

КОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ



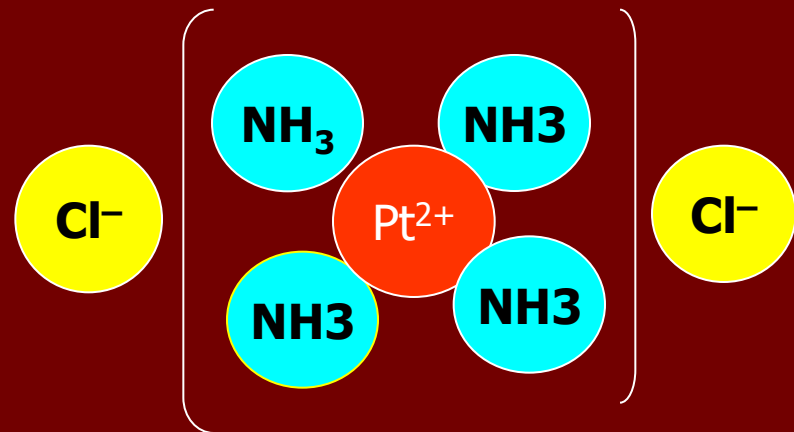
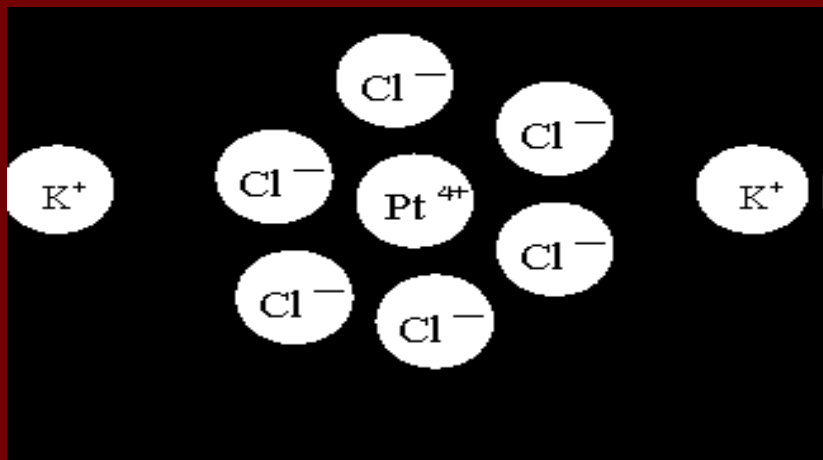


ПЛАН

- Будова комплексних сполук.
Координаційна теорія
- Класифікація та номенклатура
комплексних сполук
- Стійкість комплексних сполук і їх
застосування
- Координаційний зв'язок

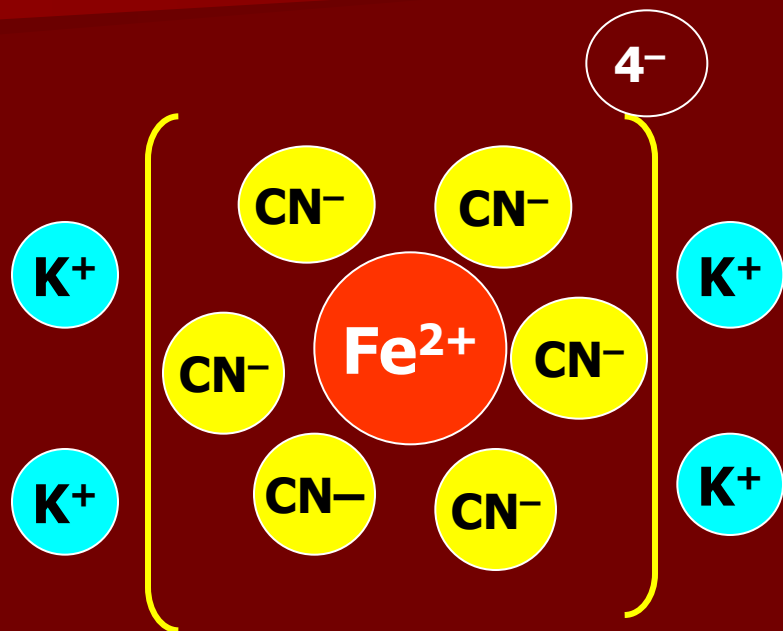
Комплексні сполуки

- Комплексними називаються сполуки, у вузлах кристалічних решіток яких містяться складні йони, утворені шляхом приєднання до центрального атома (йона) нейтральних молекул чи інших йонів протилежного знаку.





Координаційна теорія А.Вернер (1893 р.)



- 1. Центральний атом, або **комплексоутворювач** – координує навколо себе певну кількість молекул чи іонів які називають **лігандами**.
- 2. Комплексоутворювач разом із лігандами складає **внутрішню сферу** комплексної сполуки.
- 3. Заряд внутрішньої сфери визначається алгебраїчною сумою ступеня окиснення комплексоутворювача і сумісних зарядів усіх лігандів.
- 4. Якщо ступінь окиснення комплексоутворювача за абсолютною величиною не дорівнює сумі зарядів усіх лігандів, то комплексна сполука містить **зовнішню сферу**.

