот.

## **2. БІОГЕННІ ЕЛЕМЕНТИ, ЇХ ОСНОВНА РОЛЬ В ОРГАНІЗМІ ЛЮДИНИ. ХВОРОБИ ПОВ'ЯЗАНІ З НАДЛИШКОМ ЧИ НЕСТАЧЕЮ ПЕВНИХ ЕЛЕМЕНТІВ. ЙОНИ МЕТАЛІВ ЯК СКЛАДОВІ ФЕРМЕНТІВ.**

*Хімічні елементи, необхідні для побудови та життєдіяльності клітин та організмів, називають біогенними.*

За вмістом в організмі хімічні елементи поділяють на **макро** – ( $>10^{-2}\%$ ) та **мікро** ( $<10^{-2}\%$ ) елементи. Якщо кількість елементів менше ніж ( $10^{-12}\%$ ), то їх називають **ультрамікроелементами**.

Виходячи із значення елементів для організму людини, їх поділяють на групи:

1. **Незамінні елементи.** Вони є постійно в організмі людини і входять до складу його органічних та неорганічних сполук. Наприклад: Н, О, Са, Р, N, К, Na, S, Mg, Cl, С, I, Mn, Cu, Со, Fe, Zn, Мо, V. Дефіцит вмісту цих елементів призводить до порушення життєдіяльності організму людини.

2. **Домішкові елементи.** Вони також постійно присутні в організмі людини, але їх біологічна роль не завжди з'ясована та недостатньо вивчена. Це Ga, Sb, Sr, В, F, Br, Be, Li, Si, Sn, Cs, As, Ba, Ge, Rb, Pb, Ra, Bi, Cd, Cr, Ni, Ti, Ag, Th, Se, Hg, Th, Ce.

3. **Мікродомішкові елементи.** Є в організмі, але відомостей про кількісний вміст або значення немає. Це Sc, Tl, In, La, Pr, Sm, W, Re, тощо.

В організмі хімічні елементи знаходяться у білково-зв'язаному вигляді; іонному вигляді чи у стані зворотної рівноваги між собою. На їх вміст в організмі впливають такі чинники:

- розповсюдженість елементів у земній корі;

- здатність до утворення міцних зв'язків і ланцюга;
  - лабільність зв'язків і атомів;
  - здатність до утворення стійких координаційних сполук з біологічними молекулами;
  - утворення сполук, які добре розчиняються у воді і можуть концентруватися в організмі.
- Існують різні класифікації біогенних елементів.

**За кількісним складом** їх розподіляють на:

- макроелементи ( $10^{-2}$  % і вище), до яких відносять С, Н, О, N, Р, S, Na, Ca, K, Cl;
- мікроелементи ( $10^{-3} - 10^{-12}$  %), до яких відносять Mg, Cu, Zn, Mn, Co, Fe, I, Al, Mo;
- ультрамікроелементи (менше  $10^{-12}$  %), до яких відносять Ra, Hg.

Існує багато інших класифікацій. **О.П. Виноградов** запропонував класифікацію, згідно з якою біологічна роль елементів визначається електронною будовою їх атомів і, виходячи з цього, до біогенних елементів належать елементи s-, p-, d-блоків.

Значення біогенних елементів у організмі враховує **класифікація В.В.Ковальського**, яка вказує на роль їх в організмі: елементи, що постійно наявні в організмі, беруть участь у обміні речовин і є незамінними; елементи, які наявні в організмі, але їх біологічна роль мало вивчена; елементи, які наявні в організмі, але їх біологічна роль не з'ясована.

Якщо доведена фізіологічна активність елементів, то їх називають біотиками (**А.І.Венчиков**). Виходячи з цього вони поділені на три групи:

- до елементів I групи відносять елементи, які постійно перебувають в організмі, беруть участь в обміні речовин, входять до складу хімічних та біохімічних сполук і створюють фізико-хімічні умови для перебігу фізіологічних процесів (С, Н, О, N, Р, S, Na, Ca, K, Cl, Mg та інші);
- до елементів II групи відносять елементи, що беруть участь у процесах обміну і в більшості випадків є біокаталітичними елементами чи входять до структури ферментів (Cu, Zn, Mn, Co, Fe, I та інші);
- до елементів III групи відносять елементи, які пригнічують життєздатність мікробів (ретікуло-ендотеліальні елементи As, Hg, Sb).

Умовно елементи можна поділити на **токсичні і нетоксичні**.

**Токсичні елементи** – хімічні елементи, які чинять негативний вплив на живі організми і виявляються тільки при досягненні деякої концентрації, яка визначається природою організму

В організмі людини в значній кількості містяться легкі s- та p-елементи. Так до незамінних мікроелементів належать s-елементи першого (H), третього (Na, Mg) та четвертого (K, Ca) періодів, а також p-елементи другого (C, N, O) та третього (P, S, Cl) періодів. Решта s- та p-елементів перших трьох періодів (Li, B, As, F) є домішковими фізіологічно активними елементами. Серед незамінних s- та p-елементів великих періодів можна назвати лише йод. Фізіологічно активними серед них є Sr, As, Sc, Br.

Органи людини накопичують біогенні елементи по різному, і розподіляються вони між органами і тканинами організму нерівномірно. Більшість мікроелементів концентрується в печінці, кістках, м'язах. Їх називають депо мікроелементів. Деякі елементи мають специфічну спорідненість до того чи іншого органу. Наприклад йод концентрується в щитовидній залозі, фтор – в емалі зубів, алюміній, арсен – у волоссях та нігтях, молібден у нирках, барій – у пігментній сітківці ока.

**Хвороби, зумовлені аномальним вмістом деяких елементів у ґрунті та воді певних географічних місцевостей, називають ендемічними.**

Зони, у межах яких тварини та рослини характеризуються деяким визначеним хімічним елементним складом, називають біогеохімічними провінціями. Вони являють собою території різних розмірів із постійними характеристиками реакції організму. Встановлено, що в цих провінціях внаслідок дисбалансу мінерального живлення виникають хвороби. Хвороби, які викликаються надлишком чи дефіцитом елементів у деякій провінції, мають

характер ендемії. Недостатність йоду призводить до ендемічного зобу (у західних районах України йод додають у сіль). Надлишок фтору призводить до хронічного флюорозу (Полтавська область). Дефіцит в організмі міді призводить до деструкції кровоносних судин, дефектів сполучної тканини. У дітей дефіцит міді викликає хворобу мозку (синдром Менієса). Надлишок заліза призводить до сидерозу очей і легень (Чернігівська область), а недостатність заліза – до анемії. До анемії призводить і дефіцит кобальту. Доведено, що серцево-судинна патологія обернено залежить від жорсткості води. Чим вона вища, тим менше випадків серцево-судинних захворювань.

