

Комплексні сполуки

План

1. Сучасні уявлення про будову комплексних сполук. Основи координаційної теорії.
2. Класифікація КС.
3. Вивчення КС в розчині.
4. Номенклатура КС.
5. Біологічна роль КС.

Сучасні уявлення про будову комплексних сполук. Основи координаційної теорії

Вже у першій половині XIX ст. вчені помітили, що деякі сполуки, в яких атоми начебто вичерпали свої валентні можливості, здатні до подальшого сполучення між собою. Так, у разі додавання аміаку до купрум (II) сульфату утворюється складніша сполука $\text{CuSO}_4 \times 4\text{NH}_3$. Реакція супроводжується зміною забарвлення реакційної суміші від синього до значно інтенсивнішого синьо-фіолетового. Прикладів сполучення «простих», або «звичайних», речовин з утворенням складніших сполук було вивчено дуже багато, зокрема $\text{KCl} \times \text{CuCl}$, $4\text{KCN} \times \text{Fe}(\text{CN})_2$, $2\text{KI} \times \text{HgI}_2$, $3\text{NaF} \times \text{AlF}_3$, $2\text{KF} \times \text{SiF}_4$, $\text{ZnSO}_4 \times 4\text{NH}_3$, $3\text{KOH} \times \text{Al}(\text{OH})_3$. Оскільки такі сполуки є складними, їх назвали комплексними. Однак як саме сполучені складові цих сполук (у наведених вище формулах процес сполучення позначено крапкою) ще тривалий час залишалося нез'ясованим. Робилась спроба пояснити будову цих сполук, за аналогією з органічними сполуками, утворенням ланцюгів атомів (наприклад, ланцюг атомів Нітрогену в сполуці $\text{CuSO}_4 \times 4\text{NH}_3$), але ланцюгова теорія була не-спроможна пояснити властивості комплексних сполук.

Лише у 1893 р. видатний швейцарський учений А. Вернер запропонував координаційну теорію, згідно з якою у таких сполуках існує атом комплексоутворювач, який координує навколо себе більше число іонів протилежного знака чи молекул, ніж дозволяє його звичайна валентність (ступінь

окиснення). Наприклад, згідно з теорією Вернера в сполуці $\text{CuSO}_4 \times 4\text{NH}_3$ усі чотири молекули аміаку NH_3 приєднані до атома Купруму.

Головною ознакою комплексних сполук є координація, тобто приєднання до центрального атома більшого числа інших частинок, ніж це впливає з його звичайної валентності, тому комплексні сполуки називають також координаційними.

Комплексоутворювачем вважають центральний атом чи іон, до якого приєднуються нейтральні молекули або аніони. Оскільки комплексні сполуки утворюються за донорноакцепторним механізмом, то комплексоутворювачі здебільшого мають бути акцепторами електронів і мати вільні електронні орбіталі. Зазвичай роль комплексоутворювачів виконують малі за розміром і атоми металів (значно рідше - неметалів) або катіони металів, на поверхні яких зосереджується надлишковий позитивний заряд. Найчастіше комплексоутворювачами є катіони d-металів: Cu^{2+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Cr^{3+} і багато інших.

Лігандами (приєднаними частинками) називають молекули або іони, які координуються навколо комплексоутворювача. Разом з останнім вони утворюють координаційну сферу і є донорами електронних пар. Здебільшого роль лігандів виконують нейтральні молекули, до складу яких входять найбільш електронегативні атоми Оксигену (вода, спирти, кислоти, ефіри тощо), Нітрогену (аміак, аміни) або аніони (F^- , Cl^- , Br^- , NCS^- , CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ тощо). Досить численними є також ліганди, що містять у своєму складі атоми інших неметалів.

Координаційне число визначається числом місць у просторі, які може надавати комплексоутворювач для приєднання лігандів. Іншими словами, координаційне число відповідає числу хімічних зв'язків між комплексоутворювачем і лігандами. Воно залежить як від природи комплексоутворювача, так і від характеру лігандів. Так, Al^{3+} з меншим за розміром іоном F^- утворює комплекс $[\text{AlF}_6]^{3-}$ координаційне число якого дорівнює 6, а з більшим іоном Cl^- - комплекс $[\text{AlCl}_4]^-$, координаційне число якого дорівнює 4. Для більшості комплексних сполук (майже 95 %) координаційне число дорівнює 4 або 6. Часто координаційне число для іонів відповідає подвоєному ступеню окиснення комплексоутворювача.