Координаційна теорія

- 5. Загальна кількість координаційних валентностей, за допомогою яких комплексоутворювач зв'язаний із лігандами, називається **координаційним числом** (к.ч.).
 - $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$;
 - $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_2$;
 - $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$

Складові частини молекул КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК

Комплексоутворювач

Ліганди

Йон зовнішньої
сфери



Внутрішня сфера

зовнішня
сфера

Координаційне
число

Характеристика комплексоутворювача Ступінь окиснення

Позитивний



Негативний
[N⁻³H₄] Cl

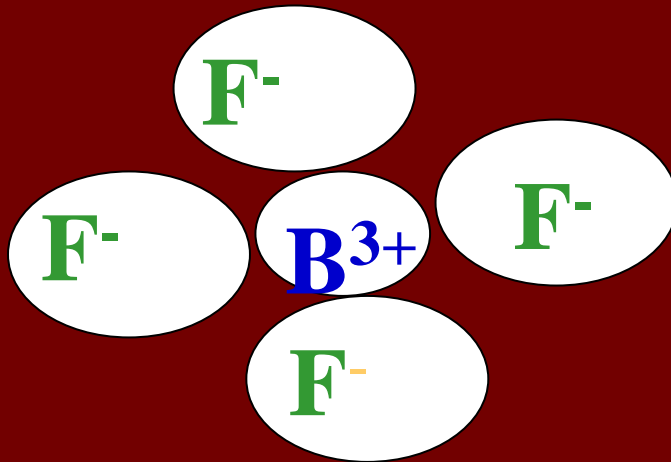
Нульовий
[Cl₂(H₂O)₄]

Ступінь окиснення комплексотворювача	Координаційне число	Приклади
+1	<u>2</u>, 3	[Ag(NH₃)₂]Cl
+2	3, <u>4</u>, 6	[Cu(NH₃)₄]Cl₂
+3	4, 5, <u>6</u>	Na₃[Co(NO₂)₆]
+4	<u>6</u>, 8	H₂[SnCl₆]

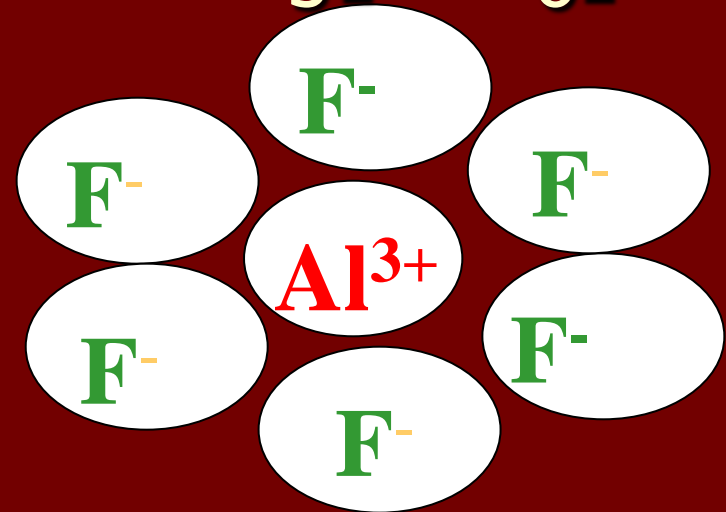
Характеристика **комплексоутворювача**.

Координаційне число

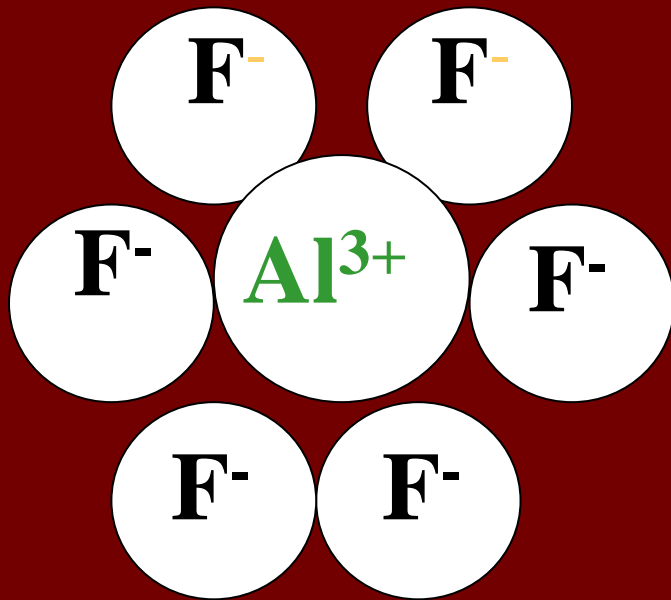
- Залежить від розмірів центрального атома та лігандів