### ***ОСНОВНІ БІОГЕННІ s-ЕЛЕМЕНТИ. Роль в організмі.***

#### **Натрій Na**

Солі натрію в організмі знаходяться переважно в розчинному стані в плазмі крові, в лімфі, в лікворі, в травних соках. В клітинах натрію значно менше, тому він зосереджується в позаклітинних зонах. Натрій відіграє важливу роль у затриманні води в організмі. Підраховано, що 1 г натрію може затримати до 25 г води.

У зв'язку з тим, що іони натрію в рідинах і міжклітинних зонах найбільше, йому належить важлива роль у перерозподілі води між клітинами і рідинами організму, а також в регуляції обміну води в цілому. Натрій хлорид є основним матеріалом, з якого утворюється соляна кислота. В цьому процесі беруть також участь хлориди калію, кальцію та магнію. Ці солі відіграють найбільшу роль в осмотичних процесах. Іони натрію також необхідні для нормальної збудливості м'язів.

#### **Калій K**

Солі калію, як і натрію, добре розчинні у воді, вони є у всіх тканинах організму. На відміну від натрію, калій в більших кількостях міститься в клітинах, тому натрій звичайно зветься екстрацелюлярним, а калій інтрацелюлярним елементом. Так, наприклад, з 8-9 г калію, що є в крові, 95-96% знаходиться в еритроцитах і лише 3-5% у плазмі. Багато калію в травних соках. Іони калію посилюють функції парасимпатичної нервової системи і зменшують збуджуючий вплив натрію на м'язи. Калій посилює дію ацетилхоліну на нервові закінчення в м'язах.

#### **Кальцій Ca**

Основна маса кальцію міститься в кістках у вигляді солі фосфорної кислоти - гідроксиапатиту  $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$ . Мінеральна частина кісток складається з мікрокристалів гідроксиапатиту, на яких сорбуються карбонат (6%), цитрат (1%), натрій (0,7%), магній (0,7%), а також у невеликих кількостях фтор. У великій кількості є кальцій в тканинах зубів, особливо в емалі. Невеликі кількості кальцію (10-11 мкмоль) є в крові у вигляді розчинних солей ( $CaCl_2$ ). Кальцій необхідний для коагуляції крові та функції м'язів. Кальцій заспокоює нервову систему і зменшує проникність і спазм судин. Кальцієві солі входять до складу фосфопротеїду — казеїногену молока.

Обмін кальцію в організмі в значній мірі пов'язаний з вітамінами групи D, з функцією параситовидних залоз та обміном вуглеводів.

#### **Магній Mg**

Більше 50% **магнію** в організмі людини міститься в кістковій і хрящовій тканині, таким чином, він грає скелетоформуючу роль. Близько 50% магнію - в серці та м'язах, і лише менше 1% - у плазмі крові.

Виявляється, магній має найширшу біологічну роль в нашому організмі: є активатором більше 300 ферментів, бере участь у синтезі білка, активує синтез АТФ, забезпечуючи енергією кожен клітину організму, бере участь у регуляції імунної відповіді, регулює нейронну передачу і нервово-м'язову провідність, регулює тонус гладкої, скелетної мускулатури і серця, бере участь у кальцієвому обміні і формуванні кісткової тканини.

### **Властивості та біологічна роль деяких р-елементів.**

**Кисень O** - основний біогенний елемент, що входить до складу молекул усіх найважливіших речовин, що забезпечують структуру і функції кліток - білків, нуклеїнових кислот, вуглеводів, ліпідів, а також безлічі низькомолекулярних сполук. У кожній рослині чи тварині кисню набагато більше, ніж будь-якого іншого елемента (у середньому близько 70%). М'язова тканина людини містить 16% кисню, кісткова тканина - 28.5%; усього в організмі середньої людини (маса тіла 70 кг) міститься 43 кг кисню.

**Хлор Cl** міститься у вигляді аніону солей натрію, калію, кальцію, магнію та марганцю у всіх рідинах організму людини та тварин. Аніони хлору разом з іонами натрію та калію відіграють основну роль у підтриманні сталості осмотичного тиску плазми крові, лімфи та інших рідин. Більша частина (65 — 70%) всього осмотичного тиску плазми крові забезпечується хлоридами. Вони відіграють важливу роль у підтриманні іонної рівноваги, а отже, і регуляції концентрації водневих іонів. Іонам хлору та хлоридам взагалі належить також важлива роль в утворенні соляної кислоти шлункового соку.

### **Бром Br**

Найбільший вміст бромиду відзначають в мозковій речовині нирок, щитовидної залози, тканині головного мозку, гіпофізі.

Бром входить до складу шлункового соку, впливаючи (поряд з хлором) на його кислотність. Додаткова потреба в бромі становить 0,5-2 мг.

Основними джерелами бромиду в харчуванні людини є хліб і хлібопродукти, молоко та молочні продукти, бобові. У нормі в плазмі крові міститься близько 17 ммоль / л бромиду (близько 150 мг / 100 мл плазми крові).

Бром при надмірному накопиченні пригнічує функцію щитовидної залози, перешкоджаючи вступу в неї йоду. Солі бромиду надають гальмівну дію на ЦНС, активують статеву функцію, збільшуючи обсяг еякулята і кількість сперматозоїдів в ньому.

### **Йод I**

В організмі людини міститься близько 25 мг йоду, з яких 15 мг — у щитовидній залозі. Йод входить до складу гормону щитовидної залози — тироксину. Крім того, в невеликій кількості він завжди є в крові, що необхідно для нормальної функції щитовидної залози. Додаткова потреба в йоді дорівнює приблизно 100 мікрограмам, або найменше 1 мікрограму на 1 кг ваги тіла.

При недостатності йоду у воді і їжі послаблюється функція щитовидної залози і замість залозистої тканини розростається сполучна тканина, утворюючи досить значні нарости на передній поверхні ший. В зв'язку з цим і захворювання має назву зобної хвороби.

**Флуор F** відноситься до біомікроелементів і відіграє значну роль в розвитку і мінералізації кісток зубів. У крові людини місткість фтору коливається в межах 0,03-0,07%. Значно більше його є в кістках (10-30 %) і особливо багато є в зубах (в емалі 120- 150 мг %, в дентині близько 50 мг %).

В медицині деякі фторомістки сполуки зустрічаються, як лікарські засоби, вони використовуються для наркозу, в кількості кровозамінників. В кістках і зубах фтор знаходиться в нерозчиненому вигляді фтору кальцієвої солі, фосфорної кислоти фтор апарата.

**Селен Se** справляє на організм антигістамінну, антиалергенну, антитератогенну, антиканцерогенну, радіопротекторну, детоксикаційну й інші дії.

Найвища концентрація селену реєструється у міокарді, печінці, нирках, гіпофізі і скелетних м'язах. Вміст селену в крові відображує його рівень в організмі і коливається в середньому від 100 до 130 мкг/л.

