

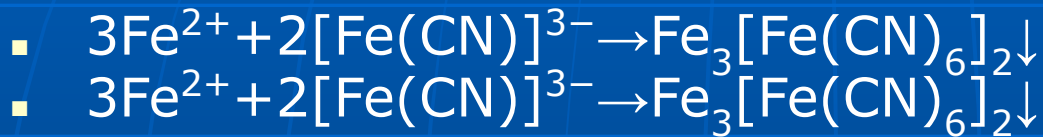
*Комплексні сполуки.
Комплексоутворення в біологічних
системах.*

План лекції

1. Поняття про комплексні сполуки. Теорія Вернера.
2. Номенклатура комплексних сполук.
3. Класифікація та ізомерія комплексних сполук.
4. Хімічний зв'язок у комплексних сполуках.
Поведінка комплексних сполук у розчинах.
5. Використання комплексних сполук.

- Перші речовини, віднесені до комплексних сполук, застосовувалися берлінськими художниками як фарби – це турнбулева синь і берлінська блакить
- **Комплексні сполуки: а) турнбулева синь**
- $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$;
- б) берлінська блакить
- $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$
-

- Спочатку турнбулеву синь одержали випадково (а потім і використовували для фарбування тканин) на заводах Турнбуля при дії на солі феруму(II) червоної кров'яної солі



- Берлінську блакить отримано теж випадково – берлінським майстром Дисбахом, який виготовляв фарби для художників на основі отруйної жовтої кров'яної солі :



- Ці речовини набули важливого значення в аналітичній хімії як якісні реагенти для розпізнавання та ідентифікації сполук, що містять катіони Fe^{2+} і Fe^{3+}

- .

- Пізніше були одержані та застосовані на практиці комплексні сполуки кобальту (III), які мають однаковий якісний склад, але відрізняються кількісним сполученням компонентів. Ці речовини стали основою кобальтових фарб, кожна з яких має характерне забарвлення:
- Комплексні сполуки входять до складу багатьох мінералів (наприклад, кріоліту
- $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$
- на процесах комплексоутворення базується відділення золота від пустої породи (у вигляді комплексної солі
- $\text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2]$
- ,
- у фотосправі теж використовують комплексні сполуки
- $(\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2])$
- . Природні металоорганічні речовини гемоглобін і хлорофіл, без яких неможливо уявити життя на Землі, – також комплексні сполуки:

- одна й та ж сама речовина залежно від умов може поводити себе по-різному. Наприклад, у твердому стані сіль загального складу
- $\text{Pb}(\text{CNS})_2 \cdot 4\text{KCNS}$
- містить у вузлах кристалічної решітки складні йони $[\text{Pb}(\text{CNS})_6]^{4-}$
- що не руйнуються і при його розчиненні в органічних розчинниках, в яких відбувається електролітична дисоціація:
- $\text{K}_4[\text{Pb}(\text{CNS})_6] \rightleftharpoons 4\text{K}^+ + [\text{Pb}(\text{CNS})_6]^{4-}$
- Виходячи з цього, $\text{K}_4[\text{Pb}(\text{CNS})_6]$ слід було б віднести до комплексних сполук. Але одночасно у водних розчинах ця речовина дуже нестійка і швидко розпадається на більш прості йони, тобто поводить себе як подвійна сіль:
- $\text{Pb}(\text{CNS})_2 \cdot 4\text{KCNS} \rightleftharpoons 4\text{K}^+ + \text{Pb}^{2+} + 6\text{CNS}^-$
-

1. **Поняття про комплексні сполуки. Теорія Вернера.**

Комплексні сполуки або **координаційні сполуки** – складні сполуки, в яких можна виділити центральний атом (комплексоутворювач) і безпосередньо зв'язані з ним молекули або йони - так звані ліганди або аденти. Центральний атом та ліганди утворюють внутрішню сферу (комплекс), молекули або йони, які оточують комплекс - зовнішню сферу. Центральним атомом можуть бути як метали, так і неметали.

