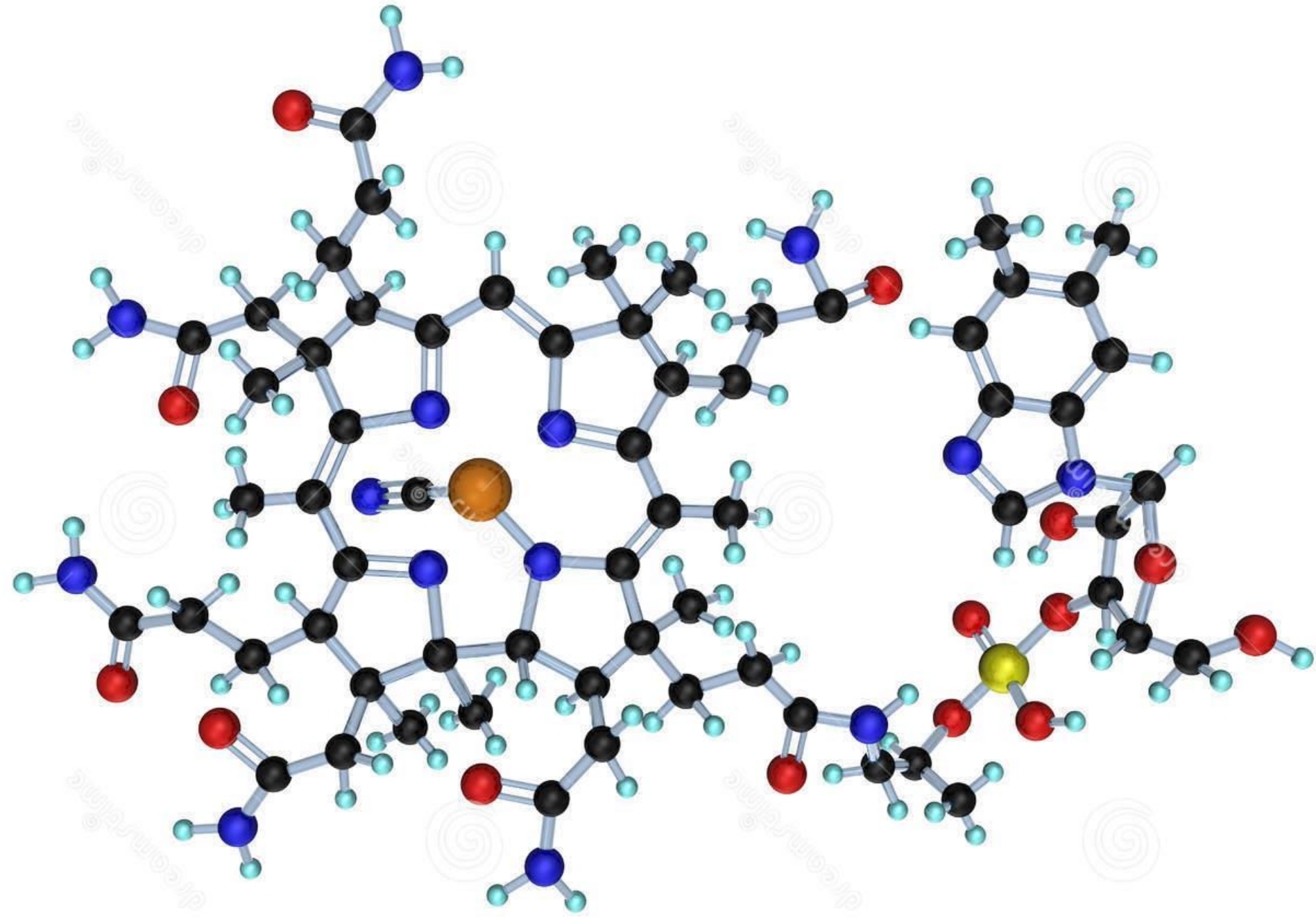


КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ В



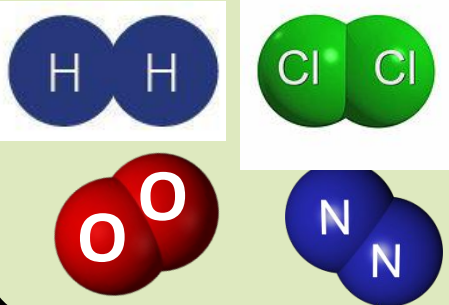
ТИПИ ХІМІЧНИХ СПОЛУК

За своїм складом хімічні сполуки поділяються на прості та складні. Наприклад, H_2 , O_2 , Cl_2 , N_2 – прості сполуки; H_2O , H_2SO_4 , HCl , KOH , NH_3 , NO_2 – складні сполуки. В кінці XIX століття були одержані ще більш складні за своєю структурою і складом молекулярні сполуки, які назвали комплексними, наприклад: $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$, $\text{Br}_2[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$.

прості сполуки

Молекули складаються з атомів одного елемента.

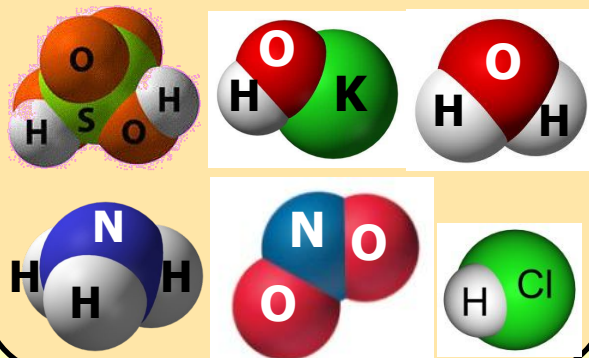
У хімічних реакціях не можуть розкладатися з утворенням інших речовин.



складні сполуки

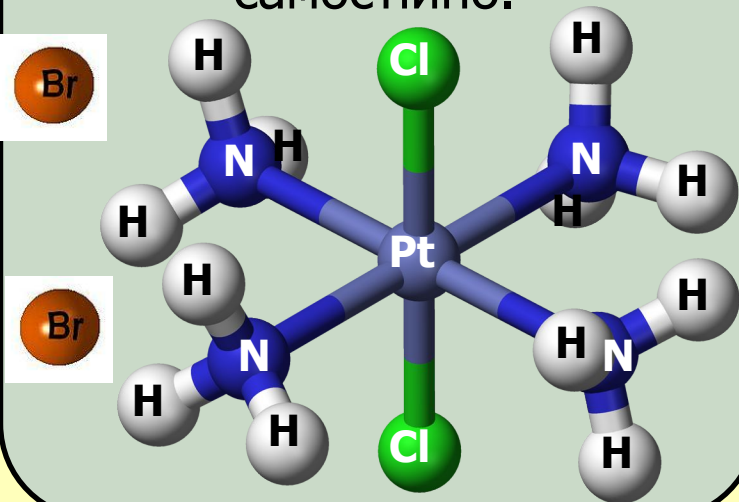
Молекули складаються з атомів різних хімічних елементів.

У хімічних реакціях розкладаються з утворенням декількох інших речовин.



комплексні сполуки

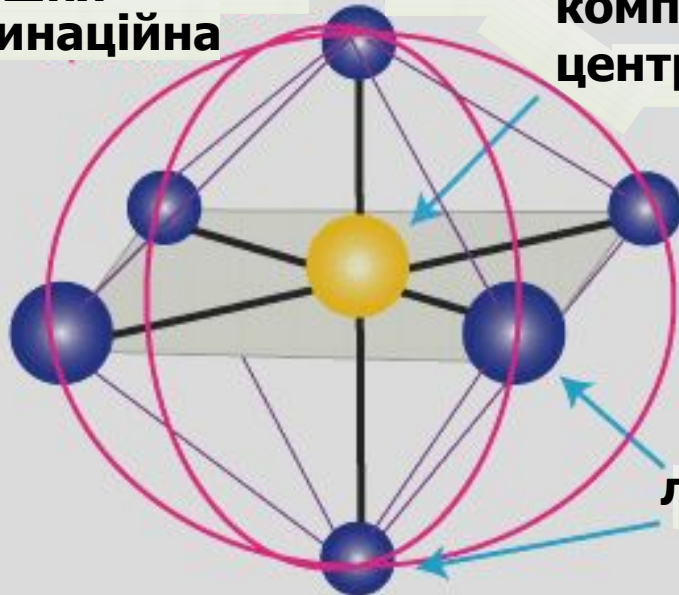
Сполуки, кристалічні решітки яких складаються з комплексних груп, утворених внаслідок взаємодії йонів або молекул, здатних існувати самостійно.



координаційні сполуки

Головною ознакою комплексних сполук є координація, тому їх називають координаційними. У 1893 році швейцарський хімік Альфред Вернер створив теорію, яка дозволила пояснити особливості будови комплексних (координаційних) сполук. Згідно з цією теорією в кожній комплексній сполуці є комплексоутворювач – центральний атом (йон), навколо якого розташовані (координовані) в певному порядку інші йони, атоми або молекули, які називають лігандами (адендами). Комплексоутворювач зв'язаний з лігандами полярним ковалентним зв'язком за донорно–акцепторним механізмом. Комплексоутворювач разом з лігандами складають внутрішню координаційну сферу комплексу.

**внутрішня
координаційна
сфера**



**комплексоутворювач –
центральний атом (йон)**

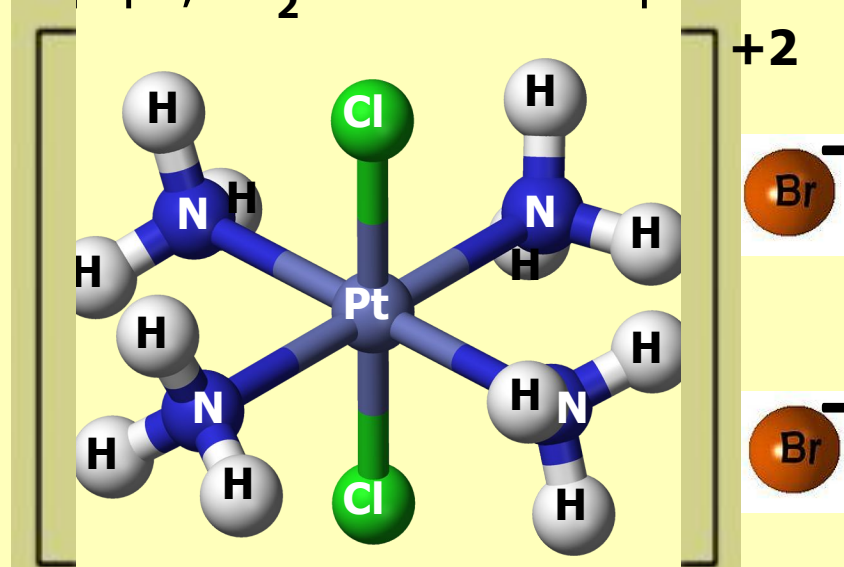
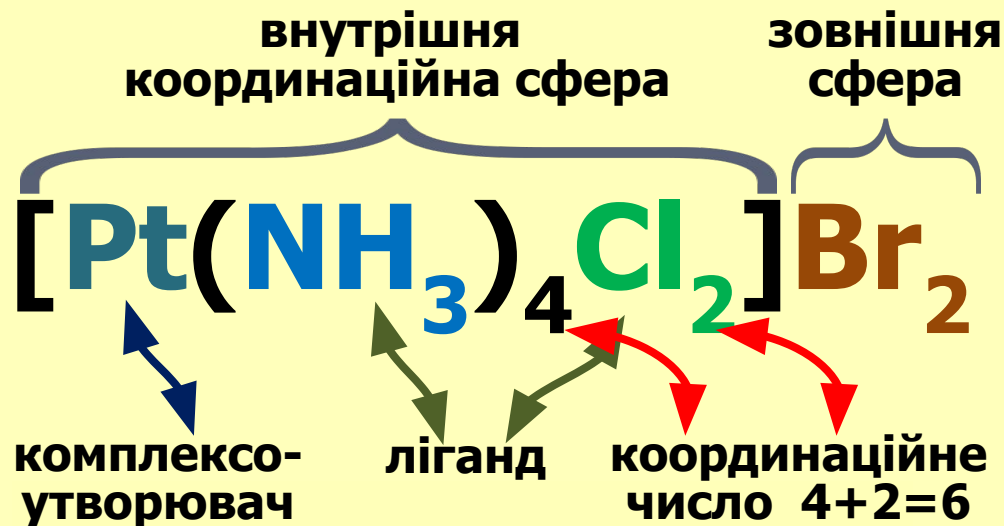
ліганд (аденд)



Альфред Вернер

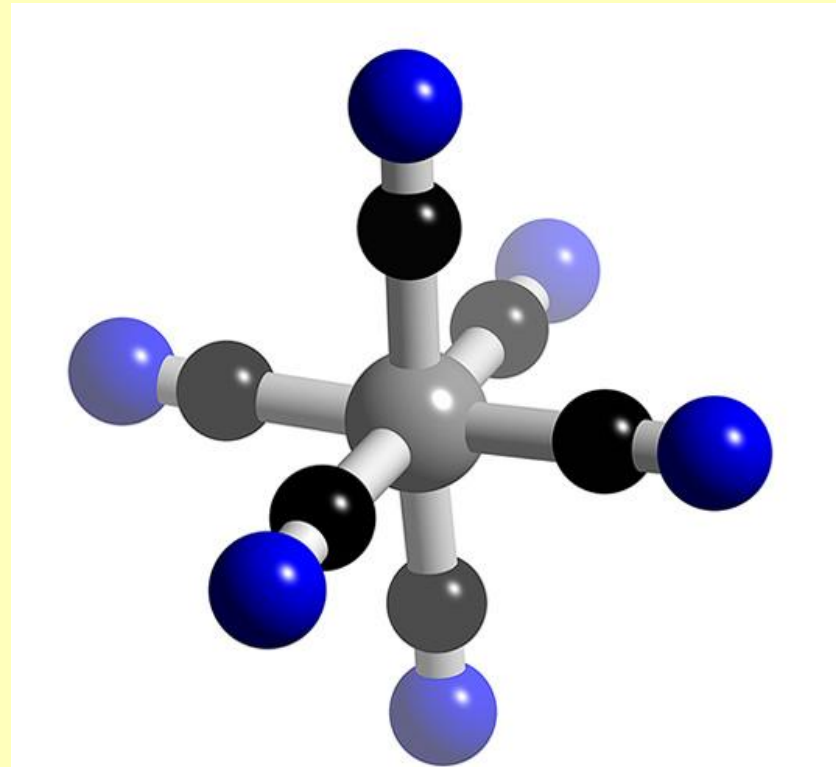
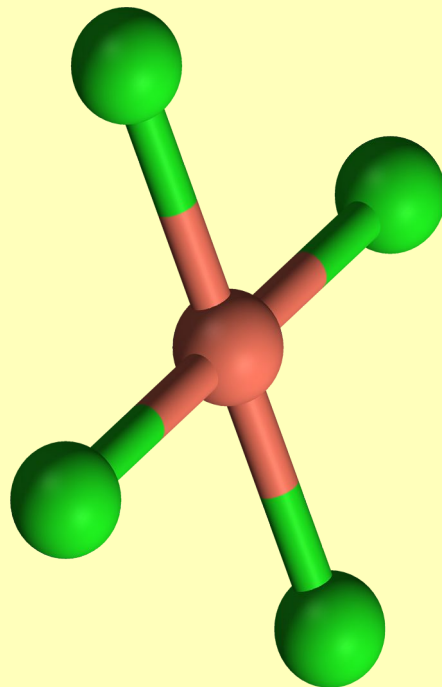
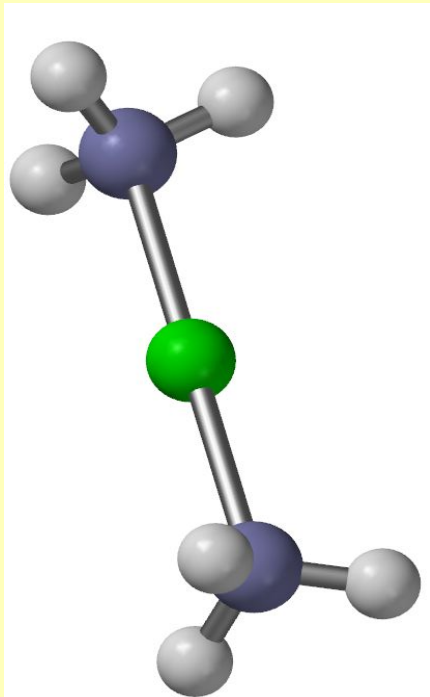
координаційні сполуки