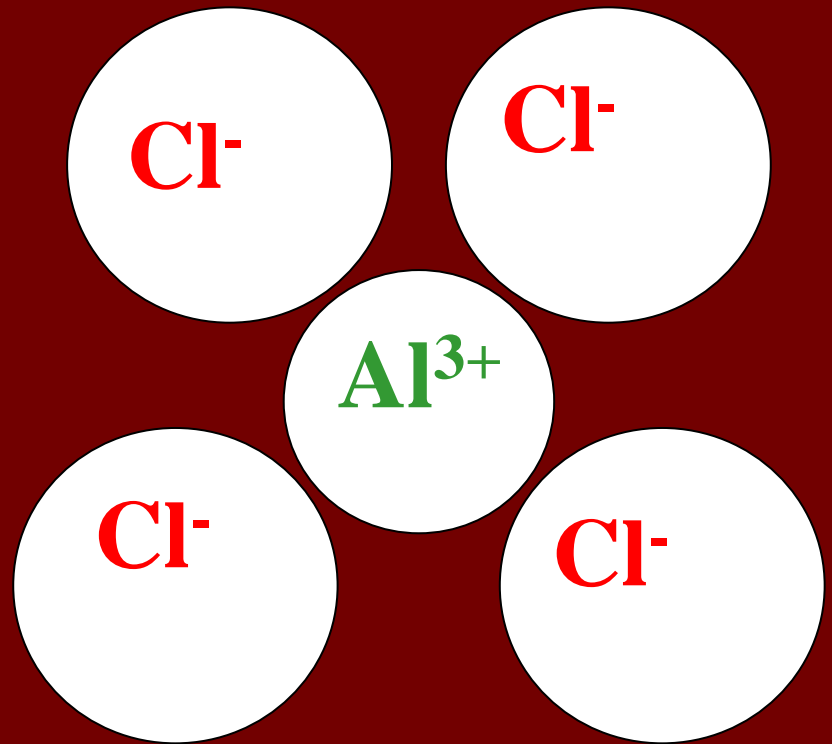
$$r_{\text{B}^{3+}} = 0,02 \text{ нм}$$



$$r_{\text{Al}^{3+}} = 0,057 \text{ нм}$$



$$r_{\text{F}^-} = 0,133 \text{ HM}$$



$$r_{\text{Cl}^-} = 0,181 \text{ HM}$$

Ліганди

The diagram features a central title 'Ліганди' (Ligands) at the top. Two white curved arrows originate from the title, pointing downwards to two categories: 'Нейтральні молекули' (Neutral molecules) on the left and 'Аніони' (Anions) on the right. Below each category, specific chemical species are listed in white text.

Нейтральні
молекули

NH_3 , H_2O , CO ,
 NO , N_2 , O_2
та ін.

Аніони

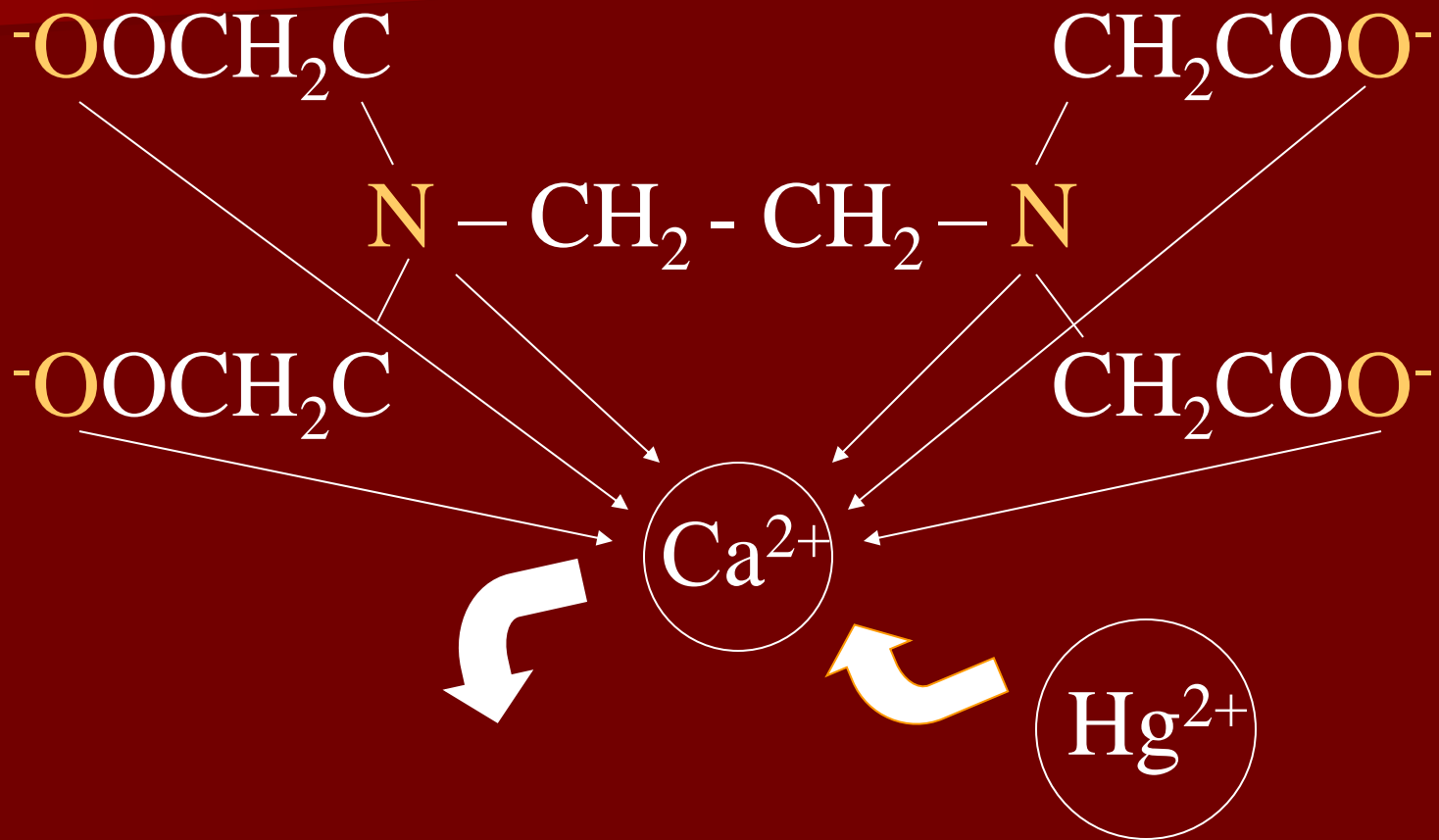
Cl^- , Br^- , I^- , OH^- ,
 SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
та ін.

