

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНА МЕТАЛУРГІЙНА АКАДЕМІЯ УКРАЇНИ**

Н.П. РУДЕНКО

КОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ

**Затверджено на засіданні Вченої ради академії
як навчальний посібник**

Дніпропетровськ НМетАУ 2008

УДК 54 (07)

Руденко Н.П. Комплексні сполуки: Навч. посібник. - Дніпропетровськ: НМетАУ, 2008. – 36 с.

Розглядаються основи координаційної теорії, стійкість у розчинах, типи та номенклатура комплексів. Описані просторова будова, ізомерія, природа хімічного зв'язку комплексних сполук.

Призначений для студентів усіх спеціальностей.

Іл. 2. Бібліогр: 1 найм.

Друкується за авторською редакцією.

Відповідальний за випуск Г.Ю. Самойленко, канд. техн. наук, доц.

Рецензенти: С.М. Худякова, канд. хім. наук, доц. (ДНУ)
О.І. Яковенко, канд. техн. наук, доц. (УДХТУ)

© Національна металургійна академія
України, 2008

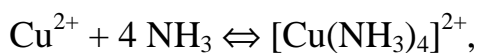
© Руденко Н. П., 2008

ВСТУП

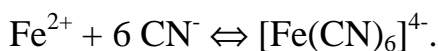
Комплексною сполукою називається складна сполука, що утворюється при взаємодії найпростіших незмінних часток, кожна з яких здатна існувати незалежно у звичайних умовах. Такими угрупованнями атомів можуть бути йони (OH^- , NO_2^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} та ін.) або молекули (NH_3 , CO , NO та ін.). Реакції, у результаті яких утворюються комплексні сполуки, називаються реакціями комплексоутворення.

Комплекси можуть утворюватись при взаємодії розчиненої речовини з розчинником, при сполученні різних йонів, йонів і молекул або кількох молекул у розчині чи в газовій фазі. Комплексоутворення супроводжується різноманітними змінами властивостей вихідних речовин. Ознаками утворення комплексів є зміна забарвлення, зменшення дисоціації та гідролізу, зміна кислотно-основних функцій, зміна розчинності, підвищення активності металів, розширення валентних можливостей елементів, стабілізація малостійких або нехарактерних ступенів окиснення центральних атомів.

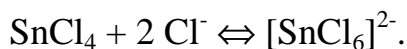
Наприклад, йон Cu^{2+} взаємодіє в розчині з молекулами NH_3 по оборотній реакції з утворенням складного катіона:



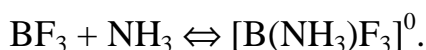
а йон Fe^{2+} легко приєднує йони CN^- , утворюючи складний аніон:



Молекула SnCl_4 може приєднати два йони Cl^- і утворити складний аніон:



Дві молекули BF_3 і NH_3 можуть взаємодіяти з утворенням більш складної частки:



Комплексними сполуками (або просто комплексами) називають і комплексні йони, і комплексні молекули. Природу хімічних зв'язків у комплексах, їх будову й принципи утворення пояснює координаційна теорія, основи якої були викладені А.Вернером (1893 р.).

1. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ КООРДИНАЦІЙНОЇ ТЕОРІЇ

1.1. Комплексоутворювач

Утворення комплексного йона або нейтрального комплексу можна уявити собі у вигляді оборотної реакції загального типу:



де M – нейтральний атом, позитивно або негативно заряджений умовний йон, що поєднує (координує) навколо себе інші атоми, йони або молекули L . Атом M одержав назву **комплексоутворювача** або **центрального атома**.

Центральний атом може бути атомом металу або неметалу. Найчастіше комплексоутворювачем служить атом елемента в **позитивному ступені окиснення**.

Негативні умовні йони (тобто атоми в **негативному** ступені окиснення) відіграють роль комплексоутворювачів порівняно рідко. Це, наприклад, атом Нітрогену (III) у катіоні амонію $[NH_4]^+$.

Атом-комплексоутворювач може мати **нульовий** ступінь окиснення. Так, карбонільні комплекси Ніколу та Феруму $[Ni(CO)_4]$ і $[Fe(CO)_5]$ містять атоми Ніколу (0) та Феруму (0).

У комплексній частці може бути два або більше атомів-комплексоутворювачів. У цьому випадку говорять про **поліядерні комплекси**.

Комплексна сполука може включати кілька комплексних йонів, у кожному з яких утримується свій комплексоутворювач. Наприклад, в моноядерній комплексній сполуці $[K(H_2O)_6][Al(H_2O)_6](SO_4)_2$ комплексоутворювачі $K(I)$ і $Al(III)$, а в $[Cu(NH_3)_4][PtCl_6]$ – $Cu(II)$ та $Pt(IV)$.

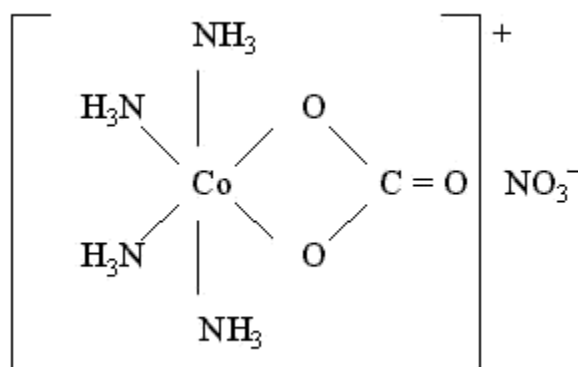
У комплексних йонах $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[SiF_6]^{2-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[BF_4]^-$ комплексоутворювачами є Купрум (II), Силіцій (IV), Ферум (II), Бор (III).

1.2 Ліганди

Частки (L), що мають хімічні зв'язки з комплексоутворювачем, називаються лігандами. Ними можуть бути різні неорганічні та органічні йони та молекули.

У комплексних йонах $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ та $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ лігандами є йони Cl^- і CN^- , а в нейтральному комплексі $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{NCS})_3]$ ліганди – молекули NH_3 та йони NCS^- .

Ліганди, пов'язані з комплексоутворювачем одним σ -зв'язком, одержали назву монодентатних. Бідентатні (полідентатні) ліганди утворюють із комплексоутворювачем два (або більше) хімічні зв'язки. Наприклад, у комплексній сполуці $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3$ бідентатний ліганд – йон CO_3^{2-} утворює два зв'язки з центральним атомом – умовним йоном Co (III), а кожна молекула ліганда NH_3 – тільки один зв'язок:



Характер координуємих лігандів дозволяє об'єднати комплекси в певні типи.

Аквакомплекси являють собою йони або молекули, у яких лігандами служать молекули води. У водних розчинах солей майже всі йони існують у вигляді **акваіонів**, наприклад, $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ тощо. При кристалізації таких солей з водних розчинів вода залишається зв'язаною з комплексоутворювачем: $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$, $[\text{K}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$.

До аквакомплексів належить багато кристалогідратів, наприклад, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ (інакше – $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_3$ (інакше – $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Гідроксокомплекси – комплексні сполуки, що містять у якості лігандів гідроксид-іони OH^- . Гідроксокомплекси утворюються з аквакомплексів в реакціях протолізу:



або при розчиненні амфотерних гідроксидів у водних розчинах гідроксидів лужних металів:



Амінокомплекси – це комплексні сполуки, у яких функції лігандів виконують молекули амоніаку NH_3 .

В **ацидокомплексах** лігандами служать аніони кислот, органічних та неорганічних: F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CH_3COO^- та інші.

Цю групу комплексних сполук можна підрозділити на дві частини: комплекси з кисневмісними лігандами й комплекси з безкисневими (переважно галогенідними) лігандами.

Аніонгалогенати – комплексні сполуки, у яких і комплексоутворювач, і ліганди являють собою галогени.

Це комплексні сполуки $\text{M}[\text{Э}\Gamma'_x\Gamma''_y]$, де M – малозарядний великий катіон, наприклад, катіон лужного металу або амонію; Э – галоген-комплексоутворювач, атом або молекула, що має невисоку електронегативність (Іод, Бром, рідше Хлор); Γ' і Γ'' - галогенідні ліганди.

Катіонгалогени – це сполуки, що містять катіони, у яких і комплексоутворювач, і ліганди – галогени. Формула такої сполуки $[\text{Э}\Gamma'_x\Gamma''_y]\text{Z}$, де Э – галоген-комплексоутворювач; Γ' і Γ'' - галогенідні ліганди; Z – аніон типу $[\text{SbF}_6]^-$, $[\text{SbCl}_6]^-$, $[\text{AsF}_6]^-$ та інші.

Гідридні комплекси містять у якості ліганда гідридний йон H^- . Комплексоутворювачі в гідридних комплексах найчастіше елементи IIIA-групи – Бор, Алюміній, Галій, Індій, Талій.

Комплексні сполуки, у яких лігандом є карбоніл – карбон (III) оксид, називаються **карбонільними**.

p-комплекси – це комплексні сполуки, у яких у ролі лігандів фігурують ненасичені органічні молекули типу етилену, циклопентадієну, бензолу.

Хелати або циклічні комплексні сполуки. Хелатами називають комплексні сполуки, внутрішня сфера яких складається із циклічних угруповань, що включають комплексоутворювач.

1.3. Внутрішня й зовнішня сфери комплексної сполуки

Ліганди, безпосередньо зв'язані з комплексоутворювачем, формують разом з ним **внутрішню (координаційну) сферу комплексу**. Так, у комплексному катіоні $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ внутрішня сфера утворена атомом комплексоутворювача – Купрум (II) і молекулами амоніаку, безпосередньо з ним зв'язаними. Позначається внутрішня сфера квадратними дужками: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{HgI}_4]^{2-}$, $[\text{SnCl}_6]^{2-}$. Залежно від співвідношення сумарного заряду лігандів та комплексоутворювача внутрішня сфера **може мати позитивний заряд**, наприклад, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, **або негативний**, наприклад, $[\text{Ag}(\text{SO}_3\text{S})_2]^{3-}$, **або нульовий заряд**, наприклад, як для $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{NCS})_3]^0$.