Внутрішня координаційна сфера в формулах комплексних сполук записується в квадратних дужках: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Внутрішня сфера комплексу може бути нейтральною або нести позитивний чи негативний заряд. У більшості випадків навколо внутрішньої координаційної сфери утворюється ще і зовнішня – із йонів, що не зв'язані безпосередньо з комплексоутворювачем. Між внутрішньою та зовнішньою сферами комплексу існує, як правило, йонний зв'язок. Число лігандів, що координуються навколо комплексоутворювача, визначає його координаційне число, яке відповідає числу хімічних зв'язків між лігандами та комплексоутворювачем. Наприклад: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Br}_2$: **Pt** – центральний йон, комплексоутворювач; координаційне число **Pt** – **6**; **NH₃** та **Cl** – ліганди; $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$ – внутрішня координаційна сфера; **Br₂** – зовнішня сфера.



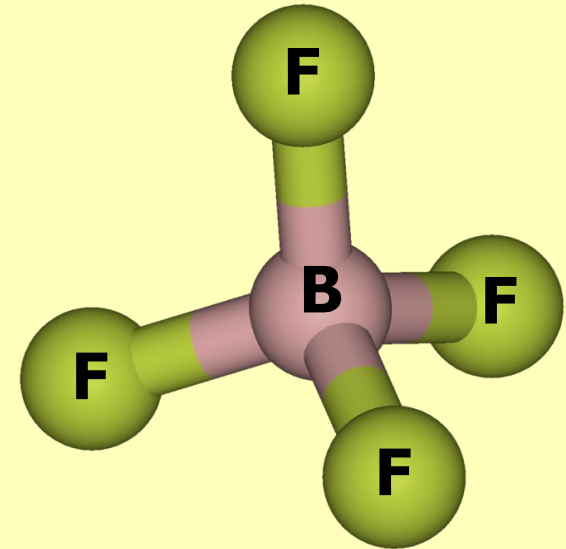
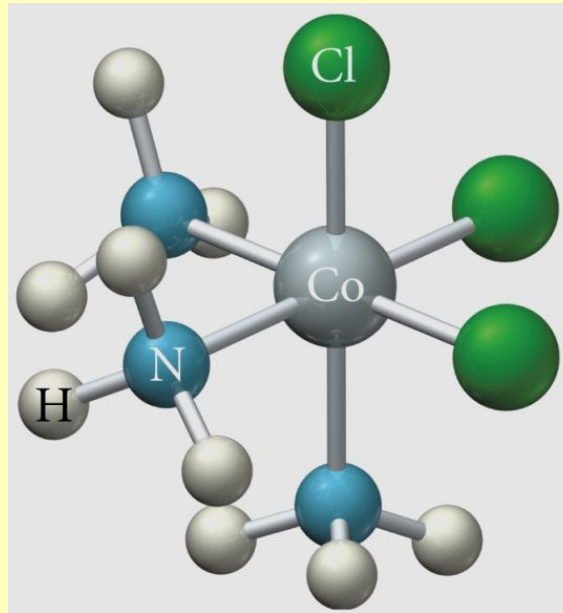
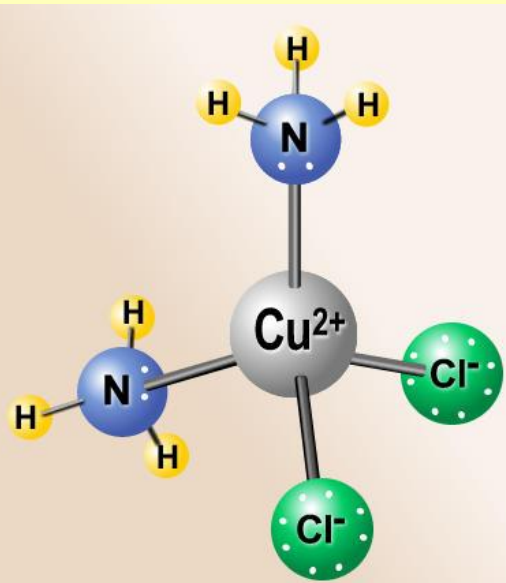
координаційні сполуки

Найважливішим висновком координаційної теорії А. Вернера є положення про просторовий характер координації лігандів комплексоутворювачем. Координаційне число комплексоутворювача – найважливіша характеристика координаційних сполук. Воно визначається природою комплексоутворювача та лігандів, зовнішньою сферою сполуки, природою розчинника та зовнішніми умовами, в яких утворюються сполуки. Найбільш поширені координаційні сполуки з координаційними числами 2, 4 та 6.

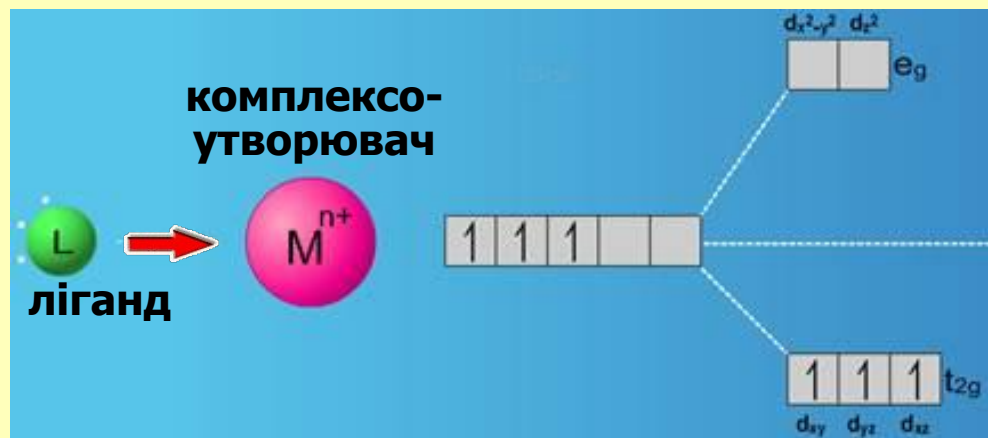


координаційні сполуки

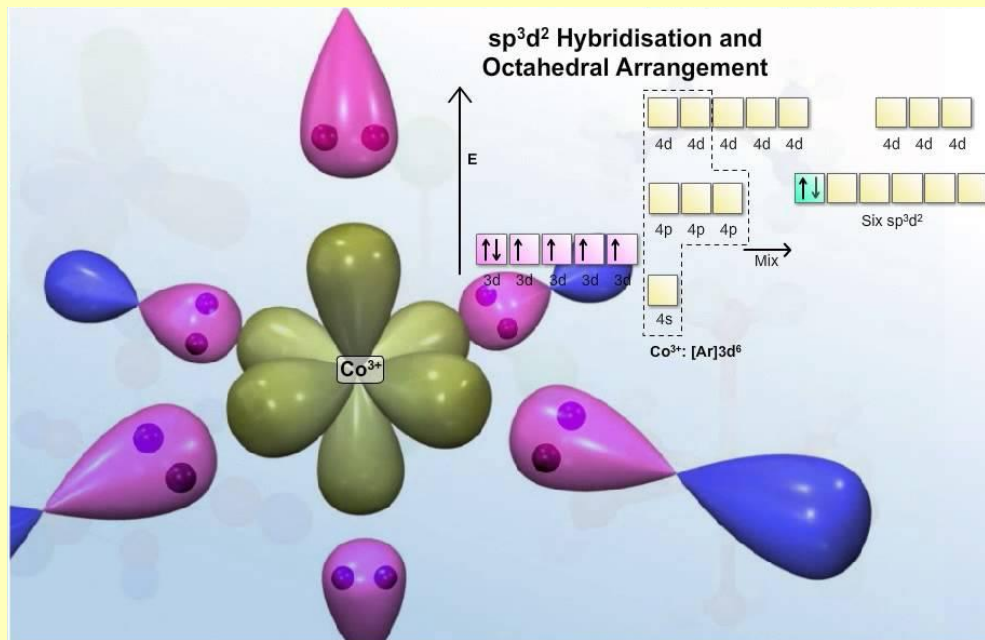
Комплексоутворювачами можуть бути атоми практично всіх елементів періодичної системи Д.І. Менделєєва. Найбільш активними комплексоутворювачами є представники родини платинових металів (Pt, Pd), елементи родини Феруму (Fe, Co, Ni), підгруп Купруму (Cu, Ag, Au), Цинку (Zn, Cd, Hg), тобто елементи з незавершеним або 18-ти електронним зовнішнім енергетичним рівнем. Найменшу здатність до комплексоутворення виявляють лужні та лужноземельні метали. Центральними атомами в комплексних сполуках можуть бути також і неметали, наприклад Бор ($K[BF_4]$), Силіцій ($K_2[SiF_6]$), Фосфор ($K[PF_6]$) тощо.



гібридизація комплексних сполук



При утворенні комплексної сполуки під впливом електростатичного поля лігандів відбувається гібридизація електронних орбіталей комплексоутворювача - процес змішення його електронних орбіталей, що призводить до виникнення гібридних орбіталей, еквівалентних за своїми характеристиками (формі і енергії).

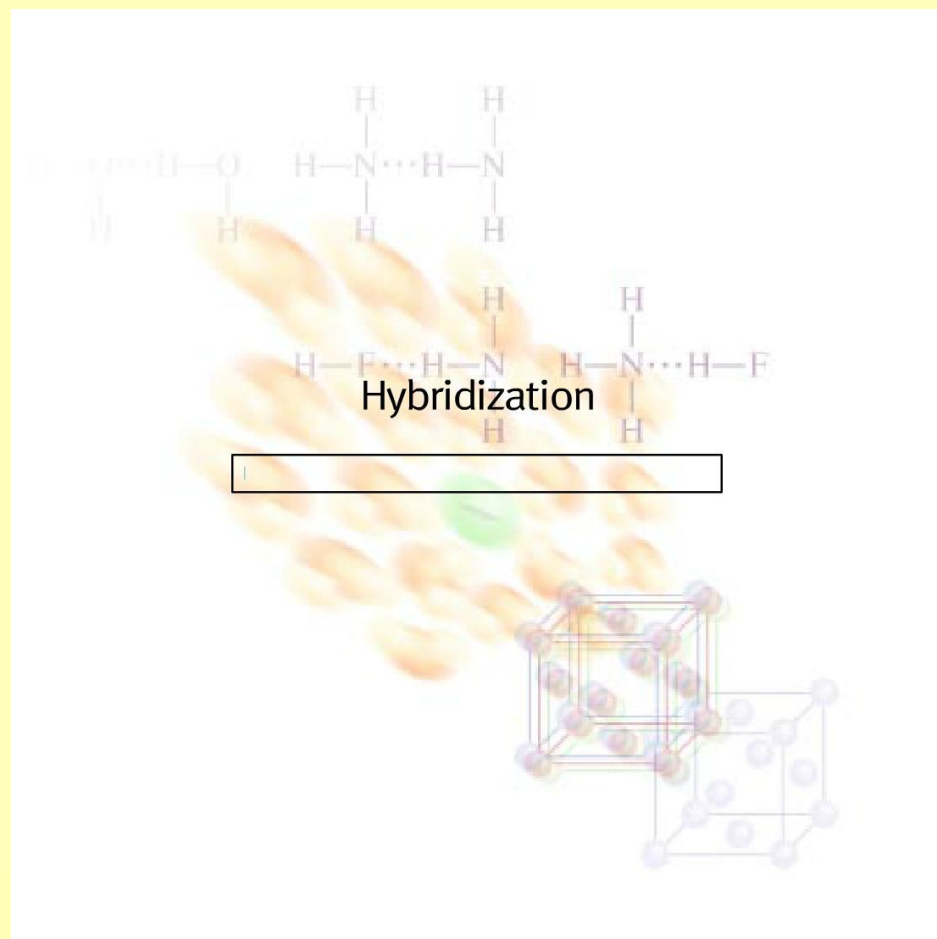


	3d	4s	4p	4d
Fe^{2+}	$\uparrow\downarrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$			
$[Fe^{II}(H_2O)_6]^{2+}$	$\uparrow\downarrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$		$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$
$[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$		
$Ni^{2+} (d^8)$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow \uparrow$			
$[Ni^{II}(H_2O)_6]^{2+}$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow \uparrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$		$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$
$[Ni^{II}Cl_4]^{2-}$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow \uparrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$		
$[Ni^{II}(CN)_4]^{2-}$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$		
$[Ni^0(CO)_4]$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$		

■ комплексоутворювач ■ ліганд

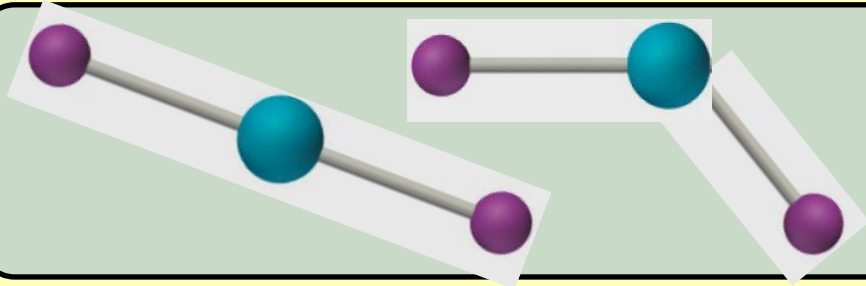
гібридизація комплексних сполук

Таким чином тип гібридизації визначається електронними конфігураціями як комплексоутворювача так і лігандів, координаційним числом і все це, в кінцевому рахунку, обумовлює геометрію комплексного з'єднання. У таблиці наведені деякі типи гібридизації і геометричні форми комплексних з'єднань, що їм відповідають.