Координаційна ємність лігандів

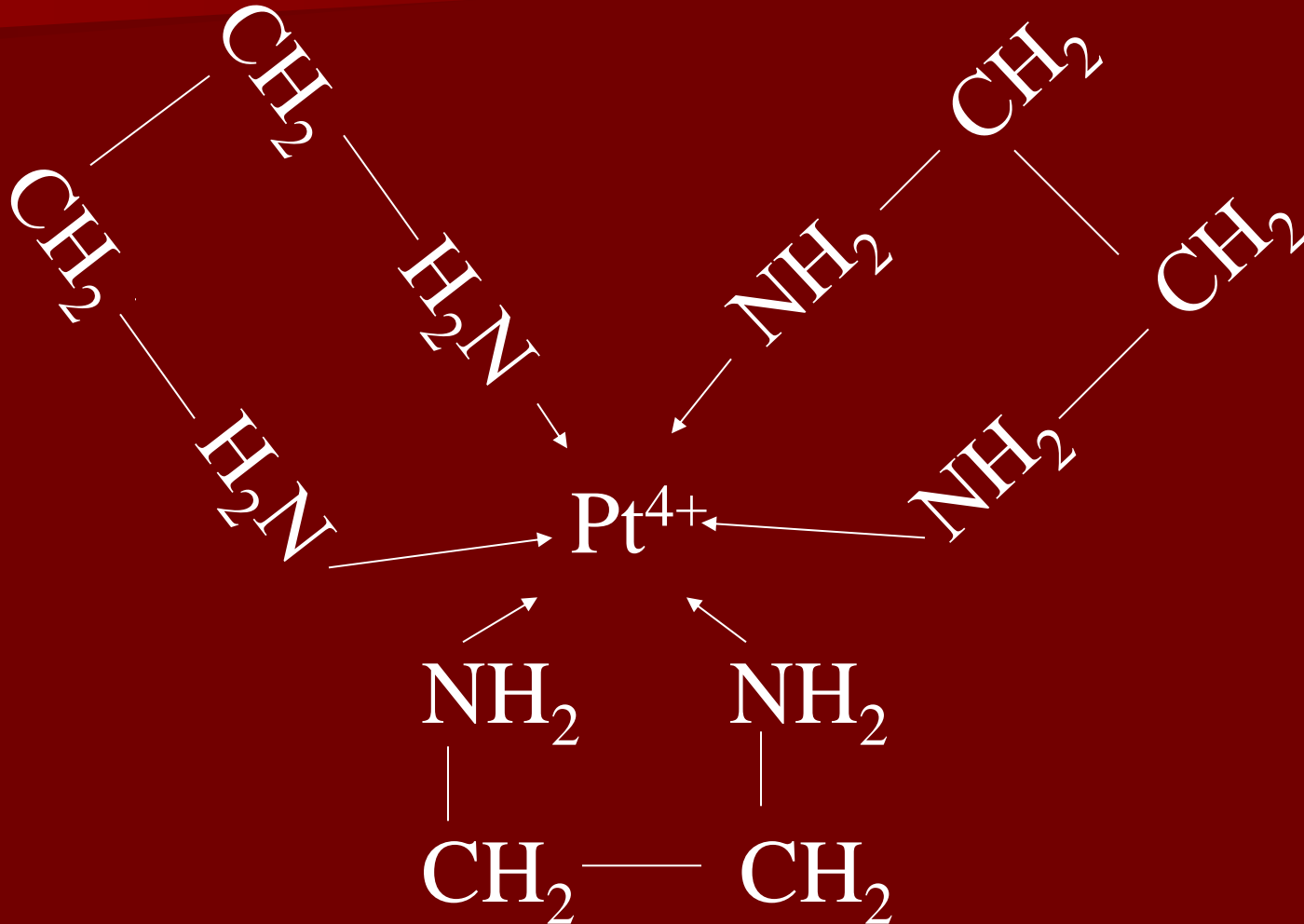
- Кількість місць, що займає навколо комплексоутворювача окрема координована група, називається **координаційною ємністю ліганду**

Монодентатні	Бідентатні
Cl^- , CN^- , Br^- , F^- , I^- ; молекули H_2O , NH_3 , CO .	$\text{NH}_2\text{—NH}_2$ SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

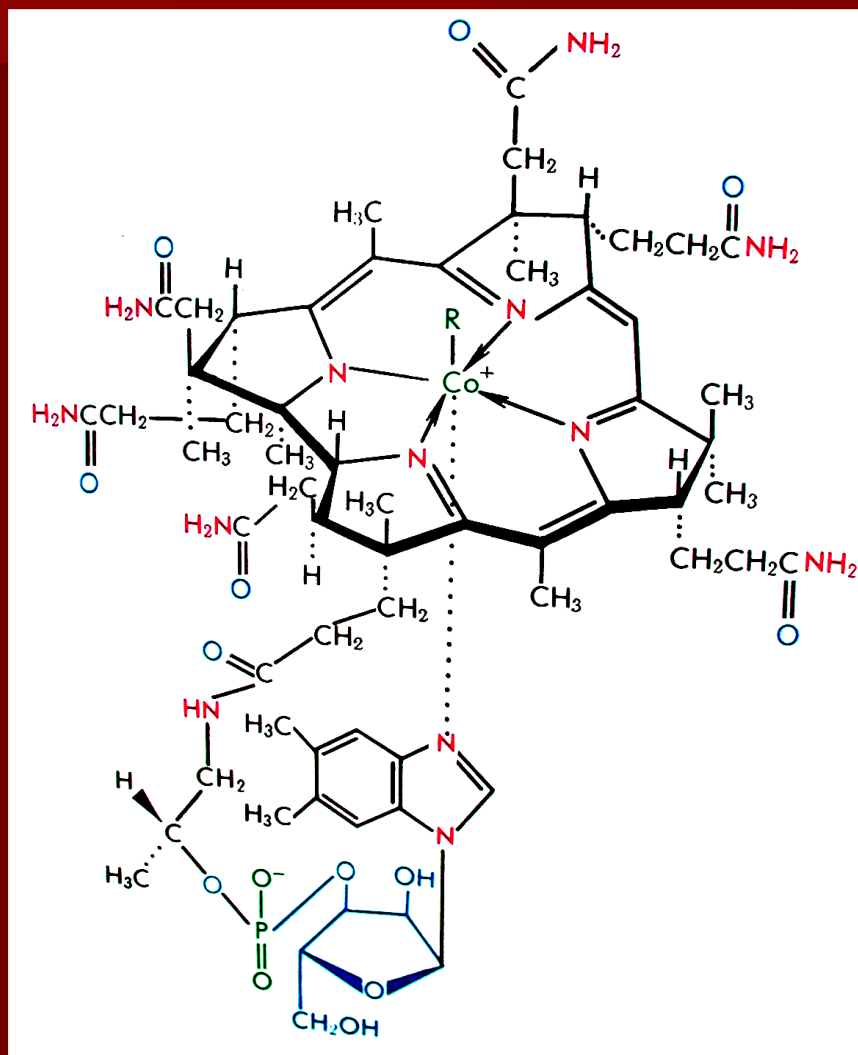
-КОМПЛЕКСОНИ: (тетрацин)



