

Лекція 13 КОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ

- 1 Початкові відомості про комплексні сполуки
- 2 Координаційна теорія
- 3 Класифікація
- 4 Номенклатура
- 5 Ізомерія комплексних сполук
- 6 Стійкість комплексних сполук
- 7 Хімічний зв'язок у комплексних сполуках
- 8 Утворення та руйнування комплексних сполук
- 9 Приклади розв'язання типових задач
- 10 Висновки
- 11 Запитання для самоперевірки

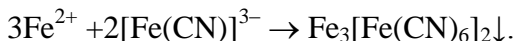
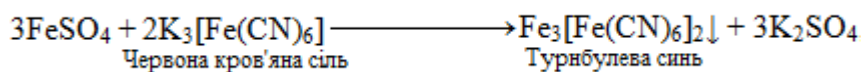
13.1 ПОЧАТКОВІ ВІДОМОСТІ ПРО КОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ

Перші речовини, віднесені до комплексних сполук, застосовувалися берлінськими художниками як фарби – це турнбулева синь і берлінська блакить (рис. 13.1).

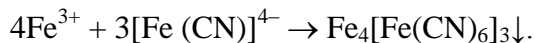
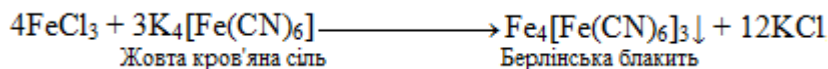


Рисунок 13.1 – Комплексні сполуки: а) турнбулева синь $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$;
б) берлінська блакить $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$

Спочатку турнбулеву синь одержали випадково (а потім і використовували для фарбування тканин) на заводах Турнбуля при дії на солі феруму (II) червоної кров'яної солі (рис. 13.2а):



Берлінську блакить отримано теж випадково – берлінським майстром Дисбахом, який виготовляв фарби для художників на основі дуже отруйної жовтої кров'яної солі (рис. 8.2б):



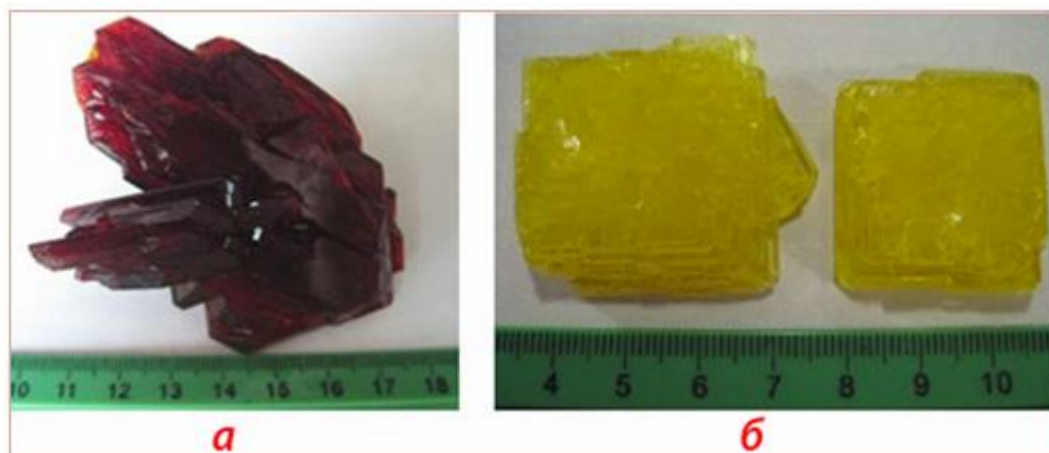






Рисунок 13.2 – Кристали кров'яної солі: а) червоної $K_3[Fe(CN)_6]$; б) жовтої $K_4[Fe(CN)_6]$

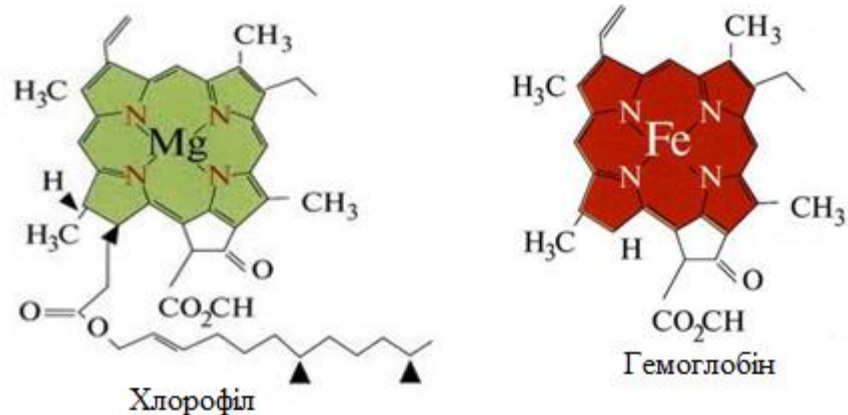
Ці речовини широко використовуються в аналітичній хімії як якісні реагенти для розпізнавання та ідентифікації сполук, що містять катіони Fe^{2+} і Fe^{3+} .

Пізніше були одержані та застосовані на практиці різні комплексні сполуки кобальту (III), які мають однаковий якісний склад, але відрізняються кількісним сполученням компонентів. Ці речовини стали основою кобальтових фарб, кожна з яких має характерне забарвлення (табл. 13.1).

Таблиця 13.1 – Склад і забарвлення деяких кобальтових комплексних сполук

Склад комплексної сполуки	Координаційна формула	Забарвлення комплексної сполуки	Вигляд комплексної сполуки
$CoCl_3 \cdot 6NH_3$	$[Co(NH_3)_6]Cl_3$	Оранжевий	
$CoCl_3 \cdot 5NH_3$	$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$	Пурпуровий	
$CoCl_3 \cdot 4NH_3$	$[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$	Зелено-фіолетовий	
$CoCl_3 \cdot 3NH_3$	$[Co(NH_3)_3Cl_3]$	Зелено-блакитний	

Комплексні сполуки входять до складу багатьох мінералів (наприклад, кріоліту $Na_3[AlF_6]$); на процесах комплексоутворення базується відділення золота від пустої породи (у вигляді комплексної солі $Na[Au(CN)_2]$), у фотосправі теж використовують комплексні сполуки ($Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$). Природні металоорганічні речовини гемоглобін і хлорофіл, без яких неможливо уявити життя на Землі, – також комплексні сполуки:



Комплексні сполуки складають найбільш поширену і неоднорідну за складом і будовою групу хімічних речовин, які набули важливого значення у прикладній хімії, хімічній технології та майже в усіх без винятку галузях господарства.

Завдяки безлічі комплексних сполук та різноманітності притаманних для них властивостей, не вдається сформулювати однозначного остаточного визначення, яке охоплювало б усі різновиди цього класу речовин. Однак інженер у практичній діяльності найчастіше має справу зі сполуками, для яких справедливою вважається така характеристика:

Комплексні сполуки – це речовини, у вузлах кристалічних решіток яких містяться складні іони, побудовані за рахунок координації певних частинок навколо центрального атома (чи простого іона) та здатні до самостійного існування після переведення речовини у розчинений або розплавлений стан.

Між комплексними сполуками і деякими звичайними речовинами неможливо провести різких розмежувань. Наприклад, досі не існує однозначної думки щодо галунів (рис. 13.3), які інколи відносять до кристалогідратів подвійних солей, а інколи – до комплексних сполук.

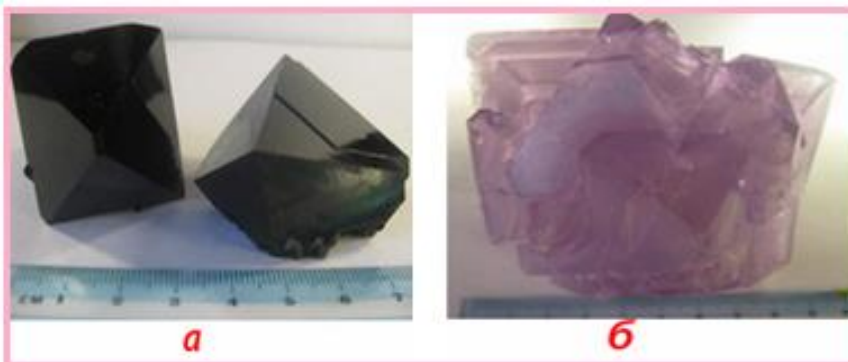
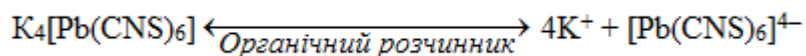
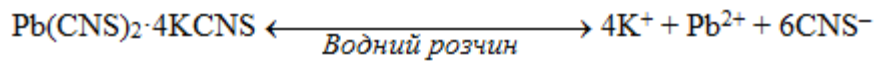


Рисунок 13.3 – Кристали галунів: а) хромово-калієвих $K_2Cr_2O_7$; б) алюмо-калієвих $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$

Більше того, одна й та ж сама речовина залежно від умов може поводити себе по-різному. Наприклад, у твердому стані сіль загального складу $Pb(CNS)_2 \cdot 4KCN$ містить у вузлах кристалічної решітки складні іони $[Pb(CNS)_6]^{4-}$, що не руйнуються і при розчиненні сполуки в органічних розчинниках, в яких відбувається електролітична дисоціація:



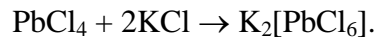
Виходячи з цього, сіль $K_4[Pb(CNS)_6]$ слід було б віднести до комплексних сполук. Але одночасно у водних розчинах ця речовина дуже нестійка і швидко розпадається на більш прості іони, тобто поводить себе як подвійна сіль:



13.2 КООРДИНАЦІЙНА ТЕОРІЯ

Наприкінці XIX ст. був накопичений величезний матеріал про властивості комплексних сполук, однак їх будову і склад неможливо було пояснити з позицій класичної теорії валентності. Засновник координаційної теорії А.Вернер припустив, що на відміну від звичайних речовин у комплексних сполуках елементи виявляють, крім головної валентності, ще й додаткову, побічну. Завдяки дії сил саме побічної валентності відбувається процес комплексоутворення. Проте в побудованому комплексі відмінність між головною та побічною валентностями зникає, тому всі зв'язки стають рівноцінними, їх називають **координаційні зв'язки**.

Вернер підкреслив, що дія побічної валентності викликає зміцнення зв'язків між атомами. Наприклад, сполука PbCl_4 є надзвичайно нестійкою, а комплексна сполука $\text{K}_2[\text{PbCl}_6]$ – досить міцна, оскільки вона утворилася за рахунок побічної валентності плюмбуму (+2):



Це доводить, що в комплексних сполуках спостерігається стабілізація як вищих, так і нижчих валентних форм елемента.

У сучасному вигляді *координаційна теорія* А.Вернера, яка постійно поглиблюється та доповнюється, містить декілька *основних положень*.

1. У молекулі комплексної сполуки певний атом (або простий іон), який за рахунок головної та побічної валентностей координує навколо себе певну кількість нейтральних молекул чи протилежно заряджених іонів, називається **центральний атом**, або **комплексоутворювач** (рис. 13.4). Найчастіше у ролі комплексоутворювача виступають позитивно заряджені іони (рідше – нейтральні атоми) d- та p-металів, інколи – лужноземельних і навіть лужних металів, а також неметалів (B, Si, P, As). Наприклад, в комплексній сполуці $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ комплексоутворювачем є простий іон феруму (II), який належить до d-металів, а у сполуці $\text{K}[\text{BF}_4]$ – атом неметалу бору.