Мікроелемент гальмує старіння організму, підтримує еластичність тканин, бере участь у детоксикації солей важких металів (кадмію, ртуті, арсену, свинцю, нікелю), хлорорганічних сполук, елементного фосфору та інсуліну. Сполуки мікроелемента підвищують світлочутливість сітківки ока, стимулюють активність неспецифічних чинників імунітету.

З дефіцитом селену в організмі пов'язують патогенез атеросклерозу, панкреатиту, артриту, гематозу, інших захворювань.

**Фосфор Р** у позаклітинних рідинах становить лише 1% від загального фосфору організму. Велика частина (70%) загального фосфору в плазмі виявлена, як складова частина органічних фосфоліпідів.

- Фосфор присутній в живих клітинах у вигляді орто-і пірофосфорної кислот, входить до складу нуклеотидів, нуклеїнових кислот, фосфопротеїдів, фосфоліпідів, коферментів, ферментів.

- Неорганічний фосфат входить до складу буферної системи крові та регулює її кислотно-основну рівновагу.

При нестачі фосфору в організмі розвиваються різні захворювання кісток. Надмірне надходження фосфору призводить до розвитку підвищеного вмісту фосфору в крові, що провокує розвиток сечокам'яної хвороби.

### **Властивості та біологічна роль деяких d-елементів.**

#### **Залізо Fe**

Біологічна роль заліза обумовлена головним чином тим, що воно входить до складу гемоглобіну, міоглобіну та великої групи ферментів тканинного дихання.

В організмі людини міститься 3-5 г заліза, з яких близько

- 73 % знаходиться в гемоглобіні,
- 3-5 % - у міоглобіні,
- 15-16% зв'язано у вигляді залізо-білкових комплексів – феритину, що є запасною формою заліза;

- 0,1% міститься в плазми у вигляді залізовмісного білка сидерофіліну та 0,1% входить до складу ферментів.

**Гемоглобін** – складний білок, що містить і небілкову гем-групу, на долю якого випадає близько 4% маси гемоглобіну. Гем являє собою комплекс заліза (II) з макроциклічним лігандом – порфірином і має плоску будову. В цьому комплексі атом заліза зв'язаний з чотирма донорними атомами азоту макрокілля так, що атом заліза знаходиться в центрі цього порфіринового кілля. П'ятий зв'язок атом заліза утворює з атомом азоту імідазольної групи гістидину – амінокислотного залишку глобіну.

**Мідь (купрум) Cu** необхідна для процесу утворення крові при нестачі в організмі людини або тварини міді послаблюється утворення гемоглобіну і розвивається анемія. мідь підсилює дію інсуліну і гормонів гіпофіза, які стимулюють розвиток і функцію статевих залоз.

Мідь виявлено в еритроцитах та печінці — у вигляді білка гемокупреїну. Крім того, вона утворює комплекси з білками плазми. Мідь входить до складу ферментів: альдолази, каталази. Малі дози міді гальмують розпад глікогену і тим самим сприяють збереженню його в організмі. Солі міді застосовуються в очній, дерматологічній, урологічній та гінекологічній клініці.

#### **Цинк Zn**

Необхідний для нормального функціонування кісткової тканини, шкіри, має імуностимулюючу дію, необхідний для регуляції рівня чоловічих статевих гормонів, нормального протікання вагітності, поліпшення якості зору, регуляції функцій нервової системи, нормалізації процесів травлення, нормалізації рівня цукру в крові, має антиоксидантну дію.

#### **Міститься в:**

- устриці, креветки, оселедець, макреля,

- м'ясо, яловича печінка, м'ясо птиці, молоко, сир, яйця
- насіння гарбуза, соняшнику, бобові, гриби, вівсяна і гречана крупи, волоський горіхи, часник, цвітна та качанова капуста, спаржа, часник, картопля, буряк, морква,
- яблука, груші, сливи, вишня.

Добова потреба: 10 - 20 мг

#### **Кобальт Со**

- бере участь у процесі кровотворення, утворенні еритроцитів, бере участь у засвоєнні заліза;
- нормалізує обмін речовин, сприяє відновленню клітин;
- стимулює ріст кісткової тканини;
- має антиатеросклеротичну та імуностимулюючу дію;
- запобігає загостренню нервових захворювань.

**Вітамін В<sub>12</sub>** - єдиний з поживних речовин, що містить мікроелемент кобальт, необхідний для нашого здоров'я. Цей вітамін бере активну участь в обміні білків, жирів і вуглеводів в тісній взаємодії з вітаміном С, фолієвої та пантотенової кислотами. Щоб у нас були здорові нерви і ми були у всеозброєнні перед повсякденними стресами, він старанно допомагає мільярдам молекул фолієвої кислоти при виробленні холіну. Ціанокобаламін забезпечує вступ каротинів в обмін речовин і їх перетворення в активний вітамін А. Нарешті, у взаємодії з іншими речовинами вітамін запускає основний життєвий процес - синтез дезоксирибонуклеїнової і рибонуклеїнової кислот. Це білкові речовини, з яких складаються клітинні ядра і які містять всю спадкову інформацію.

#### **Манган Mn**

- допомагає усунути безсилля, покращує м'язові рефлекс;
- покращує пам'ять, зменшує нервову дратівливість;
- зміцнює опорно-руховий апарат, усуває хрускіт у суглобах, відчуття скутості в руках і ногах, підтримує повноцінну структуру кісткової тканини, знижуючи ризик деформації суглобів;
- запобігає розвитку атеросклерозу;
- нормалізує статеву функцію;
- нормалізує роботу щитовидної залози;
- нормалізує вуглеводний обмін.

**Де міститься:** бобові, горіхи, гречка, рис, пшеничні висівки, вівсянка, брусниця, чорниця, малина, черемха, чорна смородина, суниця, морква, зелений чай, шпинат, петрушка.

### **3. ВІДОМОСТІ ПРО КОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ. ОСНОВИ КООРДИНАЦІЙНОЇ ТЕОРІЇ.**

За своїм складом хімічні сполуки поділяються на прості та складні. Наприклад  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$ , Na, K – прості сполуки;  $H_2O$ ,  $H_2SO_4$ , NaCl, KOH – складні сполуки.

В кінці XIX століття були одержані ще більш складні за своєю структурою і складом молекулярні сполуки, так звані комплексні, або координаційні:  $K_3[Fe(CN)_6]$ ,  $K_4[Fe(CN)_6]$ ,  $Na_3[Al(OH)_6]$ . До координаційних сполук належать ферменти, більшість гормонів, гемоглобін, хлорофіл, лікарські препарати та біологічно активні речовини.