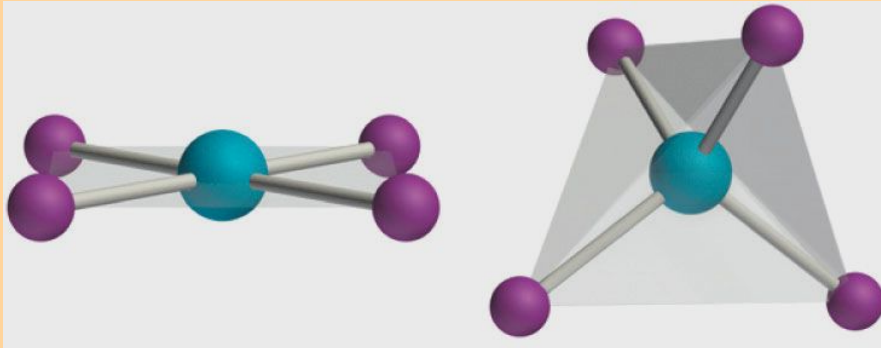


координаційне число	2		4		6	
тип гібридизації	sp		sp ³	dsp ²	sp ³ d ²	d ² sp ³
геометрична будова комплексного з'єднання	лінійна		тетраедр	квадрат	октаедр	

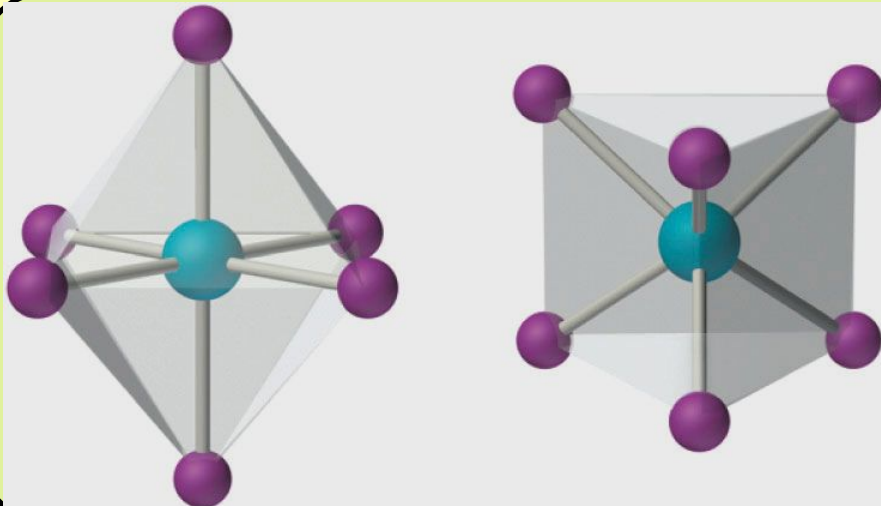
залежність геометричної будови комплексів від координаційного числа центрального атома



Для сполук з координаційним числом 2 можливі дві геометричні конфігурації: лінійна і кутова.



У сполуках з координаційним числом 4 може бути реалізована: тетраедрична (здебільшого), квадратно – площинна, та тетрагонально – пірамідальна будова.



Сполукам з координаційним числом 6 відповідає біпірамідальна або октаедрична просторова будова.

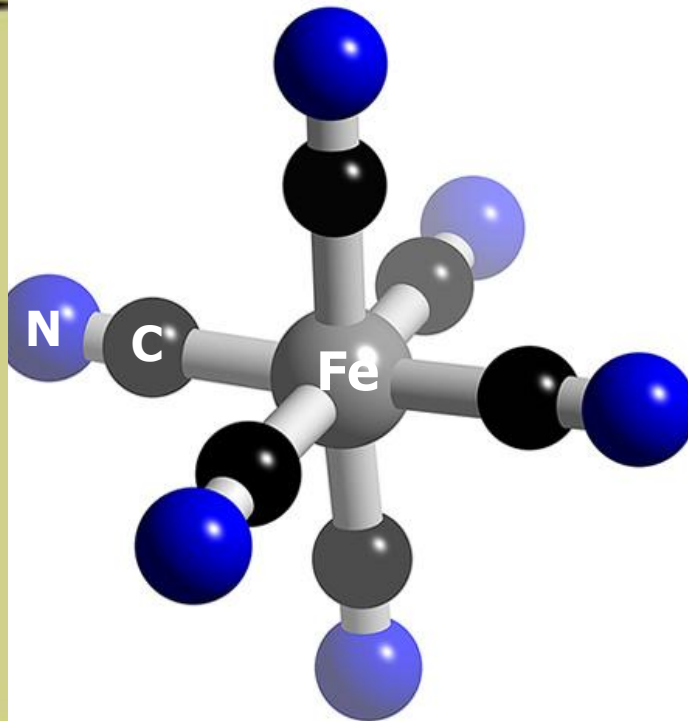
приклади залежності будови комплексів від координаційного числа та типу гібридизації

тип гібридизації	КЧ	геометрична будова	приклади
sp	2	лінійна	$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$
sp^2	3	трикутник	$[\text{HgI}_3]^-$
sp^3	4	тетраедр	$[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
dsp^2	4	квадрат	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^0$
$sp^3d(z^2)$	5	тригональна біпіраміда	$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$
$sp^3d(x^2-y^2)$	5	квадратна піраміда	$[\text{MnCl}_5]^{3-}$, $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$
sp^3d^2 , d^2sp^3	6	октаедр	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

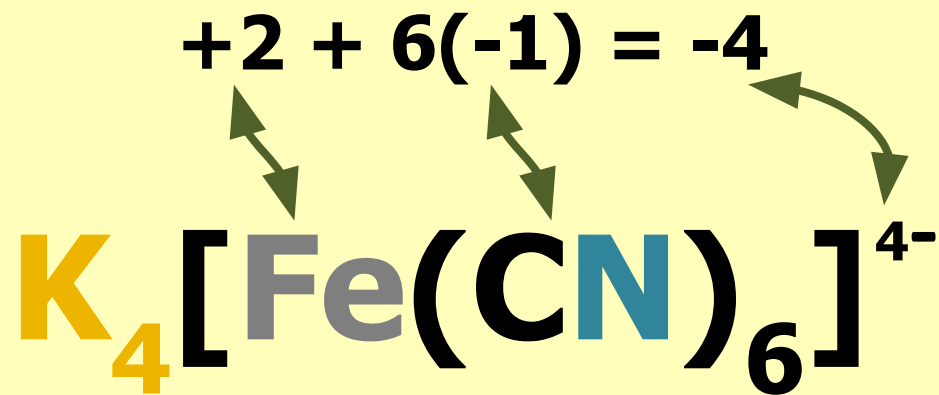
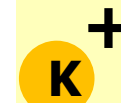
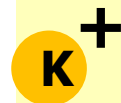
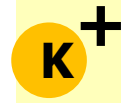
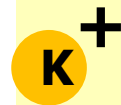
заряд внутрішньої координативної сфери

Заряд внутрішньої координативної сфери визначається двома шляхами. Він дорівнює: а) алгебраїчній сумі зарядів частинок, що його утворюють; б) заряду зовнішньої сфери з протилежним знаком.

Наприклад: $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$: Fe^{2+} – центральний йон, комплексоутворювач; координаційне число Fe^{2+} – 6; CN^- – ліганди; $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ – внутрішня координативна сфера, її заряд: 4-; K^+ – зовнішня сфера.

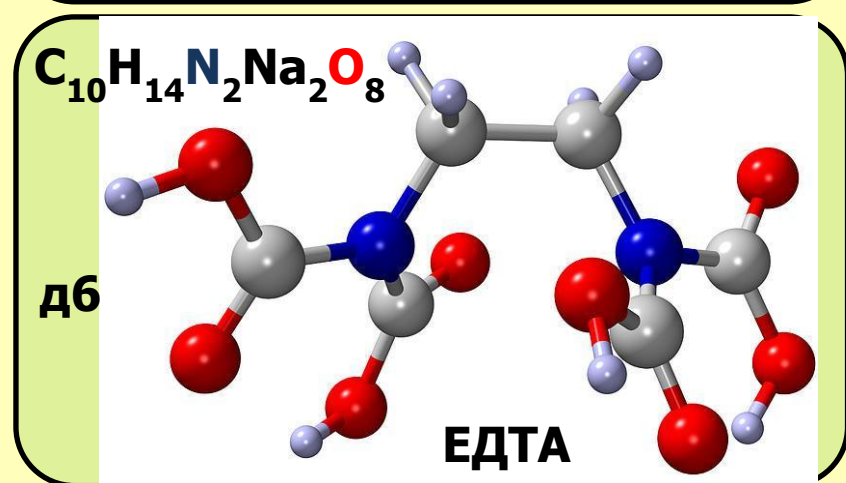
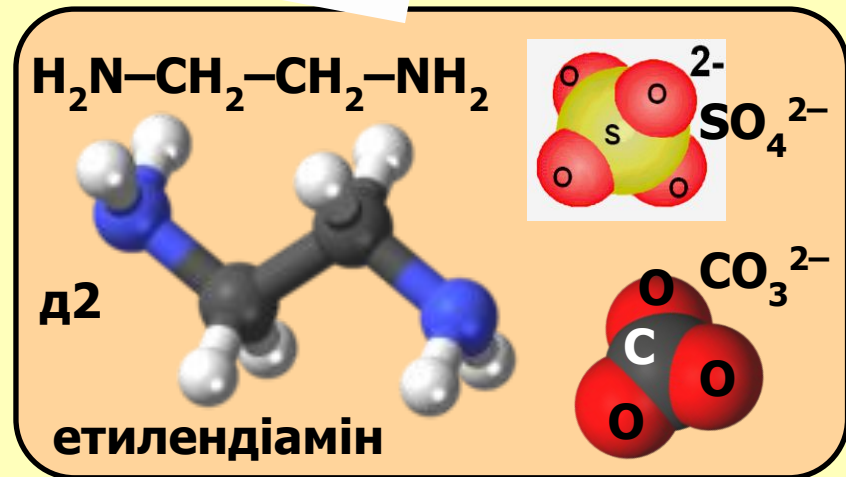
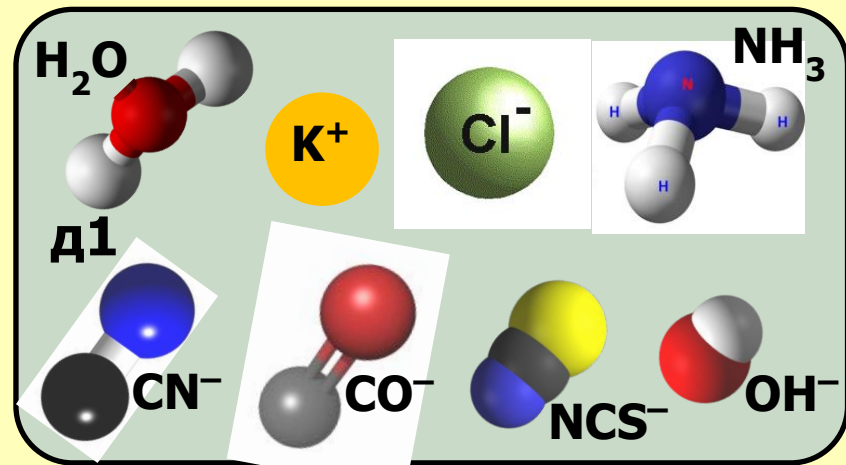


4-



координаційна ємність (дентатність) лігандів

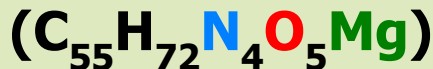
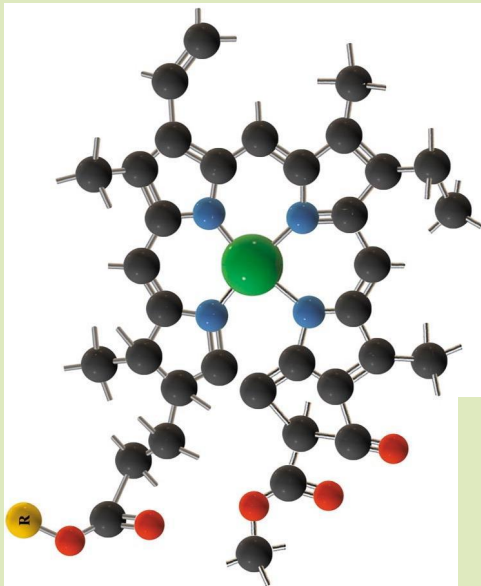
Важливою характеристикою лігандів є їх координаційна ємність, або дентатність. Дентатність визначається числом місць, які ліганди займають у внутрішній координаційній сфері комплексу. Ліганди можуть займати одне, два, три і більше місць, тобто сполучатися з центральним атомом за допомогою одного або декількох атомів. Розрізняють моно- (OH^- , Cl^- , NCS^- , CO^- , CN^- , K^+ , NH_3 , H_2O), бі- (CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$), три- та полідентатні ліганди. На малюнках представлені найбільш типові представники лігандів дентатності 1, 2 та 6.



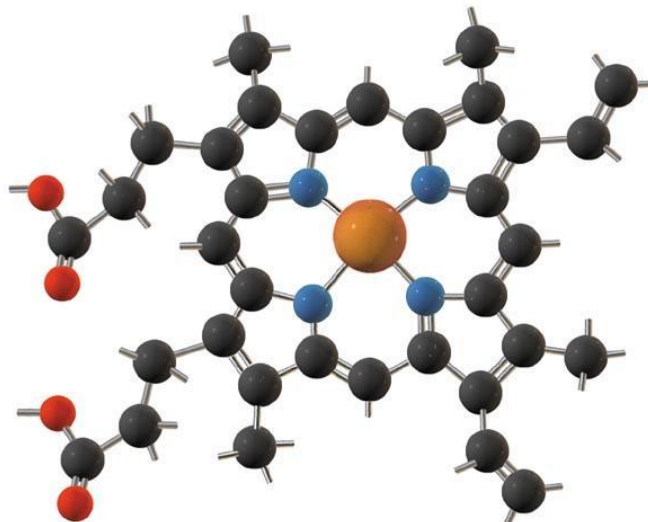
біоорганічні макроцикли

Біоорганічні молекули (білки, гормони, пептиди, нуклеїнові кислоти тощо) є полідентатними лігандами, які разом з комплексоутворювачем створюють макроцикли. Найбільш поширені у живій природі тетрадентатні макроцикли – порфірини та близькі їм за структурою корриноїди. Вони утворюють стійкі координаційні сполуки з катіонами різноманітних металів, наприклад з Mg^{2+} (хлорофіл), з Fe^{2+} (гемоглобін), з Co^{3+} (вітамін B_{12}).