Рисунок 13.4 – Складові частини комплексної сполуки на прикладі $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

- З центральним атомом безпосередньо сполучаються молекули чи іони, які називаються **координованими групами, адендами, або ліганди**.
- Комплексоутворювач разом із лігандами складає головний фрагмент комплексної сполуки, який називають **внутрішня сфера комплексної сполуки** (рис. 13.5).

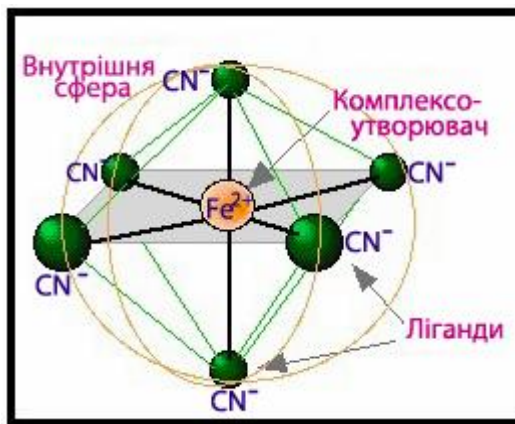
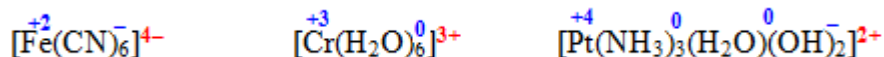
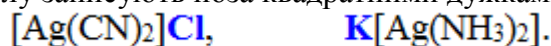


Рисунок 13.5 – Модель внутрішньої сфери комплексної сполуки $K_4[Fe(CN)_6]$

Часто внутрішню сферу, яка має позитивний чи негативний заряд, називають **комплексний іон**, або просто **комплекс**, якщо заряд дорівнює нулю. Комплексний іон при написанні координаційної формули береться в квадратні дужки, щоб підкреслити монолітність внутрішньої сфери: $K_4[Fe(CN)_6]$, $Na[BF_4]$. Заряд внутрішньої сфери визначається алгебраїчною сумою ступеня окиснення комплексоутворювача і сумісних зарядів усіх лігандів, наприклад:



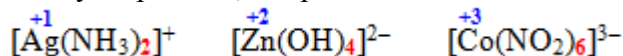
4. Якщо ступінь окиснення комплексоутворювача за абсолютною величиною не дорівнює сумі зарядів усіх лігандів, то комплексна сполука містить – протиіон, що називається **зовнішня сфера** – її формулу записують поза квадратними дужками:



Однак існують і нейтральні комплекси, позбавлені зовнішньої сфери, їх іноді називають **комплексні неелектроліти**:



5. Загальна кількість координаційних валентностей, за допомогою яких комплексоутворювач у внутрішній сфері сполучається з лігандами, називається **координаційне число** (к.ч.). Відомі координаційні числа від 1 до 9 і 12. Найпоширенішими є комплексні сполуки з координаційними валентностями 2, 4 та 6. Досить часто к.ч. буває вдвічі більшим, ніж ступінь окиснення комплексоутворювача, наприклад:



однак ця залежність не є суровою.

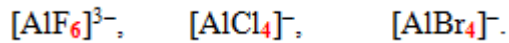
У загальному випадку к.ч. може мати змінну величину не тільки для різних комплексоутворювачів, але й для одного і того самого, тому що на кількість координованих лігандів впливають певні чинники:

- **Заряд ліганду.** Наприклад, координаційне число нікелю (II) з нейтральними лігандами дорівнює 6, а з негативно зарядженими (наприклад, з аніонами CN^- , між якими діють значні сили відштовхування), – тільки 4:



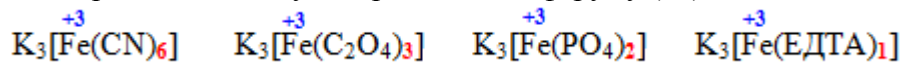
- **Розміри лігандів.** Комплекси, що містять невеликі за радіусом ліганди, характеризуються більшими величинами координаційних чисел. Наприклад, розмір негативно заряджених галогенідних лігандів зростає у ряді: $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$, тому

координаційні числа одного комплексоутворювача з різними галогенід-іонами у якості лігандів різні:



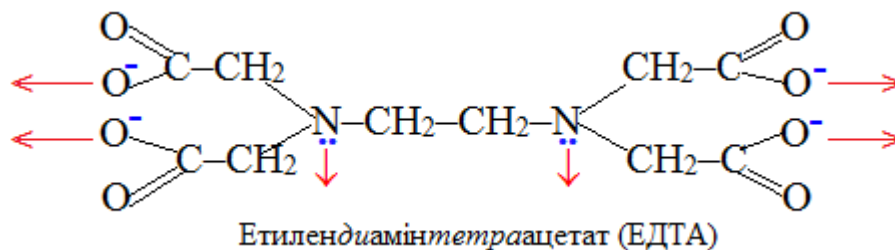
- *Природа зовнішньої сфери.* Наприклад, у комплексній сполуці $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ комплексоутворювач купрум (II) має к.ч. 4, але якщо змінити протиіон SO_4^{2-} на більш громіздку зовнішню сферу, то координаційне число може збільшитися до шести: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]_3(\text{PO}_4)_2$.
 - *Властивості розчинника,* в якому утворюється комплексна сполука. Так, у полярному розчиннику – воді – найлегше виникають комплекси з меншими координаційними числами (наприклад: $[\text{Co}(\text{CNS})_1]^+$ і $[\text{Co}(\text{CNS})_2]$), а у малополярному ацетоні при тих самих умовах – з більшими ($[\text{Co}(\text{CNS})_3]$ і $[\text{Co}(\text{CNS})_4]^{2-}$).
 - *Концентрація реагуючих компонентів.* При збільшенні концентрації помітно виявляється тенденція до утворення більш складніших комплексів. Так, у розведених розчинах вдається ідентифікувати існування лише $[\text{Fe}(\text{CNS})_1]^{2+}$, у той час як із зростанням концентрацій реагуючих речовин утворюються складніші комплекси, з більшими координаційними числами: від $[\text{Fe}(\text{CNS})_3]$ аж до $[\text{Fe}(\text{CNS})_6]^{3-}$.
6. Різні ліганди можуть займати біля центрального атома різну кількість координаційних місць. *Кількість місць, що займає навколо комплексоутворювача окрема координована група, називається **координаційна ємність ліганду**.*

Як правило, певний ліганд виявляє постійну координаційну ємність, але для багатозарядних лігандів вона може набувати змінних величин. Наприклад, у сполуці $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4]\text{Cl}$ ліганд SO_4^{2-} займає два координаційних місця, а у $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{SO}_4]\text{Cl}$ – тільки одне, тому і координаційна ємність ліганду SO_4^{2-} у цих сполуках дорівнює відповідно 2 і 1. З цієї причини один і той самий комплексоутворювач з різними лігандами за однакових умов дає комплекси різного вигляду, наприклад, для феруму (III):



За координаційною ємністю розрізняють такі ліганди:

- **Монодентантні ліганди**, які займають тільки одне координаційне місце (аніони Cl^- , CN^- , Br^- , F^- , I^- чи нейтральні молекули H_2O , NH_3 , CO).
- **Бідентантні ліганди**, які займають по два координаційних місця. До них належать деякі органічні сполуки: гідразин $\text{NH}_2\text{--NH}_2$, амінооцтова кислота $\text{NH}_2\text{--CH}_2\text{--COOH}$, етилендіамін $\text{NH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--NH}_2$, а також аніони SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ та інші. Однак необхідно пам'ятати, що ці іони іноді можуть сполучатися з комплексоутворювачем лише одним координаційним зв'язком, як було показано на прикладі сполуки $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{SO}_4]\text{Cl}$.
- **Полідентантні ліганди**, яким притаманна велика координаційна ємність (3 – 6). Одним із найважливіших полідентантних лігандів є аніон етилендіамінотетраоцтової кислоти (скорочено позначається ЕДТА), який має координаційну ємність 6. У структурній формулі ЕДТА стрілками показані атоми, за рахунок яких утворюється шість координаційних зв'язків з комплексоутворювачем:



13.3 КЛАСИФІКАЦІЯ

Існує декілька класифікацій комплексних сполук. Залежно від ознаки, яку беруть до уваги, одну і ту саму комплексну сполуку можна віднести одночасно до різних видів.

1. За належністю до певного класу неорганічних речовин комплексні сполуки поділяються на комплексні кислоти, комплексні основи, комплексні солі, комплексні неелектроліти (табл. 13.2).

Таблиця 13.2 – Класи комплексних сполук

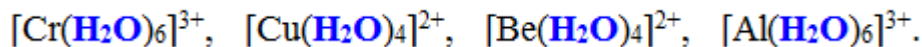
Клас неорганічних речовин	Комплексні кислоти	Комплексні основи	Комплексні солі	Комплексні неелектроліти
Характеристика	Зовнішньою сферою є катіони гідрогену H^+	Зовнішньою сферою є гідроксид-аніони OH^- ,	Зовнішньою сферою є катіон металу, чи аніон кислотного залишку	Не мають зовнішньої сфери
Приклади	$H[AuCl_4]$ $H_2[SiF_6]$	$[Ag(NH_3)_2]OH$ $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$	$[Ni(NH_3)_6](NO_3)_2$ $Na_3[AlF_6]$	$[Pt(NH_3)_2Cl_2]^0$ $[Ni(CO)_4]^0$

2. За знаком заряду внутрішньої сфери розрізняють такі комплексні сполуки:

- **катіонні комплекси**, які містять позитивно заряджену внутрішню сферу, наприклад: $[Ag(NH_3)_2]^+$, $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$;
- **аніонні комплекси** з негативно зарядженою внутрішньою сферою, наприклад: $[Ag(CN)_2]^-$, $[Cr(OH)_6]^{3-}$;
- **нейтральні комплекси**, які зовсім позбавлені зовнішньої сфери: $[Ni(CO)_4]^0$, $[Cr(H_2O)_3(OH)_3]^0$;
- **бікомплексні сполуки**, що складаються з двох комплексних іонів, наприклад: $[Co(NH_3)_6]^{3+} \cdot [Fe(CN)_6]^{3-}$.