Внутрішню координаційну сферу комплексної сполуки складають комплексоутворювач разом з лігандами, які приєдналися відповідно до координаційного числа комплексоутворювача. Внутрішню координаційну сферу позначають у квадратних дужках. Вона може бути нейтральною або мати певний позитивний чи негативний заряд. Заряд внутрішньої координаційної сфери визначається сумою зарядів комплексоутворювача й усіх лігандів.

Заряд внутрішньої координаційної сфери дорівнює сумарному заряду всіх іонів зовнішньої сфери, взятому з протилежним знаком. Коли ліганди є нейтральними молекулами, заряд внутрішньої координаційної сфери збігається із зарядом комплексоутворювача. Якщо внутрішня координаційна сфера має негативний заряд, комплекс виявляє аніонний характер, якщо позитивний — катіонний, якщо нейтральний — комплекс є неелектролітом.

Протиіони — це іони зовнішньої сфери (катіони або аніони), які компенсують заряд внутрішньої координаційної сфери, щоб речовина загалом була електронейтральною. У наведених вище прикладах протиіонами є катіони K^+ та аніони Cl^- . Протиіони не входять до складу внутрішньої координаційної сфери, їх можна легко замінити на інші подібні іони. 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. Етилендіамін $NH_2C_2H_4NH_2$ координується двома атомами Нітрогену і тому є бі-, або дводентатним. Діетилентриамін $NH_2C_2H_4NHC_2H_4NH_2$ може займати три координаційні місця і є тридентатним. Іон Co^{3+} з цими лігандами утворює комплексні сполуки такого складу: $[Co(NH_3)_6]Cl_3$; $Co(NH_2C_2H_4NH_2)_3Cl_3$; $[Co(NH_2C_2H_4NHC_2H_4NH_2)_2]Cl_3$, тобто число приєднаних лігандів дорівнює координаційному числу, поділеному на дентатність ліганду. Ось чому координаційне число не завжди збігається з числом приєднаних лігандів.

Ліганди типу етилендіаміну утворюють так звані хелатні, або клішнєподібні, комплекси, в яких ліганди разом з комплексоутворювачем будують стійкі п'ятичленні цикли (подібно до шестичленних в органічних сполуках). Такі ліганди називають хелатоутворюючими.

Внутрішню координаційну сферу можуть утворювати як однакові, так і різні ліганди. Якщо до складу внутрішньої координаційної сфери входять різні ліганди, комплекси називають різнолігандними, наприклад $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$. Деякі ліганди можуть координуватися різними способами, такі ліганди налипають амбідентатними. Наприклад, іон NCS^- може координуватися одним з двох кінцевих атомів — атомом Нітрогену або Сульфуру.

Залежно від швидкості заміщення одних лігандів на інші комплексні сполуки поділяють на інертні (повільне заміщення) та лабільні (швидке заміщення). Багато інертних комплексних сполук утворюють іони Co^{3+} , Pt^{2+} , Pt^{4+} , Cr^{3+} та деякі інші комплексоутворювачі.

Комплексним сполукам, як і органічним речовинам властиве явище ізомерії. Деякі комплексні сполуки існують тільки у твердому стані, а у водних розчинах повністю розщеплюються на іони, тому їх відносять до подвійних солей, наприклад галуни $\text{K}[\text{Al}(\text{SO}_4)_2]\times 12\text{H}_2\text{O}$; $\text{K}[\text{Cr}(\text{SO}_4)_2]\times 12\text{H}_2\text{O}$.

Класифікація комплексних сполук.

Через численну кількість і різноманітність комплексних сполук важко провести єдину класифікацію. 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;
- По відношенню до класу сполук (комплексні кислоти, основи, солі);
- По заряду внутрішньої сфери (катионні, аніонні, нейтралні КС).

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

Аміакати – комплекси, в яких лігандами є молекули аміаку, наприклад, відомі комплекси, аналогічні аміакатам, у який роль ліганду виконують молекули амінів: CH_3NH_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). Такі комплекси називають амінатами.