Є наступні визначення комплексних сполук:

**1. Комплексні сполуки — це хімічні сполуки, кристалічні решітки яких складаються з комплексних груп, утворених внаслідок взаємодії іонів або молекул, здатних існувати самостійно.**

**2. Комплексні сполуки — молекулярні сполуки, утворення яких з більш простих сполук не пов'язане з виникненням нових електронних пар.**

Отже комплексними називаються сполуки, в кутах кристалічної решітки яких розміщені комплексні йони, здатні до самостійного існування в розчинах.

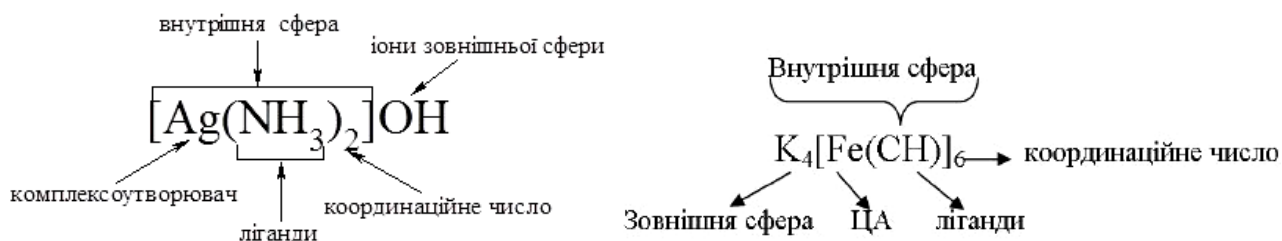


Кординаційна теорія **Альфреда Вернера** (1893 р.) пояснює основні властивості комплексних сполук.

Згідно з цією теорією, в кожній комплексній сполуці є **центральный атом або йон**, що називається – **комплексоутворювач**. Навколо нього розташовані (координовані) в певному порядку інші йони, атоми або молекули, що називаються **лігандами (адендами)**.

Комплексоутворювач зв'язаний з лігандами полярним ковалентним зв'язком за донорно-акцепторним механізмом і утворює **внутрішню сферу комплексу**. При цьому центральний атом є акцептором електронної пари, а ліганди - донором електронної пари.

Внутрішня сфера в формулах комплексних сполук записується в квадратних дужках. Вона може бути нейтральною або мати позитивний чи негативний заряд. У більшості випадків навколо внутрішньої сфери утворюється ще і **зовнішня сфера комплексу** із йонів, які не зв'язані безпосередньо з центральним атомом чи йоном. Між внутрішньою та зовнішньою сферами комплексу існує, як правило, йонний зв'язок.



Сполукам з КЧ 6 відповідає геометрична конфігурація октаедр, в центрі якого міститься центральний атом, а у вершинах – координовані групи. В деяких сполуках КЧ 6 реалізується у вигляді тригональної призми і тетрагональної біпіраміди.

Значно менше сполук з іншими КЧ. Для сполук з КЧ 2 можливі дві геометричні конфігурації: лінійна і кутова. Для сполук з КЧ 3 найбільш характерною є конфігурація трикутника і тригональної піраміди. Сполуки з КЧ 5 за структурою можна поділити на дві групи, які мають тетрагонально-пірамідальну і тригонально-біпірамідальну будову.

Сполуки з КЧ 8 можуть мати такі геометричні структури: куб, квадратна антипризма, додекаедр. В основі будови сполук з КЧ 9 лежить тригональна призма, у вершинах якої розміщуються 6 лігандів, а інші три – напроти центрів трьох вертикальних площин призми; центральний атом міститься у просторовому центрі призми.

Аналізуючи КЧ багатьох комплексних сполук, Вернер зробив висновок, що заряд центрального іона є основним фактором, який впливає на координаційне число.

**Таблиця 2. Найбільш вірогідні координаційні числа в залежності від заряду комплексного йону**

Заряд центрального іона	КЧ
+1	2
+2	4 ; 6
+3	6 ; 4
+4	8

КЧ 6 зустрічається в комплексних сполуках  $Pt^{4+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,

КЧ 4 – в комплексних  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pd^{2+}$ ,  $Pt^{2+}$ ,

КЧ 2 – у комплексах  $Ag^+$ ,  $Cu^+$ .

Наведені КЧ відповідають максимальному насиченню координаційної сфери і належать до координаційно-насичених сполук. Не завжди у розчинах створюються умови, потрібні для цього, і тоді виникають координаційно-ненасичені комплекси з меншими координаційними числами.

#### 4. КЛАСИФІКАЦІЯ ТА НОМЕНКЛАТУРА КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК.

Існують наступні класифікації комплексних сполук:

- **За координаційним числом;**

Ліганди, які приєднуються до комплексоутворювача одним  $\sigma$ -зв'язком, є монодентними ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ). Якщо ліганд приєднаний до комплексоутворювача двома  $\sigma$ -зв'язками, то його називають бідентатним ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ), а якщо декількома  $\sigma$ -зв'язками – полідентатним ( $(\text{HOOCCH}_2)_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2\text{OOC})_2$ ). Полідентатні ліганди звичайно утворюють циклічні угруповання (хелати). Дентантність може бути змінною залежно від природи комплексного іона.

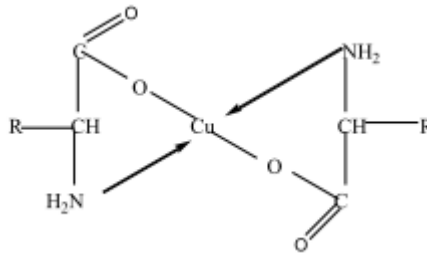


Рис.2. Хелатна сполука  $\alpha$ -амінокислота з йонами купруму.

- **За зарядом внутрішньої сфери:**

За знаком заряду комплексного іона розрізняють:

**-аніонні комплекси**, наприклад

$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  – калію гексаціаноферат(II);

$\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$  – натрію тетрагідроксоалюмінат(III).

Назви утворюються так: Спочатку окремим словом зазначають назву зовнішньої сфери у родовому відмінку, потім вказують кількість лігандів (ди-, три-, тетра-, пента-, гекса- і т.д.), потім назви лігандів у алфавітному порядку ( $\text{NH}_3$  -амін;  $\text{H}_2\text{O}$ -аква;  $-\text{Cl}$ -хлоро). Далі називають комплексоутворювач з додаванням закінчення –ат і ступені його окиснення у дужках.

**-катионні комплекси**, наприклад:

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$  –діамінсрібла (I) хлорид

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Br}$  –гексааквахром (III) бромід

Назви утворюються так: спочатку називають окремим словом координаційний іон як описано вище, тільки іон комплексоутворювач зазначається у називному відмінку, потім вказують назву аніонів зовнішньої координаційної сфери;

**-нейтральні комплекси**, наприклад:

$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$  – триакватрихлороалюміній;

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{CN})_2]$  – діаміндиціаноплатина.

- **За належністю до певного класу** розрізняють комплексні кислоти ( $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ ), комплексні основи ( $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ ), комплексні солі ( $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ).