Заряд комплексного йона дорівнює алгебраїчній сумі зарядів комплексоутворювача й всіх лігандів. Наприклад, заряд йона $[\text{Cr}^{3+}\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_5]^x$ складається із зарядів йонів Cr^{3+} і Cl (нейтральні молекули H_2O на заряд не впливають) і дорівнює: $x = (+3) + (-1) = +2$; заряд йона $[\text{Pt}^{4+}(\text{NO}_2)_5\text{NH}_3]^x$ складається із зарядів йона Pt^{4+} і п'яти йонів NO_2^- і дорівнює: $x = (+4) + 5(-1) = -1$.

Йони, що нейтралізують заряд внутрішньої сфери, але не зв'язані з комплексоутворювачем ковалентно, утворюють **зовнішню сферу комплексної сполуки**. Зображуючи формулу комплексної сполуки, зовнішньосферні йони розташовують за квадратними дужками. Наприклад, у сполуках $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ і $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ зовнішньосферними йонами є відповідно йони OH^- і K^+ . Цілком зрозуміло, що в нейтральних комплексах $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{NCS})_3]^0$ і $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^0$ зовнішня сфера відсутня.

Звичайно зовнішню сферу становлять прості одноатомні або багатоатомні йони. Однак можливі випадки, коли комплексна сполука складається із двох і більше внутрішніх сфер, що виконують функції катіонної й аніонної частини сполуки. Тут кожна із внутрішніх сфер є зовнішньою стосовно іншої. Наприклад, у сполуках $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_6]$ і

$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ формально функції зовнішньосферних йонів можуть виконувати: комплексні катіони $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ і $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, комплексні аніони $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ і $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Заряд комплексоутворювача можна розрахувати, якщо відомий заряд внутрішньої сфери. Наприклад, у сполуці $\text{K}_3[\text{Fe}^x(\text{CN})_6]$ в зовнішній сфері перебувають три позитивно заряджених йони Калію. Отже, заряд внутрішньої сфери дорівнює (-3). Невідомий заряд йона-комплексоутворювача (x) визначають із рівняння $x + 6(-1) = -3$, звідки $x = +3$.

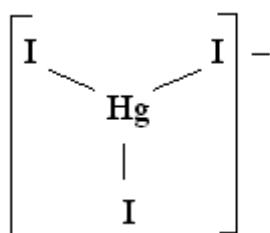
1.4. Координаційне число та будова комплексної сполуки

Для характеристики просторового розміщення атомів, йонів і молекул застосовують поняття координаційного числа (КЧ). Для комплексної сполуки КЧ - це число усіх хімічних зв'язків лігандів, безпосередньо зв'язаних з центральним атомом. Якщо комплексоутворювач координує монодентатні ліганди, то число КЧ дорівнює числу лігандів. Число полідентатних лігандів завжди менше значення КЧ. Значення КЧ може змінюватись від 2 до 12 і залежить від різноманітних чинників, що впливають на реакцію комплексоутворення.

Якщо комплексоутворювач має **координаційне число 2**, то комплексний йон має **лінійну** будову, а комплексоутворювач і обидва ліганди розташовуються на одній прямій (валентний кут $\text{L} - \text{M} - \text{L}$ дорівнює 180°). Лінійну будову мають такі комплексні йони, як $[\text{NH}_3 - \text{Ag} - \text{NH}_3]^+$, $[\text{Cl} - \text{Cu} - \text{Cl}]^-$ та інші. У цьому випадку атомні орбіталі центрального атома, що беруть участь в утворенні зв'язків за акцепторним механізмом, гібридизовані за типом sp .

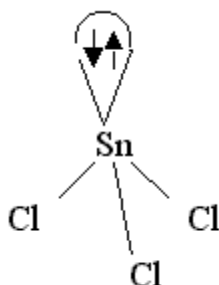
Комплекси з **координаційним числом 3** зустрічаються порівняно рідко й звичайно мають форму **рівностороннього трикутника**, у центрі якого розташовується комплексоутворювач, а в кутах перебувають ліганди (гібридизація за типом sp^2).

Прикладом потрійної координації є йон $[\text{HgI}_3]^-$:

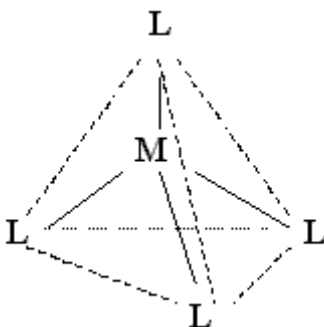


Інший варіант розташування лігандів у внутрішній координаційній сфері при КЧ 3 – **пірамідальний**. Цей випадок відповідає sp^3 -гібридизації атомних орбіталей комплексоутворювача, причому, одна з гібридних орбіталей не бере участі в утворенні зв'язку, оскільки містить неподілену пару електронів.

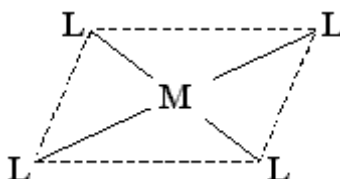
Приклад такого комплексу – йон $[\text{SnCl}_3]^-$:



Для сполук з **координаційним числом 4** є дві можливості просторового розташування лігандів. Це, по-перше, **тетраедричне** розміщення лігандів з комплексоутворювачем у центрі тетраедра (sp^3 -гібридизація атомних орбіталей комплексоутворювача):



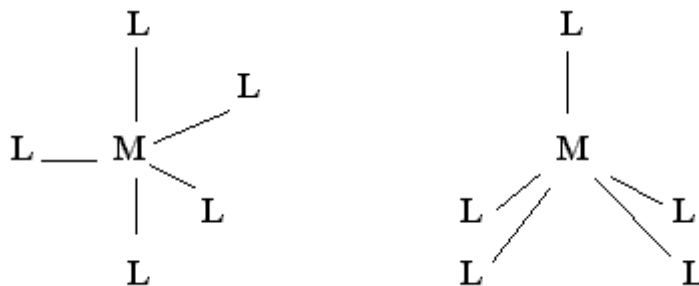
По-друге, можливо **квадратно-площинне** розташування лігандів навколо атома комплексоутворювача (гібридизація типу dsp^2):



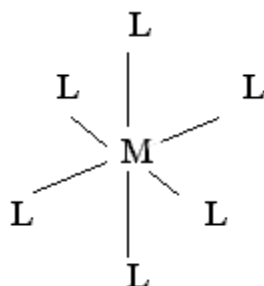
Прикладами можуть служити тетраедрично побудовані комплексні йони $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$, $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Квадратну будову мають наступні комплексні йони: $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Координаційне число 5 зустрічається в комплексних сполуках досить рідко. Проте в тій невеликій кількості комплексних сполук, де комплексоутворювач оточений п'ятьма лігандами, встановлені дві просторові конфігурації. Це **тригональна біпіраміда** й **квадратна піраміда** з комплексоутворювачем у центрі геометричної фігури - $sp^3d(z^2)$ - і $sp^3d(x^2-y^2)$ -гібридизація:



Для комплексів з **координаційним числом 6** характерно **октаедричне** розташування лігандів, що відповідає sp^3d^2 - або d^2sp^3 -гібридизації атомних орбіталей комплексоутворювача:



Октаедричну будову мають йони $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^-$, $[\text{SnCl}_6]^{2-}$, $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ і багато інших.

Геометрія комплексів із КЧ 7 відповідає **пентагональній біпіраміді** (sp^3d^3 -гібридизація). Якщо координаційне число приймає більше значення, то конфігурація комплексу значно ускладнюється.

2. НОМЕНКЛАТУРА КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК

2.1. Назви лігандів

Назви **аніонних лігандів** одержують кінцеву голосну **-о**, що супроводжує назву відповідного аніона (або кореня назви аніона):

CH_3COO^- – ацетато	NO^- – нітрозо
CN^- – ціано	NO_2^- – нітро
CO_3^{2-} – карбонато	O_2^{2-} – пероксо
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ – оксалато	OH^- – гідроксо
Cl^- – хлоро	SO_3^{2-} – сульфито
H^- –гідридо	SO_3S^{2-} – тіосульфато

Іноді аніонні ліганди мають спеціальні назви, наприклад O^{2-} - оксо, S^{2-} - тіо, HS^- - меркапто. Аніони вуглеводнів у якості лігандів називають так: CH_3^- - метил, C_5H_5^- - циклопентадієніл.

Для **нейтральних лігандів** використовують номенклатурні назви речовин без змін (N_2 - діазот, N_2H_4 - гідразин, C_2H_4 - етилен та інші), крім речовин, які, виступаючи в ролі лігандів, одержують наступні спеціальні назви:

H_2O - аква	NH_3 - амін
NO - нітрозил	CO - карбоніл
SO_2 - диоксосульфур	PF_3 - трифторофосфор

Громіздкі за написанням формули органічних лігандів замінюють повністю або частково літерними позначеннями, наприклад:

$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (етилендіамін) – <i>en</i>	$\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (триетилфосфін) – <i>PEt_3</i>
$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (карбамід) – <i>ur</i>	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (піридин) – <i>py</i>

Для **катионних лігандів** застосовують наступні назви:

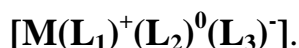
N_2H_5^+ – гідразиній	NO_2^+ – нітрилій
NO^+ – нітрозилій	H^+ – гідрогено

2.2. Порядок перерахування лігандів

При складанні формули одноядерного комплексу (йонного або нейтрального) ліворуч ставлять символ центрального атома (комплексоутворювача), а потім перераховують ліганди в порядку зменшення їх зарядів від позитивних значень до негативних: $[M(L_1)^+(L_2)^0(L_3)^-]$. При рівності зарядів лігандів користуються практичним рядом елементів. Наприклад, H_2O записують лівіше NH_3 , C_5H_5N – лівіше CO . Більш прості ліганди у формулах вказують лівіше більш складних; так, N_2 пишуть лівіше NH_3 , NH_3 – лівіше N_2H_4 , N_2H_4 – лівіше NH_2OH . У формулах багатоядерних комплексів вказують число центральних атомів, наприклад, $[M_xL_y]$.