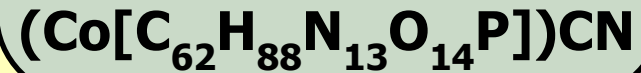
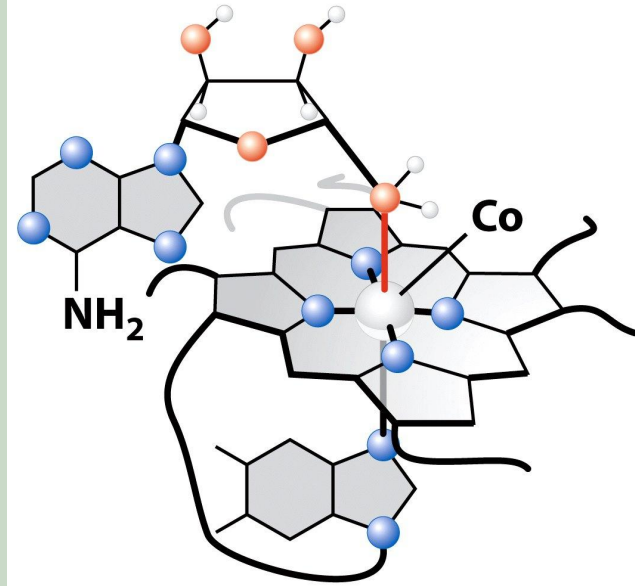
хлорофіл



гемоглобін

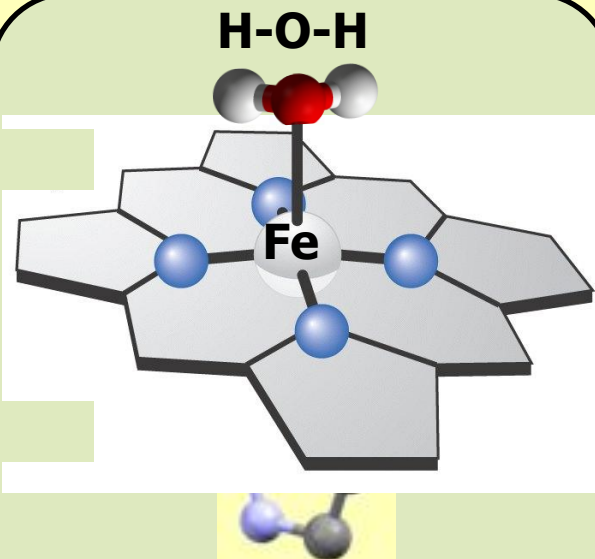


вітамін B_{12}

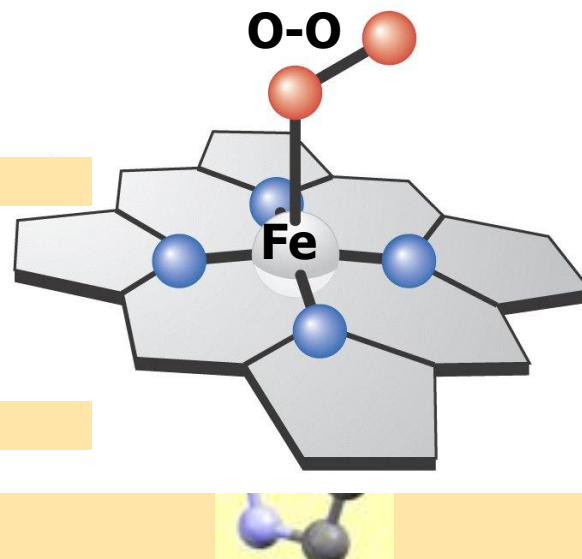


похідні гемоглобіну

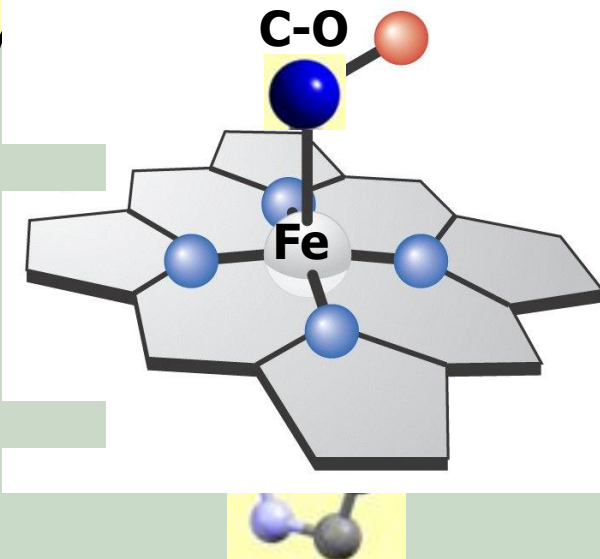
Похідні порфіринів, що містять йон Fe^{2+} , називають гемами. У гемі йон Fe^{2+} має координаційне число 6, знаходиться в центрі плаского порфіринового квадрату і зв'язаний з чотирма атомами Нітрогену пірольних кілець. П'ятий ліганд – гістидиновий залишок поліпептидного ланцюга глобіну. Шосте координаційне місце займає молекула O_2 , а в її відсутності – молекула H_2O . В легенях гемоглобін взаємодіє з киснем, заміщуючи молекулу H_2O на O_2 , що призводить до утворення оксигемоглобіну. Крім O_2 молекулу H_2O в гемоглобіні можуть замінювати інші ліганди. Наприклад, дію CO , як дихальної отрути, пояснюють тим, що він набагато міцніше зв'язується з Fe^{2+} , ніж O_2 , блокуючи дію гемоглобіну.



метоксигемоглобін

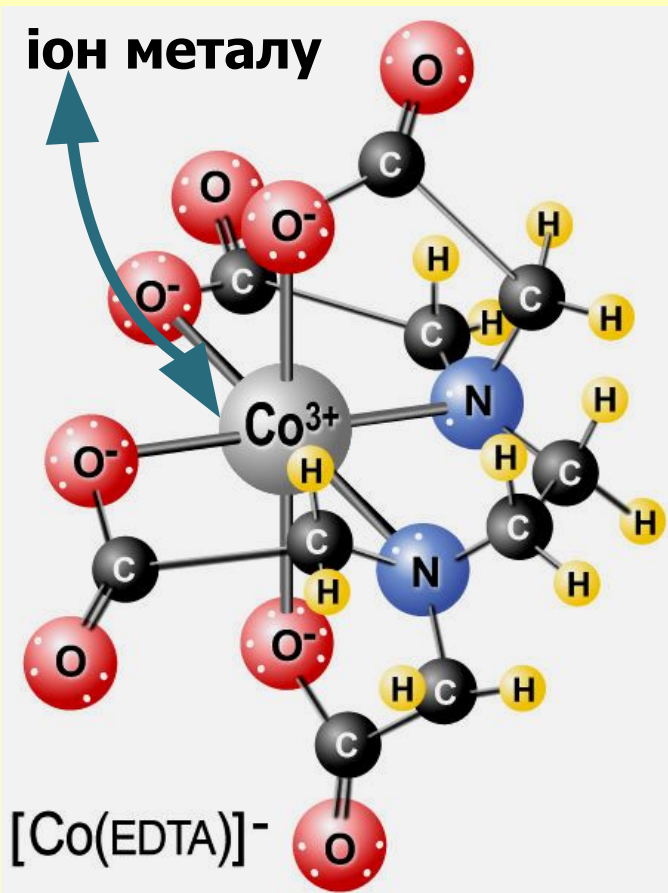


оксигемоглобін



карбоксигемоглобін

ОСНОВИ ХЕЛАТОТЕРАПІЇ

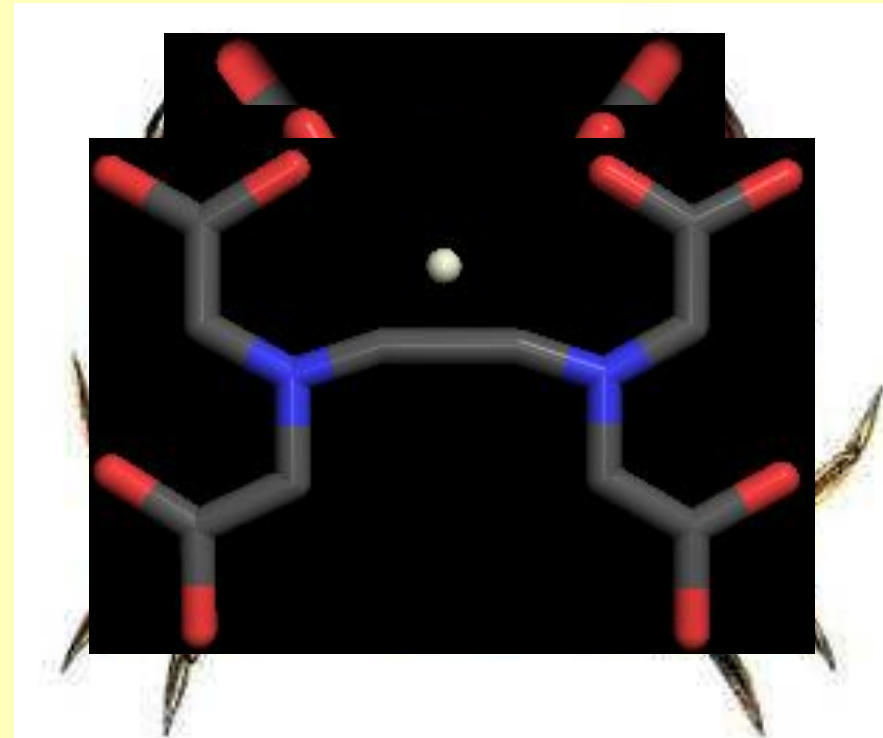
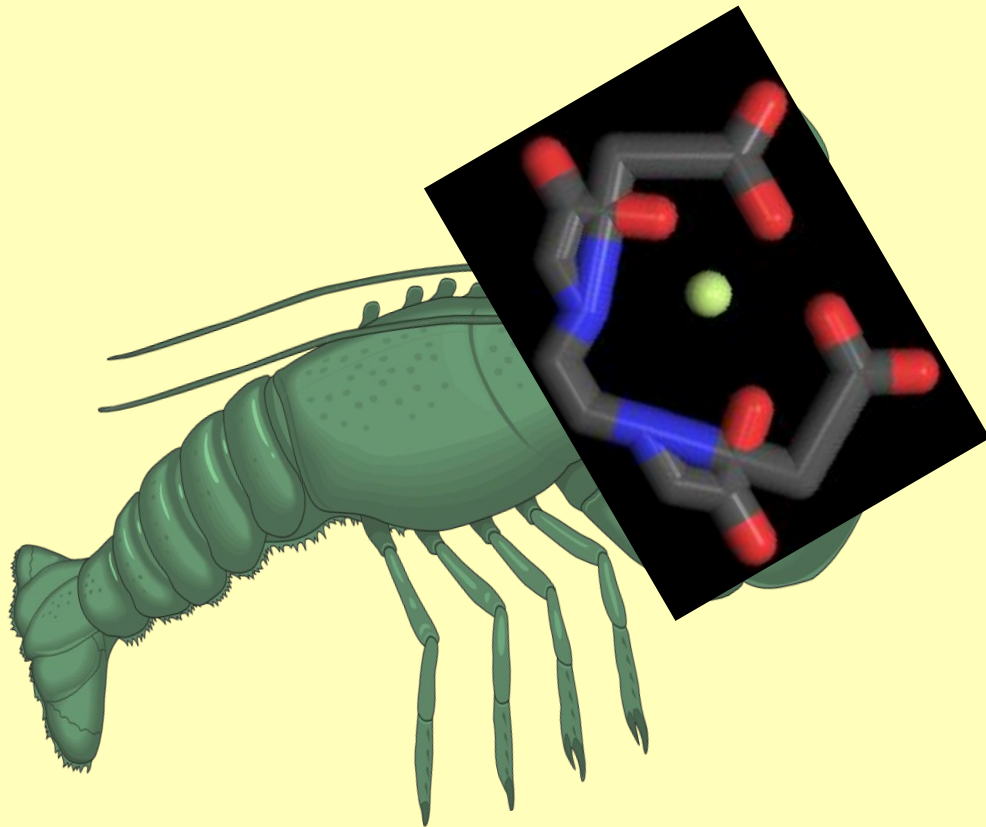


Підвищену стійкість комплексних сполук з полідентатними лігандами вважають виявом хелатного ефекту, який зумовив велике поширення полідентатних лігандів, або комплексонів в аналітичній хімії, токсикології, гігієні, тощо. Хелатний ефект - це утворення комплексів між іоном металу і молекулою, в якій є декілька центрів зв'язування з цим іоном. Володіючи високою спорідненістю, речовини, що утворюють хелати «притягають» до себе іони металів. Хелати нетоксичні, в основному виводяться нирками, утримуючи іони металів в концентрованій і кислій сечі. У медичній практиці як антидоти широко використовують солі етилендіамінотетраоцтової кислоти (ЕДТА), серед яких найбільш поширеною і доступною є динатрієва сіль, відома як трилон Б.