- **По типу або природі координаційного зв'язку:**

1. Моноядерні сполуки з позитивним ступенем окиснення центрального атома. До них відносять аква-, аміно-, ацидокомплекси.

2. Поліядерні сполуки, які містять два або кілька центральних атомів того самого або різних елементів з позитивним ступенем окиснення. Для них характерним є утворення місткових зв'язків через один, два або три ліганди. Тому комплекси можуть з'єднуватися між собою вершинами, ребрами або гранями.

До координаційних сполук належать також ізо- й гетеро-полікислоти та їхні солі з кисневими містками.

3. Сполуки з негативним ступенем окиснення центрального атома  $\text{H}_2[\text{SO}_4]$ .

4. Хелатні та внутрішньокомплексні сполуки містять бі- або полідентатний ліганд, який ніби «захоплює» центральний атом. Наявність у хелатах циклічних угруповань значно збільшує їхню стійкість порівняно з аналогічними нециклічними. Найбільш стійкими є комплекси з п'яти – або шестичленними циклами (хелатний ефект і правило циклів Чугаєва, 1906). Внутрішньокомплексними сполуками називають циклічні сполуки нейтрального типу, в яких той самий ліганд сполучений звичайним і побічним зв'язками. Такі сполуки характерні для амінокарбонових кислот.

- **По типу лігандів:** аміакати, амінати, ацидокомплекси, аквакомплекси, гідроксокомплекси, різнолігандні (змішані) комплекси, хелатні комплекси.

**Аміакати** – комплекси, в яких лігандами є молекули аміаку, наприклад:  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$  - хлорид діамінсрібла (I);

Відомі комплекси, аналогічні аміакатам, у який роль ліганду виконують молекули амінів:  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  (метиламін),  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$  (етиламін),  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  (етилендіамін En). Такі комплекси називають **амінатами**.

**Аквакомплекси** – лігандом виступає вода:  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Br}$  – бромід гексааквахром (III). Гідратовані катіони, які є у одному розчині, містять як центральну ланку аквакомплекс. У кристалічному стані деякі з аквакомплексів утримують і кристалізаційну воду. Кристалізаційна вода не входить до складу внутрішньої сфери, вона зв'язана не так міцно, як координувана, і легше віддається при нагріванні.

**Ацидокомплекси** – лігандами є аніони. До них належать комплекси типу подвійних солей, наприклад, (їх можна подати як продукт поєднання двох солей –  $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{KCl}$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_2 \cdot 4\text{KCN}$ ); комплексні кислоти  $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ ,  $\text{H}_2[\text{CoCl}_4]$ ; гідроксокомплекси  $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4]$ ,  $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ .

**Різнолігандні.** Між цими трьома класами існують перехідні ряди, які включають комплекси з різними лігандами:  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Cl}$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ ,  $\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ ,  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ .

**Циклічні або хелатні** (клішнєподібні) комплексні сполуки. Вони містять бі- або полідентатний ліганд, який ніби захоплює центральний атом подібно до клішні раку.

Стрілкою в цих комплексах позначається донорно-акцепторний зв'язок. Прикладами таких комплексів є оксалатний комплекс заліза(III)  $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  та етилендіаміновий комплекс Pt(IV) -  $[\text{PtEn}_3]^{4+}$ .

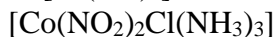
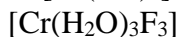
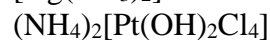
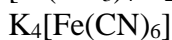
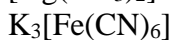
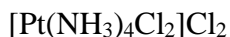
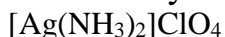
До групи хелатів належать і внутрішньокомплексні сполуки, у яких центральний атом входить до складу циклу, утворюючи ковалентні зв'язки з лігандами різними способами: донорно-акцепторними і за рахунок неспарених атомних електронів. Комплекси такого роду дуже характерні для амінокарбонових кислот.

### **Основні правила міжнародної номенклатури комплексних сполук (IUPAC)**

1. Для аніонних комплексів, наприклад  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  – калію гексаціаноферрат(II);  $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$  – натрію тетрагідроксоалюмінат. Назви утворюються так: спочатку називають **катіон**, потім вказують кількість лігандів (**ди-, три-, тетра-, пента-, гекса-** і т.д.) , потім назви **лігандів** у алфавітному порядку, але спочатку називають заряджені ліганди, а потім нейтральні ( $\text{NH}_3$  - амін;  $\text{H}_2\text{O}$ -аква; - Cl-хлоро). Далі називають комплексоутворювач з додаванням закінчення **-ат** і ступені його окиснення у дужках.
2. Для катіонних комплексів спочатку називають ліганди починаючи з їх кількості, (**ди-, три-, тетра-, пента-, гекса-** і т.д.) , потім назви **лігандів** у алфавітному порядку, але спочатку називають заряджені ліганди, а потім нейтральні, потім йон комплексоутворювач в називному відмінку з вказуванням його валентності у дужках. Наприкінці окремим словом зазначають назву зовнішньої сфери у родовому відмінку, наприклад:  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$  –діамінсрібла (I) хлорид;  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Br}$  – гексааквахром (III) бромід.

3. Для нейтральних комплекси, наприклад:  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$  – триакватрихлороалюміній;  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{CN})_2]$  – діаміндиціано платина. Назви утворюються, як описано вище, при цьому можна не вказувати ступінь окиснення комплексоутворювача, оскільки він визначається однозначно.

Назвати наступні сполуки:



### 5. ТИПИ ХІМІЧНИХ ЗВ'ЯЗКІВ В КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУКАХ

Іони, які містяться у зовнішній координаційній сфері, пов'язані з внутрішньою координаційною сферою іонними зв'язками (*іоногенно*), а у внутрішній сфері – *неіоногенно*. Заряд комплексного іона дорівнює алгебраїчній сумі зарядів комплексоутворювача та лігандів, при цьому заряд нейтральних молекул дорівнює нулю.

Атомні орбіталі комплексоутворювача, що беруть участь в утворенні зв'язків, піддаються гібридизації, тип якої зумовлюється кількістю, природою та електронною структурою лігандів і яка, в свою чергу, зумовлює геометричну будову комплексу. Якщо в утворенні донорно-акцепторного зв'язку беруть участь  $sp$ -гібридизовані орбіталі, то комплекс має лінійну будову, якщо  $sp^3$ -гібридизовані – тетраедричну, якщо  $dsp^2$  – квадратну, якщо  $dsp^3$  – тригональну біпіраміду, якщо  $d^2sp^3$  – октаедричну. Наприклад, катіони  $\text{Pt}^{2+}$  і  $\text{Pt}^{4+}$  у комплексах  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  і  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{4+}$  оточені різною кількістю лігандів і зазнають різної гібридизації, тому і мають різну геометричну будову: квадратну за рахунок  $dsp^2$ -гібридизації в  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  і октаедричну за рахунок  $d^2sp^3$ -гібридизації в  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{4+}$ . На схемі електронні пари комплексоутворювачів показані стрілками, а електронні пари лігандів – крапками:



Таблиця 3. Приклади будови комплексів за методом валентних зв'язків.