3. Залежно від природи лігандів розрізняють:

- **аквакомплекси** – комплексні іони, що в якості лігандів містять у внутрішній сфері молекули води, наприклад:



У водних розчинах майже всіх солей іони піддаються гідратації (оточуються полярними молекулами води) і тому існують у вигляді аквакомплексів. При кристалізації деяких гідратованих солей вода залишається сполученою з центральним атомом, внаслідок чого утворюються *кристалогідрати*, які теж належать до аквакомплексів (рис. 13.6). Тому склад кристалогідратів правильніше записувати за допомогою координаційних формул:

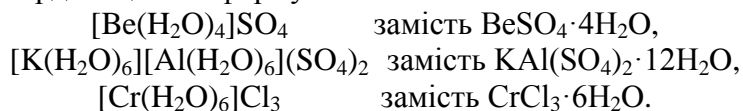
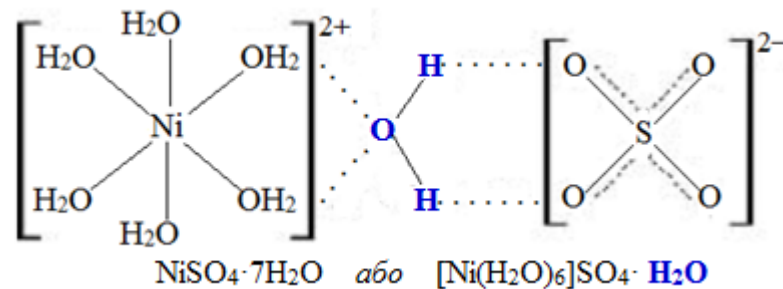
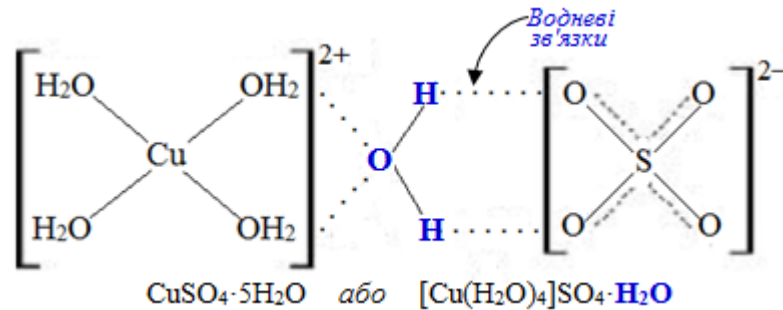


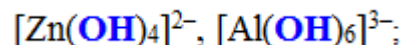


Рисунок 13.6 – Комплексні кристалогідрати а) мідний купорос $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; б) залізний купорос $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; в) сіль Мора $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

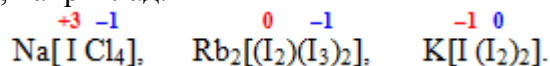
У деяких кристалогідратах частина молекул води входить до складу внутрішньої сфери, а решта міститься у зовнішній. Так, внутрішні сфери комплексних сполук $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ і $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ являють собою аквакомплексні іони – відповідно катіон тетрааквакупрум (II) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ і катіон гексаакванікель (II) $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Ще одна молекула води знаходиться у зовнішній сфері, вона сполучає катіони і аніони за допомогою водневих зв'язків (у структурних формулах водневі зв'язки показані пунктирними лініями):



- **аміакати**, в яких лігандами є молекули амоніаку NH_3 , наприклад:
 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$;
- **карбоніли**, що мають за ліганди молекули карбон (II) оксиду. Практично всі карбонільні комплекси належать до комплексних неелектролітів, оскільки роль комплексоутворювача в них відіграють атоми металів, що знаходяться у нульовому ступені окиснення, а лігандів – нейтральні молекули CO , наприклад
 $[\text{Fe}(\text{CO})_5]^0$, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]^0$;
- **гідроксокомплекси**, до складу внутрішньої сфери яких входять гідроксильні іони OH^- наприклад:



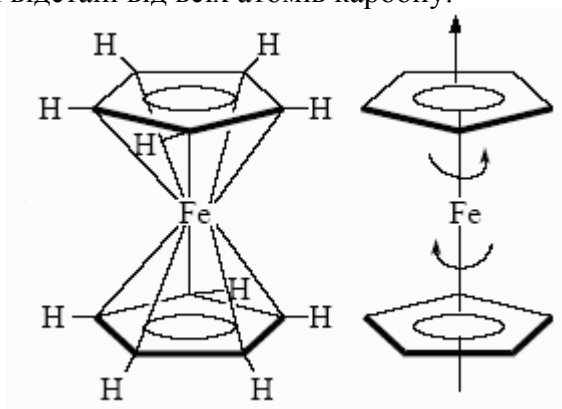
- **ацидокомплекси**, в яких лігандами є аніони різних кислот, у тому числі *оксалатні* ($C_2O_4^{2-}$), *галогенідні* (F^- , Cl^- , Br^- , I^-), *ціанідні* (CN^-), *сульфатні* (SO_4^{2-}), *тіосульфатні* ($S_2O_3^{2-}$), *нітратні* (NO_3^-), *нітритні* (NO_2^-) тощо;
- **аніонгалогенати** – комплекси, в яких і комплексоутворювач, і ліганди є атомами галогенів. Як ліганди атоми галогенів мають ступінь окиснення -1 , а як комплексоутворювачі – можуть перебувати у додатному, від’ємному чи нульовому ступеню окиснення, наприклад:



- **змішані комплекси**, у внутрішній сфері яких містяться ліганди різної природи, наприклад:



- **π -комплекси**, в яких лігандами є ненасичені органічні сполуки типу етилену, циклопентадієну, бензену. Найвідомішим є *фероцен* – біс(циклопентадієніл)ферум (II) складу $[Fe(C_5H_5)_2]$. За структурою комплекс нагадує сендвіч, в якому комплексоутворювач – Fe (II) знаходиться між двома циклопентадієнільними аніонами на однаковій відстані від всіх атомів карбону:



Фероцен

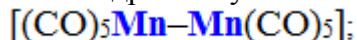
У фероцені здійснюється донорно-акцепторний зв'язок за рахунок вакантних орбіталей sp^3d^2 -гібризованого атома феруму (+2) і шести р-електронних пар, які надаються атомами карбону двох циклопентадієнільних аніонів – по три р-електронні пари від кожного аніона. Отже, характерною ознакою π -комплексів є те, що в утворенні зв'язку між комплексоутворювачем і лігандами одночасно беруть участь р-електрони усього ліганду в цілому, а не окремого атома.

4. За кількістю ядер комплекси бувають:

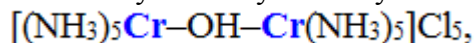
- **моноядерні комплекси**, в яких міститься тільки один комплексоутворювач:

$$[Ag(NH_3)_2]^+, \quad [Fe(CN)_6]^{4-};$$
- **поліядерні комплекси**, в яких є два чи більше комплексоутворювачів. Поліядерні комплекси у свою чергу поділяються на такі групи:

➤ **кластери**, в яких центральні атоми-ядра сполучені між собою безпосередньо:



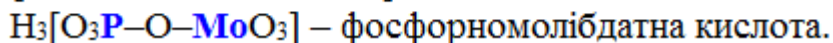
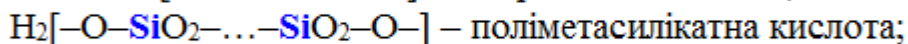
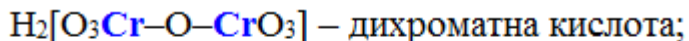
➤ **місткові комплекси**, в яких ядра сполучаються через місткові групи – частинки з неподіленими електронними парами: F^- , Cl^- , O^{2-} , S^{2-} , SO_4^{2-} , NH_2^- , NH_2^- та інші. Прикладом двоядерного комплексу може бути сполука складу



в якій два комплексоутворювачі (Cr^{3+}) сполучаються через місткову зв'язувальну групу OH. Поліядерні комплекси, в яких містки утворені гідроксильними групами,

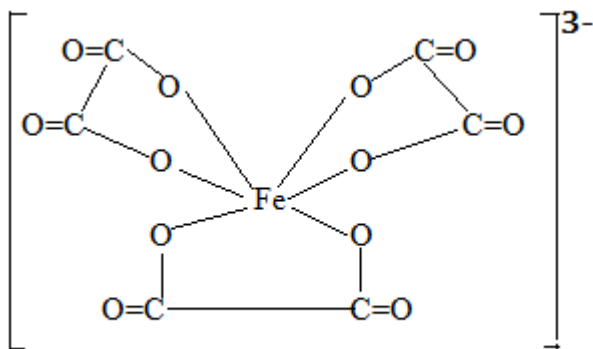
називаються **олові комплекси**. За структурою місткова гідроксильна група відрізняється від лігандного гідроксилу в одноядерних комплексах. В олових комплексах координаційне число оксигену в OH-групі дорівнює 3, оскільки атом O одночасно зв'язаний з двома комплексоутворювачами і одним атомом гідрогену;

- **ізокислоти** і **гетерокислоти** – поліядерні комплекси, що можуть містити декілька місткових груп. В ізополікислотах ядра утворені атомами одного елемента, а в гетерокислотах містковий атом оксигену сполучає ядра, утворені атомами різних елементів, наприклад:

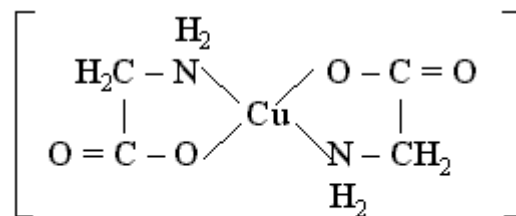


Схильність до утворення полікислот виявляють деякі неметали (B, P, As, Si) , а також d-метали V і VI груп періодичної системи.

5. За відсутністю або наявністю замкнутих структур комплексні сполуки поділяють на *прості* та *циклічні*. У простих комплексах ліганди займають одне координаційне місце, а полідентантні ліганди, сполучені декількома зв'язками з одним і тим самим комплексоутворювачем, дають **хелати** – *циклічні комплекси, внутрішня сфера яких складається з замкнутих груп, сполучених з комплексоутворювачем*. До хелатів належить вже розглянутий полідентантний комплекс ЕДТА. Іншими прикладами хелатів можуть бути оксалатний комплекс феруму (III) $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ чи комплекс купруму (II) з гліцинат-аніоном (кислотним залишком амінооцтової кислоти $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$):



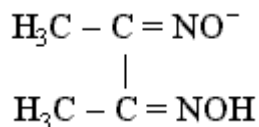
Триоксалатоферат (III)-аніон



Купрум (II) дигліцинат

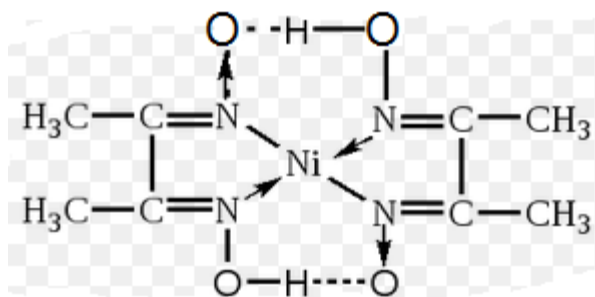
Гліцинат-аніон $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ належить до категорії *бідентатних* лігандів, що утворюють два хімічних зв'язки з комплексоутворювачем – через атом оксигену карбоксильної групи (COOH) і через атом нітрогену аміногрупи (NH_2). Внутрішня сфера гліцинатного комплексу містить два замкнутих п'ятичленних цикли, завдяки чому сполука має надзвичайну стійкість.

Важливе значення в аналітичній хімії має ще один хелатний комплекс – так званий *біс(диметилгліоксимато)нікель (II)*, в якому лігандами є аніони диметилгліоксимату:



Диметилгліоксимат-аніон

В хелатному комплексі *біс(диметилгліоксимато)нікель (II)* завдяки наявності внутрішньомолекулярних водневих зв'язків між лігандами (на структурній формулі показані пунктиром) утворюються два додаткові цикли, що помітно стабілізує комплекс.



Біс(диметилгліоксимато)нікель (II)

Біс(диметилгліоксимато)нікель (II) – малорозчинна комплексна сполука яскраво-червоного кольору утворюється при проведенні реакції Чугаєва (рис. 13.7) – якісної реакції на катіони Ni^{2+} при взаємодії солей нікелю (II) з диметилгліоксимом.