Основні положення координаційної теорії Вернера

Найбільш вдало властивості і будову комплексних сполук пояснює координаційна теорія, запропонована в 1893 році шведським хіміком Альфредом Вернером.

Комплексоутворювачем вважають центральний атом чи іон, до якого приєднуються нейтральні молекули або аніони.

Найчастіше комплексо-утворювачами є катіони d-металів: Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} і багато інших.

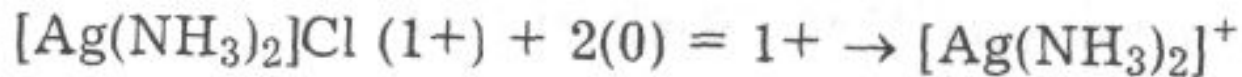
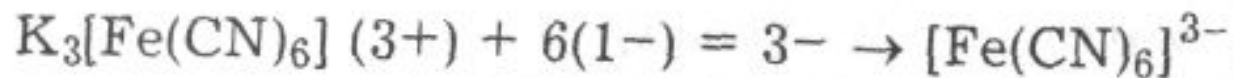
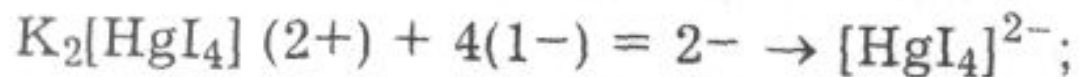
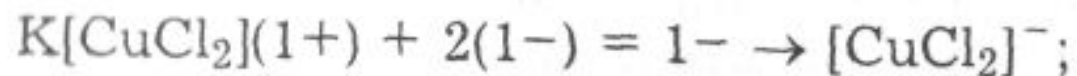
Лігандами (приєднаними частинками) називають молекули або іони, які координуються навколо комплексоутворювача.

Координаційне число визначається числом місць у просторі, які може надавати комплексоутворювач для приєднання лігандів. Воно залежить як від природи комплексоутворювача, так і від характеру лігандів.

Координаційна теорія Вернера

Ступінь окиснення комплексоутворювача	Характерні координаційні числа	Координаційні числа, які рідко трапляються	Комплексоутворювачі
+1	2	3	Cu^+ , Ag^+ , Au^+
+2	4	6	Cu^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Pt^{2+} , Pd^{2+} , Sn^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}
+3	6	4	Fe^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Au^{3+}
+4	6	8	Pt^{4+} , Pb^{4+} , Sn^{4+}

Внутрішню координаційну сферу комплексної сполуки складають комплексоутворювач разом з лігандами, які приєдналися відповідно до координаційного числа комплексоутворювача. Заряд внутрішньої координаційної сфери визначається сумою зарядів комплексоутворювача й усіх лігандів:



- **Протиіони** — це іони зовнішньої сфери (катиони або аніони), які компенсують заряд внутрішньої координаційної сфери, щоб речовина загалом була електронейтральною. Якщо замінити зовнішні іони, властивості речовини змінюються мало, якщо ж змінити один з компонентів у внутрішній координаційній сфері комплексу, то утвориться нова сполука із зовсім іншими властивостями.
- **Дентатність ліганду** визначається числом атомів, які одночасно можуть утворювати зв'язки з комплексоутворювачем. Наприклад, молекула NH_3 займає лише одне координаційне місце, і тому цей ліганд є *монодентатним*.

Комплексоутворювачі:

Іони металів: Ag^+ , Cu^{2+} , Cu^+ , Co^{3+} , Al^{3+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Pt^{4+} , Cr^{3+} , Au^{3+} ,
 Fe^{2+} , Fe^{3+} ...