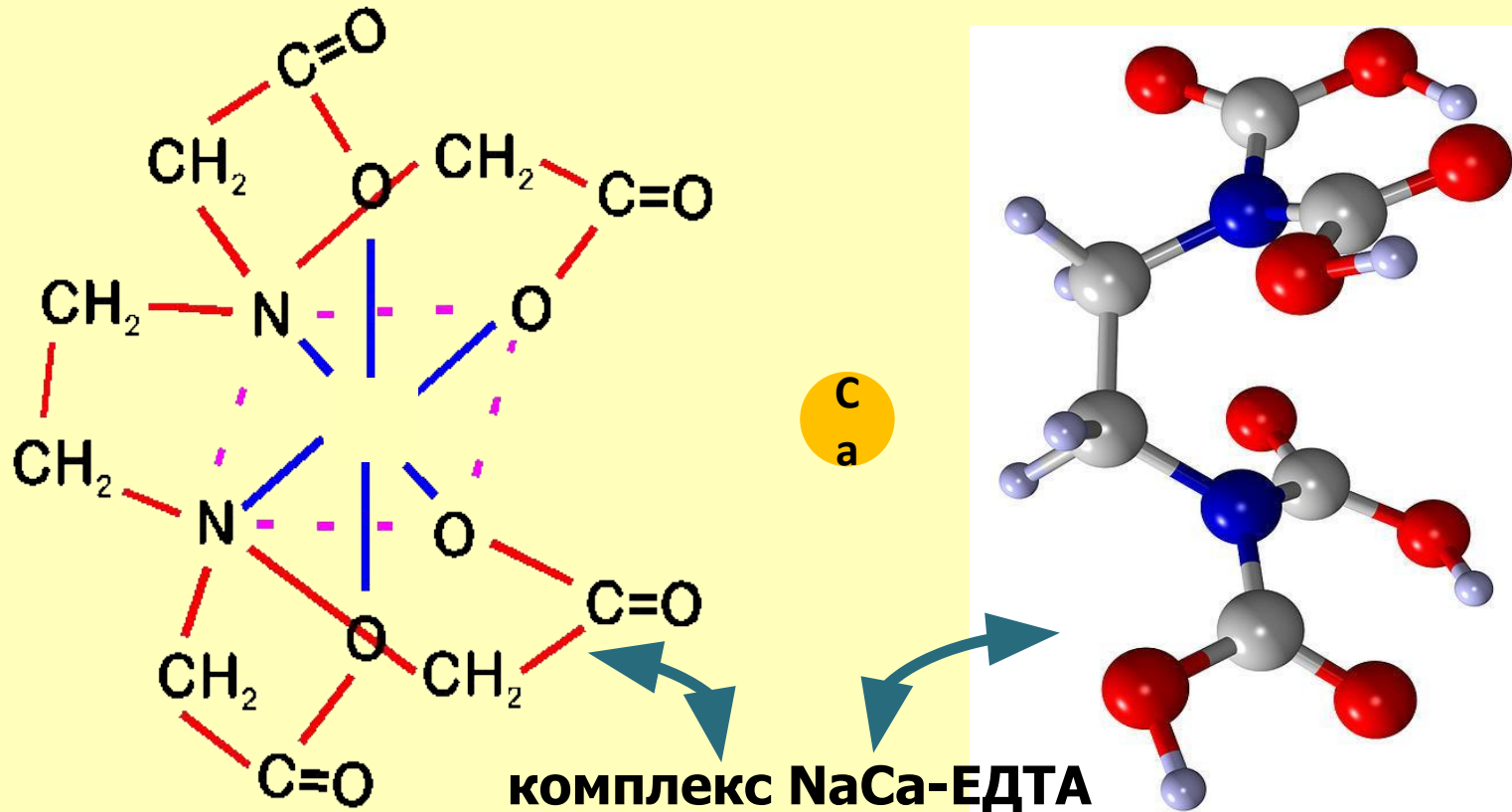
ОСНОВИ ХЕЛАТОТЕРАПІЇ

Термін хелат (англ. Chelate від грецького *chēlē* - клешня) прийнятий для позначення повторюваних структур, які утворюються в результаті приєднання катіона до двох або більше атомів, що належить одній молекулі комплексона. Відповідно до терміну хелат комплексон можна представити у вигляді раку або краба, який своїми полідентатними клешнями міцно захоплює іон, і чим більше клешнів, тим міцніше захоплення.



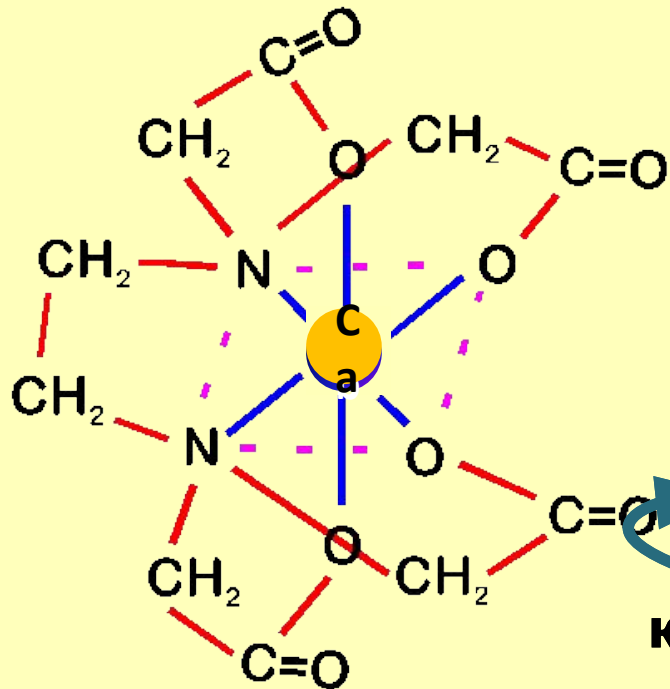
ОСНОВИ хелатотерапії

Етилендіамінтетраоцтова кислота (ЕДТА) - хелатоутворюючий агент (комплексон), що складається з чотирьох карбоксильних (кислотних) груп, з'єднаних між собою двома атомами Нітрогену. У певних умовах вона утворює складні сполуки за допомогою негативно заряджених чотирьох атомів Оксигену. Така структура дозволяє ЕДТА захоплювати вільні іони металів і мінерали, наприклад іони Ca^{2+} , утворюючи комплекс NaCa-ЕДТА.

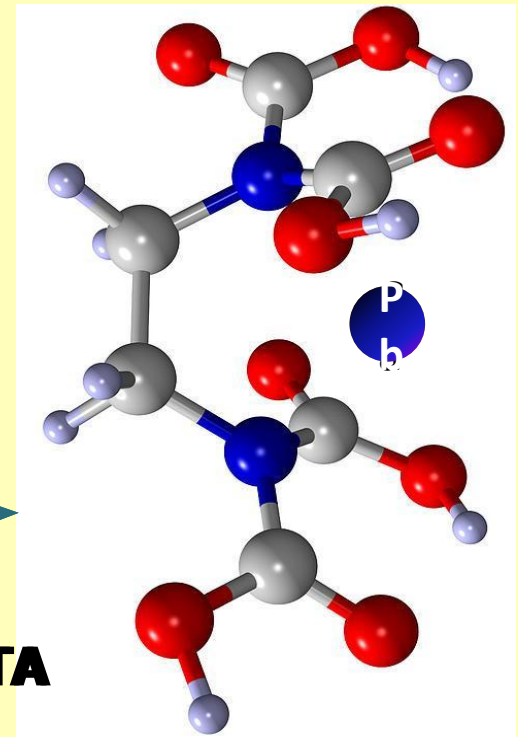


ОСНОВИ хелатотерапії

Комплекс NaCa-ЕДТА отримав назву тетацін і в свою чергу використовується як універсальний антидот при отруєнні важкими металами, зокрема Pb^{2+} . Схематично дію тетаціну при отруєнні Pb^{2+} можна представити наступним чином: іони Pb^{2+} витісняють іони Ca^{2+} , в результаті чого утворюється комплекс CaPb-ЕДТА, який добре розчинний у воді і легко видаляється з організму через нирки.

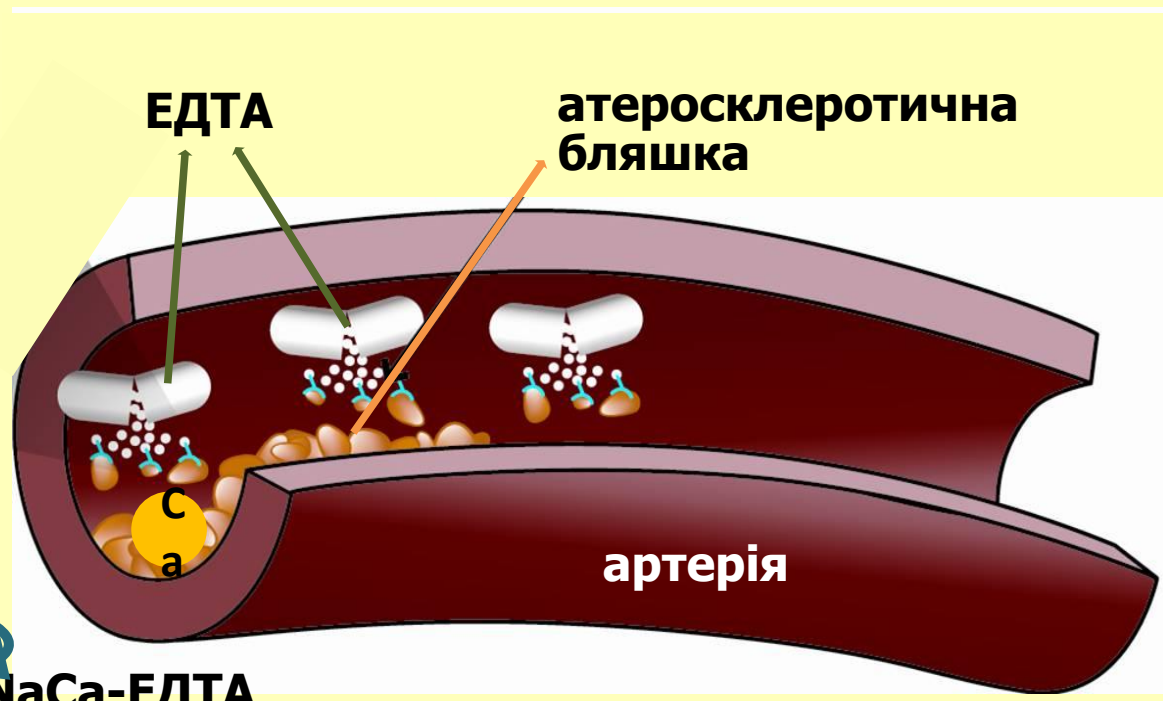
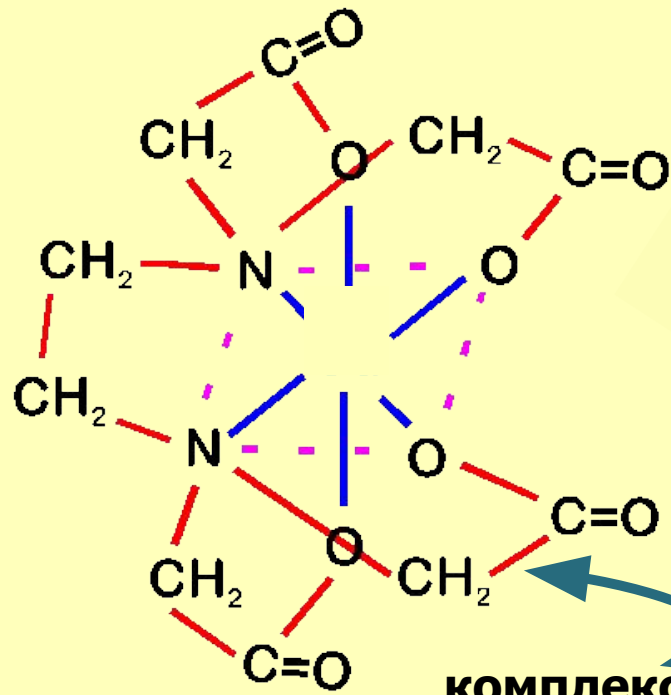


комплекс ~~NaCa~~ Pb-ЕДТА



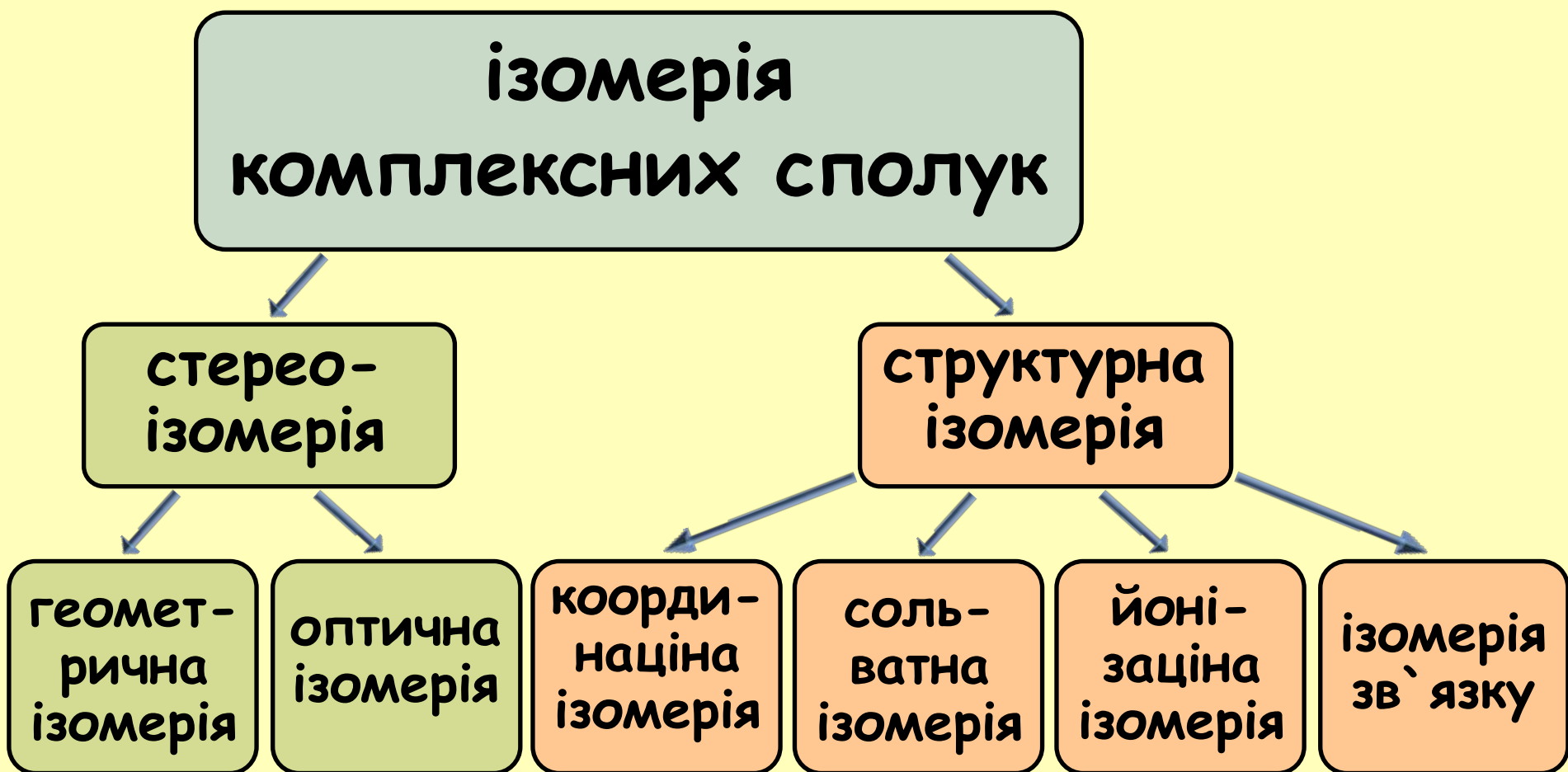
ОСНОВИ ХЕЛАТОТЕРАПІЇ

Здатність ЕДТА захоплювати іони Ca^{2+} останнім часом запропоновано використовувати як альтернативний метод лікування серцево-судинних захворювань, особливо атеросклероза. Як відомо, в процесі розвитку атеросклеротичної бляшки в ній відбувається відкладення солей кальцію, що призводить до збільшення та ущільнення бляшки. Саме цьому захоплення іонів Ca^{2+} із бляшки може привести до її зменшення, або навіть руйнування. Певним застереженням тут є те, що ЕДТА може видалити Кальцій не тільки з хворих артерій, але й зі здорових кісток, м'язів і інших тканин.