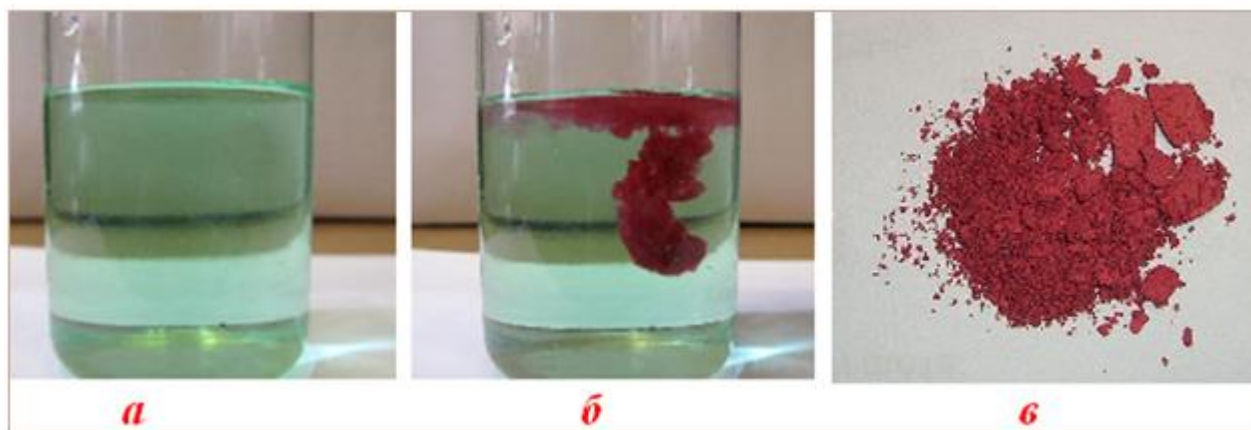


Рисунок 13.7 – Реакція Чугаєва: а) розчин вихідної солі, що містить катіони Ni^{2+} ; б) додавання якісного реагенту диметилгліоксиму; в) осад біс(диметилгліоксимато)нікелю (II)

8.4 НОМЕНКЛАТУРА

Згідно з Міжнародною номенклатурою IUPAC назви комплексних сполук утворюються відповідно до певних правил. Згідно з сучасною українською хімічною орфографією в назвах складних сполук спочатку подається назва катіона, а потім – аніона.

1. Порядок переліку іонів. У назві *аніонної* комплексної сполуки після назви катіона 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), наприклад:

$\text{K}_2[\text{Pb}(\text{OH})_4]$ – калій тетрагідроксо**плюмбат**(II),

$\text{Na}_2[\text{HgI}_4]$ – натрій тетраіодо**меркурат**(II),

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – калій гексаціано**ферат**(III).

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

$[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_2$ – тетраква**плюмбум** (II) нітрат,
 $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ – тетраамін**меркурій** (II) хлорид,
 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3$ – гексаква**ферум** (III) сульфат.

У назві *нейтрального* комплексу, яка записується одним словом, після переліку лігандів подають назву комплексоутворювача в називному відмінку та його ступінь окиснення:

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ – трихлоротриаміно**кобальт** (III),
 $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ – пентакарбоніл**ферум** (0),
 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ – дихлородіаміно**платина** (II).

2. *Перелік лігандів та їх назви.* Назви аніонних лігандів утворюються шляхом додавання до назв аніонів закінчення «-о». Якщо назва аніона закінчується на «-ід (-ид)», «-ат», «-іт (-ит)», то після додавання закінчення «-о» утворюється відповідно: «-ідо (-идо)», «-ато», «-іто (-идо)». Назви лігандів перелічують в алфавітному порядку.

Нейтральні ліганди називають так: аква H_2O , амін NH_3 , карбоніл CO , нітро NO_2 . Щодо *катіонних лігандів*, то для них застосовують такі назви: N_2H_5^+ – *гідразиній*, NO_2^+ – *нітроїлій*, NO^+ – *нітрозилій*, H^+ – *гідридо*.

У прикладах, що наводяться нижче, аніонні ліганди виділені синім курсивом, а нейтральні – зеленим:

$\text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_4]$ – калій дині**тритотетрахлороплатина** (IV),
 $\text{K}_2[\text{UO}_2\text{Cl}_4]$ – калій ди**оксотетрахлороуранат** (VI),
 $[\text{PtClEn}_4]\text{SO}_4$ – **хлоротетраетилендиаміноплатина** (IV) сульфат,
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Br}(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$ – **бромоакватетраамінокобальт** (III) нітрат,
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – гекса**амінокобальт** (III) гекса**ціаноферат** (III),
 $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9](\text{BrO}_3)_3$ – **нонакванеодим** (III) бромат.

3. *Префікси для позначення кількості лігандів.* Для лігандів з простою назвою використовують префікси, що походять від грецьких числівників: *ди-*, *три-*, *тетра-*, *пента-*, *гекса-* тощо. Наприклад:

$\text{K}_2[\text{ReH}_9]$ – калій **нона**гідридоренат (VII),
 $\text{K}_4[\text{SnF}_8]$ – калій **окта**фторостанат (IV),
 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]\text{SO}_4$ – гідроксо**пента**акваалюміній сульфат.

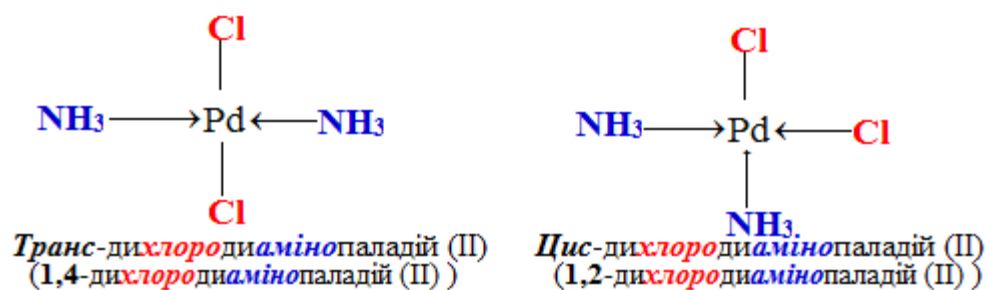
Якщо ліганд має складну назву, яка вже містить такі числівники, то використовують додаткові префікси *біс*, *трис*, *тетрис*. Наприклад:

$[\text{Fe}(\text{En})_3]\text{Cl}$ – **трис**-(етилен**ди**аміно)ферум (III) хлорид.

4. *Назви місткових груп.* Групи, що з'єднують два центри координації, позначають грецькою буквою μ (мю):

$\text{K}_4[(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Cr}(\text{OH})_2\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ – калій ди- **μ** -гідроксотетраоксалатодихромат (III).

5. *Геометричні ізомери.* Цю групу комплексних сполук називають, використовуючи цифри або додаючи префікс *цис* (у випадку сусідніх положень однакових лігандів) чи *транс*, якщо однакові ліганди розміщуються з протилежних боків відносно комплексоутворювача:



8.5 ІЗОМЕРІЯ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК

У хімії комплексних сполук поширене явище *ізомерії*, при якому речовини одного складу мають різну молекулярну будову і різні властивості. Розрізняють декілька видів ізомерії.

1. Просторова (або геометрична) ізомерія, що спостерігається лише у тому випадку, коли комплексний іон містить неоднорідні ліганди, які можуть займати різні положення навколо комплексоутворювача. У *цис*-ізомерах однакові ліганди розміщуються один біля одного, а в *транс*-ізомерах – один напроти одного. *Цис-транс*-ізомерія характерна для октаедричних та квадратних комплексів (рис. 13.8 і рис. 13.9).

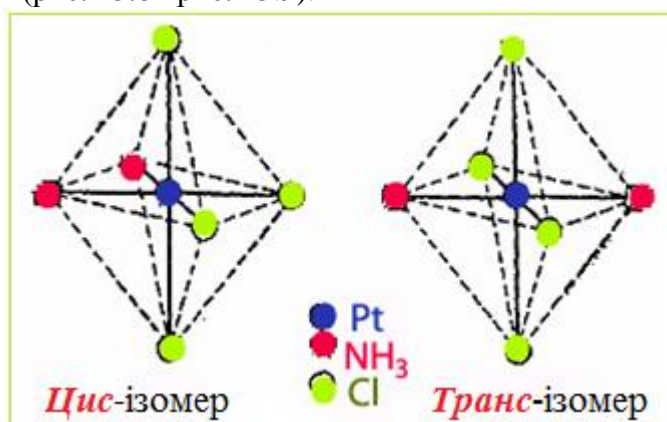


Рисунок 13.8 – Геометричні ізомери комплексу $[PtCl_4(NH_3)_2]$, що має октаедричну будову

Кількість ізомерів, що розрізняються розміщенням лігандів, залежить від будови комплексу і кількості неоднакових лігандів. Наприклад, існує два просторових ізомери $[PtCl_2(NH_3)_2]$ з різними властивостями: *цис*-ізомер утворює оранжеві кристали, достатньо розчинні у воді, а *транс*-ізомер – жовті малорозчинні кристали. Крім того вони відрізняються і способами добування і деякими іншими властивостями.



Рисунок 13.9 – Геометричні ізомери комплексу $[PtCl_2(NH_3)_2]$, що має квадратну будову

Одночасно слід розуміти, що *цис-транс*-ізомерія неможлива для тетраедричних структур, а також для сполук з координаційними числами 2 і 3, оскільки в таких випадках

при будь-якому просторовому розміщенні двох однакових лігандів навколо комплексоутворювача вони завжди будуть займати сусідні положення (рис. 13.10).

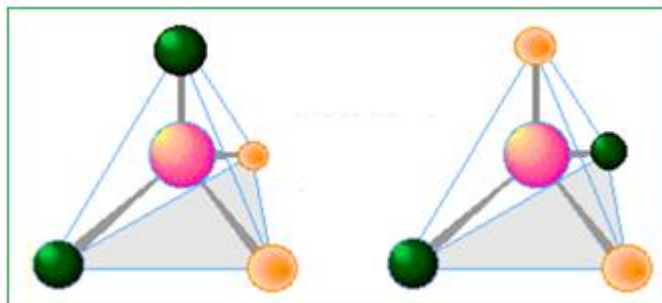


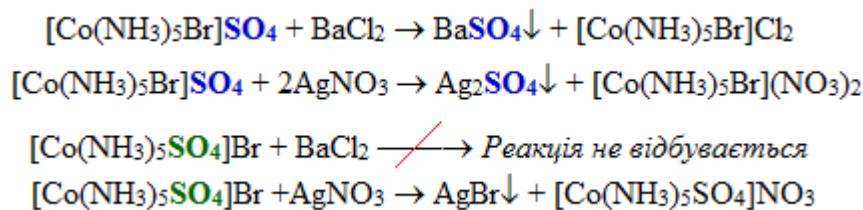
Рисунок 13.10 – Тетраедрична будова комплексів

2. **Сольватна ізомерія** зумовлюється неоднаковим розподілом молекул розчинника між внутрішньою і зовнішньою сферами комплексної сполуки. Якщо розчинником є вода, сольватну ізомерію називають *гідратною*. Наприклад, комплексна сполука загального складу $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ має такі ізомери:

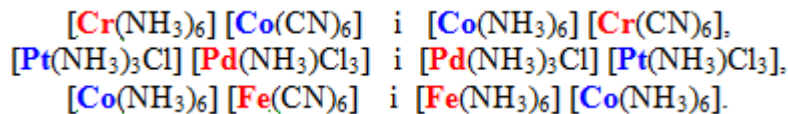


Оскільки ці комплекси відрізняються за структурою, їм притаманні різні властивості: спектри поглинання, забарвлення кристалів, кількість хлору, що осаджується із їх розчинів.