Атоми неметалів з позитивним ступенем окиснення: S^{+4} , S^{+6} , P^{+3}

Ліганди:

а) монодентантні (утворюють один хімічний зв'язок з центральним атомом)

* одноатомні іони: S^{2-} , F^- , Cl^- , I^- , Br^- ;

* складні іони: OH^- , SO_3^{2-} , CN^- , NO_2^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_4^{2-} , NO_3^- ;

* нейтральні молекули: H_2O , NH_3 , NH_2OH , CH_3NH_2 , C_6H_6 ,
 $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$.

б) бідентантні (утворюють два хімічних зв'язки з центральним атомом)

* складні іони: $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CO_3^{2-} , SO_4^{2-} (цей іон проявляє одночасно властивості моно- та бідентантного іону)

* нейтральні молекули: $\text{NH}_2\text{-NH}_2$, $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$
комплексна сполука

- Cu^{2+} - комплексоутворювач (центральний атом)
- NH_3 – ліганд (адденд)
- $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ - комплексний іон (внутрішня координаційна сфера)
- SO_4^{2-} - аніон (зовнішня координаційна сфера)

2. Номенклатура комплексних сполук

Сполуки, що містять комплексний аніон

1. Називають електронегативні ліганди з закінченням на „о”:

Cl^- – хлоро, CN^- – ціано, NO_3^- – нітро і т.д.

2. Називають катіон зовнішньої сфери позначаючи їх грецькими числівниками:

2 – ди, 3 – три, 4 – тетра, 5 – пента, 6 – гекса, 7 – гепта, 8 – окта

3. Якщо в сполуці присутні ліганди – нейтральні молекули, позначають і їх (NH_3 – амін, H_2O – аква).

4. Центральному атому дають латинську назву елемента з закінченням „ат” (якщо елемент має змінну ступінь окислення, її вказують в дужках римськими цифрами перед назвою елемента).

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

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

$\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ – натрій тетрааквоцинкат

Сполуки, що містять комплексний катіон

1. Називають аніон, що утворює зовнішню координаційну сферу (сульфат, нітрат).
2. Дають назву комплексному катіону:
 - * називають електронегативні ліганди із закінченням на „о”
 - * називають молекулярні ліганди із закінченням на „о” (якщо вони є)
3. Вказують кількість лігандів грецькими числівниками.
4. Називають центральний атом відповідно до української назви елемента в родовому відмінку



3. Класифікація та ізомерія комплексних сполук

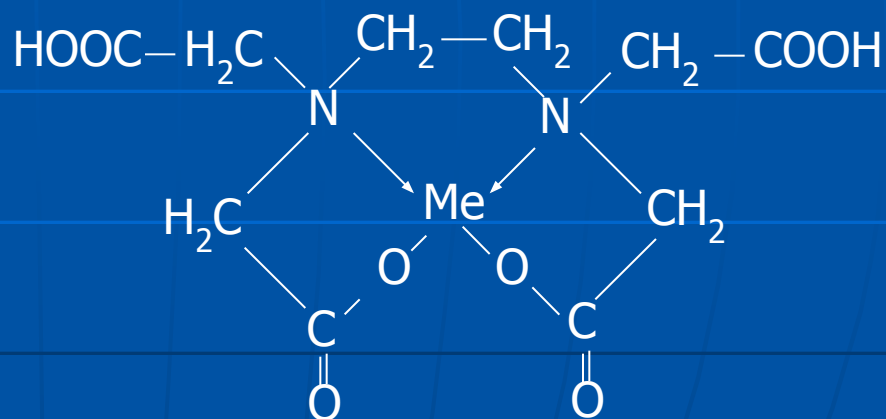
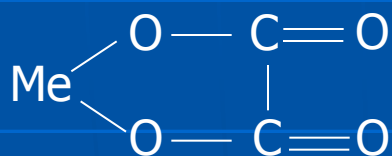
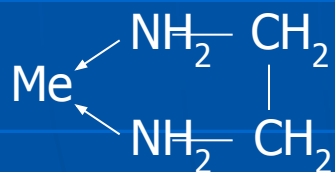
Існують класифікації комплексних сполук:

- По координаційному числу;
- По ступеню окиснення;
- По типу донорних атомів лігандів;
- По типу або природі координаційного зв'язку;
- По електронній конфігурації атома або іону металу.