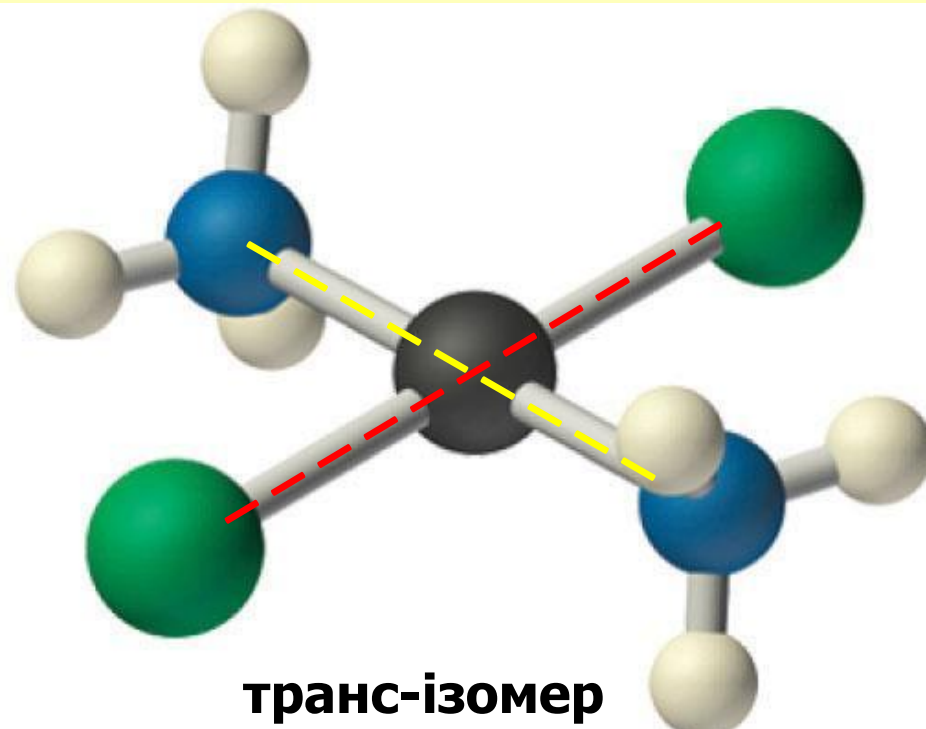
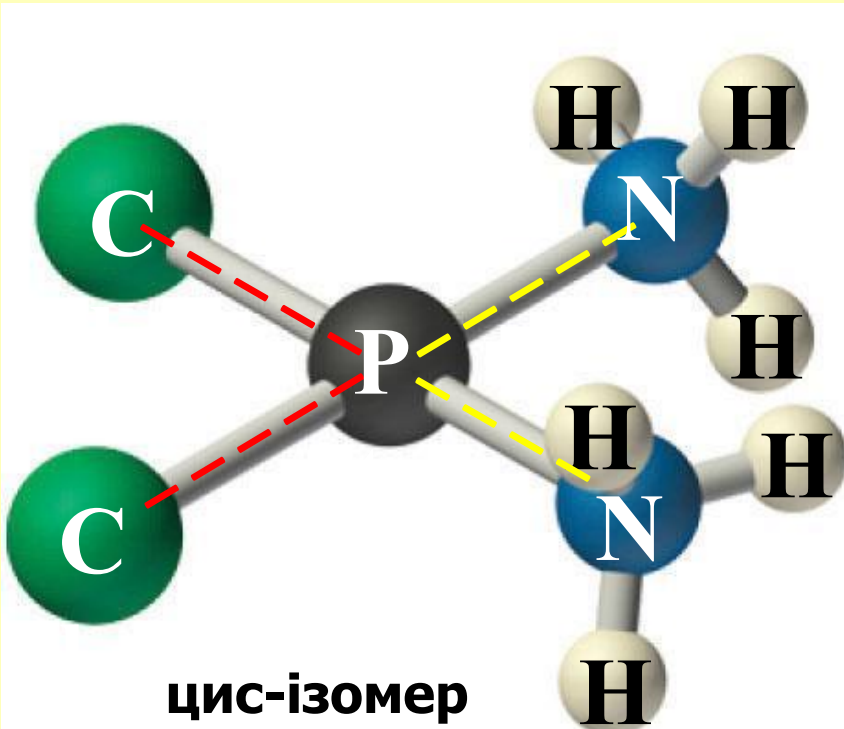
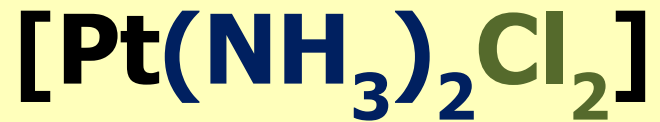
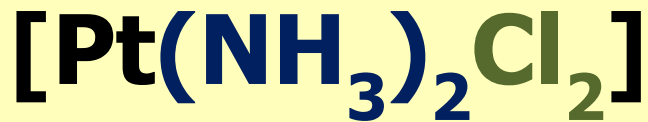
ізомерія комплексних сполук

Кожна координаційна сполука має сталий кількісний склад і характеризується певним розміщенням лігандів навколо центрального атома. Зміна розміщення лігандів призводить до зміни властивостей сполуки, тобто комплексним сполукам властива ізомерія. Відомі такі види ізомерії:



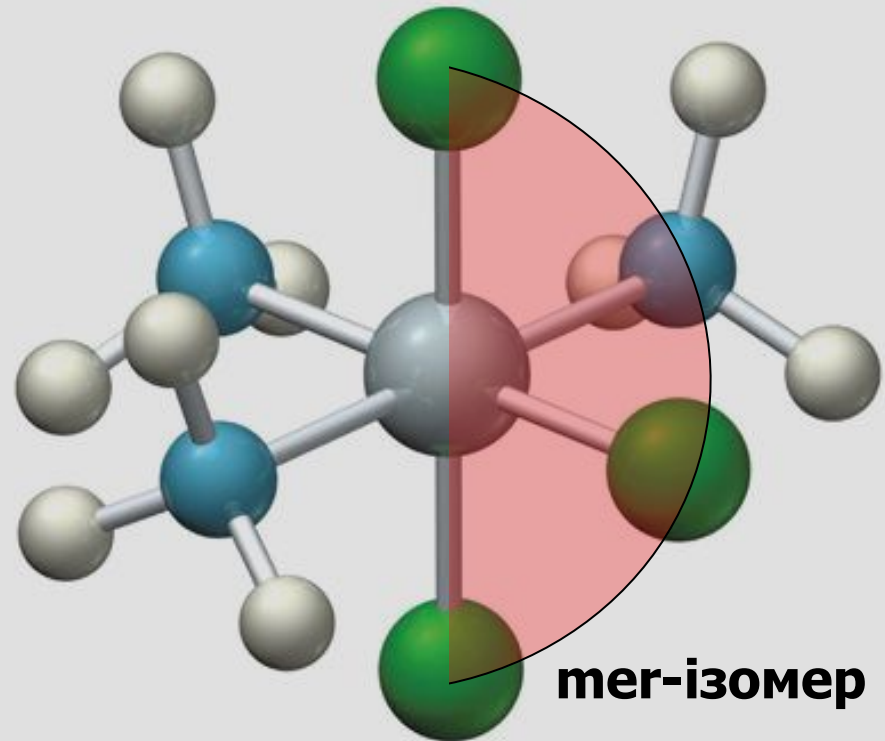
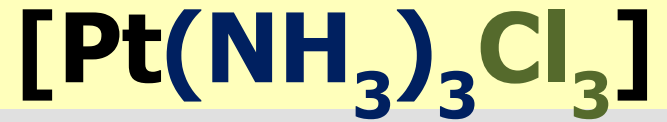
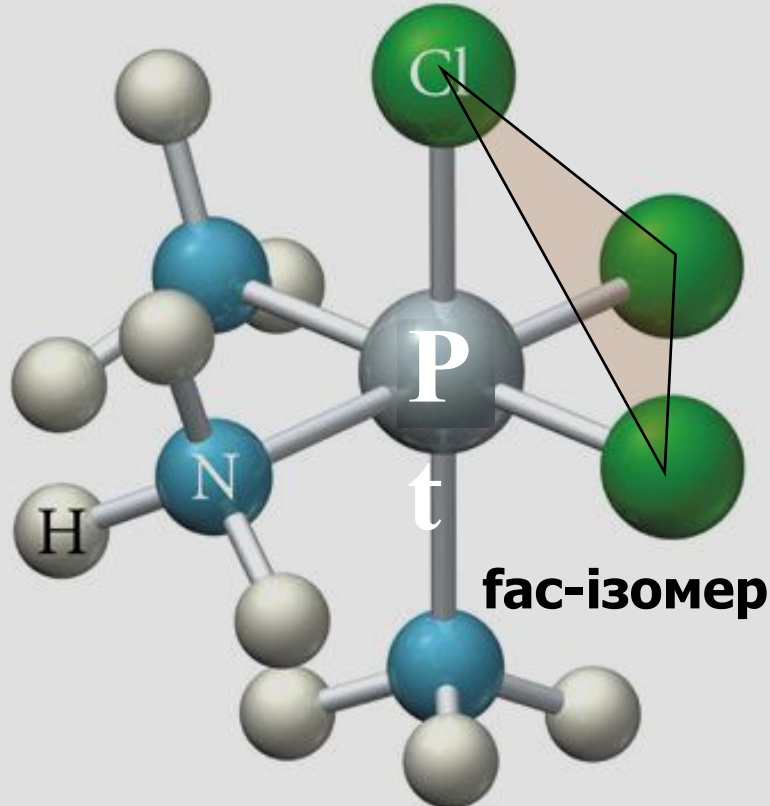
геометрична ізомерія

Геометрична ізомерія в комплексних сполуках спостерігається у різнолігандних комплексах, коли ліганди розміщуються по-різному відносно комплексоутворювача. Наприклад, у сполуці $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, яка має площинно-квадратну будову, два однакових ліганди можуть розміщуватися поряд (цис-ізомер) або по діагоналі (транс-ізомер):



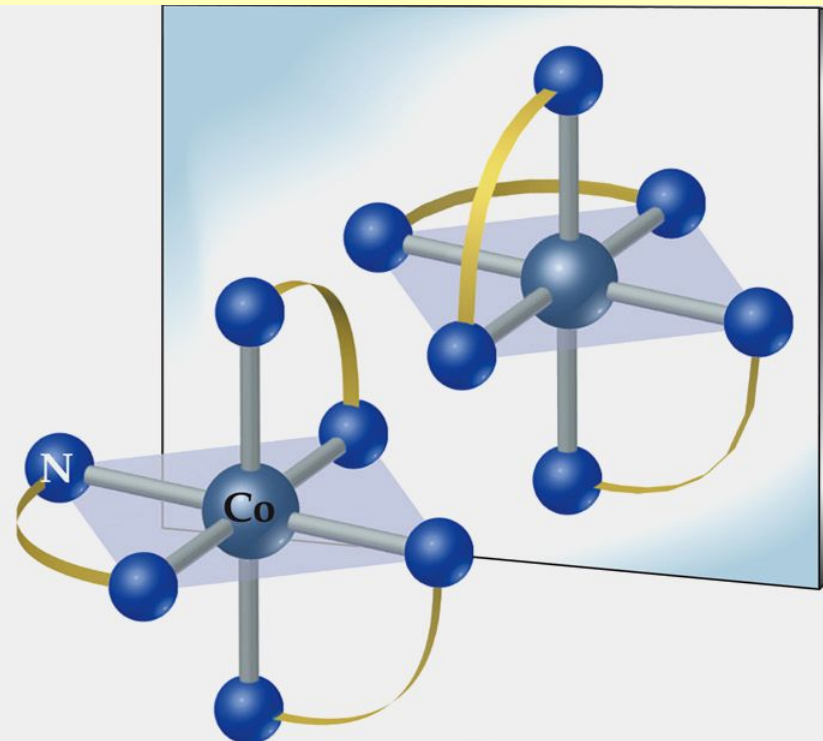
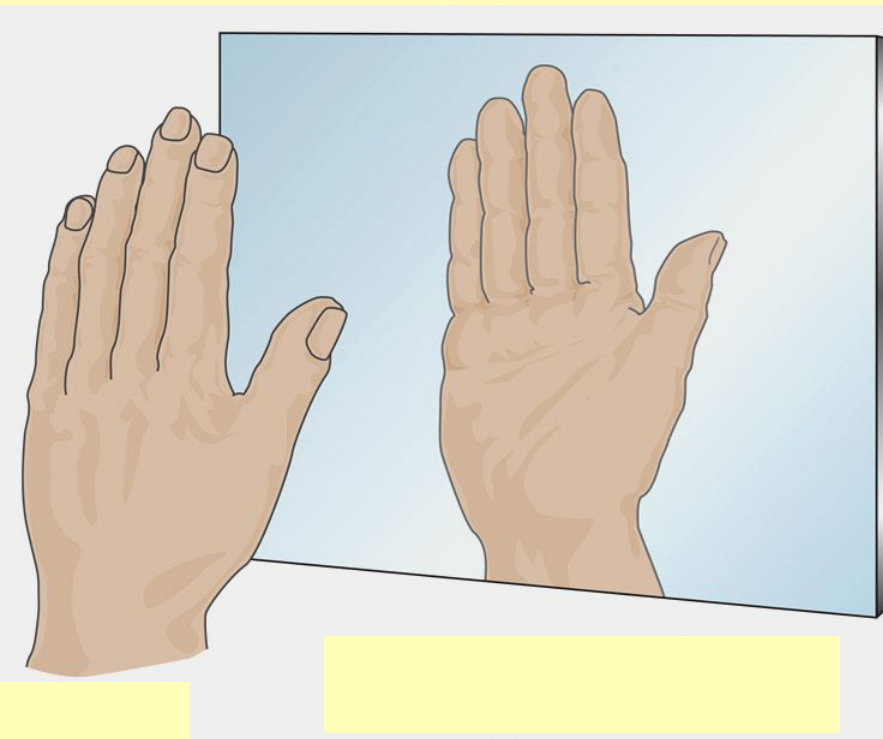
геометрична ізомерія

Схожа ізомерія характерна і для комплексів складу $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$, але тут вживається інше маркування: конфігурація з трьома однаковими лігандами, які знаходяться по одному меридіану, отримала назву mer-ізомер, а інша, з лігандами, розташованими на лицьовій стороні, - fac-ізомер (від англійського meridional - меридіональний, facial - лицьовий).