3. **Іонізаційна ізомерія** зумовлюється різним розподілом аніонів між внутрішньою та зовнішньою сферами. Так, комплексна сполука загального складу $\text{CoBrSO}_4 \cdot 5\text{NH}_3$ має два іонізаційних ізомери: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$ червоно-фіолетового кольору і $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$ червоного кольору. Для обох сполук координаційні ємності лігандів Br^- і SO_4^{2-} однакові і дорівнюють 1. Обидва ізомери розрізняються за своїми властивостями, наприклад:

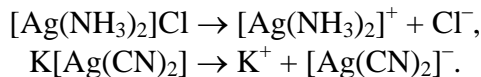


4. **Координаційна ізомерія**, яка виявляється тільки у багатоядерних комплексах, коли різні комплексоутворювачі обмінюються своїми лігандами без зміни загального складу:

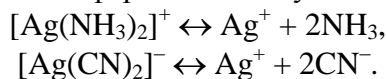


13.6 СТІЙКІСТЬ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК

Розчинні аніонні та катіонні комплексні сполуки у розведених водних розчинах найчастіше виявляють себе як сильні електроліти і піддаються *електролітичній дисоціації*, при якій внутрішня та зовнішня сфери існують у вигляді самостійних іонів. Такий процес називається **первинна дисоціація**, яка у більшості випадків проходить повністю. При цьому комплексний іон, що утворюється, поводить себе як єдине ціле. Наприклад:



Поряд з первинною дисоціацією дуже незначною мірою відбувається **вторинна дисоціація** – розщеплення внутрішньої сфери комплексу на складові частинки:



Оскільки комплексний іон виявляє себе як надзвичайно слабкий електроліт, вторинна дисоціація підлягає закону діючих мас. Тому можна записати вираз константи рівноваги, яка для комплексних іонів називається **константа нестійкості**:

$$K_{\text{нест}} [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = 6 \cdot 10^{-8}$$

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

У виразі констант нестійкості одні квадратні дужки (які для наочності відмічені синім) позначають молярну концентрацію частинки, а інші (червоні) – комплексний іон.

Константа нестійкості є мірою міцності внутрішньої сфери: *чим меншу величину $K_{\text{нест}}$ має комплекс, тим він міцніший*. З двох наведених вище прикладів більшу стійкість виявляє комплексний іон $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, тому що саме йому відповідає менше значення константи нестійкості.

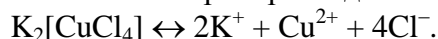
Іноді замість константи нестійкості використовують обернену їй величину – **константа стійкості**:

$$K_{\text{ст}} [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = \frac{1}{K_{\text{нест}}} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2} = 1,8 \cdot 10^7$$

$$K_{\text{ст}} [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- = \frac{1}{K_{\text{нест}}} = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-}{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{CN}^-]^2} = 1 \cdot 10^{22}$$

Більшому значенню константи стійкості відповідає більша концентрація комплексоутворювача в розчині у стані рівноваги.

Деякі комплексні сполуки мають дуже нестійку внутрішню сферу і досить великі значення констант нестійкості (10^{-1}). До таких сполук, у першу чергу, належать подвійні солі, які у твердому стані та у висококонцентрованих розчинах мають координаційну структуру, а у розведених розчинах значною мірою розпадаються на прості іони, наприклад:



Величини констант нестійкості комплексів наводяться у спеціальних довідниках.

13.7 ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК У КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУКАХ

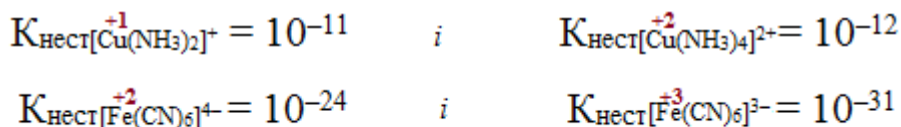
Для пояснення природи хімічного зв'язку в комплексних сполуках існує декілька сучасних теорій, які не містять протилежних тверджень, однак доповнюють одна одну, трактуючи одні й ті самі питання з різних точок зору. Всі вони, як правило, приводять до ідентичних результатів.

1. Електростатична модель Косселя і Магнуса розглядає хімічний зв'язок у комплексних сполуках, виходячи із закону Кулона. Припускається, що всі частинки в комплексному іоні є недеформованими кульками з певними зарядами і радіусами. Стійкий комплекс утворюється, коли сили притягання лігандів до комплексоутворювача зрівноважують сили відштовхування між лігандами. При збільшенні кількості лігандів сили відштовхування між ними починають переважати, і комплекс втрачає свою стійкість.

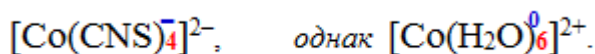
Електростатична теорія дозволяє оцінити стійкість комплексів та передбачити координаційні числа комплексоутворювачів і просторове розміщення лігандів. На основі кулонівської взаємодії заряджених частинок з урахуванням принципу найменшої енергії системи вдалося обчислити *оптимальні значення координаційних чисел: вони дорівнюють 1 або 2, якщо ступінь окиснення центрального атома складає +1; 2 або 4, якщо ступінь окиснення +2; 4, 5 або 6 при ступені окиснення +3.* Крім того, було показано, що просторова будова комплексу залежить від величини координаційного числа.

Відповідно до закону Кулона *міцність комплексу зростає із збільшенням заряду комплексоутворювача і зменшенням радіусів лігандів.* Наприклад, для галогенідних комплексів алюмінію (+3) стійкість зменшується у напрямку від $[\text{AlF}_4]^-$ до $[\text{AlI}_4]^-$, оскільки у цьому ряді закономірно збільшується радіус лігандів ($\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$).

Встановлено, що *стійкість комплексів з однаковими лігандами тим більша, чим вищий ступінь окиснення виявляє комплексоутворювач, як це впливає із порівняння констант нестійкості аміакатів купруму (+1) і купруму (+2) та ціанідних комплексів феруму (+2) і феруму (+3):*



Електростатична модель обґрунтувала значення координаційних чисел залежно від природи лігандів. Оскільки сили відштовхування між однойменно зарядженими іонами більші, ніж між нейтральними лігандами, *координаційне число у комплексі з нейтральними лігандами завжди вище, ніж у комплексі з аніонними лігандами, наприклад:*



Незважаючи на простоту і наочність, електростатична теорія має певні недоліки і не може пояснити деякі факти: існування комплексів з комплексоутворювачем у нульовому ступені окиснення та нейтральними лігандами (наприклад, $[\text{Fe}^0(\text{CO})_5]^0$, $[\text{Ca}^0(\text{NH}_3)_6]^0$ та ін.), більшу стійкість комплексів 4d- і 5d-металів порівняно з комплексами 3d-металів, магнітні та оптичні властивості комплексних сполук тощо.

2. Метод валентних зв'язків, запропонований Полінгом і Слейтером, у застосуванні до комплексних сполук базується на декількох основних положеннях.

1. Між комплексоутворювачем і лігандами в комплексі виникає донорно-акцепторний зв'язок, на утворення якого ліганди (донори) надають свої неподілені електронні пари (рис. 13.11), а комплексоутворювач (акцептор) – вакантні орбіталі.

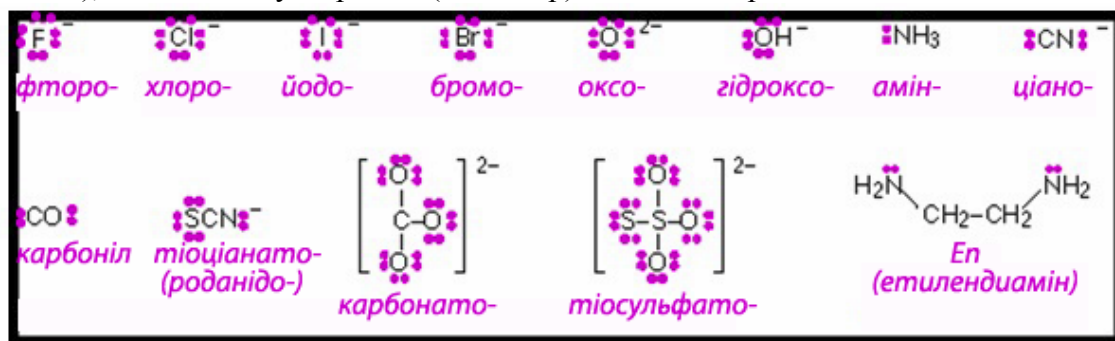


Рисунок 13.11 – Схематичне зображення неподілених електронних пар у деяких лігандах

Міцність зв'язків залежить від величини області перекривання орбіталей: чим вона більша, тим стійкіший комплекс. Наприклад, при утворенні донорно-

акцепторного зв'язку в катіоні NH_4^+ sp^3 -гібридизований атом нітрогену ($1s^2 2s^2 2p^3$), який витрачає три одноелектронні орбіталі на сполучення з трьома атомами гідрогену за обмінним механізмом, для утворення четвертого зв'язку надає свою двохелектронну орбіталь (неподілену електронну пару), а іон H^+ – вакантну орбіталь (рис. 13.12 а). Подібно побудований і комплекс $[\text{BF}_4]^-$, в якому донором електронної пари є аніон F^- , а акцептором – атом бору з молекули BF_3 за рахунок вільної орбіталі на зовнішньому шарі (рис. 13.12 б).

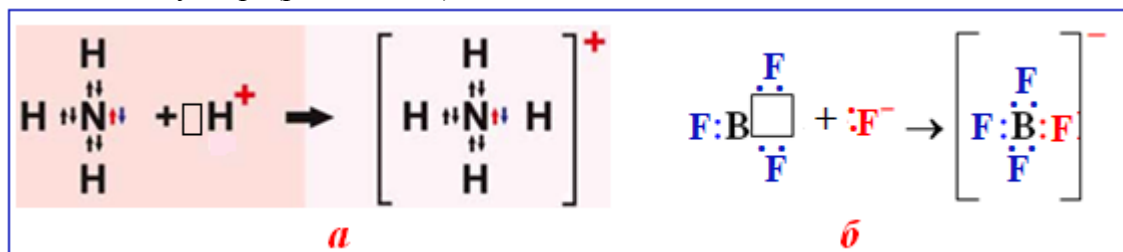
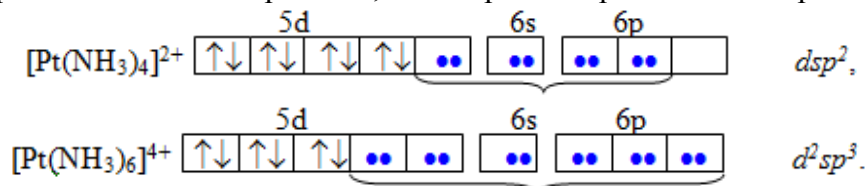


Рисунок 13.12 – Механізм утворення донорно-акцепторних зв'язів у комплексному іоні а) NH_4^+ ; б) $[\text{BF}_4]^-$.

- Атомні орбіталі комплексоутворювача, 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 будову комплексу.