Комплекс	Забудова орбіталей комплексоутворювача	Тип гібридизації орбіталей	Геометрична структура комплексу
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$		$sp$	Лінійна
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$		$sp^3$	Тетраедрична
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$		$dsp^2$	Квадратна
$[\text{NiCl}_4]^{2-}$		$sp^3$	Тетраедрична
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$		$d^2sp^3$	Октаедрична
$[\text{CoF}_6]^{3-}$		$sp^3d^2$	Октаедрична
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$		$d^2sp^3$	Октаедрична
$[\text{FeF}_6]^{4-}$		$sp^3d^2$	Октаедрична
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$		$d^2sp^3$	Октаедрична

## 6. ІЗОМЕРІЯ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК

Координаційні сполуки мають сталий кількісний склад і характеризується певним розміщенням лігандів навколо центрального атома. Зміна розміщення лігандів у межах однієї координаційної сфери, обмін їх місцями з зовнішніми іонами або зміна характеру приєднання до центрального атома багатоатомного ліганда призводить до змін властивостей сполуки, тобто до ізомерії.

**Ізомерія – це явище існування сполук з однаковим хімічним складом, але з різною будовою і властивостями.**

Для координаційних сполук відомі такі види ізомерії:

**Просторова ізомерія:**

Геометрична (цис- і транс-ізомерія);

Оптична

**Структурна ізомерія:**

**Сольватна (гідратна) ізомерія** – обумовлена обміном молекул або іонів лігандів з молекулами розчинника (води)

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$  - фіолетовий

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}$  – світло-зелений

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}$  – темно-зелений

**Геометрична ізомерія** в координаційних сполуках спостерігається тоді, коли ліганди у внутрішній сфері розміщуються по – різному відносно один одного.

**Геометричні ізомери** відрізняються за:

- Фізичними, так цис-ізомер має помаранчеві кристали, розчинний у воді, проявляє потипухлинну дію, а транс-ізомер – має жовті кристали, нерозчинний у воді, токсичний.
- Хімічними властивостями

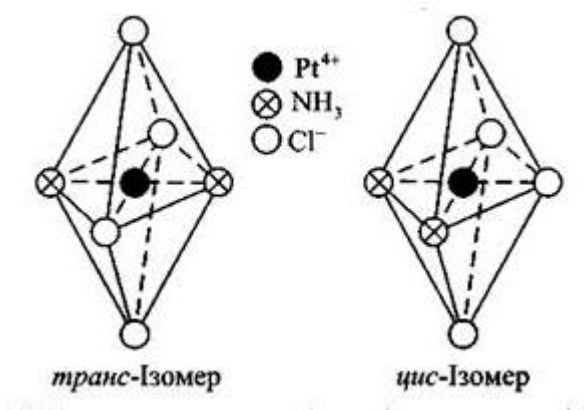
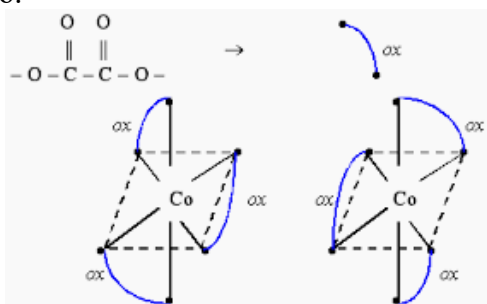


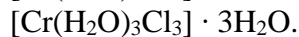
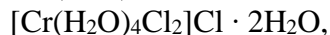
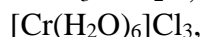
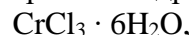
Рис. 3. Будова геометричних ізомерів.

**Оптичні ізомери** відносяться один до одного як предмет і його дзеркальне відображення. Два оптичні ізомери обертають площину поляризації світла на однаковий кут: один-вправо, а другий-вліво.



За фізичними і хімічними властивостями оптичні ізомери практично не відрізняються один від одного. Причиною *сольватної ізомерії* є неоднаковий розподіл молекул розчинника між внутрішньою і зовнішньою сферами координаційної сполуки. Для кристалогідратів таку ізомерію називають гідратною.

Кристалогідрат хлориду хрому (III),



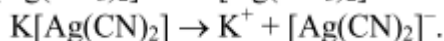
*Іонізаційна ізомерія* зумовлена різним розподілом іонів між внутрішньою і зовнішньою сферами, наприклад:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Br}_2$  і  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{Cl}_2$ .

*Координаційна ізомерія* зв'язана з переходом лігандів від одного комплексоутворювача до другого:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$  і  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$ .

*Ізомерія зв'язку* може виявлятися тоді, коли ліганди містять два різних атоми, здатних координуватись з центральним атомом. Наприклад, у солях з  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{X}_2$  і  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{X}_2$  група  $\text{ONO}$  зв'язана з  $\text{Co(III)}$  через кисень, а група  $\text{NO}_2$  – через нітроген.

## 7. СТИЙКІСТЬ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК. УТВОРЕННЯ ТА ДИССОЦІАЦІЯ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Розчинні аніонні та катіонні комплексні сполуки у розведених водних розчинах найчастіше виявляють себе як сильні електроліти і піддаються електролітичній дисоціації, при якій внутрішня та зовнішня сфери існують у вигляді самостійних іонів. Такий процес називається первинна дисоціація, яка у більшості випадків проходить повністю. При цьому комплексний іон, що утворюється, поводить себе як єдине ціле. Наприклад:



Поряд з первинною дисоціацією дуже незначною мірою відбувається вторинна дисоціація – розщеплення внутрішньої сфери комплексу на складові частинки:



Оскільки комплексний іон виявляє себе як надзвичайно слабкий електроліт, вторинна дисоціація підлягає закону діючих мас. Тому можна записати вираз константи рівноваги, яка для комплексних іонів називається константа нестійкості:

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

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

Деякі комплексні сполуки мають дуже нестійку внутрішню сферу і досить великі значення констант нестійкості ( $10^{-1}$ ). 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 прості іони, наприклад:

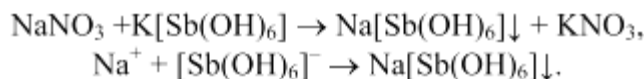


Величини констант нестійкості комплексів наводяться у спеціальних довідниках.

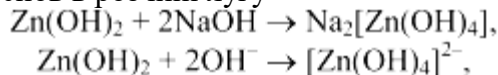
**Константа нестійкості є мірою міцності комплексного йону:** чим менше значення  $K_{\text{нест}}$ , тим міцніший комплексний йон.