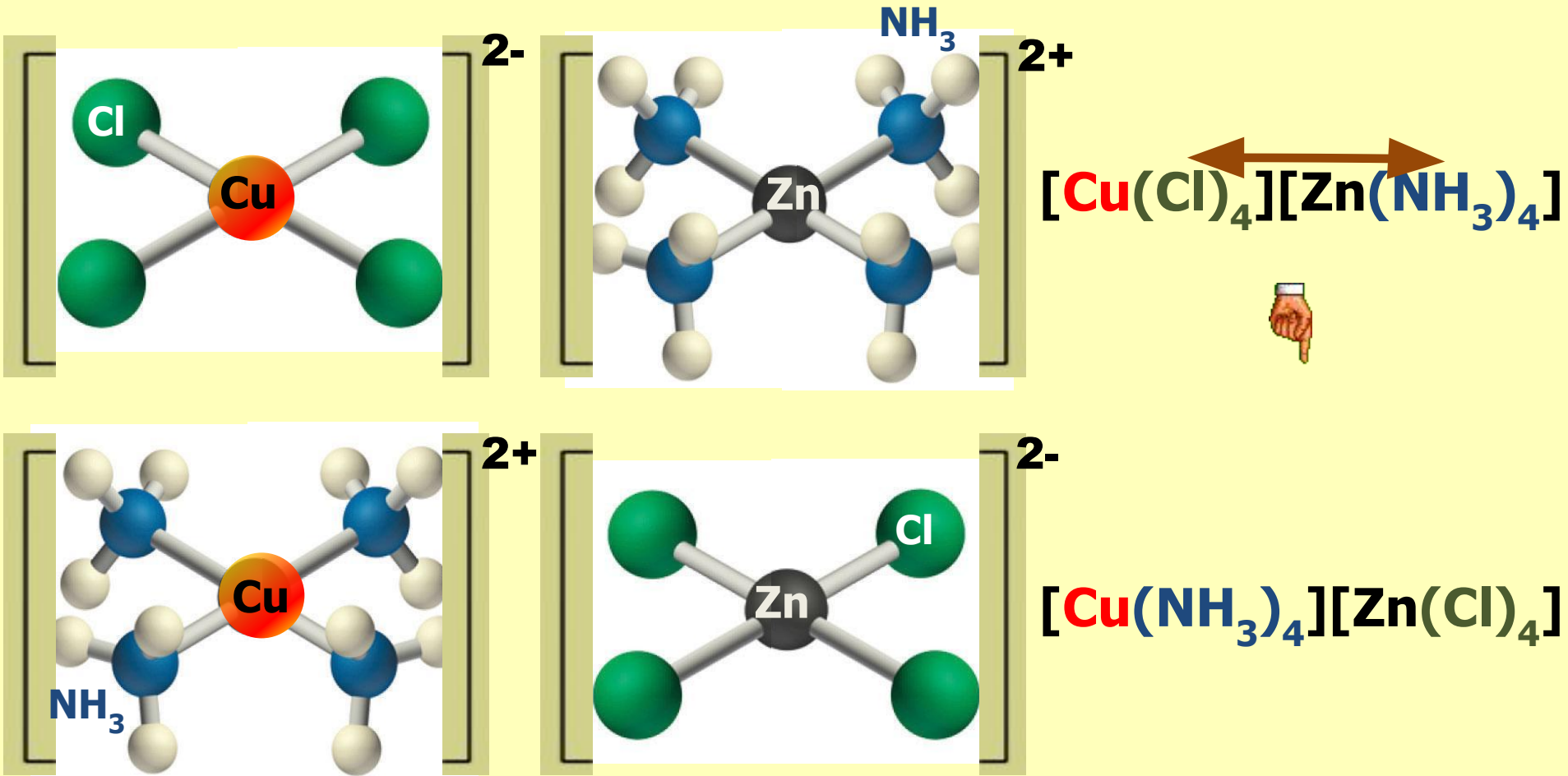
оптична ізомерія

Оптичні ізомери відносяться один до одного як предмет і його дзеркальне відображення. Два оптичні ізомери обертають площину поляризації світла на однаковий кут, але один – вправо, а другий – вліво. За фізичними і хімічними властивостями оптичні ізомери практично не відрізняються один від одного. Наприклад, сполука **[Co(NH₃)₆]** може бути у вигляді двох оптичних ізомерів:



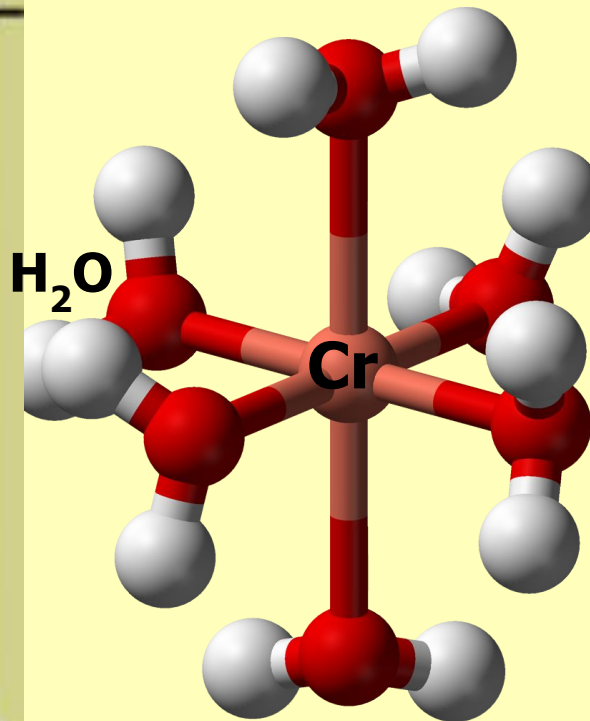
координаційна ізомерія

Якщо координаційна сполука складається з двох або більше комплексів, то різні комплексоутворювачі можуть обмінюватися своїми лігандами без зміни загального складу. Наприклад:

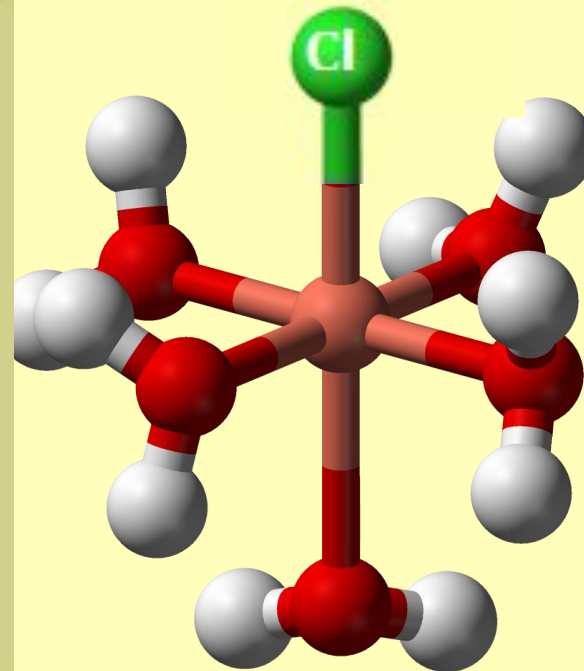


СОЛЬВАТНА (ГІДРАТНА) ІЗОМЕРІЯ

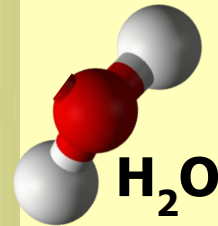
Причиною сольватної ізомерії є неоднаковий розподіл молекул розчинника між внутрішньою та зовнішньою сферами координаційної сполуки. Для кристалогідратів таку ізомерію називають гідратною. Так, кристалам гексагідрату хром хлориду, $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ відповідають 4 ізомери: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. На малюнку представлені перші два ізомери.



$3+$

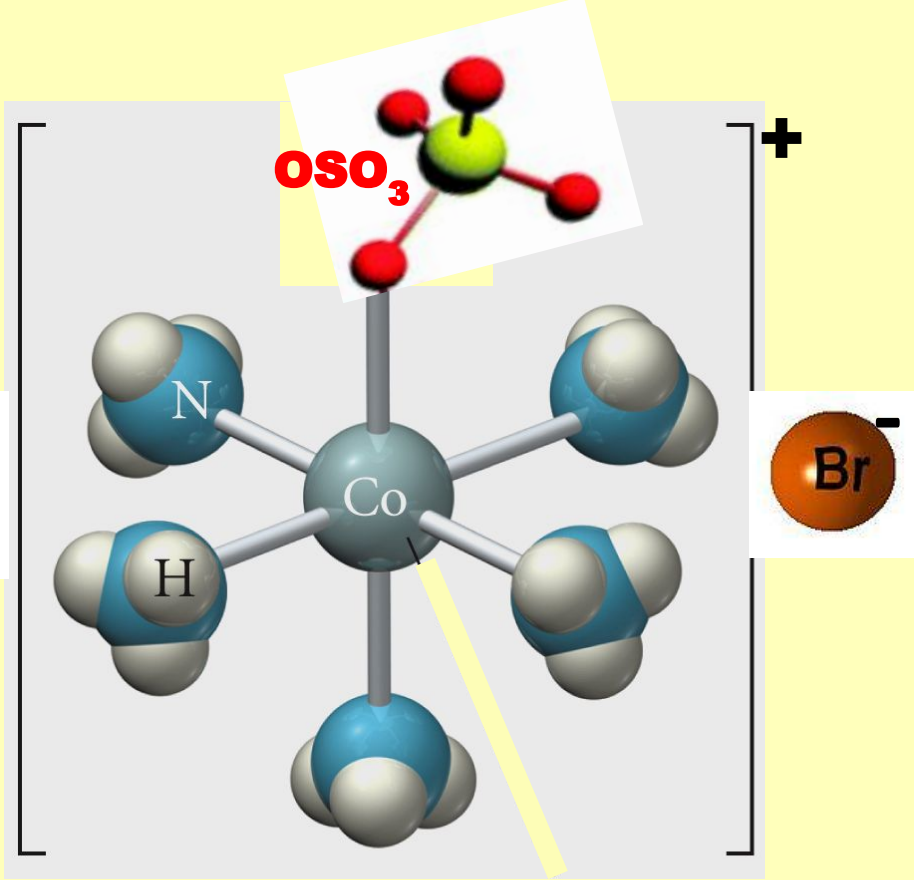
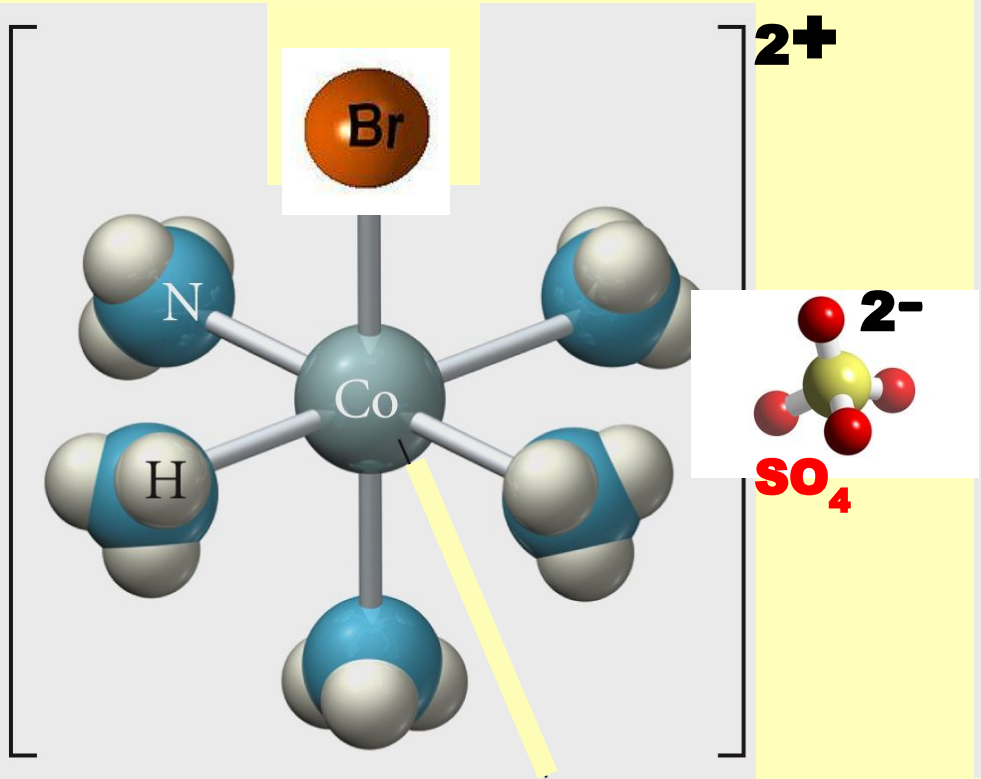
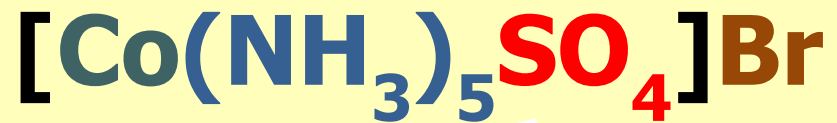
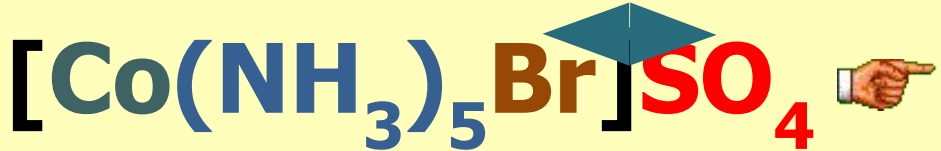