Широко прийнятою є класифікація комплексних сполук по типу лігандів, які утворюють внутрішню координаційну сферу комплексів

1. ОДНОЯДЕРНІ (містять один центральний атом)

- Аміакати $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$
- Аквакомплекси $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$
- Ацидокомплекси $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$
- Змішанолігандні $\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]$
- Циклічні (хелатні)



2. ПОЛІЯДЕРНІ

- * Місткові $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5 - \text{OH} - (\text{NH}_3)\text{Cr}]\text{Cl}_3$
- * Кластери $(\text{CO})_5\text{Mn} - \text{Mn}(\text{Co})_5$

Ізомерія комплексних сполук

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

Для координаційних сполук відомі такі види ізомерії:

А. Просторова ізомерія:

- * Геометрична (цис- і транс-ізомерія);
- * Оптична

Б. Структурна ізомерія:

- * Сольватна (гідратна)
- * Іонізаційна
- * Координаційна
- * Ізомерія зв'язку

Структурна ізомерія комплексних сполук:

1. *Іонізаційна ізомерія* полягає в різному розміщенні іонів у внутрішній і зовнішній сферах.

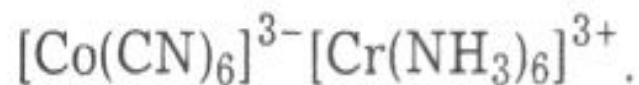
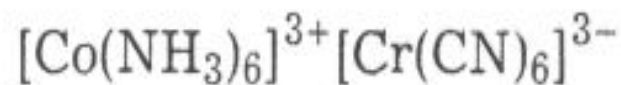
2. *Гідратна ізомерія* полягає в різному розміщенні молекул води у внутрішній і зовнішній координаційних сферах. Найкраще проявляється у солей хрому.

3. *Ізомерія зв'язку.*

Деякі ліганди, наприклад іони CN^- , NCS^- , NO_2^- , мають по два донорні атоми і можуть координуватися різними способами, тобто є амбідентатними лігандами.

4. *Координаційна ізомерія* за якої

комплексоутворювачі немовби обмінюються лігандами:

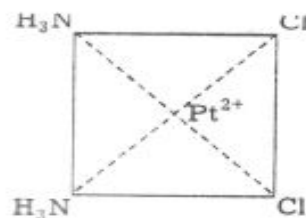


Просторова ізомерія комплексних сполук:

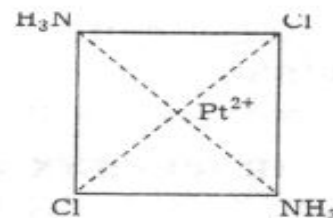
1. Геометрична ізомерія

полягає в різному просторовому положенні лігандів відносно комплексоутворювача.

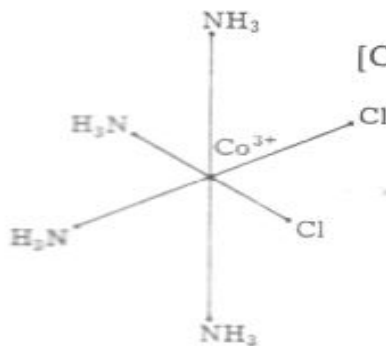
[2]



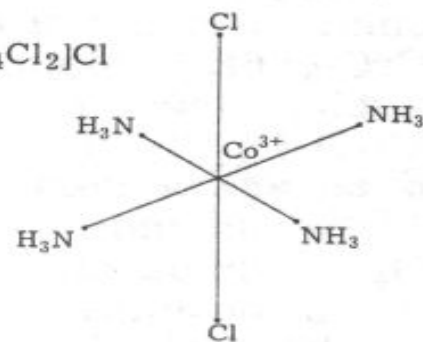
цис-Ізомер
(однакові ліганди розміщені поряд)



транс-Ізомер
(однакові ліганди розміщені діагонально)



цис-Ізомер



транс-Ізомер

2. Оптична ізомерія характерна для різнолігандних або хелатних комплексних сполук, у цьому разі один ізомер є дзеркальним відбитком іншого.