Назви речовин будують із назв лігандів з попередньою числовою приставкою (**грецький числівник**), що вказує число лігандів кожного типу у формулі, і назви комплексоутворювача в певній формі. Якщо назва ліганда вже містить числову приставку, а також у тих випадках, коли така приставка створює неясність у будові ліганда, використовують приставки, що множать, такі як *біс-*, *трис-*, *тетракіс-*, *пентакіс-* і ін. Наприклад: $(SO_4^{2-})_2$ - *біс*(сульфато-), $(NH_2CH_2CH_2NH_2)_4$ - *тетракіс*(етилендіамін).

Перерахування лігандів ведуть справа наліво за формулою сполуки:



2.3. Нейтральні комплекси

Назви **комплексів без зовнішньої сфери** складаються з одного слова. Спочатку вказується число й назви лігандів (для лігандів кожного виду окремо), потім назва центрального атома в називному відмінку (у випадку багатоядерних комплексів – із вказівкою числа центральних атомів).

Наприклад:

$[Al_2Cl_6]$ – гексахлородиалюміній;

$[Co_2(CO)_8]$ – октакарбонілдікобальт;

$[Fe(C_5H_5)_2]$ – біс(*циклопентадієніл*) ферат;

$[Mo_6Cl_{14}]$ – 14-хлорогексамолібден;

$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ – тетракарбонілнікол;
 $[\text{Zn}(\text{py})_2\text{Cl}_2]$ -дихлоробіс(*піридин*)цинк.

2.4. Комплексні катіони

Назви сполук з **комплексними катіонами** будуються так само, як і назви простих сполук, що складаються з катіона й аніона (наприклад, NaCl – Натрій хлорид, BaCrO_4 - Барій хромат). Однак у розглянутому випадку катіон не простий, а комплексний.

Назви **комплексних катіонів** складаються із числа й назви лігандів і назви комплексоутворювача (для багатоядерних комплексів – із вказівкою їхнього числа). Ступінь окиснення комплексоутворювача вказують римськими цифрами в дужках після назви:

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ – діамінаргентум (I) – катіон;
 $[\text{Cr}_2(\text{NH}_3)_9(\text{OH})_2]^{4+}$ – дигідроксоноааміндихром (III) – катіон;
 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ –гексаакваманган (II) – катіон;
 $[\text{Pt}(\text{en})_2]^{2+}$ – біс(*етилендіамін*)платина (II) – катіон.

У випадку невідомого ступеня окиснення комплексоутворювача вказують заряд усього катіона в дужках арабськими цифрами. Наприклад:

$[\text{Hg}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ – диаквадимеркурій (2+) – катіон;
 $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]^+$ – додекахлорогексаніобій (1+) – катіон.

Назви сполук, що включають **комплексний катіон**, будуються в такий спосіб:

$[\text{Hg}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ – диаквадимеркурій (2+) нітрат;
 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6] \text{SO}_4$ – гексаакваманган (II) сульфат;
 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ – діамінаргентум (I) гідроксид;
 $[\text{Cr}_2(\text{NH}_3)_9(\text{OH})_2]\text{Cl}_4$ – дигідроксоноааміндихром (III) хлорид.

2.5. Комплексні аніони

Назва **комплексного аніона** будується із числа й назви лігандів, кореня назви елемента – комплексоутворювача, суфікса **-ат** і вказівки ступеня окиснення комплексоутворювача:

$[\text{BF}_4]^-$ – тетрафтороборат(III)-іон;
 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^-$ – тетрагідроксодиакваалюмінат(III)-іон;

$[\text{VS}_4]^{3-}$ – тетратіованадат(V)-іон.

Для цілого ряду елементів – комплексоутворювачів використовують корінь їх **латинських** назв:

Ag – аргент- ; Au – аур- ; Cu – купр- ; Fe – фер- ; Hg – меркур- ; Mn – манган- ; Ni – нікол- ; Pb – плюмб- ; Sb – стиб- ; Sn – стан-.

Приклади назв **комплексних аніонів**:

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ – гексаціаноферат (III)-іон;

$[\text{Ag}(\text{SO}_3\text{S})_2]^{3-}$ – біс(тіосульфато)аргентат(I)-іон.

Назви сполук, що включають комплексний аніон, будуються в такий спосіб:

$\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ – Калій тетраіодомеркурат(II);

$\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ – Гідроген гексагідроксостибат(V);

$\text{Na}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ – Натрій диціаноаргентат(I);

$(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ – амоній тетрахлороплатинат(IV);

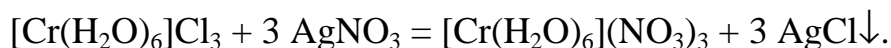
$\text{K}_3[\text{AlF}_6]$ – Калій гексафтороалюмінат(III).

3. ІЗОМЕРІЯ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК

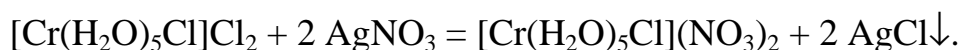
Основні види ізомерії комплексних сполук – сольватна (або гідратна для водних розчинів), йонна, геометрична та оптична.

Сольватна ізомерія виникає внаслідок зміни розподілу молекул розчинника між внутрішньою і зовнішньою сферами комплексу. Типовий приклад – кристалогідрат Хром (III) хлориду $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, що існує в трьох різних формах, які відрізняються кольором та електропровідністю.

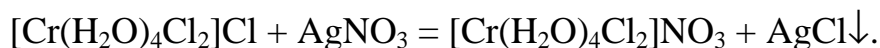
Перший ізомер, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ – гексааквахром (III) хлорид – при розчиненні у воді утворює фіолетовий розчин. З розчину під дією йонів Ag^+ осаджуються всі три хлорид-аніони:



Другий ізомер – $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, моногідрат хлоропентааквахром (III) хлорид, надає розчину блакитно-зелений колір, а йони Ag^+ осаджують тільки два хлорид-іони:



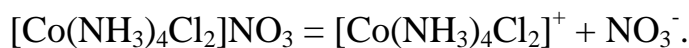
Нарешті, третій ізомер – $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, дигідрат дихлоротетрааквахром(III) хлорид, фарбує розчин у темно-зелений колір, а йони Ag^+ осаджують із його розчину тільки один хлорид-іон:



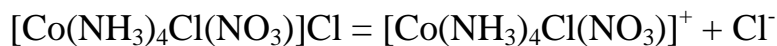
Оптична (дзеркальна) **ізомерія** полягає в тому, що ізомери відносяться один до один як предмет та його дзеркальне відображення. Оптична ізомерія можлива для асиметричних оптично активних комплексів. Ізомери відрізняються тим, що один з них повертає площину поляризації світла вправо (d-ізомер), а другий – вліво (l-ізомер) (рис. 3.1).

Йонна ізомерія пов'язана з різним розподілом заряджених лігандів між **зовнішньою** й **внутрішньою** сферами комплексної сполуки.

Йонні ізомери по-різному дисоціюють у водному розчині. Так, дихлоротетраамінкобальт(III) нітрат $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{NO}_3$ при розчиненні у воді дисоціює на йони:



При додаванні до такого розчину AgNO_3 осад Аргентум хлориду не утворюється. Йонний ізомер (ніtratoхлоротетраамінкобальт(III) хлорид $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}(\text{NO}_3)]\text{Cl}$) при розчиненні у воді дисоціює інакше:



Із цього розчину при додаванні AgNO_3 виділяється осад AgCl .

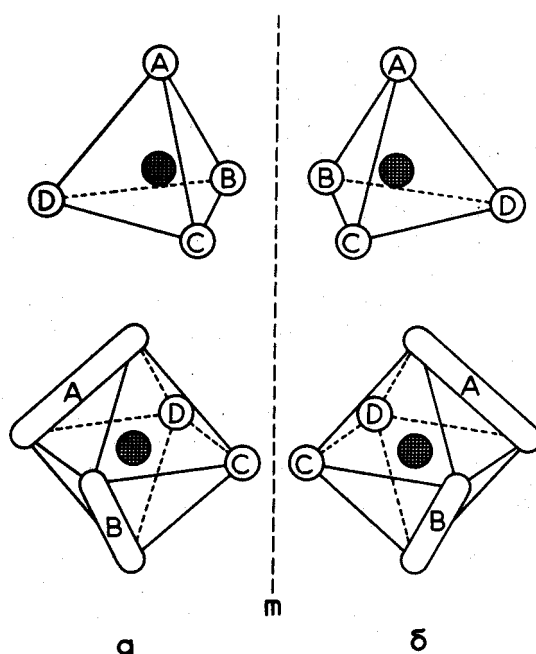
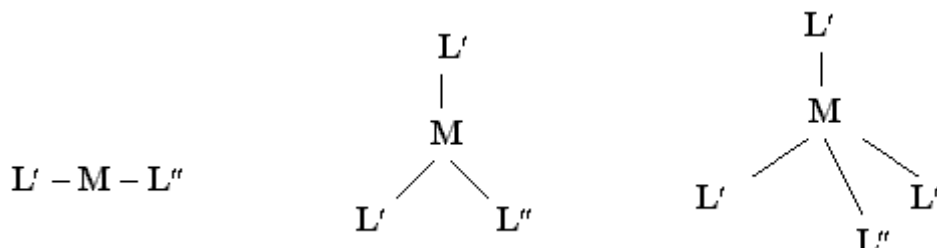


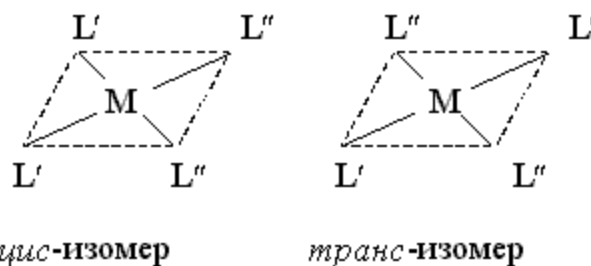
Рис. 3.1. Оптичні ізомери (енантіомери) тетраедричних і октаедричних комплексів складу MABCD : а – d-ізомери, б – l-ізомери