### Хімічні властивості:

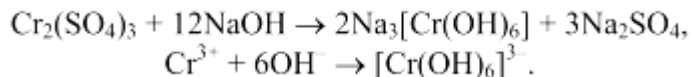
1. Реакції обміну:



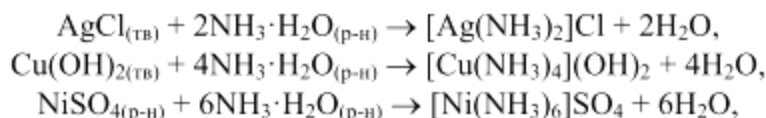
2. Розчинення амфотерних основ в розчині лугу



3. Реакції обміну з солями:

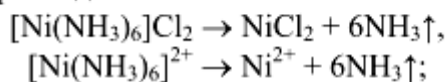


4. Утворення аміакатів:

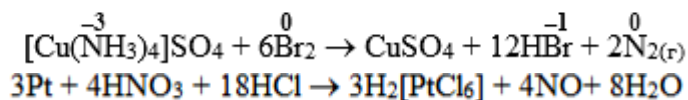


Руйнуватися аміакати можуть різними способами:

- при нагріванні, наприклад:



- при окисненні:

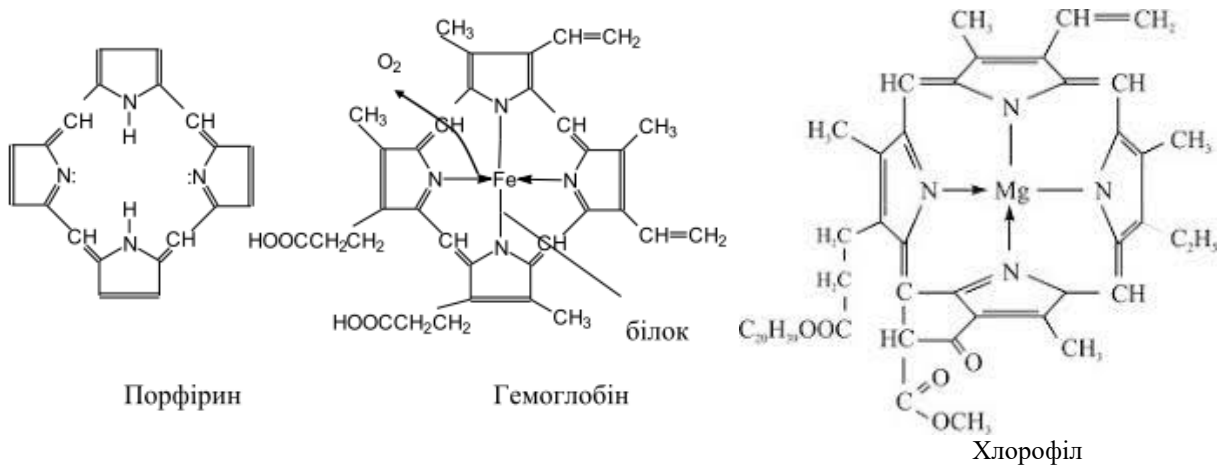


### **8. ЗАСТОСУВАННЯ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК. БІОЛОГІЧНЕ ЗНАЧЕННЯ.**

Комплексні сполуки в організмі відіграють значну роль, тому що біологічно важливі іони металів знаходяться у вигляді комплексних сполук. Концентрація їх підтримується шляхом контролю протеїнами та гормонами крізь координаційні системи. Недостатня кількість або надлишок деяких іонів металів приводить до тяжких захворювань (недостатня кількість міді приводить до деструкції судин, цирозу печінки; надлишок іонів міді викликає хворобу Вільсона, інфаркт міокарда, ревматизм). Комплекси, які вміщують іони заліза (II), запасують, транспортують кисень, забезпечують тканини  $\text{O}_2$ . Наприклад, гемоглобін, бере участь у перенесенні кисню з легень у тканини; міоглобін накопичує кисень у м'язах і структурно подібний до гемоглобіну; цитохроми, гемовмісні білки, які виконують роль переносника електронів від субстрату, що окиснюється до кисню. У залізовмісних біокомплексах, атом заліза розміщений у центрі плоскої порфіринової системи. Порфірини – високоспряжені молекули, які вміщують чотири пірольних кільця, з'єднаних між собою метиленовими групами в N-положенні. У молекулі порфірину два протони, пов'язані з атомом азоту пірольного кільця, легко заміщуються на атом заліза (кобальту) з утворенням хімічного зв'язку.

**Гемоглобін** - це комплекс йону феруму і піролу ( 5-членний гетероцикл).

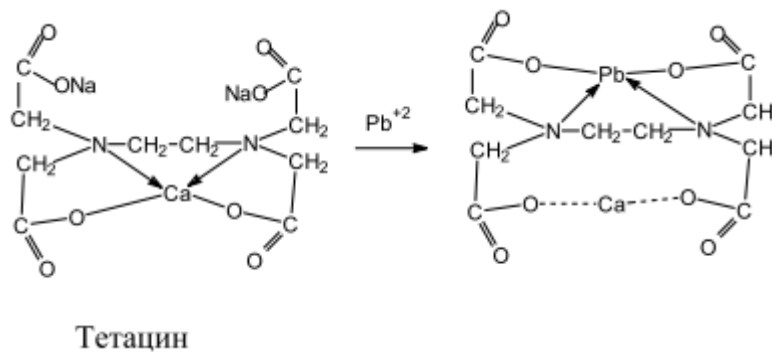
**Хлорофіл** - комплекс тих же лігандів з йоном магнію. Деякі вітаміни є внутрішньо-комплексними сполуками. Важливу роль відіграють в процесах транспорту йонів металів з ґрунту в рослини.



Комплексні сполуки платини входять в арсенал фармакологічних засобів сучасної хіміотерапії раку. В цьому відношенні привертає увагу препарат із вмістом платини - поліплатиллен (ПП), який являє собою кон'югат комплексної сполуки поли{гексакис[хлороамминакваплатини(II)]}- $\mu$ - дезоксирибонуклеат.

Комплексні сполуки та комплексоутворення широко використовують у якісному аналізі та синтезі для розділення й добування рідкісних металів, у медицині тощо. Комплексні сполуки використовуються для допінг-контролю.

При отруєннях важкими та рідкоземельними металами для лікування застосовують комплексоутворювачі, які є багатоосновними органічними кислотами або їх солями, що вміщують у своєму складі аміногрупи (амінокислоти). Широко використовують динатрієву сіль етилендіамінтетрацтової кислоти (трилон Б) при отруєнні сполуками кальцію. Трилон Б перетворюється на тетацин, який є ефективним антидотом при отруєнні солями кобальту, ртуті, кадмію, барію та свинцю. Комплексні сполуки деяких іонів металів із комплексонами відносно малоактивні. Вони більш стійкі, ніж комплексні сполуки тих самих іонів із протеїнами.