Якщо в утворенні донорно-акцепторного зв'язку беруть участь sp -гібридизовані орбіталі, то комплекс має лінійну будову, якщо sp^3 -гібридизовані – тетраедричну, якщо dsp^2 – квадратну, якщо dsp^3 – тригональну біпіраміду, якщо d^2sp^3 – октаедричну (табл. 8.3). Наприклад, катіони Pt^{2+} і Pt^{4+} у комплексах $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ і $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{4+}$ оточені різною кількістю лігандів і зазнають різної гібридизації, тому і мають різну геометричну будову: квадратну за рахунок dsp^2 -гібридизації в $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ і октаедричну за рахунок d^2sp^3 -гібридизації в $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{4+}$. На схемі електронні пари комплексоутворювачів показані стрілками, а електронні пари лігандів – крапками:

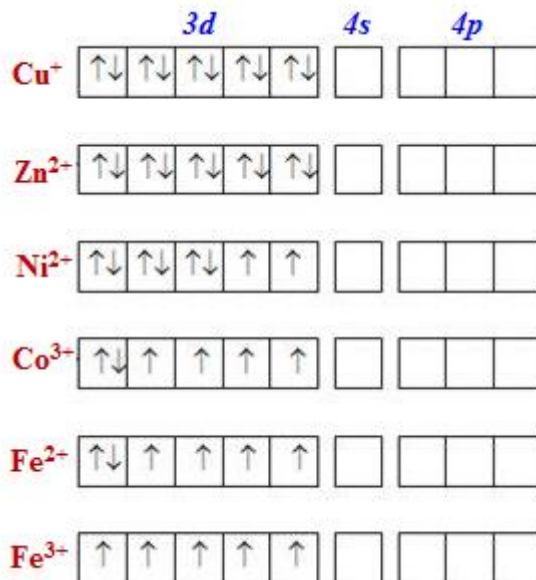


- Додаткове зміцнення комплексу забезпечується виникненням поряд із σ -зв'язками і π -зв'язків. Це спостерігається в тих випадках, коли зайнята електронами орбіталь комплексоутворювача перекривається з вакантною орбітальною лігандів – так звана ***π -дативна взаємодія***. Перерозподіл електронної густини внаслідок σ - і π -перекривання має протилежні напрямки: при σ -зв'язку електронна густина переноситься на комплексоутворювач, а при π -зв'язку – на ліганди.
- Міцність і властивості комплексів значною мірою залежать від ступеня перекривання орбіталей комплексоутворювача і лігандів. Зокрема, при утворенні октаедричних комплексів гібридизація може здійснюватися з використанням або зовнішніх, або внутрішніх d -орбіталей. У першому випадку комплекси типу sp^3d^2 називають ***зовнішньоорбітальні*** (або ***високоспінові***) ***комплекси***), а комплекси типу d^2sp^3 – ***внутрішньоорбітальні*** (або ***низькоспінові***) ***комплекси***). У високоспінових комплексах зв'язки утворюються більш віддаленими і менш щільними орбіталями, тому зв'язок комплексоутворювача з лігандами слабкіший, ніж при внутрішньоорбітальній гібридизації. Наприклад, у комплексі $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ катіон Co^{3+}

знає внутрішньоорбітальної гібридизації, а у комплексі $[\text{CoF}_6]^{3-}$ – зовнішньоорбітальної. З цієї причини $[\text{CoF}_6]^{3-}$ більш реакційноздатний, у ньому легко проходить заміщення F^- на інші ліганди.

5. Магнітні властивості комплексу пояснюються характером забудови орбіталей комплексоутворювача. *За наявності неспарених електронів комплекс виявляє парамагнітні властивості, а якщо всі електрони спарені, то комплекс діамагнітний.*

Розглянемо за допомогою методу валентних зв'язків (ВЗ) електронну структуру комплексів, утворених деякими іонами 3d-металів з такими електронними конфігураціями:



При утворенні комплексу розподіл електронів на 3d-орбіталах може змінюватися чи залишатися таким самим, як і в ізольованому катіоні, як це бачимо з порівняння розглянутих структур з тими, що наведені в табл. 13.3, в якій стрілками показані електрони комплексоутворювача, а точками – ті, що надають ліганди за рахунок своїх неподілених електронних пар (рис. 13.11). Деякі з комплексоутворювачів зберегли свою електронну структуру, тоді як в інших відбувалося спарювання електронів. Звільнені при цьому орбіталі піддаються гібридизації та беруть участь в утворенні σ -зв'язків з лігандами за донорно-акцепторним механізмом.

Виходячи з забудови гібридизованих орбіталей комплексоутворювача (табл. 10.3), можна прогнозувати магнітні властивості комплексних сполук, що містять ці комплексні іони. Наприклад, у комплексах $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{FeF}_6]^{4-}$ і $[\text{CoF}_6]^{3-}$ наявні неспарені електрони, тому сполуки з такими комплексними іонами виявлятимуть парамагнітні властивості. І навпаки, сполуки, до складу яких входять комплексні іони $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ чи $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ – діамагнітні.

Метод ВЗ дає можливість зрозуміти будову комплексів з нейтральними лігандами. Наприклад, у карбонілах роль комплексоутворювачів відіграють атоми перехідних металів у нульовому ступені окиснення, а лігандів – нейтральні молекули карбон (II) оксиду.

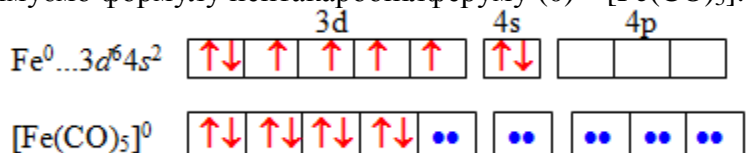
Таблиця 13.3 – Приклади будови деяких комплексів за методом ВЗ

Комплекс	Забудова орбіталей комплексоутворювача	Тип гібридизації орбіталей	Геометрична структура комплексу
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$		sp	Лінійна
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$		sp^3	Тетраедрична
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$		dsp^2	Квадратна
$[\text{NiCl}_4]^{2-}$		sp^3	Тетраедрична
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$		d^2sp^3	Октаедрична
$[\text{CoF}_6]^{3-}$		sp^3d^2	Октаедрична
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$		d^2sp^3	Октаедрична
$[\text{FeF}_6]^{4-}$		sp^3d^2	Октаедрична
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$		d^2sp^3	Октаедрична

Значення координаційного числа визначають за правилом Седжвіка.

Правило Сіджвіка: при утворенні карбонільних комплексів навколо комплексоутворювача створюється стійка вісімнадцятиелектронна конфігурація, що складається з *s*-, *p*- і *d*-електронів центрального атома і лігандів.

Наприклад, атом феруму (0), електронна структура якого описується формулою $[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$, має вісім валентних електронів. До вісімнадцятиелектронної конфігурації не вистачає $(18 - 8) = 10$ електронів, тобто п'яти електронних пар. Ці електронні пари центральний атом Fe^0 одержує від п'яти молекул CO, кожна з яких є донором електронної пари. Звідси отримуємо формулу пентакарбонілферуму (0) – $[\text{Fe}(\text{CO})_5]^0$:

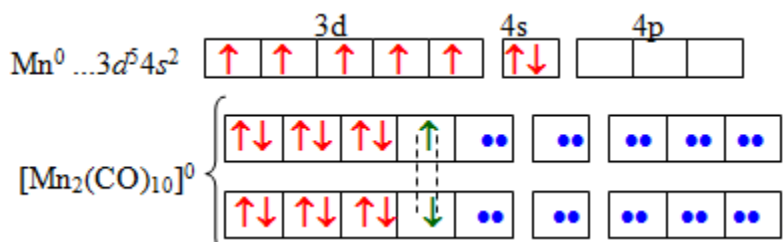


Подібним чином для атома нікелю (0) з конфігурацією $[\text{Ar}] 3d^8 4s^2$ до стійкої вісімнадцятиелектронної структури не вистачає $(18 - 10) = 8$ електронів, тоді кількість лігандів CO становить $8/2 = 4$, а формула комплексу тетракарбонілнікелю (0) – $[\text{Ni}(\text{CO})_4]^0$:



Складніше пояснюється карбонільний комплекс кобальту (0). Центральному атому Co^0 з електронною конфігурацією $[\text{Ar}] 3d^7 4s^2$ до стійкої структури не вистачає $(18 - 9) = 9$ електронів. Тоді кількість очікуваних карбонільних лігандів не дорівнює цілому числу $(9/2 = 4,5)$. Оскільки кожний ліганд CO може надавати атому кобальту тільки одну електронну пару, то спочатку утворюється нестійкий комплексний радикал $[\bullet\text{Co}(\text{CO})_4]$, який містить сімнадцять електронів, у тому числі один неспарений у атома $\bullet\text{Co}^0$ (у формулі неспарений електрон відмічений точкою). У таких випадках утворення вісімнадцятиелектронної конфігурації відбувається шляхом *димеризації* – сполученням двох радикалів зв'язком метал-метал, внаслідок чого утворюється **кластер** складу $[(\text{CO})_4\text{Co}-\text{Co}(\text{CO})_4]$.

Отже, якщо атом металу містить непарну кількість електронів, то виникає **кластер** – комплексна сполука з двома комплексоутворювачами, між якими існує безпосередній зв'язок метал-метал. Наприклад, карбоніл мангану $[(\text{CO})_5\text{Mn}-\text{Mn}(\text{CO})_5]$, що належить до кластерів:



Як видно з розглянутих електронно-графічних схем, практично всі карбонільні комплекси є діамантними речовинами, оскільки містять виключно спарені електрони.

Метод ВЗ має деякі *недоліки*: нерозглядає комплексні сполуки з багатоцентровими зв'язками; не може передбачити оптичні властивості комплексних сполук, оскільки не враховує збуджений стан комплексоутворювача; не може пояснити, чому комплекси

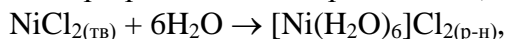
деяких металів, що побудовані у формі квадрата, мають достатню міцність і не переходять у більш симетричні тетраедричні комплекси.

13.8 УТВОРЕННЯ ТА РУЙНУВАННЯ КОМПЛЕКСІВ

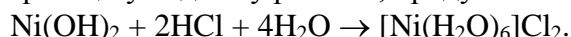
Питання щодо утворення та руйнування комплексних сполук зручніше розглядати окремо для комплексів, різних за природою лігандів типів.

➤ **Аквакомплекси**, роль лігандів у яких відіграють молекули води. Вже відмічалось, що у водних розчинах майже всіх солей їх складові іони знаходяться у формі аквакомплексів.