Аквакомплекси – лігандом виступає вода. Гідратовані катіони, які є у одному розчині, містять як центральну ланку – аквакомплекс. У кристалічному стані деякі з аквакомплексів утримують і кристалізаційну воду, наприклад: кристалізаційна вода не входить до складу внутрішньої сфери, вона зв'язана не так міцно, як координована, 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 – $\text{PtCl}_4 \times 2\text{KCl}$, $\text{Fe}(\text{CN})_2 \times 4\text{KCN}$; комплексні кислоти $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$, $\text{H}_2[\text{CoCl}_4]$; гідросокомплекси $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4]$, $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$.

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.

До групи хелатів належать і внутрішньокмлексні сполуки, у яких центральний атом входить до складу циклу, утворюючи ковалентні зв'язки з лігандами різними способами: донорно – акцепторним і за рахунок неспарених атомних електронів. Комплекси такого роду дуже характерні для амінокарбонівих кислот. Найпростіший їх представник – амінооцтова кислота (гліцин) утворює хелати з іонами Cu^{2+} , Pt^{2+} , Rh^{3+} .

Відомі також комплекси з складнішими амінокарбонівими кислотами та їхніми аналогами. Такі ліганди називають комплексонами.

Хелатні сполуки мають особливу міцність, оскільки центральний атом у них ніби “блокований” циклічним лігандом. Найбільшу стійкість мають з п'яти- і

шестичленними циклами. Комплексиони так міцно зв'язують катіони металу, що при добавлянні їх розчиняються такі погано розчинні речовини, як сульфати кальцію і барію, оксалати і карбонати кальцію. Тому їх застосовують для пом'якшення води, маскування “зайвих” іонів металу при фарбуванні і виготовленні кольорової плівки. Широко застосовуються вони в аналітичній хімії. Багато органічних лігандів хелатного типу є дуже чутливими і специфічними реагентами на катіони перехідних металів. До них належать, наприклад, диметилглікосим, запропонований Л.О.Чугаєвим, як реактив на іони Ni^{2+} та Pd^{2+} . Велику роль відіграють хелатні сполуки і в природі. Всі перелічені класи комплексних сполук є одноядерними, бо мають один центральний атом. Трапляються комплекси і складнішої структури, які містять два або кілька центральних атомів одного і того самого або й різних елементів. Ці комплекси називаються полі- (багато) ядерними.

Місткові – комплекси з містковими атомами або групами атомів, наприклад з містковими атомами хлору (хлоро-), (оксо-), (аміно-), (гідроксо-).

$[Cr(NH_3)_5OH(NH_3)_5Cr]Cl_3$ біядерний з однією містковою групою ОН.

Al_2Cl_6 – біядерний з двома містковими хлоро- групами.

Кластери – комплекси, в яких атоми металу безпосередньо зв'язані один з одним. Це спостерігається наприклад, в димерах $[(CO)_5Mn-Mn(CO)_5]$, $[Re_2H_2Cl_8]^2$.

До багатоядерних сполук належать також ізополі- і гетерополікислоти.

Хімічні властивості комплексних сполук

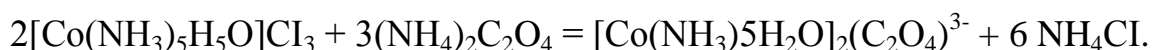
Хімічні властивості комплексних сполук залежать від природи комплексоутворювача, лігандів і дещо меншою мірою — від природи іонів, розміщених у зовнішній координаційній сфері. Як і для інших речовин, для комплексних сполук характерні найрізноманітніші перетворення, однак найтиповішими є такі групи реакцій:

- реакції обміну іонів зовнішньої сфери;
- реакції обміну, приєднання або відщеплення лігандів;
- реакції відновлення або окиснення комплексоутворювача;
- реакції перетворення координованих молекул або іонів;

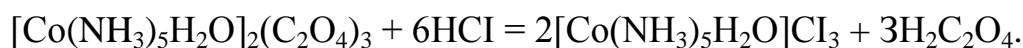
- ізомеризація комплексних сполук.

Розглянемо приклади перелічених реакцій та їх застосування в хімії.

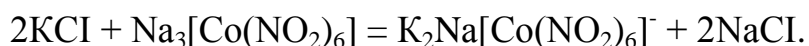
Реакції обміну іонів зовнішньої сфери застосовують як під час добування комплексних сполук, так і в хімічному аналізі. У разі нагрівання водного розчину $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ утворюється суміш сполук, у тому числі й $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$. Виділити останню сполуку із суміші в чистому вигляді важко, тому суміш піддають дії солі щавлевої кислоти $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, внаслідок чого іони Cl^- зовнішньої сфери обмінюються на іони $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$.