Геометрична ізомерія викликана неоднаковим розміщенням лігандів у внутрішній сфері відносно один одного. Необхідною умовою геометричної ізомерії є наявність у внутрішній координаційній сфері не менш двох різних лігандів. Геометрична ізомерія проявляється переважно в комплексних сполуках, що мають октаедричну будову, будову площинного квадрата або квадратної піраміди:

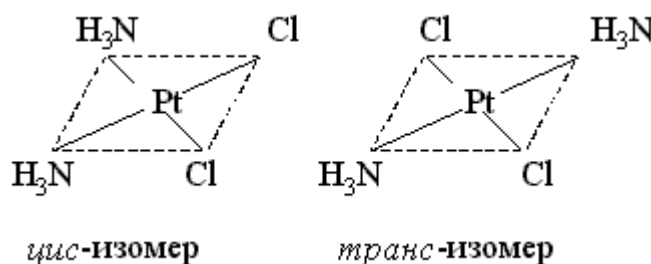


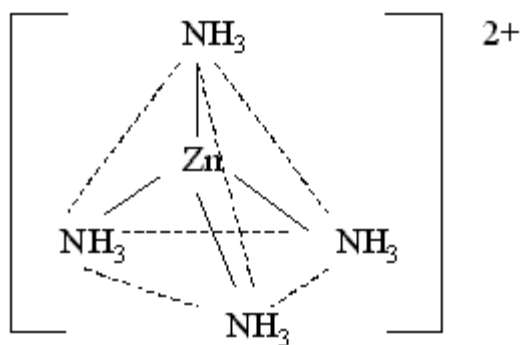
Комплексні сполуки з тетраедричною, трикутною та лінійною будовою геометричних ізомерів не мають, оскільки місця розташування лігандів двох різних видів навколо центрального атома рівноцінні.

Комплекси, що мають квадратно-площинну будову, при наявності двох різних лігандів L' і L'' уже можуть мати два ізомери (*цис*- і *транс*-):



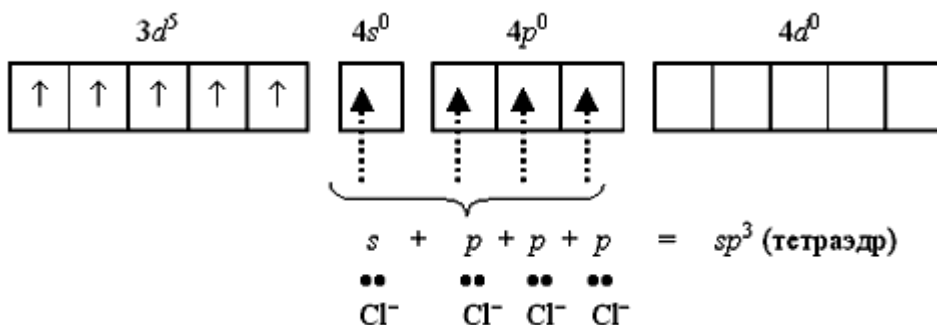
Прикладом комплексної сполуки, що має *цис*- і *транс*-ізомери, може служити дихлородіамінплатина(II):





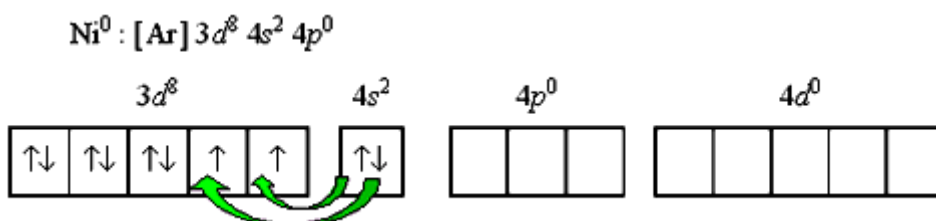
Оскільки в йоні $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ немає неспарених електронів, то він має **діамагнітні** властивості.

Тетрахлороманганат(II)-іон $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ містить п'ять неспарених електронів на $3d$ -орбіталі й вакантні $4s$ - і $4p$ -орбіталі. Вакантні орбіталі утворюють sp^3 -гібридні орбіталі, які перекриваються з p -орбіталями хлорид-іонів:

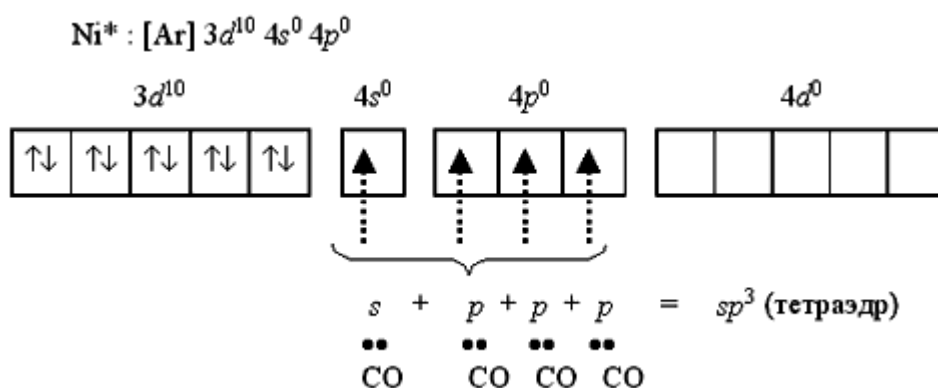


Отриманий у такий спосіб тетраедричний йон $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ є **парамагнітним**, тому що містить п'ять неспарених електронів.

Застосовуючи звичайний алгоритм визначення **типу гібридизації атомних орбіталей** у рамках методу валентних зв'язків, можна визначити **геометрію комплексів**. Для цього, насамперед, необхідно написати електронну формулу валентного рівня комплексоутворювача й побудувати схему розподілу електронів по квантових комірках. Наприклад, для нейтрального атома Ніколу:

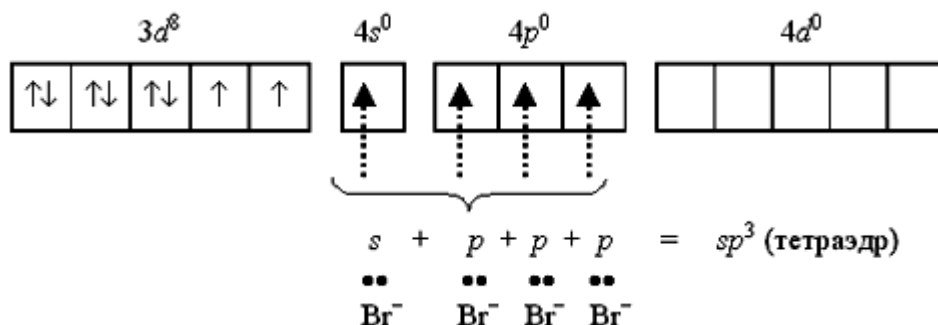


Перехід 4s-електронів на 3d-підрівень перетворює **парамагнітний** атом Ni⁰ у **діамагнітну** частку Ni*:

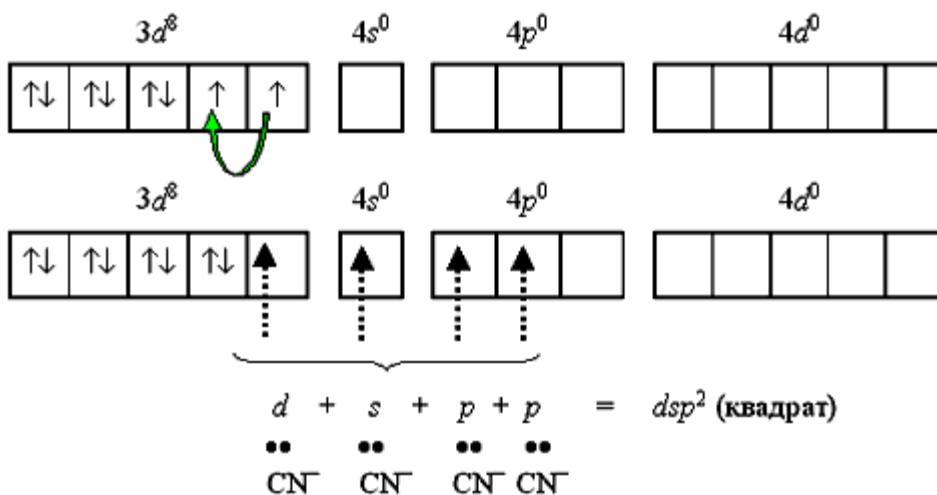


Отримані вакантні орбіталі піддаються гібридизації і формують тетраедричну конфігурацію. Так **тетраедрично** побудований **діамагнітний** комплекс тетракарбонілнікол [Ni(CO)₄] (КЧ = 4) характеризується значною стійкістю.

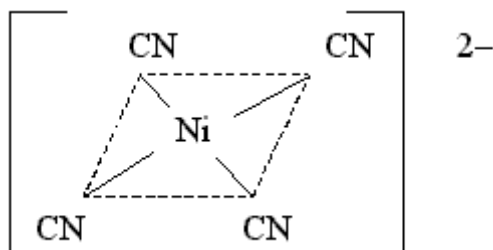
Якщо комплексоутворювачем служить Нікол (II) з електронною конфігурацією [Ar] 3d⁸4s⁰4p⁰, то потреба в переміщенні електронів з 4s-підрівня перед гібридизацією відпадає, тому що для реалізації координаційного числа 4 є достатнє число вакантних орбіталей:



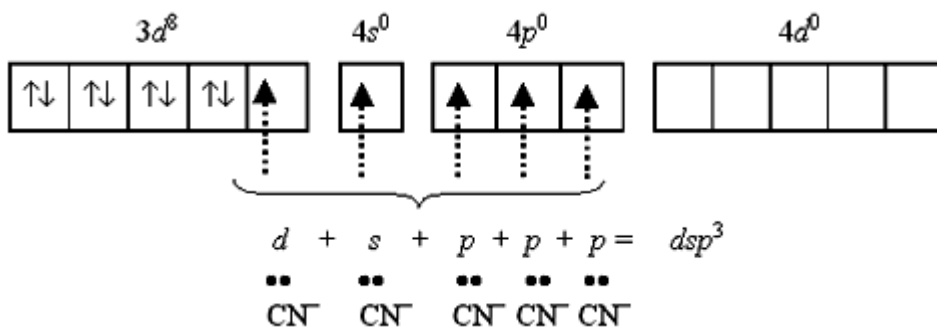
Таку будову має нестійкий **парамагнітний** комплекс тетрабромоніколат(II)-іон [NiBr₄]²⁻. Однак при об'єднанні двох електронів 3d-підрівня в пару й перетворення однієї із квантових комірок цього підрівня у вакантну міняється тип гібридизації і характеристика одержуваного комплексу:



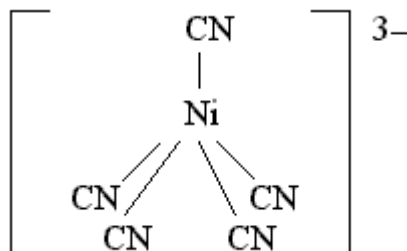
Тип гібридизації dsp^2 і квадратно-площинна форма комплексу реалізуються при утворенні стійкого **діамагнітного** комплексу тетраціаноніколат(II)-іона $[Ni(CN)_4]^{2-}$ (КЧ = 4):



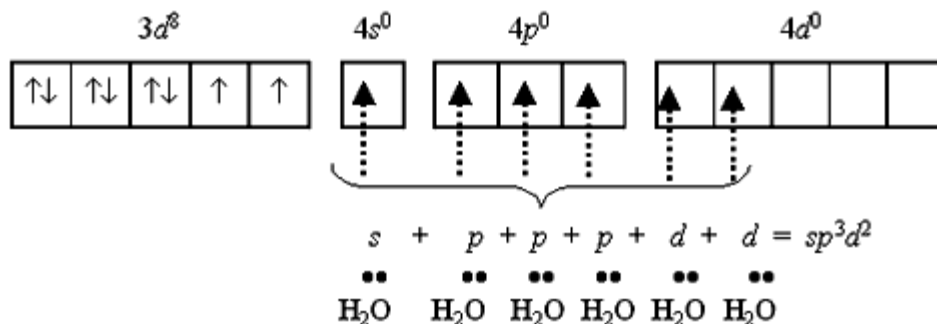
Якщо синтез ціанідного комплексу вести в умовах надлишку ліганда, можна реалізувати координаційне число 5:



Стійкий **діамагнітний** комплекс пентаціаноніколат(II)-іон $[Ni(CN)_5]^{3-}$ має форму квадратної піраміди:

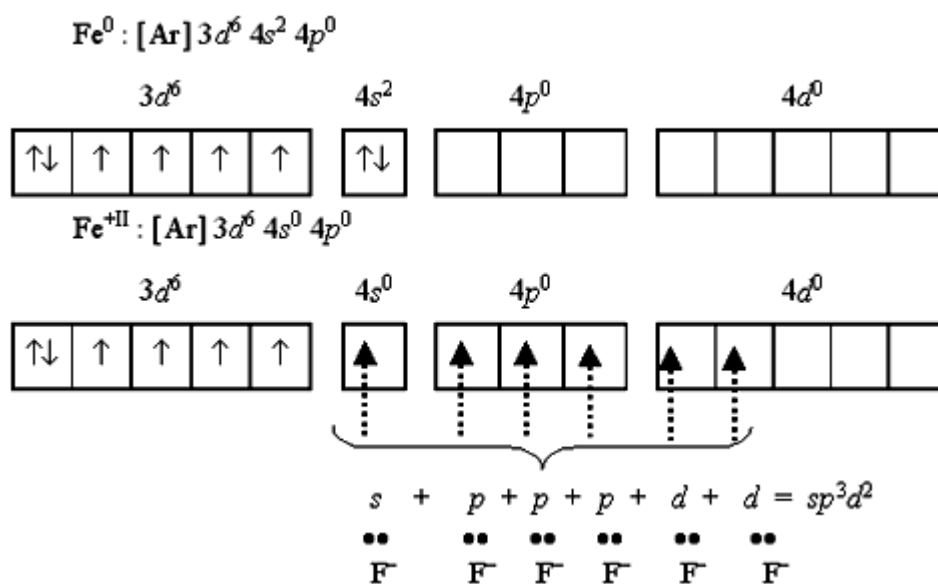


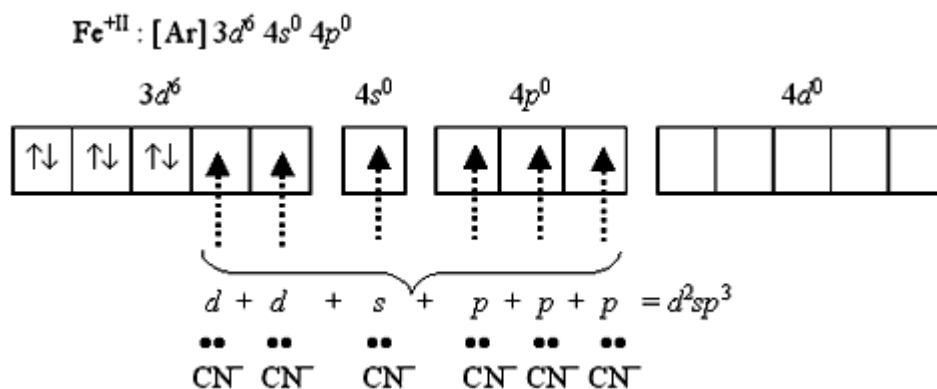
Октаедричний комплекс Ніколу (II) $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, хоча парамагнітний, але досить стійкий. Його утворення обумовлене sp^3d^2 -гібридизацією атомних орбіталей Ніколу:



Якщо в гібридизації беруть участь атомні орбіталі зовнішнього d -підривня, комплекс, як правило, у значній мірі **парамагнітний** і називається **зовнішньо орбітальним** або **високоспіновим**. Будова таких комплексів може відповідати типу гібридизації, наприклад, sp^3d^2 . Такі комплекси, при утворенні яких має місце гібридизація за участю атомних орбіталей предзовнішнього d -підривня, називаються **внутрішньоорбітальними** або **низькоспіновими** й, як правило, діамагнітні або слабкопарамагнітні (всі або майже всі електрони комплексоутворювача спарені, а тип гібридизації, наприклад, d^2sp^3 або dsp^2).

При розгляді комплексів Феруму (II) виявляються й зовнішньоорбітальні, і внутрішньоорбітальні комплекси.





Наведена схема показує, як утворюються парамагнітний високоспіновий гексафтороферат(II)-іон $[\text{FeF}_6]^{4-}$ і діамагнітний низькоспіновий гексацианоферат(II)-іон $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

4.2. Теорія кристалічного поля

У теорії кристалічного поля хімічний зв'язок комплексоутворювач – ліганд вважається **електростатичним**. Відповідно до цієї теорії ліганди розташовуються навколо комплексоутворювача у вершинах правильних багатогранників (поліедрів) у вигляді **точкових зарядів**. Реальний об'єм ліганда теорією до уваги не приймається.

Ліганди, як точкові заряди, створюють навколо комплексоутворювача електростатичне поле (“кристалічне поле”, якщо розглядати кристал комплексної сполуки або поле лігандів), у якому енергетичні рівні комплексоутворювача й насамперед *d*-підрівні розщеплюються, і їх енергія змінюється. Характер розщеплення, енергія нових енергетичних рівнів залежать від симетрії розташування лігандів (октаедричне, тетраедричне або інше кристалічне поле). Коли в якості лігандів координуються молекули H_2O , NH_3 , CO та інші, їх розглядають як **диполі**, що орієнтовані негативним зарядом до комплексоутворювача.

Розглянемо основні положення теорії кристалічного поля на прикладі одноядерних комплексів *d*-елементів. У вільному атомі або йоні всі п'ять *d*-орбіталей одного рівня вироджені (мають однакову енергію). В октаедричному комплексі енергія $d(z^2) - d(x^2 - y^2)$ орбіталей (їх позначають d_y) зростає, бо електрони на них зазнають електростатичного відштовхування від негативного поля лігандів, розміщених також на осях координат біля комплексоутворювача.

Інші три d -АО – $d(xy)$, $d(xz)$ і $d(yz)$, що розташовані між осями координат і між лігандами, перебувають на більш значній відстані від них. Взаємодія таких d -АО з лігандами мінімальна, а отже – енергія $d(xy)$, $d(xz)$ і $d(yz)$ -АО знижується в порівнянні з вихідною (рис.4.1а).

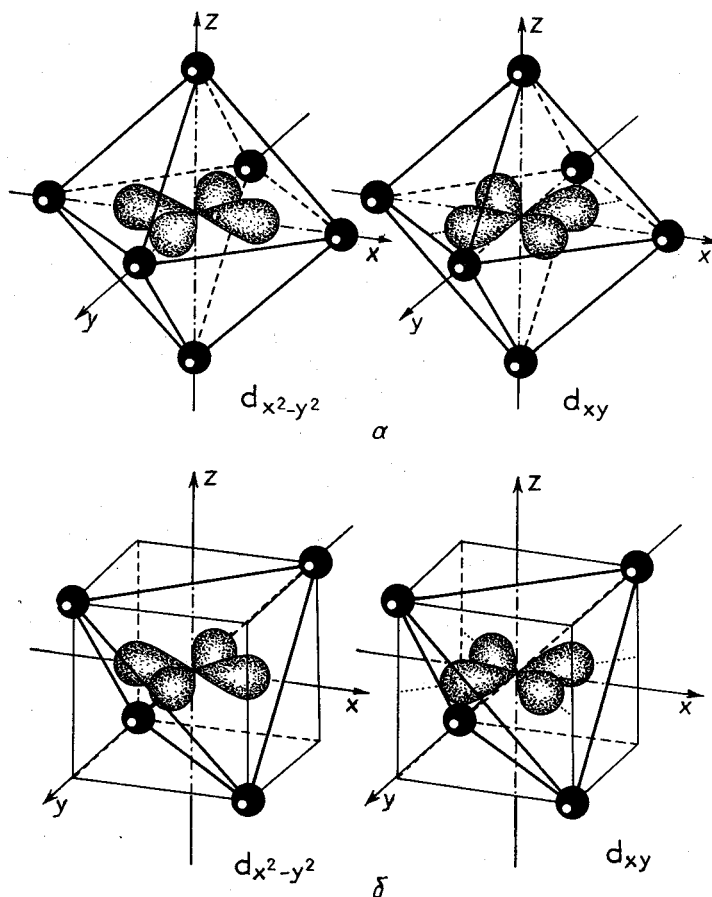
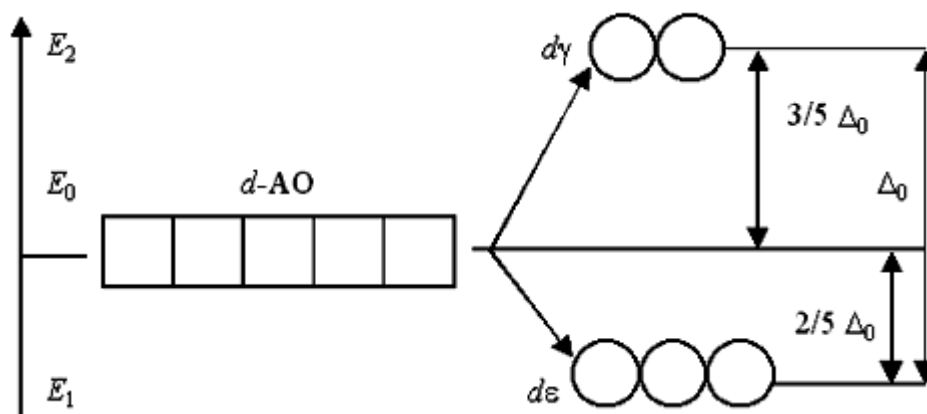