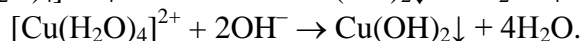
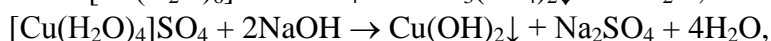
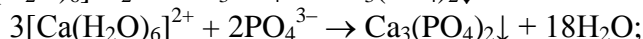
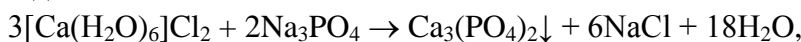
Утворюються аквакомплекси при розчиненні твердих солей, наприклад:



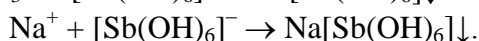
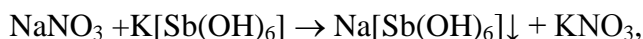
або внаслідок будь-якої реакції у водному розчині, продуктом якої є сіль, наприклад:



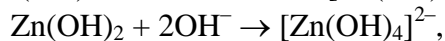
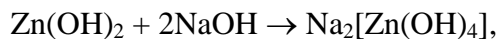
Аквакомплекси не є стійкими, вони досить легко руйнуються при додаванні розчинів таких сполук, іони яких утворюють з центральним атомом комплексу нерозчинний осад, наприклад:



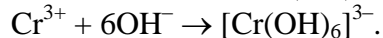
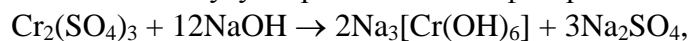
➤ **Гідроксокомплекси**, в яких лігандами є гідроксильні групи, існують тільки у лужному середовищі у вигляді прозорих розчинів. Здебільшого це нестійкі до нагрівання, добре розчинні сполуки (за рідким винятком). Як приклад нерозчинної комплексної сполуки з гідроксокомплексним аніоном можна навести малорозчинний натрій гексагідроксостибат (V) $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$, що виділяється у вигляді дрібнокристалічного білого осаду. Цю властивість використовують в аналітичній хімії як якісну реакцію для ідентифікації іонів Na^+ :



Гідроксокомплекси найчастіше отримують при розчиненні амфотерних основ у розчині лугу, наприклад:



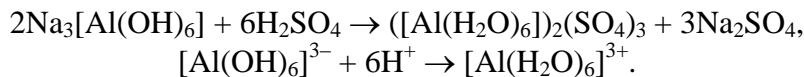
або при дії великим надлишком лугу на розчин солі амфотерного металу:



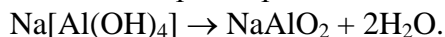
Гідроксокомплекси виявляють стійкість тільки у сильнолужних розчинах, а у нейтральному, тим більше у кислому середовищі швидко руйнуються. Цей процес можна відобразити за допомогою спрощеної схеми:



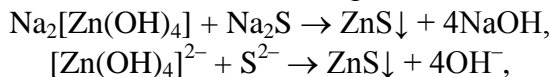
Однак при точнішому написанні рівняння цієї реакції, слід відображати, що у кислому середовищі гідросокомплекси переходять в аквакомплекси – відбувається поступове заміщення гідроксильних груп у внутрішній сфері молекулами води:



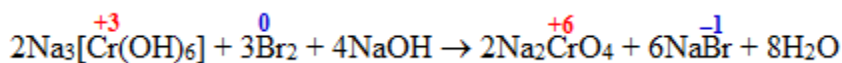
Руйнуються гідросокомплекси і при нагріванні:



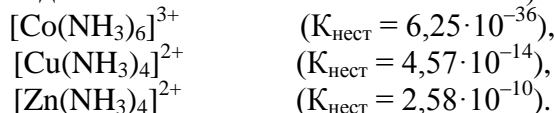
Для руйнування гідросокомплексу можна звернутися до загального методу, що застосовується до будь-якого типу комплексних сполук за умови, що центральний атом здатний утворювати з якимось аніоном нерозчинні осади, наприклад:



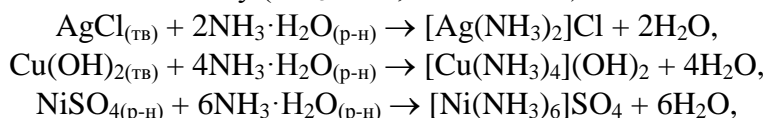
або змінювати свій ступінь окиснення при дії окисників чи відновників:



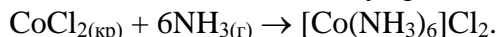
➤ **Аміакати**, в яких лігандами є молекули амоніаку NH_3 . Серед них найстійкішими є такі комплекси (дужках наведені величини констант нестійкості):



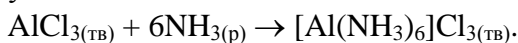
Амоніачні комплекси звичайно одержують при взаємодії солей чи гідроксидів металів з водним розчином амоніаку ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, або NH_4OH):



або в результаті дії газоподібним амоніаком на ці солі у кристалічному стані:

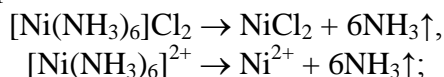


Якщо амоніачний комплекс є нестійким у водному розчині, його отримують у середовищі рідкого амоніаку:

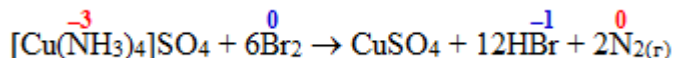


Руйнуватися аміакати можуть різними способами:

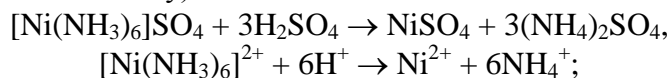
- при нагріванні, наприклад:



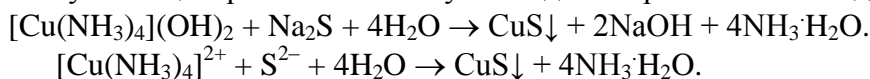
- при окисненні:



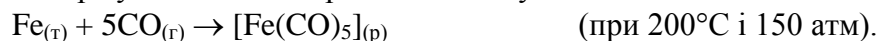
- при дії речовин, здатних переводити молекулу NH_3 в стійкий комплексний іон NH_4^+ (який не містить неподілених електронних пар і тому не може виконувати функцію ліганду):



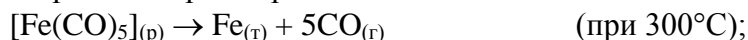
- при зв'язуванні центрального атома у вигляді малорозчинного осаду:



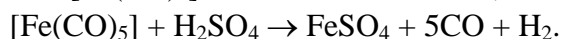
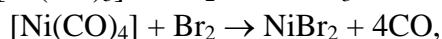
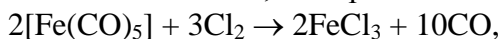
- **Карбоніли**, в яких лігандами є молекули карбон (II) оксиду CO. За звичайних умов це кристалічні речовини чи леткі рідини з низькими температурами плавлення та кипіння. Карбонильні комплекси d-елементів як правило діамагнітні та токсичні. Вони практично нерозчинні у воді (тому належать до неелектролітів), але добре розчинні в органічних розчинниках (наприклад, у тетрахлорометані). Карбонильні комплекси найчастіше одержують шляхом прямого синтезу:



Руйнуються карбоніли при нагріванні:

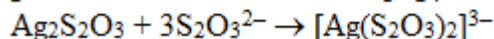
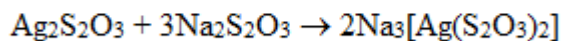
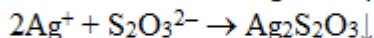
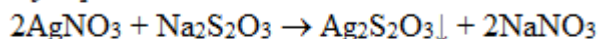


при взаємодії з галогенами і кислотами, яка проходить достатньо енергійно:

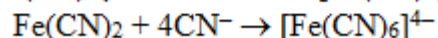
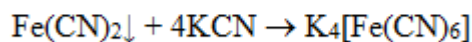
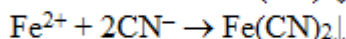
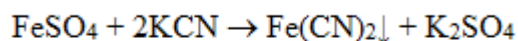


- **Ацидокомплекси**, в яких лігандами є аніони неорганічних і органічних кислот – найпоширеніша і дуже неоднорідна група комплексних сполук. Відомо багато способів добування комплексів цього типу. Один з них – утворення осаду малорозчинної сполуки і подальше його розчинення в надлишку реагенту, наприклад:

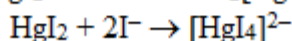
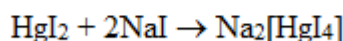
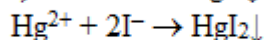
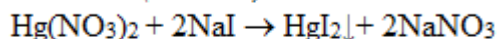
Тіосульфатні комплекси:



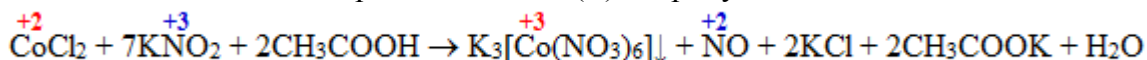
Ціанідні комплекси:



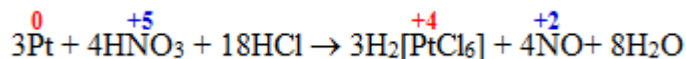
Галогенідні (йодидні) комплекси:



Досить велика кількість ацидокомплексних сполук, які мають прикладне значення, отримують внаслідок окисно-відновних реакцій, наприклад, осадження калій гексанітритокобальтату (III) у вигляді дрібних жовтих кристалів. Ця реакція використовується для визначення домішок іонів K^+ у розчинах натрієвої солі, до якого додають ацетатний розчин кобальт (II) хлориду:

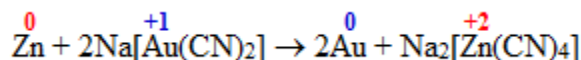
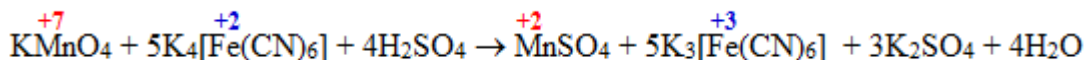


Інша важлива реакція – розчинення платини у суміші концентрованих нітратної і хлоридної кислот (у так званій «царській горілці») з утворенням гідроген гексахлороплатинату (IV):



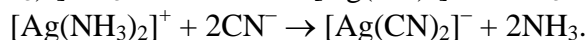
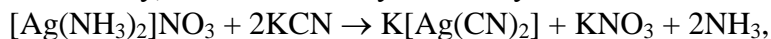
Гідроген гексахлороплатинат (IV) є реагентом на катіони калію, рубидію та цезію, які утворюють з гексахлороплатинат (IV)-аніоном малорозчинні осадки $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$, $\text{Rb}_2[\text{PtCl}_6]$ і $\text{Cs}_2[\text{PtCl}_6]$.

Важливим є спосіб утворення ацидокомплексної сполуки заданого складу на основі іншого комплексу; при цьому відбувається заміщення одного комплексоутворювача іншим, наприклад:



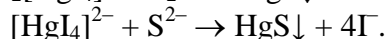
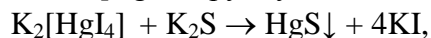
Перша з наведених реакцій дає змогу перейти від жовтої кров'яної солі $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ до червоної кров'яної солі $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, обидві солі є відомими якісними реагентами на солі феруму (II) і феруму (III) відповідно. А друга реакція застосовується у золотодобувній промисловості.

Крім того, перехід від одного комплексу до іншого здійснюють при заміщенні лігандів. Але реакції цього типу можливі лише за умови утворення міцнішого комплексу, який має меншу величину константи нестійкості, наприклад:



Останні три реакції можна розглядати як утворення комплексу заданого складу, однак вони одночасно є реакціями руйнування вихідних комплексів.