«Хелатний ефект» - збільшення стійкості комплексів з полідентатними лігандами порівняно з комплексами з монодентатними лігандами

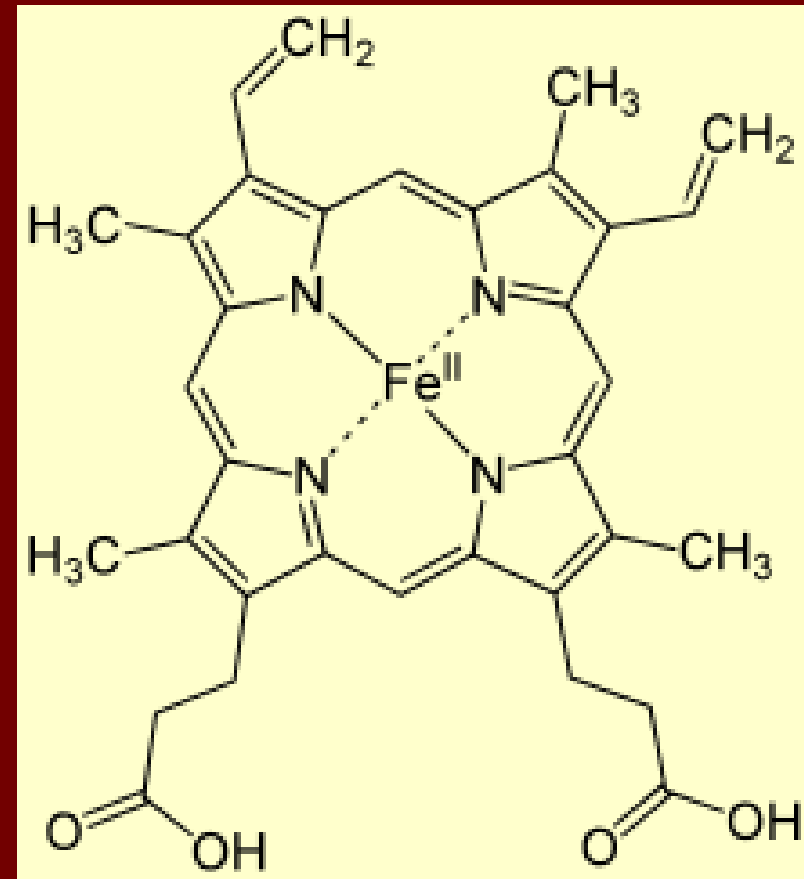
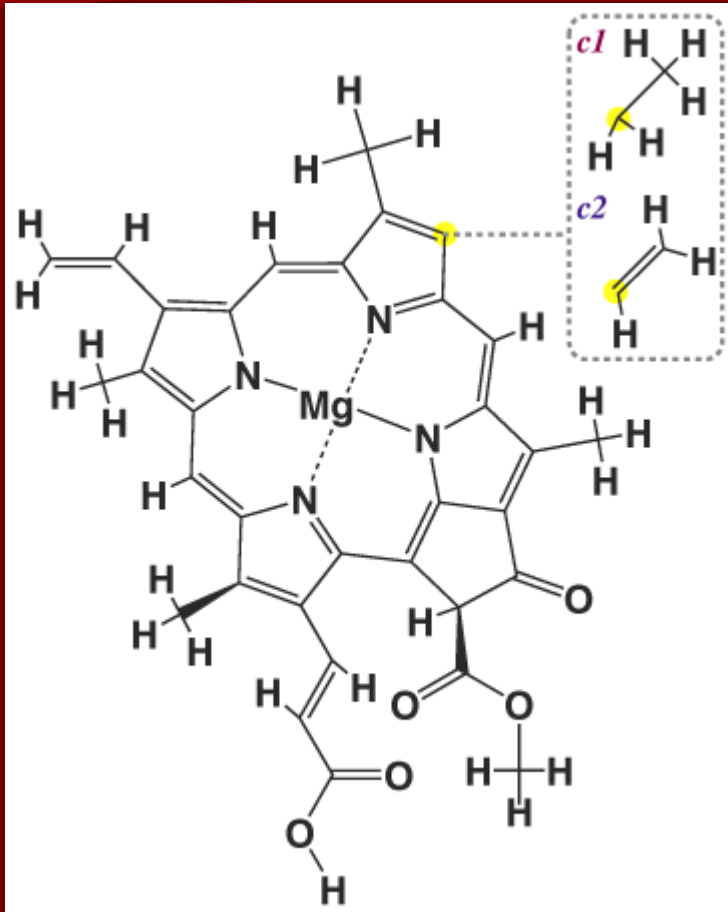