4. Хімічний зв'язок у комплексних сполуках. Поведінка комплексних сполук у розчинах.

У наш час для пояснення утворення, будови та властивостей комплексних сполук використовують три теорії:

- * метод валентних зв'язків,
- * теорію кристалічного поля,
- * метод молекулярних орбіталей.

Основні положення теорії кристалічного поля можна сформулювати так:

1. Комплексні сполуки стійко існують через електростатичну взаємодію центрального іона з лігандами.
2. Центральний іон розглядають з врахуванням його електронної будови і тих змін, які спричиняють ліганди своїм електростатичним полем. Ліганди розглядають тільки як носії певного заряду, а їх власну електронну структуру не враховують.
3. Взаємодія між центральним атомом і лігандами кількісно описують законами і математичним апаратом квантової механіки.

Недоліки. Не враховує участі електронів лігандів в утворенні хімічних зв'язків з центральним іоном і тому застосовується, головним чином, для комплексних сполук з переважно іонним характером зв'язку між центральним атомом і лігандами.

Метод валентних зв'язків

Хімічні зв'язки, які виникають в процесі комплексоутворення, мають донорно-акцепторне походження, тобто утворюються за рахунок неподільної електронної пари одного із взаємодіючих атомів і вільної орбіталі другого атома.

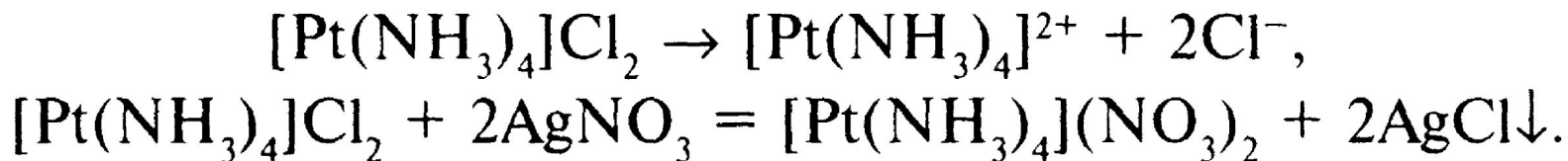
Отже, МВЗ пояснює певні значення КЧ і геометричні форми комплексних іонів або молекул. Але взаємодія між центральним атомом і лігандами в комплексних сполуках не зводиться лише до донорно-акцепторної. Існують ліганди, які здатні приймати електрони металу на вакантні орбіталі, наприклад на вільні d – орбіталі. Такі ліганди називаються Π – акцепторами, а зв'язок їх з центральним атомом Π – дативним.

Метод молекулярних орбіталей

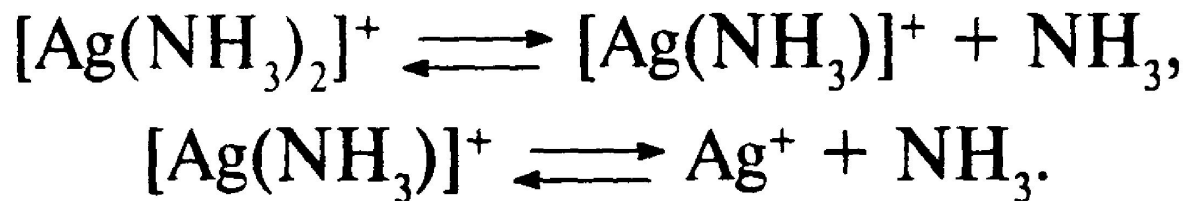
В області координаційних з'єднань узагальнення, отримані на основі методу МО, названі теорією поля лігандів. Головна особливість її полягає в тому, що зважаючи зазвичай високої симетрії координаційного вузла МО молекули або іона координаційної сполуки класифікуються за поданнями симетрії і принципову схему їх утворення з орбіталей лігандів можна найчастіше побудувати, не проводячи конкретних розрахунків.