Рис.4.1а. Орієнтація $d_{x^2-y^2}$ – орбіталей комплексоутворювача в октаедричному (а) та тетраедричному (б) полях лігандів

Таким чином, п'ятикратно вироджені d -АО комплексоутворювача, потрапляючи в **октаедричне поле лігандів**, піддаються **розщепленню** на дві групи нових орбіталей – **тричі вироджені орбіталі** з більш низькою енергією, $d(xy)$, $d(xz)$ і $d(yz)$, і **двічі вироджені орбіталі** з більш високою енергією, $d(z^2)$ і $d(x^2-y^2)$. Ці нові групи d -орбіталей з **більш низькою й більш високою енергією** позначають de і dg : Різниця енергій двох нових підрівнів de і dg одержала назву **параметра розщеплення Δ_0** :

$$E_2 - E_1 = \Delta_0.$$



Розміщення кожного електрона із шести максимально можливих на $d\varepsilon$ -орбіталі викликає **зменшення (виграш) енергії** на $2/5 \Delta_0$.

Навпаки, розміщення кожного електрона із чотирьох можливих на $d\gamma$ -орбіталі викликає **збільшення (витрату) енергії** на $3/5 \Delta_0$.

Якщо заселити електронами $d\varepsilon$ - і $d\gamma$ -орбіталі повністю, то ніякого **виграшу енергії не буде** (як не буде й **додаткової витрати енергії**).

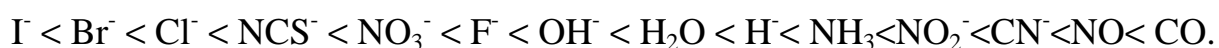
Специфіка кожного з лігандів визначається в тому, яке поле даний ліганд створює – **сильне** або **слабке**. Чим **сильніше** поле лігандів, тим **більше** значення параметра розщеплення Δ_0 .

Параметр розщеплення, крім типу ліганда, залежить **від ступеня окиснення й природи** комплексоутворювача. У комплексних сполуках, що включають комплексоутворювачі одного періоду в однаковому ступені окиснення, з однаковими лігандами, параметр розщеплення приблизно однаковий. З ростом ступеня окиснення комплексоутворювача значення Δ_0 збільшується. Так, для аквакомплексів $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ і $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ значення параметра розщеплення становить 7800 і 10400 см^{-1} , а для $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ і $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 13700 і 21000 см^{-1} відповідно.

При **збільшенні заряду ядра атома-комплексоутворювача** Δ_0 теж росте. Катіони гексаамінкобальт (III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, гексаамінродій (III) $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, гексаамініридій (III) $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ($Z = 27, 45$ і 77) характеризуються параметрами розщеплення, рівними 22900, 34100 і 41000 см^{-1} .

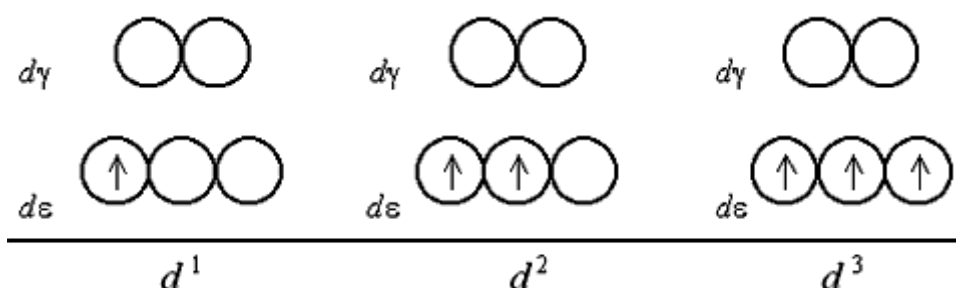
Залежність Δ_0 від природи лігандів більш різноманітна. У результаті дослідження численних комплексних сполук було встановлено, що по здатності збільшувати параметр розщеплення металів-комплексоутворювачів, що перебувають у своїх звичайних ступенях

окиснення, найпоширеніші ліганди можна розташувати в наступний **спектрохімічний ряд**, уздовж якого значення Δ_0 монотонно зростає:

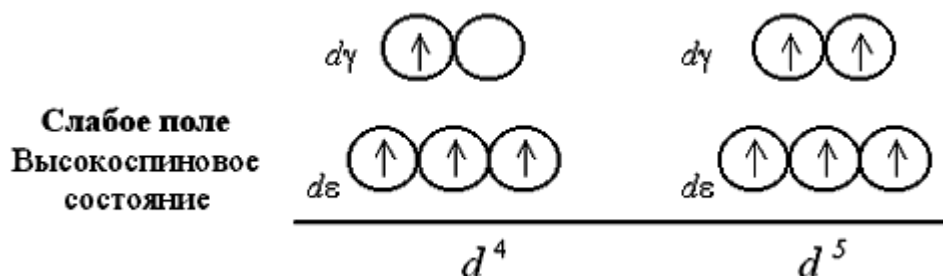


Таким чином, найсильніше електростатичне поле навколо комплексоутворювача й найбільше розщеплення d -АО викликають ліганди NO_2^- , CN^- і CO .

Заселення de - і dg -орбіталей відбувається в повній відповідності із **правилом Гунда** й **принципом Паулі**. При цьому, незалежно від значення параметра розщеплення, перші три електрони займають квантові комірки de -підрівня:

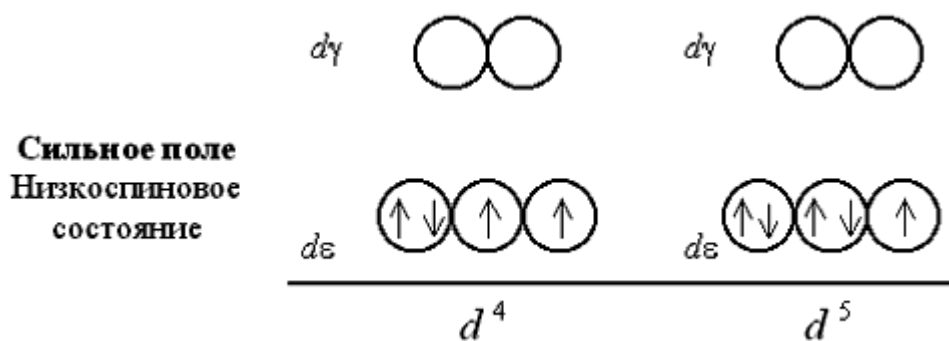


Якщо число електронів на d -підрівні комплексоутворювача більше трьох, для розміщення їх по розщепленим підрівням з'являються дві можливості. При низькому значенні параметра розщеплення (слабке поле лігандів) електрони переборюють енергетичний бар'єр, що розділяє de - та dg -орбіталі; четвертий, а потім і п'ятий електрони заселяють квантові комірки dg -підрівня. При сильному полі лігандів і високому значенні Δ_0 заселення четвертим і п'ятим електроном dg -підрівня виключено; відбувається заповнення de -орбіталей.

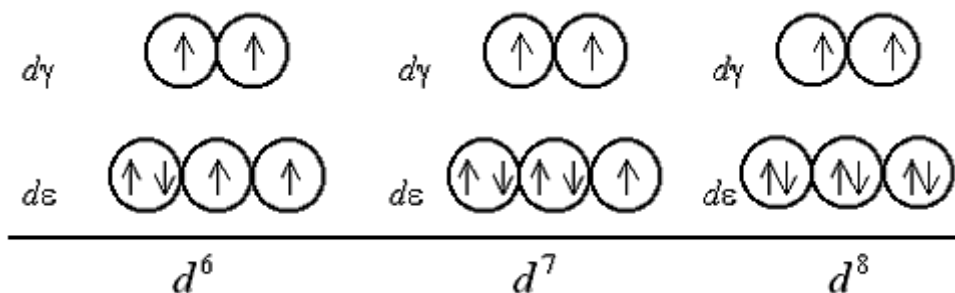


При слабкому полі лігандів 4 або 5 електронів, які заселяють квантові комірки, мають паралельні спіни, тому комплекс, що утворюється, виявляється **сильно** парамагнітним. У сильному полі лігандів

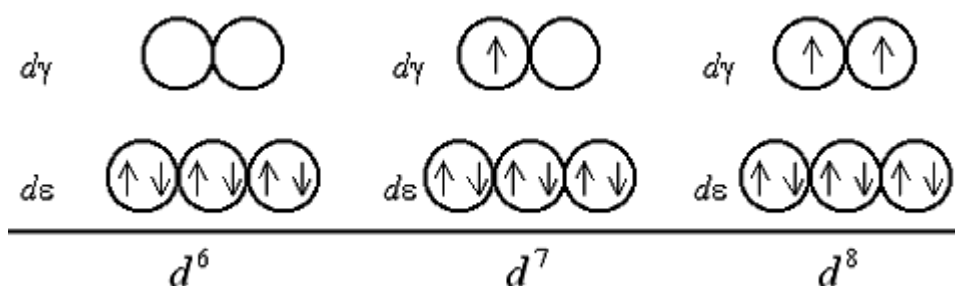
утворюється одна, а потім дві електронні пари на de -підрівні, так що парамагнетизм комплексу виявляється набагато слабкішим.