Комплексні сполуки в природних об'єктах



Вітамін B₁₂

Хлорофіл і гемоглобін

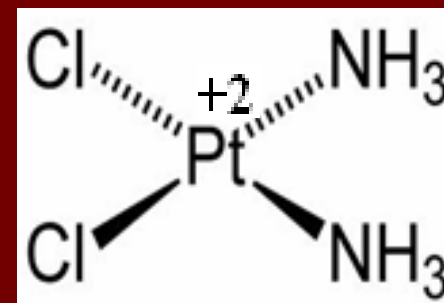
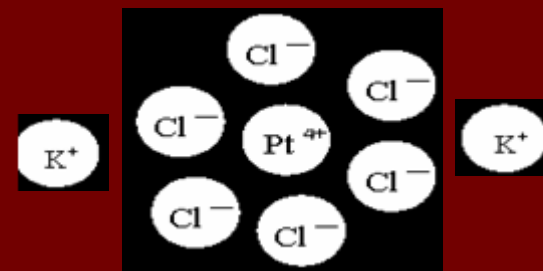
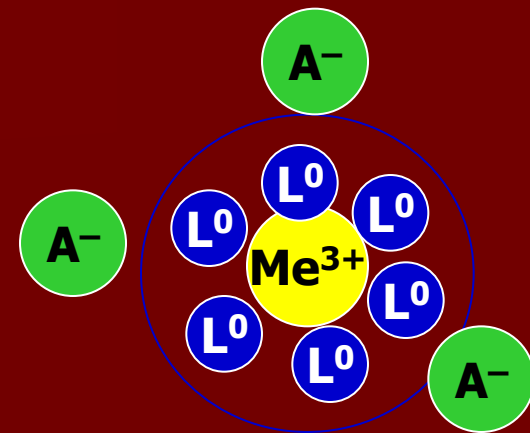


Ліганди

H^-	<i>гідридо</i>	NO_3^-	<i>нітрато</i>
O^{2-}	<i>оксо</i>	NO_2^-	<i>нітрито</i>
OH^-	<i>гідроксо</i>	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	<i>оксалато</i>
$\text{Br}^- \text{ I}^- \text{ Cl}^-$	<i>бромо, йодо..</i>	SO_4^{2-}	<i>сульфато</i>
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	<i>тіосульфато</i>	NH_3	<i>амін</i>
PO_4^{3-}	<i>фосфато</i>	CO	<i>карбоніл</i>
CN^-	<i>ціано</i>	NO_2	<i>нітро</i>
H_2O	<i>аква</i>	En EDTA	<i>Етилендіамін</i> <i>Етилендіамін</i> <i>тетраацетато</i>

Класифікація комплексних сполук

- **1. За знаком заряду** розрізняють такі комплексні сполуки:
- **катіонні**, які містять позитивно заряджену внутрішню сферу, наприклад: $[\text{Ag}^+(\text{NH}_3)_2]^+$
 $[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
- **аніонні** - з негативно зарядженою внутрішньою сферою наприклад: $[\text{Ag}^+(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Cr}^{3+}(\text{OH})_6]^{3-}$
- **нейтральні**, які позбавлені зовнішньої сфери: $[\text{Ni}^0(\text{CO})_4]^0$
 $[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]^0$



КЛАСИФІКАЦІЯ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК

■ 2. Залежно від природи лігандів виділяють:

- *аквакомплекси;*
- *аміакати:* $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$;
- *карбоніли,* що мають за ліганди молекули оксиду Карбону (II): $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$;
- *гідроксокомплекси:* $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$;
- *ацидокомплекси,* в яких лігандами є аніони різних кислот;
- *змішані комплекси,* у внутрішній сфері яких містяться ліганди різної природи: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$.

НОМЕНКЛАТУРА КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК

- Згідно з Міжнародною номенклатурою IUPAC :
- У назві аніонної комплексної сполуки після назви катіону у називному відмінку окремим словом подається перелік лігандів і зазначається корінь латинської назви комплексоутворювача з додаванням закінчення **-ат** та його ступеня окиснення (римською цифрою у дужках) .



Калій

гекса

ціано

феррат

(III)

НОМЕНКЛАТУРА КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК

- При називанні *катіонної* комплексної сполуки спочатку окремим словом перелічують ліганди, додаючи назву комплексоутворювача у називному відмінку та його ступінь окиснення, далі наводять назву аніона:



тетраамін меркурій(II)

хлорид



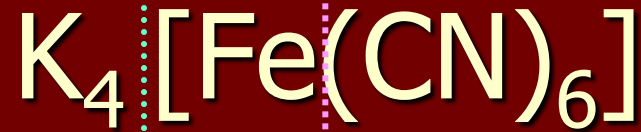
гекса аква ферум(III)

сульфат

НОМЕНКЛАТУРА КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК

- У назві нейтрального комплексу після переліку лігандів подають назву комплексоутворювача у **називному** відмінку та його ступінь окиснення:
- $[\text{Co}^{3+}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ **трихлоро** **триамін** **кобальт(III)**
- **Перелік лігандів** відбувається у послідовності: аніонні, нейтральні, катіонні

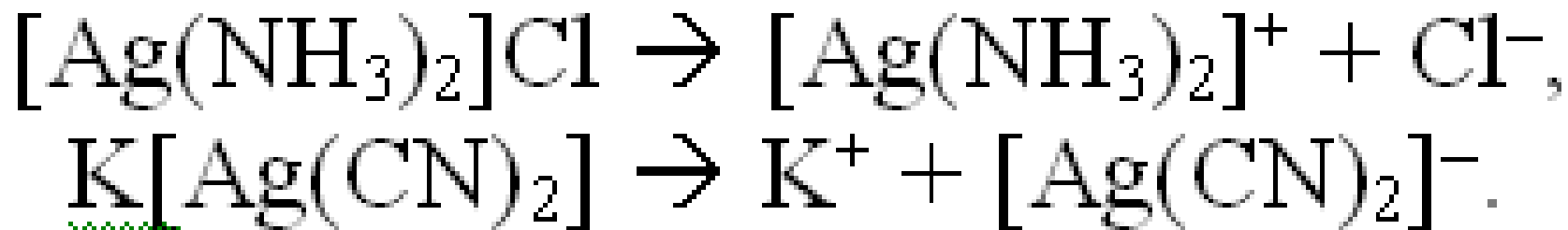
Ковалентний зв'язок
(дисоціація по типу слабого
електроліту)