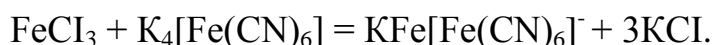
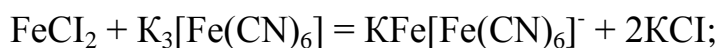
Малорозчинна комплексна сполука, що утворилася, легко відокремлюється від домішок. Реакціями обміну із сильними кислотами добувають інші аквапентамінові комплексні сполуки $\text{Co}[(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{X}_3$ (де X — однозарядні аніони), наприклад:



Для виявлення в розчинах іонів K^+ використовують розчин комплексної сполуки $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, яка вступає в реакцію обміну із солями калію з утворенням осаду жовтого кольору:



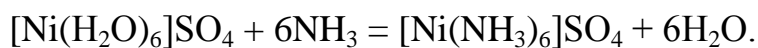
Комплексні сполуки $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ і $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ легко обмінюють іони K^+ зовнішньої сфери на іони d-елементів, внаслідок чого утворюються малорозчинні сполуки. Такі реакції використовують, зокрема, для виявлення в розчинах іонів Fe^{2+} і Fe^{3+} :



Реакції обміну лігандів. Реакції добування комплексних сполук у розчинах із звичайних солей найчастіше є реакціями обміну координованих молекул розчинника на інші ліганди.

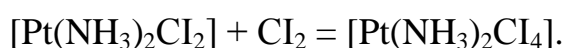
Розглянемо реакцію добування аміакату нікелю під дією аміаку на водний розчин сульфату нікелю NiSO_4 . У разі розчинення NiSO_4 у воді іон Ni^{2+} координує

молекули води й утворює аквакомплекс $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Під дією аміаку молекули води у внутрішній координаційній сфері обмінюються на молекули аміаку:



Ця реакція відбувається в кілька стадій, послідовно утворюються комплексні сполуки $[\text{Ni}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})_5]\text{SO}_4$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$ і т. д. до $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$.

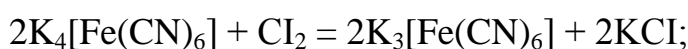
Прикладом такої реакції може бути взаємодія $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ з хлором, внаслідок якої одночасно з процесом приєднання лігандів Cl^- змінюється ступінь окиснення платини від $^{2+}$ до $^{4+}$:



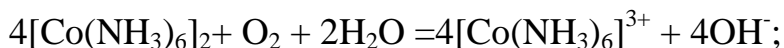
Зворотна реакція – відновлення комплексних сполук платини (IV) – супроводжується відщепленням лігандів.



Реакції відновлення та окиснення комплексоутворювача можуть відбуватися і без зміни оточення лігандів. Такою реакцією є добування калій гексаціаноферрата (III):



або багатьох комплексних сполук кобальту (III):



Цю реакцію проводять у розчині, який містить іони NH_4 для зв'язування іонів OH^- .

Номенклатура комплексних сполук

Назву комплексній сполуці дають за переліченими нижче правилами:

1. У комплексних сполуках першим називають катіон, а потім аніон.
2. У комплексних сполуках ліганди називають перед комплексоутворювачем.

Перелік лігандів ведуть в алфавітному порядку:

- Cl^- - хлоро;
- SO_3^{2-} - сульфіто;
- CN^- - ціано;
- OH^- -гідроксо;
- H^- - гідридо;
- O^{2-} - оксо;

- CO_3^{2-} - карбонато;
- SO_4^{2-} -сульфато;
- NCS^- - тіоціанато;
- F^- - фторо;
- S^{2-} -тіо.

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{ClBr}]$ – діамінбромохлороплатина (II);

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}_2$ – акватетраамінхлорокобальт (III) хлорид.

3. До назв аніонних лігандів додають закінчення –о, а нейтральні ліганди називають так само, як і молекули.

4. Число лігандів кожного виду (якщо їх число перевищує одиницю) вказують грецькими префіксами: ди- (2), три- (3), тетра- (4), пента- (5), гекса- (6) і т. д.

Якщо ж такий самий префікс є у назві ліганду (діетилентриамін, етилендіамін), то назви лігандів беруть у дужки ф перед ними ставлять префікси іншого типу: біс- (2), тріс- (3), тетракіс- (4), пентакіс- (5), гексакіс- (6). Наприклад: $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}_3$ – тріс(етилендіамін)хром (III) хлорид.