Комплексоутворювачі застосовують як антиоксиданти при зберіганні лікарських препаратів, деяких вітамінів, донорської крові.

## ВИСНОВКИ

1. Комплексні сполуки містять у вузлах кристалічної решітки складні комплексні іони, які зберігаються навіть при розчиненні чи розплавленні речовини. Відповідно до координаційної теорії у центрі кожного іона знаходиться комплексоутворювач – атом чи простий іон, – що має вакантні валентні орбіталі, за рахунок яких за донорно-акцепторним механізмом він координує навколо себе ліганди.
2. Ліганди можуть мати негативний заряд чи бути нейтральними, але при цьому обов'язково містити неподілену електронну пару на одному з атомів. Надзвичайно рідко зустрічаються позитивно заряджені ліганди.
3. Існує декілька класифікацій комплексних сполук: за належністю до певного класу речовин, за зарядом комплексу (аніоні, катіоні, нейтральні), за природою лігандів



(гідроксо-, аква-, амін-, ацидокомплекси тощо), за кількістю ядер. Назви комплексних сполук утворюються відповідно до правил міжнародної номенклатури IUPAC.

4. Більшість аніонних і катіонних комплексних сполук у водних розчинах піддаються електролітичній (первинній) дисоціації на внутрішню і зовнішню сфери. Внутрішня сфера, тобто власно комплексний іон, у свою чергу теж може дисоціювати дуже незначною мірою (вторинна дисоціація). Константа рівноваги процесу вторинної дисоціації називається константою нестійкості і характеризує міцність комплексного іона: чим меншою є величина константи нестійкості, тим стійкіший комплекс і тим менше він дисоціює на складові частини.
5. Для комплексних сполук відомо декілька видів ізомерії (просторова, сольватна, іонізаційна, координаційна), кожна з яких відрізняється певними ознаками і зумовлює специфічні властивості комплексів.
6. Природа хімічного зв'язку в комплексі визначає його міцність, реакційну здатність, магнітні та оптичні властивості. Для пояснення хімічного зв'язку в комплексних сполуках використовують електростатичну модель, методи валентних зв'язків та інші теорії, які доповнюють та поглиблюють одна одну.

### Виконайте завдання та перевірте правильність їх розв'язання з еталоном відповіді

1. Яка комплексна сполука містить йон $[\text{BeF}_4]^{2-}$ ?	а) $[\text{BeF}_4]\text{F}_2$ ; б) $[\text{BeF}_4]\text{SO}_4$ ; в) $\text{Cs}_2[\text{BeF}_4]$ ; г) інша відповідь
2. Заряд комплексного йона у сполуці $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN}_6)]_2$ дорівнює:	а) $-3$ ; б) $+6$ ; в) $+3$ ; г) інша відповідь
3. Ступінь окиснення комплексоутворювача в сполуці $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$ дорівнює:	а) $+3$ ; б) $+6$ ; в) $-6$ ; г) інша відповідь.
4. Координаційне число комплексоутворювача в сполуці $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{ClNO}_3]\text{Cl}$ дорівнює:	а) 4; б) 2; в) 6; г) інша відповідь
5. Вкажіть схему вторинної дисоціації комплексної сполуки $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4](\text{OH})$	а) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4](\text{OH}) \rightarrow \text{Co}^{3+} + 5\text{NH}_3 + \text{SO}_4^{2-} + \text{OH}^-$ ; б) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]^+ = \text{Co}^{3+} + 5\text{NH}_3 + \text{SO}_4^{2-}$ ; в) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]^+ = \text{Co}^{3+} + \text{NH}_3 + \text{SO}_4^{2-}$ ; г) інша відповідь

<p>6. Вкажіть вираз константи нестійкості для <math>K_2[Ni(H_2O)_2(CNS)_4]</math>:</p>	<p>а) <math>K_{\text{н}} = \frac{[Ni^{2+}][2H_2O][4CNS]^-}{[Ni(H_2O)_2(CNS)_4]^{2-}}</math>;</p> <p>б) <math>K_{\text{н}} = \frac{[Ni^{2+}][H_2O]^2[CNS^-]^4}{[Ni(H_2O)_2(CNS)_4]^{2-}}</math>;</p> <p>в) <math>K_{\text{н}} = \frac{[K^+]^2[Ni^{2+}][H_2O]^2[CNS^-]^4}{[K_2[Ni(H_2O)_2(CNS)_4]]}</math>;</p> <p>г) інша відповідь</p>
<p>7. Виберіть вірну назву комплексної сполуки <math>[Pt(NH_3)_4ClNO_3]Cl_2</math>:</p>	<p>а) хлорид нітрохлорогексаамінплатини (II);</p> <p>б) хлорид нітрохлоротетраамінплатини (II);</p> <p>в) хлорид нітрохлоротетраамінплатини (IV);</p> <p>г) інша відповідь</p>
<p>8. Яка формула відображає склад йодиду гексааквахрома (III)?</p>	<p>а) <math>Cr[(OH)_6]I_3</math>;</p> <p>б) <math>[Cr(H_2O)_6]I_3</math>;</p> <p>в) <math>[Cr[(H_2O)_5]I_2]</math>;</p> <p>г) інша відповідь</p>

### Рекомендована література

1. Порецький А.В., Баннікова-Безродна О.В., Філіппова Л.В. Медична хімія: Підручник. — К.: ВСВ “Медицина”, 2012. — 384 с.
2. Музиченко В.П. Медична хімія Медицина (Київ). — 2010. — 496 с.
3. Миронович Л.М. Медична хімія: Навчальний посібник. — Київ: Каравела, 2008. — 159 с.
4. Медицинская химия: учебник / В. А. Калибабчук [и др.] ; ред. В. А. Калибабчук. - К.: Медицина, 2008. - 400 с.
5. Калібабчук В.О. Медична хімія: Підр.для вузів/В.О. Калібабчук, Л.І. Грищенко, В.І. Миронович Л.М., Мардашко О.О. Медична хімія: Навчальний посібник. — Київ: Каравела, 2007. — 168 с.
6. Григор’єва В.В., Самійленко В.М., Сич А.М. Загальна хімія. — К.: Вища школа, 1991. — 431 с.
7. Романова Н.В. Загальна та неорганічна хімія. —К.: Вища школа, 1998. — 480с.
8. Глінка М.Л. Загальна хімія. К.: Вища школа, 1982. —724 с.
9. Хухрянский В.Г., Циганенко А.Я., Павленко Н.В. Химия биогенных элементов. — К.: Высшая школа, 1990. —208 с.
10. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. — М.: Высшая школа, 1988.— 640 с.