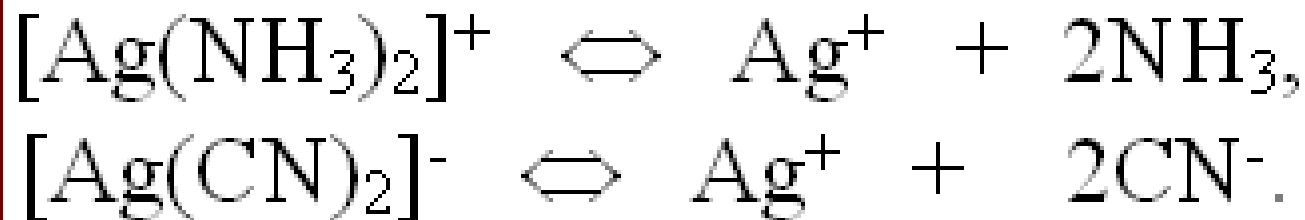
Йоний зв'язок
(дисоціація по типу сильного
електроліту)

СТІЙКІСТЬ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК

- Первинна дисоціація:



- Вторинна дисоціація



Константа нестійкості

- Константа нестійкості комплексного йона – це константа рівноваги процесу вторинної дисоціації комплексного йону. Наприклад:



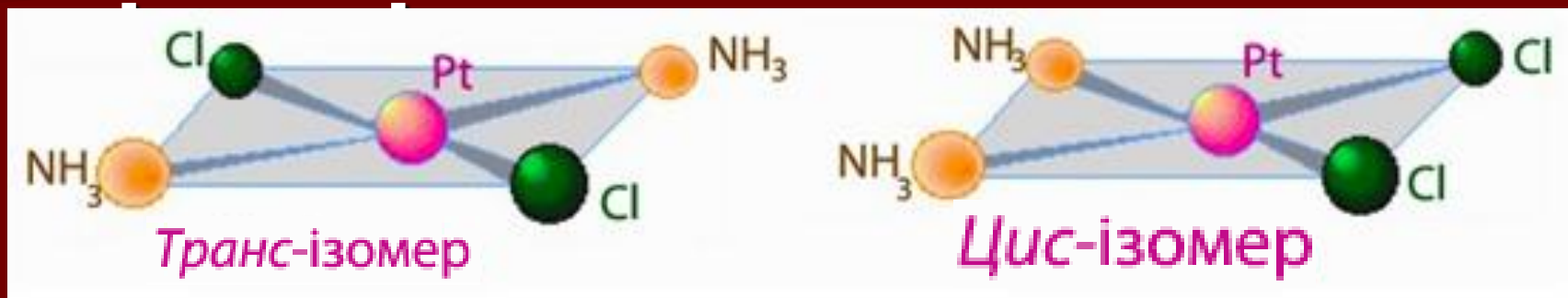
$$K_{нест.}[Ag(NH_3)_2]^+ = \frac{[Ag^+] \cdot [NH_3]^2}{[[Ag(NH_3)_2]^+]} = 6 \cdot 10^{-8}$$



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

Ізомерія комплексних сполук

■ 1. Просторова, або геометрична



2. Сольватна ізомерія



фіолетовий



зелений

ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК У КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУКАХ

Метод валентних зв'язків (Полінг, Слейтер, 1934р.)

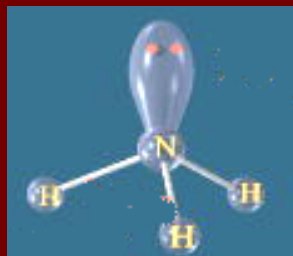
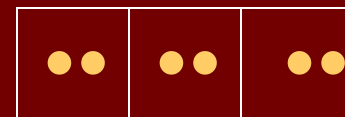
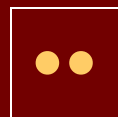
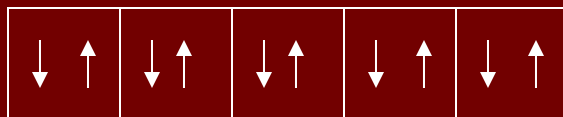
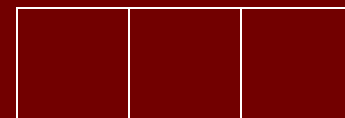
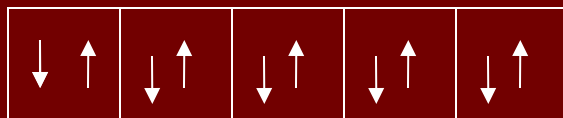
- Між комплексоутворювачем і лігандом виникає донорно-акцепторний зв'язок, на утворення якого ліганди (донори) надають свої неподілені електронні пари, а комплексоутворювач (акцептор) – вакантні орбіталі
- Атомні орбіталі, що беруть участь в утворенні зв'язків, піддаються гібридизації, тип якої зумовлюється кількістю, природою та електронною структурою лігандів і яка, в свою чергу, зумовлює геометричну форму комплексу.