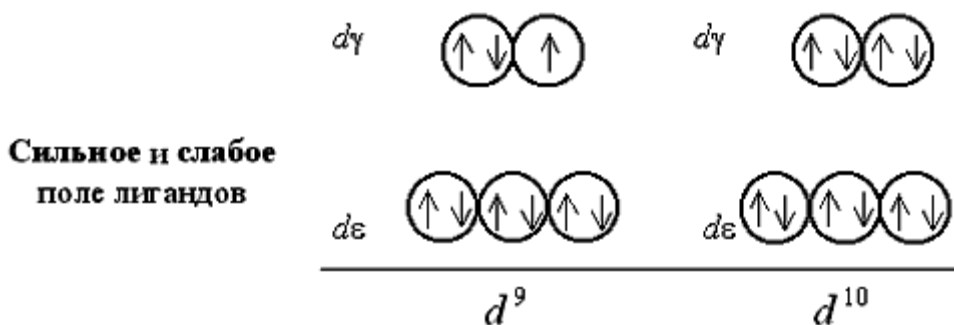
Шостий, сьомий і восьмий електрони у випадку слабого поля опиняються знову на de -підрівні, доповнюючи конфігурації до електронних пар (однієї у випадку d^6 , двох – d^7 і трьох – d^8):



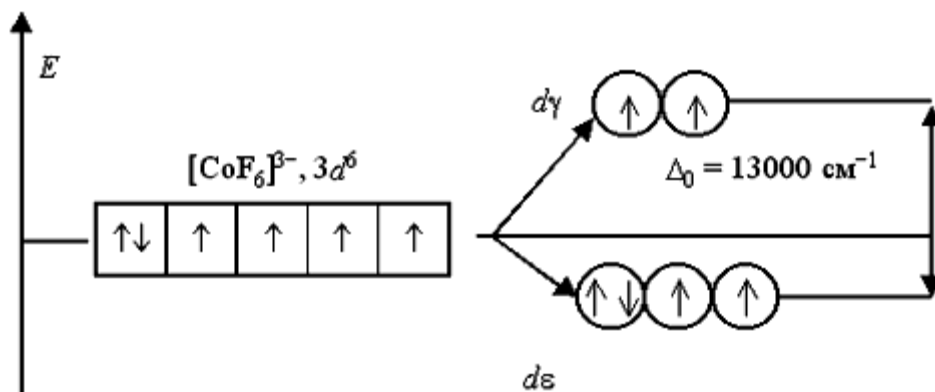
У випадку сильного поля лігандів шостий електрон заселяє de -АО, приводячи до діамagnetизму комплексу, після чого сьомий і восьмий електрони надходять на dg -підрівень:



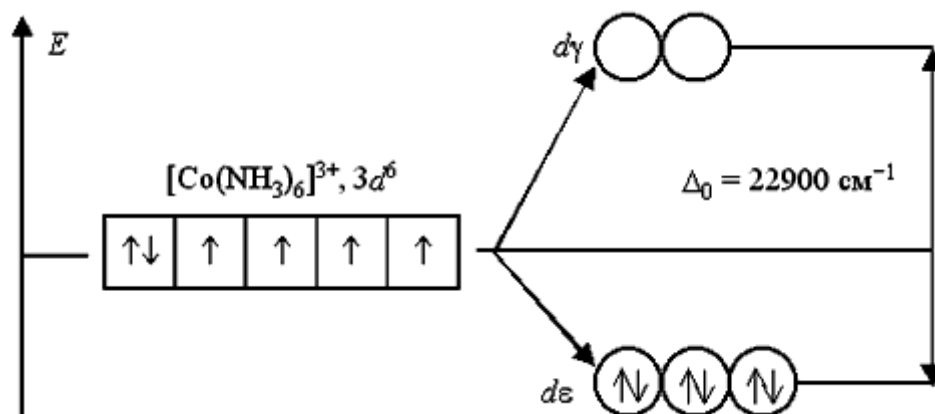
Очевидно, при восьмиелектронній конфігурації розходження в будові між комплексами з лігандами слабого й сильного поля зникають. Заселення орбіталей дев'ятим і десятим електроном також не різниться для комплексів обох типів:



Розглянемо електронну будову октаедричних комплексних йонів $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ і $[\text{CoF}_6]^{3-}$. Відповідно до розташування в спектрохімічному ряду, амоніак NH_3 належить до числа лігандів сильного поля, а фторид-іон F^- – слабого поля. Отже, заселення електронами атомних орбіталей у даних комплексах буде відбуватися за схемою:



В аніоні $[\text{CoF}_6]^{3-}$ ліганди F^- створюють слабе кристалічне поле ($\Delta_0 = 13000 \text{ cm}^{-1}$), і всі електрони вихідної $3d^6$ -АО розміщуються на $d\epsilon$ - і $d\gamma$ -орбіталях без будь-якого спаровування. Комплексний йон є високоспіновим і містить чотири неспарених електрони, тому він парамагнітний.



В йоні $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ліганди NH_3 створюють сильне кристалічне поле ($\Delta_0 = 22900 \text{ cm}^{-1}$), всі $3d^6$ -електрони розміщуються на більш енергетично

вигідної de -орбіталі. Перехід електронів з de - на dg -орбіталі неможливий через занадто високий енергетичний бар'єр. Тому даний комплексний катіон – низькоспіновий, він не містить неспарених електронів і є діамагнітним.

У тетраедричному полі лігандів $(n - 1)d$ підрівень центрального атома із КЧ = 4 розщеплюється інакше, ніж в октаедричному полі. Сила поля чотирьох лігандів менша за силу октаедричного поля, тому параметр розщеплення тетраедричним полем Δ_t завжди менше Δ_o (за розрахунковим даними $0,44 \Delta_o$).

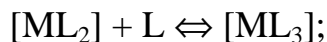
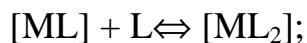
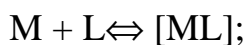
Розміщення підрівнів de та dg зворотне до октаедричного. Тут найближчими до лігандів є de орбіталі (рис.4.1б), які зазнають сильнішого відштовхування від лігандів і тому мають більшу енергію, ніж dg -орбіталі.

Теорія кристалічного поля дає змогу пояснити поглинання світла комплексними сполуками, їх специфічне забарвлення. При збудженні електрони переходять з підрівня de на dg (для октаедрів) і з підрівня dg на de (для тетраедрів). Якщо центральні йони мають d^0 або d^{10} конфігурацію, то утворені ними комплекси безбарвні. При відсутності d -електронів світло сполуками не поглинається. При наявності d^{10} -електронів обидва роз'єднані підрівні матимуть заповнені орбіталі й перехід електронів стає неможливим. Чим легше здійснюються $d-d$ переходи, тим інтенсивніше забарвлення.

5. УТВОРЕННЯ ТА ДИСОЦІАЦІЯ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК

Характеризуючи комплексоутворення, використовують поняття **стійкості** та **інертності** або **нестійкості** та **лабільності**. Комплекси, ліганди яких швидко заміщуються іншими лігандами, називають лабільними. В інертних комплексах заміщення лігандів відбувається дуже повільно. Стійкість комплексу – це термодинамічна характеристика, яка пов'язана з енергетичними ефектами та зміною ентропії при комплексоутворенні. Інертність і лабільність комплексу – кінетичні характеристики, які залежать від швидкості заміщення його лігандів. Стійкі комплекси можуть бути як інертними, так і лабільними, а нестійкі –

майже завжди лабільні. **Стійкість комплексів** характеризують за допомогою **констант їх утворення або дисоціації**. Утворення комплексу відбувається таким чином: спочатку у внутрішній сфері з'являється один ліганд, потім другий, третій:



.....



Процес комплексоутворення завершується, коли число монодентатних лігандів L, які приєднуються, стане рівним координаційному числу комплексоутворювача M. При цьому встановлюється **динамічна рівновага**, оскільки поряд з **утворенням комплексів** іде і їх **дисоціація**.

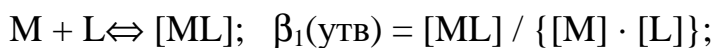
Стан рівноваги реакцій комплексоутворення можна охарактеризувати **ступінчастою константою утворення** $K_i(\text{утв})$ комплексу, а саме:



Для n-ого ступеня комплексоутворення ступінчаста константа утворення K_n дорівнює:



Існує й інший спосіб опису рівноваги при комплексоутворенні – за допомогою **повних (або сумарних) констант утворення** даного комплексу $\beta_i(\text{утв})$:



.....



Величина $\beta_n(\text{утв})$ зв'язана зі ступінчастими константами утворення $K_i(\text{утв})$ співвідношенням:



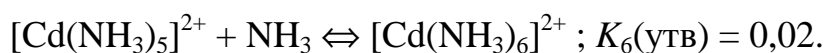
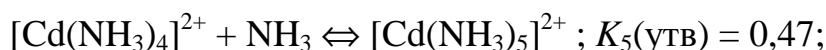
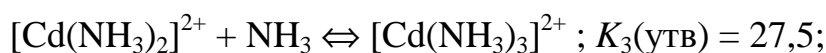
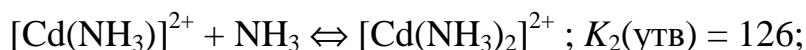
Повна константа утворення комплексу $\beta_n(\text{утв})$ характеризує стійкість комплексної сполуки: чим більше значення $\beta_n(\text{утв})$, тим більш стійким є комплекс даної сполуки. Наприклад, порівнюючи константи утворення катіона діамінаргентуму(I) і диціаноаргентат(I)-іона:



зробимо очевидний висновок про більшу міцність другого комплексу – аніона $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, оскільки, судячи з більшого значення константи утворення, рівновага в реакції (2) сильніше зміщена праворуч, ніж в (1). Індекс n у константі утворення комплексу дорівнює координаційному числу центрального атома в тій комплексній сполуці, що оцінюється.