$2+$



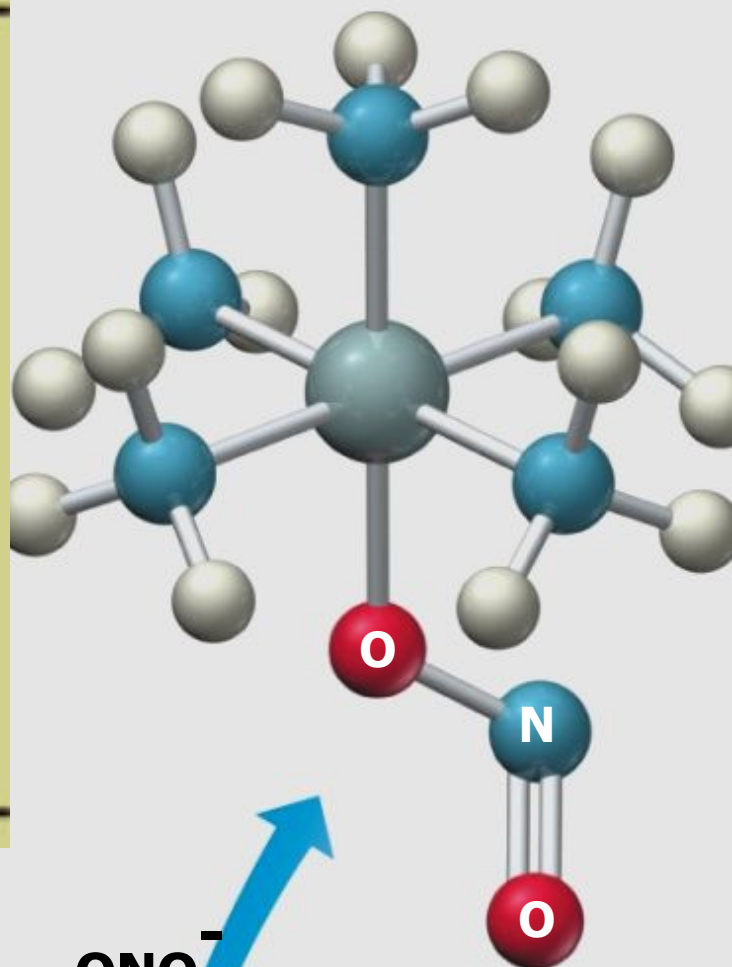
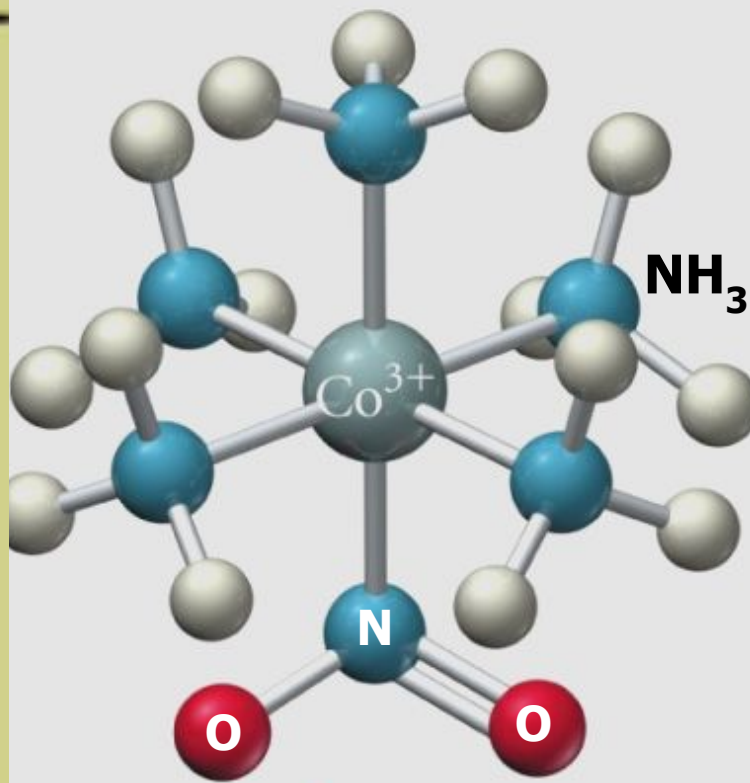
Йонізаційна ізомерія

Йонізаційна ізомерія зумовлена різним розподілом кислотних залишків між внутрішньою та зовнішньою сферами. Наприклад:



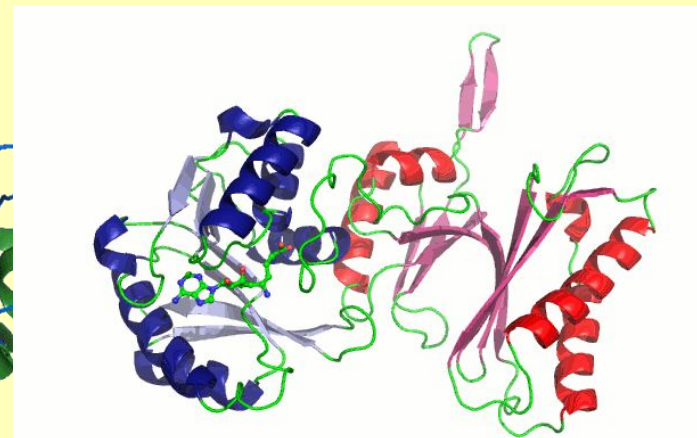
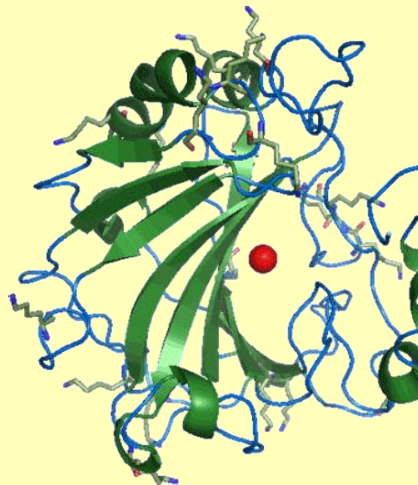
ізомерія зв'язку

Ізомерія зв'язку може виявлятися тоді, коли ліганди містять два донорні атоми, що здатні координуватися різними способами. Наприклад, у солях $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{X}_2$ і $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{X}_2$ група ONO^- зв'язана з Co^{3+} через Оксиген, а група NO_2^- – через Нітроген.



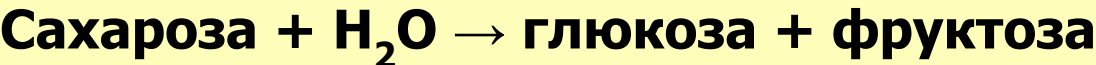
біокомплекси

У живому організмі d-елементи в біохімічних процесах беруть участь у вигляді біокомплексів металів. Лігандами в цих біокомплексах можуть бути залишки амінокислот, пептиди, білки, гормони, нуклеїнові кислоти тощо. Біокомплекси d-металів з білковими молекулами називаються біокластерами. В середині біокластера знаходиться порожнина, до якої входить атом металу, що взаємодіє з донорними атомами гідроксидних – OH^- , сульфгідридних – SH^- , карбоксильних – COO^- , аміногруп – NH_3^+ білків, амінокислот. В залежності від розмірів порожнини, а також від природи електродонорних атомів, що її утворюють, та від їх розташування у просторі до порожнини можуть потрапити тільки “вибрані” атоми металів. Для цього необхідно, щоб діаметр йонів металів відповідав діаметру порожнини. Найбільш відомі металоферменти є біокластерами, в яких ферменти утворюють порожнини, що містять йони Zn , Mo , Fe , Cu тощо. В залежності від функцій, що виконують біокомплекси металів, їх поділяють на біокатализатори, акумулятори (накопичувачі), активатори інертних процесів, транспортні біокомплекси.

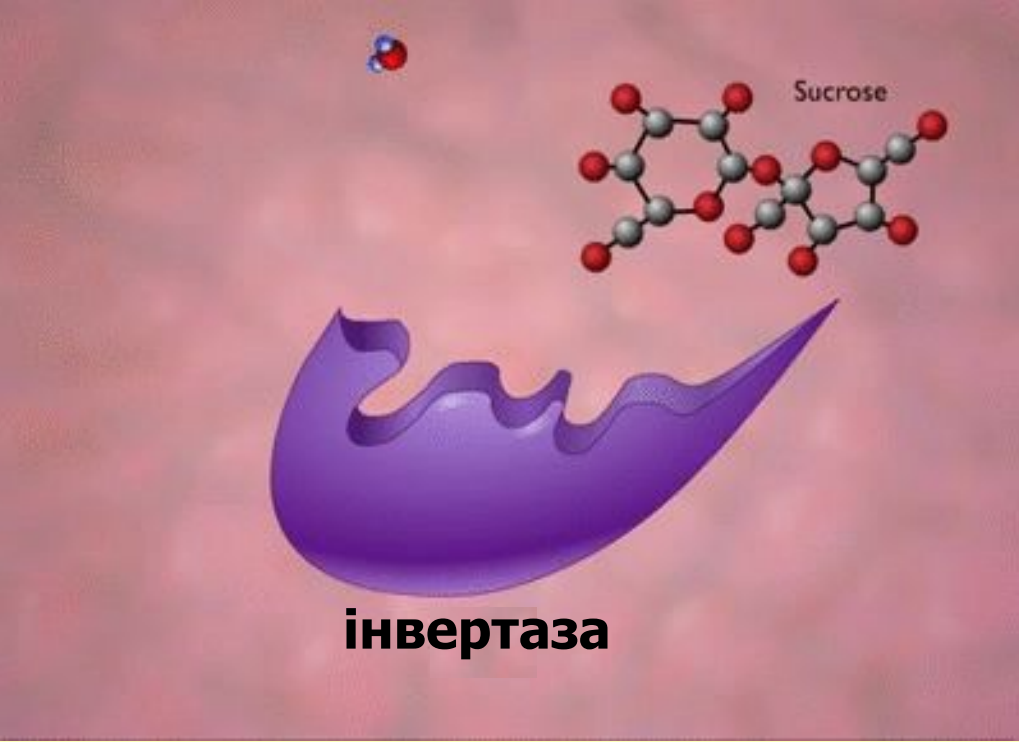
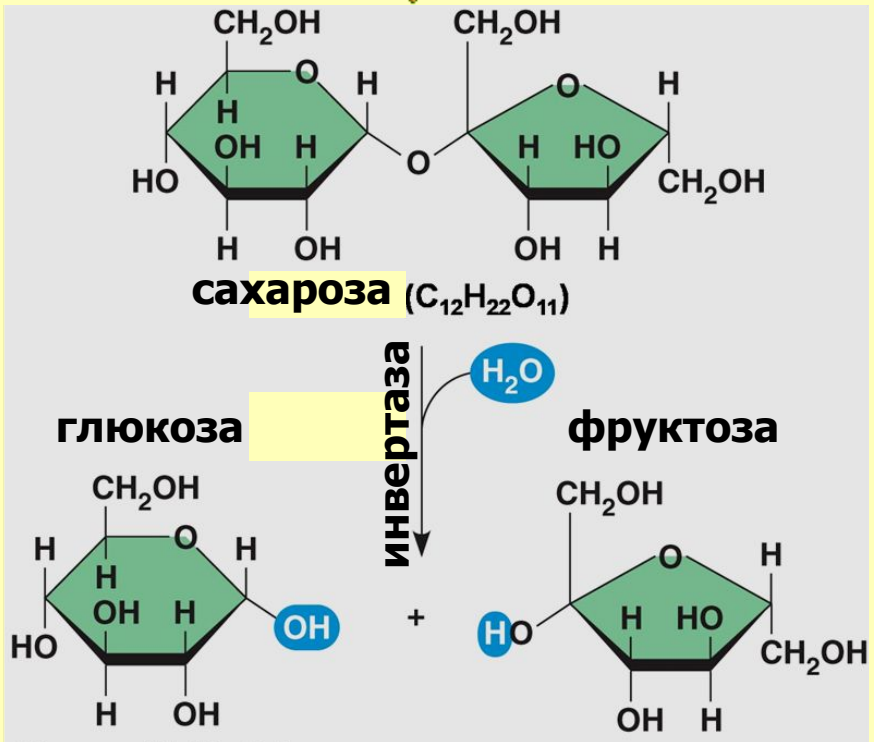


металоферменти - біокаталізатори

Типовим представником ферментів-біокаталізаторів є **фруктофуранозидаза (інвертаза)**, що каталізує гідроліз сахарози на глюкозу і фруктозу, за схемою:




інвертаза





інвертаза

металоферменти - біокаталізатори

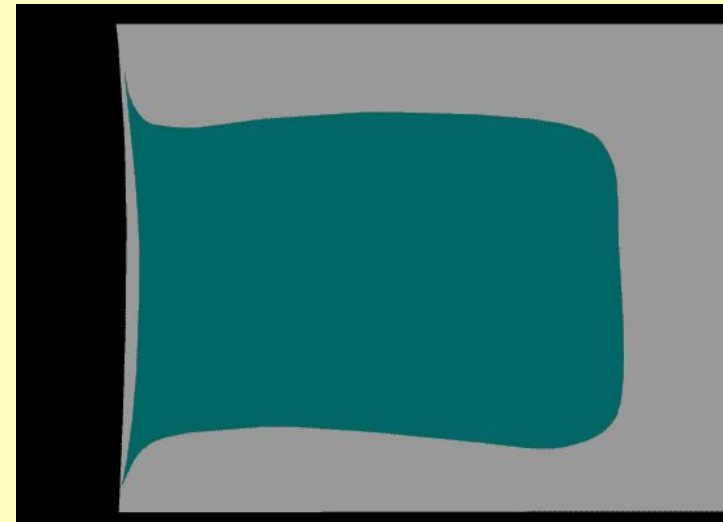
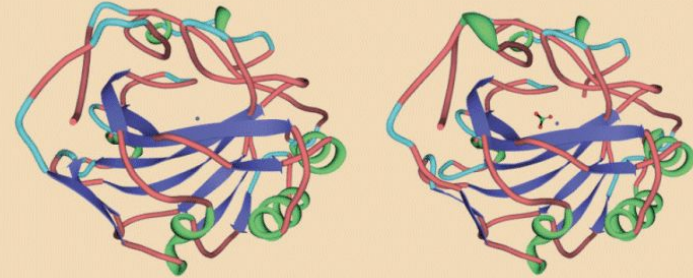
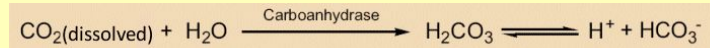
Ще декілька прикладів металоферментів-біокаталізаторів:

Каталаза - каталізує реакцію розкладу гідроген пероксиду: $\text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{O}$ 

Карбоангідраза - каталізує зворотну гідратацію карбон (IV) оксиду: $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ 

Карбоксипепсидаза - каталізує розщеплення білків шляхом гідролізу кінцевих пептидних зв'язків. 

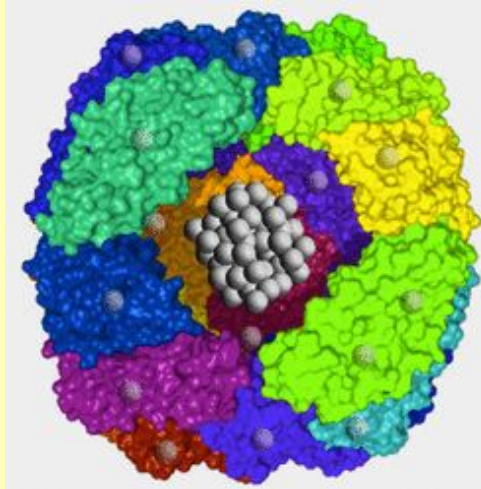
Please wait, loading



транспортні біокомплекси

Відіграють в організмі роль постачальників кисню та йонів металів. Лігандами в таких комплексах можуть бути аніони амінокислот. Зв'язок йону металу з амінокислотними залишками відбувається через атом Нітрогену аміногрупи або Оксигену карбоксильної групи. В ролі комплексоутворювача можуть виступати йони Кобальту, Нікелю, Цинку, Феруму. Наприклад, ферумозв'язуюча молекула трансферину переносить Fe^{3+} із уламків гемоглобіну клітин селезінки та печінки до костного мозку, де знову синтезується гемоглобін. Роль акумулятора Феруму виконує білок феритин, що має форму сфери і складається з двадцяти чотирьох поліпептидних ланцюгів. У середині сфери є порожнина діаметром 7 нм, заповнена наночастинками Ферум (III) оксидгидроксиду $FeO(OH)$. Одна молекула феритину утримує в порожнині близько 4500 атомів Феруму.

Феритин – два поліпептидні ланцюги видалені для візуалізації частинок Fe.



Trace Minerals - Iron Absorption