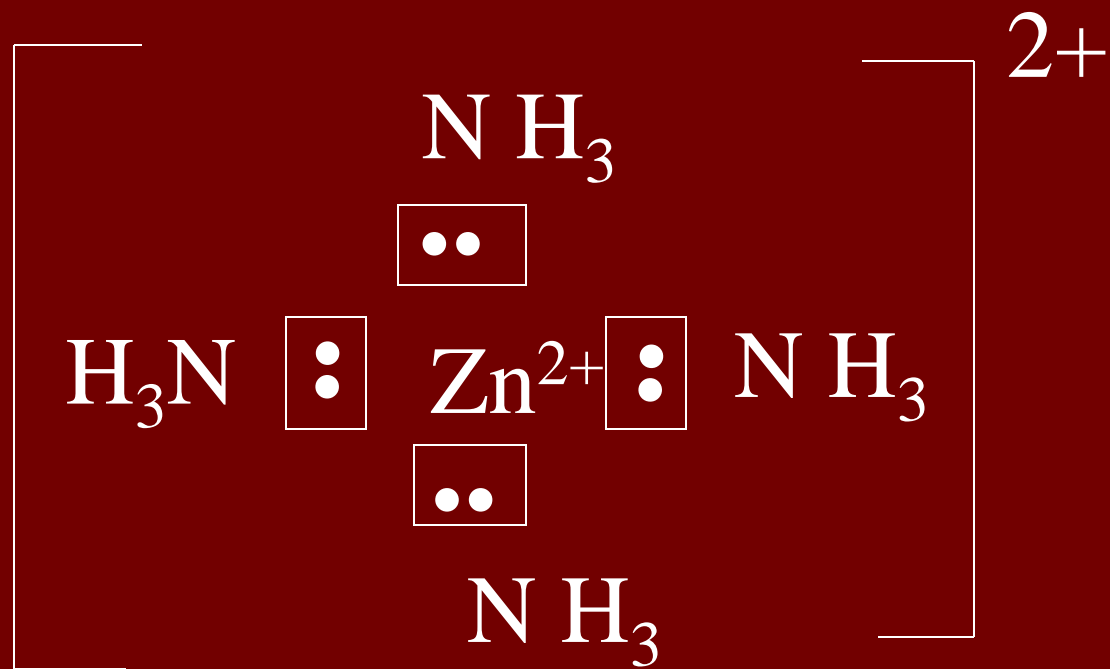
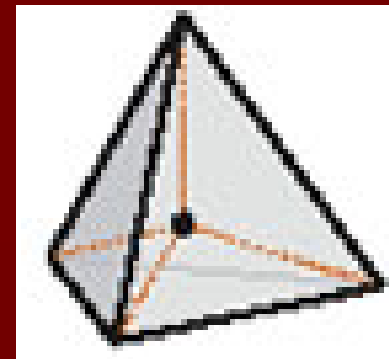
3d

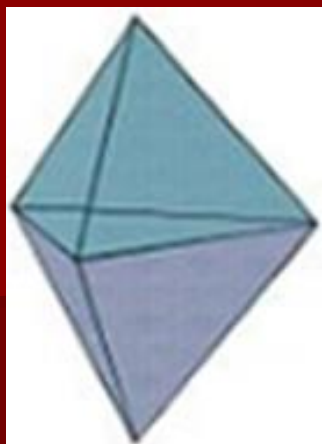
4s

4p

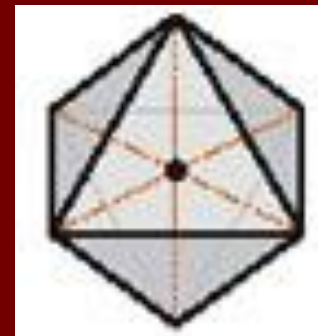


sp^3





d^2sp^3

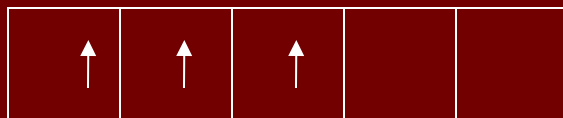


3d

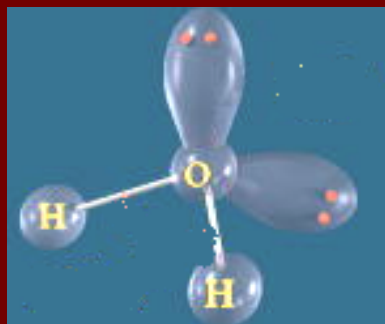
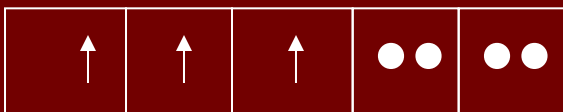
4s

4p

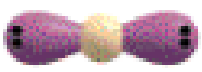
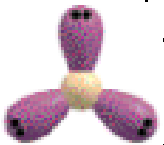


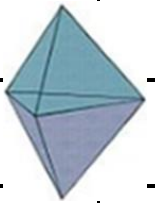
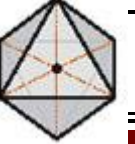
Cr^{3+} :



$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$



Тип гібридизації та форма йону

конфігурація іона	Тип гібридизації
лінійна 	sp
Плоский трикутник 	sp^2, sd^2
Тетраедр 	sp^3, sd^3
Плоский квадрат 	$sp^2d,$
Тригональна біпіраміда 	sp^3d
октаедр 	sp^3d^2

Властивості комплексних йонів

- **Магнітні властивості** комплексу залежать від наявності неспарених електронів. Комплекс виявляє парамагнітні властивості якщо є неспарені електрони, а якщо всі електрони спарені, то комплекс діамагнітний.

Застосування комплексних сполук

**Комплексні
сполуки**

```
graph TD; A[Комплексні сполуки] --- B[Гальванічні покриття]; A --- C[одержання металів Na3[AlF6]]; A --- D[Захист від корозії]; A --- E[Аналітична хімія Ліки];
```

**Гальванічні
покриття**

**одержання
металів**
 $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$

**Захист
від корозії**

**Аналітична
хімія
Ліки**

Застосування к.с.

- В 1969 р. було встановлено, що цис- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ має чітко виражені протипухлинні властивості, тоді як у його геометричного транс-ізомера вони відсутні.