Повна константа утворення дає можливість судити про відсутність схильності комплексу до повної дисоціації, а ступінчаста константа утворення свідчить про стійкість окремих форм комплексних йонів або нейтральних комплексів.

Як правило, ступінчасті константи утворення зменшуються в міру зростання числа лігандів. Наприклад, взаємодія такого комплексоутворювача, як іон Cd^{2+} , з молекулами амоніаку, що виконують функції ліганда, протікає поетапно, з поступовим зменшенням значення ступінчастої константи утворення:



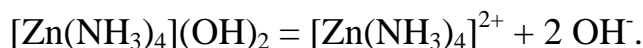
Серед причин закономірного зменшення значень ступінчастих констант утворення зі збільшенням числа лігандів, насамперед, виділяють зростання просторових утруднень у розміщенні навколо комплексоутворювача все більшого числа лігандів і електростатичне відштовхування однойменно заряджених лігандів.

Комплексні сполуки, що мають йонну зовнішню сферу, у розчині піддаються **дисоціації** на **комплексний йон** і **йони зовнішньої сфери**.

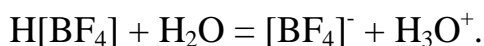
Вони поводяться в розведених розчинах як **сильні електроліти**: дисоціація протікає повністю. Приклади такого роду:



Якщо в зовнішній сфері комплексної сполуки перебувають гідроксид-іони, то ця сполука – **сильна основа** (дисоціація йде повністю, $\text{pH} \gg 7$). Приклад сполуки цього типу – тетраамінцинк (II) гідроксид:



Комплексні сполуки із зовнішньосферними катіонами водню (типу гексафторосилікат водню або тетрафторобората водню) у водному розчині повністю **піддаються протолізу**. Вони є **сильними кислотами**:



Однак на відщипленні зовнішньосферних йонів процес електролітичної дисоціації не закінчується. Комплексні йони, у свою чергу, піддаються **оборотній електролітичній дисоціації**, уже як **слабкі електроліти**, за схемою :



.....



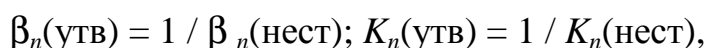
і загальних (сумарних) констант нестійкості комплексів:



.....



Ступінчасті й загальні константи утворення й нестійкості комплексів співвідносяться один з одним як зворотні величини:



тому для порівняння міцності комплексів можуть використовуватися довідкові дані як за значеннями констант утворення, так і констант нестійкості.

6. КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ

1. Якими зовнішніми ознаками супроводжується комплексоутворення?
2. Чим відрізняється стійкість від інертності? Чи може сполука бути стійкою, але не інертною? Чи може вона бути інертною, але нестійкою?
3. Для комплексних сполук $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)\text{Cl}]$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, $\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ укажіть: а) комплексоутворювач і ступінь його окиснення; б) координаційне число комплексоутворювача; в) ліганди; г) внутрішню та зовнішню сфери; д) до якого класу належить кожна комплексна сполука (по типу ліганда й по заряду комплексного йона).
4. Визначите, чому дорівнює заряд комплексного йона, ступінь окиснення та координаційне число комплексоутворювача в сполуках $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$, $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$, $\text{K}[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_4[\text{TiCl}_8]$, $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$. Назвіть ці сполуки. Напишіть рівняння дисоціації цих сполук у водних розчинах.
5. Чому дорівнює ступінь окиснення комплексоутворювачів у наступних комплексних йонах: $[\text{SbCl}_6]^-$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Ag}(\text{CNS})_2]^-$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{CO})_5]^{3+}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Напишіть вираз константи нестійкості цих йонів.
6. Константи нестійкості комплексних йонів $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ відповідно дорівнюють: $6,2 \cdot 10^{-36}$; $1,0 \cdot 10^{-27}$; $1,0 \cdot 10^{-44}$. Який з цих йонів є більш міцним? Напишіть вираз для констант нестійкості вказаних комплексних йонів та формули сполук, які включають ці йони. Дайте назви цим сполукам.
7. Маємо 0,025М розчин $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Якою буде концентрація йонів Купруму, якщо концентрація амоніаку 0,5 моль/л. Якою має бути концентрація амоніаку, щоб концентрація Cu^{2+} не перевищувала 10^{-15} моль/л? $K_{\text{утв}}([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) = 1 \cdot 10^{12} \text{ л}^4/\text{моль}^4$.
8. Скільки молів AgCl осаджується при додаванні Аргентум нітрату до розчину речовини з емпіричною формулою $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ (врахувати на моль атомів Кобальту).
9. Дайте номенклатурні назви сполук:
а) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Br}$; б) $\text{K}[\text{Cr}(\text{CN})_6]$; в) $\text{Na}_2[\text{CoCl}_2]$.

10. Запишіть формули кожного з перелічених сполук, користуючись дужками для відділення комплексного йона від інших йонів: а) гексаакванікол (II) перхлорат; б) трихлоротриамінплатина (IV) бромід; в) дихлоротетраамінплатина (IV) сульфат; г) Калій монохлоропентаціаноферат (III).
11. Скільки різних структурних ізомерів можна отримати з речовини, яка має емпіричну формулу $\text{FeBrCl}\cdot 3\text{NH}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$? Скільки різних геометричних ізомерів має кожний з структурних ізомерів цієї речовини? Скільки з цих геометричних ізомерів може попарно групуватись в оптичні ізомери?
12. Скільки неспарених електронів в йонах Cr^{3+} , Cr^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{3+} , Co^{2+} : а) у сильному октаедричному полі лігандів; б) у дуже слабкому октаедричному полі?
13. Як утворюється валентний зв'язок за донорно-акцепторним механізмом? Укажіть донор і акцептор у наступних комплексних йонах: $[\text{SiF}_6]^{2-}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{HgI}_4]^{2-}$?
14. Який тип гібридизації проявляється при утворенні комплексних йонів: $[\text{FeF}_6]^{4-}$ і $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$? Яка просторова будова цих йонів?
15. Як метод валентних зв'язків пояснює просторову будову й магнітні властивості наступних комплексних йонів: $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{AuCl}_4]^-$, $[\text{NiF}_6]^{4-}$?

ВІДПОВІДІ

7. $[\text{Cu}^{2+}] = 4,0\cdot 10^{-13}$ моль/л; $[\text{NH}_3] > 2,24$ моль/л.
8. З кожного моля сполуки Кобальту повинні осаджуватися 2 молі AgCl . Формула сполуки $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, один атом Cl входить у координаційну сферу, а два інших – у вигляді йонів Cl^- .
9. а) дихлоротетраамінокобальт (III) бромід;
б) Калій гексаціанохромат (III);
в) Натрій тетрахлорокобальтат (II).
10. а) $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$; б) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]\text{Br}$;
в) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{SO}_4$; г) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{Cl}]$

11. Якщо припустити, що сполука має октаедричну координацію з 3 молекулами NH_3 та 2 молекулами H_2O , приєднаними до атома $\text{Fe}(\text{II})$, то вона повинна мати два структурних ізомери: $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]\text{Br}$ і $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{Br}]\text{Cl}$. Для кожного структурного ізомеру існує до трьох геометричних ізомерів. У кожному випадку один геометричний ізомер існує у вигляді пари оптичних ізомерів.
12. $\text{Cr}^{3+} (d^3)$: 3 неспарених електрони у сильному і в слабкому полі лігандів;
 $\text{Cr}^{2+} (d^4)$: 2 неспарених електрони в сильному полі, 4 у слабкому;
 $\text{Mn}^{2+} (d^5)$: 1 неспарений електрон у сильному полі, 5 у слабкому;
 $\text{Fe}^{2+} (d^6)$: 0 неспарених електронів у сильному полі, 4 у слабкому;
 $\text{Co}^{3+} (d^6)$: 0 неспарених електронів у сильному полі, 4 у слабкому;
 $\text{Co}^{2+} (d^7)$: 1 неспарений електрон у сильному полі, 3 у слабкому.
14. sp^3d^2 , октаедр; d^2sp^3 , октаедр.

ЛІТЕРАТУРА

1. Дикерсон Р., Грей Г., Хейт Дж. Основные законы химии: В 2-х томах. Пер. с англ. - М.: Мир, 1982. - 620 с.
2. Телегус В.С., Бодак О.І., Заречнюк О.С., Кінджибало В.В. Основи загальної хімії / За ред. В.С. Телегуса: Підручник. – Львів: Світ, 2000. - 424 с.

ЗМІСТ

Вступ	3
1. Основні поняття координаційної теорії	4
1.1. Комплексоутворювач	4
1.2. Ліганди	5
1.3. Внутрішня та зовнішня сфери комплексної сполуки	7
1.4. Координаційне число та будова комплексної сполуки	8
2. Номенклатура комплексних сполук	11
2.1. Назви лігандів	11
2.2. Порядок перерахування лігандів	12
2.3. Нейтральні комплекси.	12
2.4. Комплексні катіони	13
2.5. Комплексні аніони	13
3. Ізомерія комплексних сполук	14
4. Хімічний зв'язок у комплексних сполуках	17
4.1. Теорія валентних зв'язків	17
4.2. Теорія кристалічного поля	22
5. Утворення та дисоціація комплексних сполук	28
6. Контрольні питання	32
Література	34

Навчальне видання

Руденко Ніна Павлівна

КОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ

Навчальний посібник

Тем. план 2008, поз. 149

Підписано до друку Формат . Папір друк. Друк плоский.
Облік.-вид. арк. Умов. друк. арк. . Тираж 100 пр. Замовлення №

Національна металургійна академія України
49600, м. Дніпропетровськ-5, пр. Гагаріна, 4

Редакційно-видавничий відділ НМетАУ