Поведінка комплексних сполук у розчинах

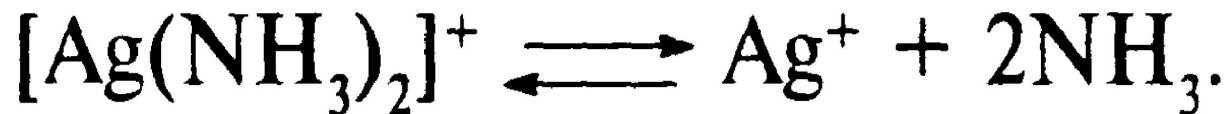
Розрізняють **первинну** та **вторинну** дисоціацію сполук. У розчині кожна молекула комплексної сполуки розпадається на **комплексний іон** та **іони зовнішньої сфери**. Оскільки іони зв'язані з катіонами та аніонами зовнішньої сфери за допомогою іонного зв'язку, первинна дисоціація комплексних сполук перебігає за типом сильних електролітів. Процес дисоціації необоротній. Тому йони зовнішньої сфери повністю взаємодіють з реактивами, які утворюють з ними важкорозчинні сполуки:



Комплексні іони, у свою чергу, підлягають вторинній дисоціації, внаслідок якої відщеплюють ліганди. Така дисоціація протікає за типом слабких електролітів. Цей етап дисоціації є ступінчастим і оборотнім:



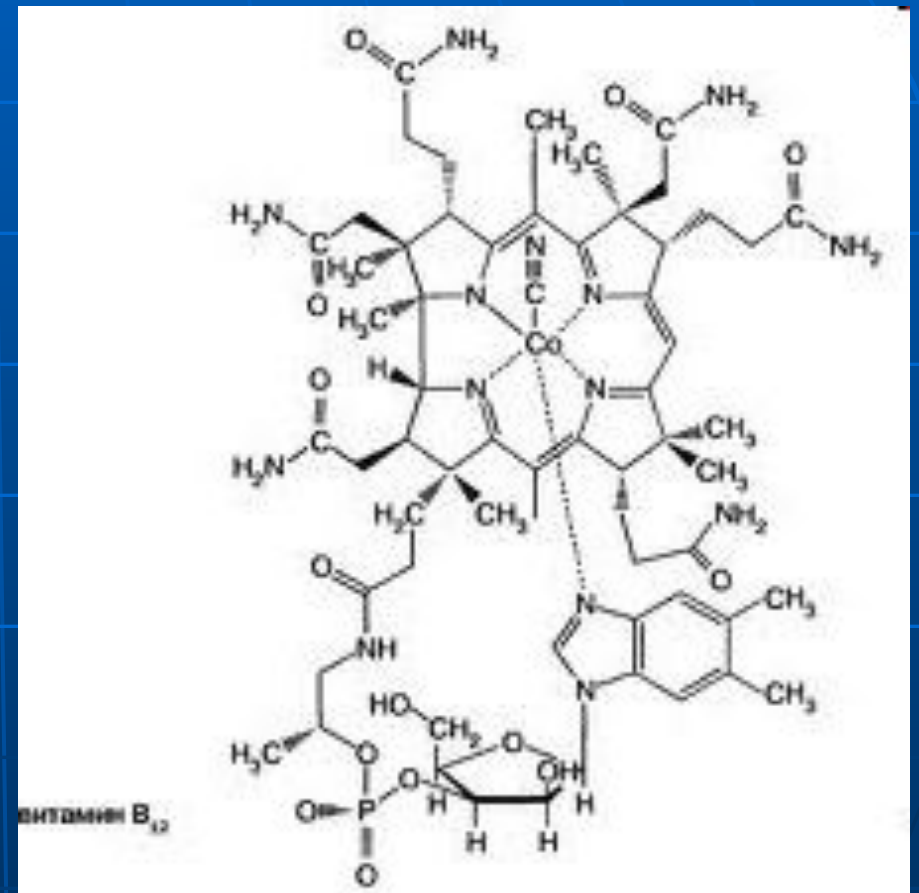
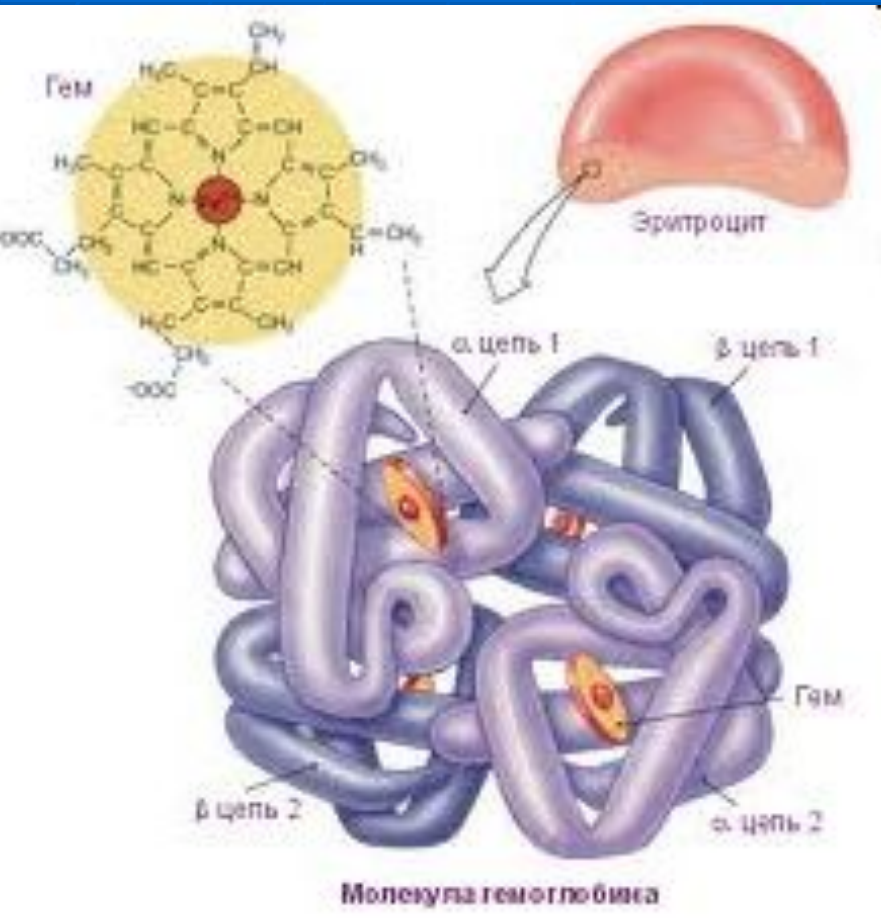
Сумарний процес виражають за рівнянням реакції:



5. Використання комплексних сполук у медицині.


- Сполуки Ауруму з прадавніх часів використовували для лікування прокази. Нині комплекси цього металу застосовують для лікування ревматоїдних артритів, наприклад хризолан $\text{Na}_3[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$.
- Комплексні сполуки Цинку широко використовують у дерматології як протимікробні засоби.
- Карбоніли Феруму, зокрема ферроцерон (натрієва сіль карбоксибензоїл-ферроцену) належить до нових медичних препаратів для лікування ферумдефіцитних (залізодефіцитних) анемії.

Біологічно важливі комплексні сполуки



Дайте будь-ласка відповіді на дані запитання:

1. Що таке комплексні сполуки?
2. У чому полягає суть координаційної теорії Верненра?
3. Застосування комплексних сполук у медицині.



Дякую за увагу