5. У назву комплексного аніону має входити суфікс –ат. Комплексоутворювач, що входить до складу катіону чи нейтральної молекули не має закінчення.

6. Ступінь окиснення комплексоутворювача вказують у дужках римською цифрою відразу за назвою комплексоутворювача.

$\text{K}[\text{CuCl}_2]$ – калій дихлорокупрат (II), $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{NH}_3\text{Br}_2](\text{NO}_3)_2$ – триаквааміндибромохром (III) нітрат.

Біологічна роль КС

Комплексні сполуки відіграють велику роль у життєдіяльності організмів; наприклад, гемоглобін, хлорофіл є комплексними сполуками.

Комплексні (координаційні) сполуки надзвичайно широко поширені в живій і неживій природі, застосовуються в промисловості, сільському господарстві, науці, медицині.

Так, хлорофіл - це комплексне з'єднання магнію з порфірітами, гемоглобін містить комплекс заліза (II) з порфірітовими циклами. Численні мінерали, як правило, представляють собою координаційні сполуки металів.

Значна кількість лікарських препаратів містить комплекси металів як фармакологічно активних речовин, наприклад інсулін (комплекс цинку), вітамін В12 (комплекс кобальту), платінол (комплекс платини) і т.д.

Сполуки Ауруму з прадавніх часів використовували для лікування прокази. Нині комплекси цього металу застосовують для лікування ревматоїдних артритів, наприклад хризолан $\text{Na}_3[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ та деякі комплекси Ауруму з органічними лігандами (кризанол, санакризин). Ці сполуки інкубують гідролітичні ферменти, що пошкоджують суглоби. Деяку біологічно активні препарати Ауруму використовують для лікування туберкульозу.

Комплексні сполуки Цинку широко використовують у дерматології як протимікробні засоби, а карбоніли Феруму, зокрема ферроцерон (натрієва сіль карбоксибензоїлферроцену) належить до нових медичних препаратів для лікування ферумдефіцитних (залізодефіцитних) анемії.

Серед комплексних сполук Платини важливе значення має електронейтральний комплекс цисдихлордіамінплатина $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$. У 1969 році було виявлено протипухлинну активність цієї сполуки і доведено, що в ураженій злоякісною пухлиною клітині цисдихлордіамінплатина зв'язується з молекулами ДНК, інгібуючи їх синтез. Цікаво, що транс – ізомер цієї сполуки не виявляє жодної біологічної активності.

Використання комплексних сполук у фармації можна розглядати у двох аспектах:

- синтез нових фармпрепаратів (які за хімічною будовою і складом є комплексними сполуками);
- застосування реакцій комплексоутворення для визначення якості лікарських засобів у фармацевтичному аналізі.

Перший напрямок надзвичайно важливий. Природній шлях надходження металів в організм людини пов'язаний із споживанням багаті корисними мінералами їжі (в більшості випадків органічних сполук). Отже, і поповнення організму мінеральними компонентами повинно проходити якомога в більшій мірі під виглядом комплексних сполук з максимально наближеною хімічною структурою

до природніх. Наприклад, новий препарат “Феррамін – Віта” містить аспаргінат заліза – “органічну” сіль заліза III і комплекс вітамінів (фолієва кислота, нікотинамід, В12).

Без другого напрямку – без комплексних сполук – неможливий сучасний фарманаліз не лише препаратів металомістких, але й чисто органічних субстанцій. Субстанція ацетилсаліцилової кислоти може містити домішки саліцилової кислоти. Згідно діючої нормативної документації, вміст останньої не повинен перевищувати 3%. Визначення вмісту саліцилової кислоти проводиться спектрофотометрично після послідовних екстрацій хлороформом саліцилової кислоти із субстанції аспірину і наступної реактації саліцилової кислоти у водний розчин заліза (III). Внаслідок комплексоутворення заліза (III) з саліциловою кислотою утворюється трисаліцилат заліза (III) фіолетово-бузкового забарвлення добре розчинний у воді. За інтенсивністю поглинання забарвленого комплексу розраховують вміст саліцилової кислоти у субстанції ацетилсаліцилової кислоти.

Утворення хелатних комплексів використовується при пом’якшенні твердої води і розчиненні каміння в нирках. Препарат “Уролесан” в своєму складі містить комплексон III (трилон Б, етилендіамінтетраоцтової кислоти динатрієву сіль).