Інший спосіб руйнування ацидокомплексів – зв'язування комплексоутворювача у вигляді важко розчинного осаду. Так, тетраїодомеркурат (II)-аніон $[\text{HgI}_4]^{2-}$ руйнується під дією сульфід-іонів S^{2-} :



Перебіг реакції зумовлюється утворенням більш стійкої сполуки, як це впливає з порівняння значення добутку розчинності осаду HgS і константи нестійкості комплексного іона $[\text{HgI}_4]^{2-}$:

$$D(\text{HgS}) = 1,4 \cdot 10^{-45}, \quad K_{\text{нест}}([\text{HgI}_4]^{2-}) = 1,4 \cdot 10^{-31}.$$

13.9 ПРИКЛАДИ РОЗВ'ЯЗАННЯ ТИПОВИХ ЗАДАЧ

Приклад 13.1. Назвати комплексну сполуку за координаційною формулою: а) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Cl}$; б) $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$.

Розв'язок. Комплексні сполуки називають, починаючи з катіона. Назву комплексного іона складають так: в алфавітному порядку перелічують ліганди, вказуючи перед назвою ліганду його кількість за допомогою грецьких числівників (*ди, три, тетра, пента, гекса* і т.і.). Останнім називають комплексоутворювач та його ступінь окиснення (римськими цифрами після назви комплексоутворювача).

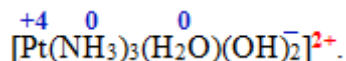
У назвах катіонних і нейтральних комплексних іонів не передбачено спеціальних закінчень, а назви аніонних комплексів мають суфікс *-ат*, що додається до кореня назви центрального атома. В цілому для складання назви комплексної сполуки необхідно визначити за формулою зовнішню сферу та її заряд, заряд комплексного іона, заряди лігандів і ступінь окиснення комплексоутворювача.

а) В комплексній сполуці $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Cl}$ зовнішня сфера представлена аніоном Cl^- , комплексний іон – катіоном $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]^+$, в якому комплексоутворювачем є Pt^{+2} , а лігандами – молекули NH_3 та іон Cl^- . Називаємо сполуку відповідно до вимог номенклатури: триамінхлороплатина (II) хлорид.

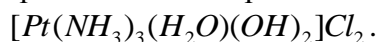
б) У комплексній сполуці $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ роль зовнішньої сфери відіграють три катіони K^+ , комплексного іона – аніон $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$, в якому комплексоутворювачем є Co^{3+} , а лігандами – шість аніонів NO_2^- . З урахуванням правил номенклатури називаємо сполуку: калій гексанітритокобальтат (III).

Приклад 13.2. Складіть формулу сполуки за назвою: триамінаквадигідроксоплатина (IV) хлорид.

Розв'язок. Як впливає з назви сполуки, комплексоутворювачем в ній є іон Pt^{+4} , а лігандами – дві гідроксильні групи OH^- (на що вказує частина назви «гідроксо», перед якою є множувальний префікс «ди»), одна нейтральна молекула H_2O («аква») і три молекули амоніаку NH_3 (триаміно). З урахуванням всіх перелічених частинок одержуємо формулу комплексного іона $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_2]^x$, а його заряд визначаємо як алгебраїчну суму зарядів всіх складових:



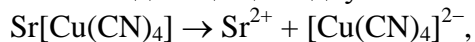
Координаційне число комплексоутворювача дорівнює загальній кількості всіх лігандів ($3 + 1 + 2 = 6$). Зовнішня сфера комплексної сполуки – протиіон – повинна мати такий же за величиною, але протилежний за знаком заряд (-2), що забезпечується двома іонами Cl^- . Остаточно формула триамінаквадигідроксоплатини (IV) хлориду має вигляд:



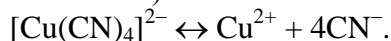
Приклад 13.3. Скласти координаційну формулу комплексної сполуки, що містить частинки Cu^{2+} , CN^- , Sr^{2+} , написати рівняння первинної та вторинної дисоціації, а також вираз константи нестійкості.

Розв'язок. Спочатку необхідно визначити центральний атом, або комплексоутворювач. Це може бути Cu^{2+} чи Sr^{2+} . Однак зважаючи на те, що найчастіше у ролі комплексоутворювача виступають іони d-елементів, більш імовірно, що в якості центрального атома буде іон Cu^{2+} . Координаційне число, як правило, вдвічі більше за ступінь його окиснення, тому для Cu^{2+} воно дорівнюватиме 4. Лігандами можуть бути електронейтральні молекули, що містять атоми з неподіленими електронними парами, або негативно заряджені іони, до яких належать частинки CN^- . Одержуємо формулу $\text{Sr}[\text{Cu}(\text{CN})_4]$ – стронцій тетраціанокупрат (II).

Первинна, або електролітична дисоціація відбувається згідно з рівнянням:



а вторинна (дисоціація комплексного іона) –



Вторинна дисоціація проходить дуже незначною мірою, тому підлягає закону діючих мас і характеризується константою рівноваги, яку у випадку комплексного іона називають константою нестійкості:

$$K_{\text{нест}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{CN}^-]^4}{[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}} = 5 \cdot 10^{-28}$$

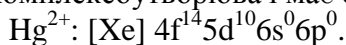
Приклад 13.4. Виходячи з частинок K^+ , Cr^{3+} , OH^- , H_2O , складіть сім координаційних формул комплексних сполук і назвіть їх. Вкажіть комплексний неелектроліт. Для однієї з них зазначте тип за природою лігандів і за зарядом внутрішньої сфери.

Розв'язок. Серед наведених частинок найімовірніше у якості комплексоутворювача буде виступати Cr^{3+} , який належить до d-металів, найбільшою мірою схильних до комплексоутворення. Ступінь окиснення +3 зумовлює координаційне число 6, тому навколо Cr^{3+} повинно скупчуватися шість лігандів – негативно заряджених іонів чи нейтральних молекул, що містять неподілені електронні пари. Такими є OH^- і H_2O . Тоді зовнішньою сферою для аніонних комплексів може бути K^+ , а для катіонних – OH^- . При цьому слід дотримуватися рівності за величиною, але протилежності за знаком зарядів внутрішньої та зовнішньої сфер, регулюючи кількість частинок у зовнішній сфері. Виходячи з перелічених умов складаємо координаційні формули:

- 1) $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$ – калій гексагідроксохромат (+3);
- 2) $\text{K}_2[\text{Cr}(\text{OH})_5(\text{H}_2\text{O})]$ – калій аквапентагідроксохромат (+3);
- 3) $\text{K}[\text{Cr}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ – калій диакватетрагідроксохромат (+3);
- 4) $[\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ – калій триакватригідроксохром (+3), комплексний неелектроліт;
- 5) $[\text{Cr}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{OH})$ – тетраквадигідроксохром (+3) гідроксид;
- 6) $[\text{Cr}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5](\text{OH})_2$ – пентаквагідроксохром (+3) гідроксид;
- 7) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{OH})_3$ – гексааквахром (+3) гідроксид, за зарядом належить до аніонних комплексів, за природою лігандів – до гідроксокомплексів.

Приклад 13.5. Вкажіть тип гібридизації атомних орбіталей комплексоутворювача, визначте геометричну форму і магнітні властивості комплексного іона: $[\text{HgI}_4]^{2-}$.

Розв'язок. В комплексі $[\text{HgI}_4]^{2-}$ комплексоутворювач має електронну структуру:



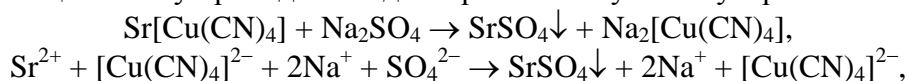
На утворення чотирьох зв'язків з лігандами (йодид-іонами) комплексоутворювач Hg^{2+} надає вакантні 6s- і 6p-орбіталі, які піддаються sp^3 -гібридизації і на які поступають неподілені електронні пари лігандів (на електронно-графічній схемі вони показані точками):

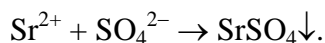


Тип гібридизації (sp^3) зумовлює тетраедричну форму комплексного іона. Комплекс є діаманітним, оскільки сумарний спіновий момент електронів дорівнює 0 (всі електрони спарені).

Приклад 13.6. Написати рівняння обмінної реакції комплексної сполуки $\text{Sr}[\text{Cu}(\text{CN})_4]$ з розчином солі Na_2SO_4 .

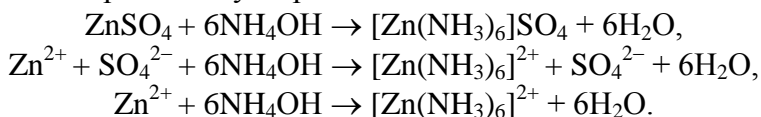
Розв'язок. Реакція обміну проходить згідно з рівнянням у молекулярній та іонній формах:



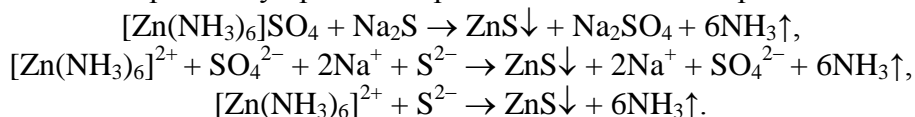


Приклад 8.7. Написати молекулярні та іонні рівняння реакцій утворення комплексної сполуки тетраамінцинк сульфату та її руйнування при додаванні відповідного реагенту.

Розв'язок. Склад комплексної сполуки тетраамінцинк сульфату відповідає формулі $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$. Рівняння реакції її утворення має такий вигляд:

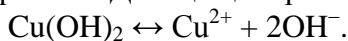


Руйнування комплексу відбувається за умови утворення більш стійкої сполуки, наприклад, осаду сульфиду. Тому до розчину $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$ слід додати розчин добре розчинної солі Na_2S . При цьому проходить реакція відповідно до рівняння:



Приклад 13.8. Визначити, яка основа є більш сильним електролітом: $\text{Cu}(\text{OH})_2$ чи $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$.

Розв'язок. Купрум (II) гідроксид є малорозчинною сполукою, тому майже не розпадається на іони і належить до слабких електролітів. Дисоціація проходить дуже незначною мірою:



Оскільки кількість іонів OH^- обмежена, то $\text{Cu}(\text{OH})_2$ є слабкою основою. На відміну від $\text{Cu}(\text{OH})_2$ комплексна основа, в молекулі якій між внутрішньою та зовнішньою сферами здійснюється іонний зв'язок, у розчинах піддається повній первинній дисоціації, внаслідок чого відбувається накопичення гідроксильних іонів OH^- – саме їх наявність визначає силу електроліту:



13.10 ВИСНОВКИ

Комплексні сполуки містять у вузлах кристалічної решітки складні комплексні іони, які зберігаються навіть при розчиненні чи розплавленні речовини.

Відповідно до координаційної теорії у центрі кожного іона знаходиться комплексоутворювач – атом чи простий іон, – що має вакантні валентні орбіталі, за рахунок яких за донорно-акцепторним механізмом він координує навколо себе ліганди. Ліганди можуть мати негативний заряд чи бути нейтральними, але при цьому обов'язково містити неподілену електронну пару на одному з атомів. Надзвичайно рідко зустрічаються позитивно заряджені ліганди.

Існує декілька класифікацій комплексних сполук: за належністю до певного класу речовин, за зарядом комплексу (аніоні, катіоні, нейтральні), за природою лігандів (гідроксо-, аква-, амін-, ацидокомплекси тощо), за кількістю ядер. Назви комплексних сполук утворюються відповідно до правил міжнародної номенклатури IUPAC.

Більшість аніонних і катіонних комплексних сполук у водних розчинах піддаються електролітичній (первинній) дисоціації на внутрішню і зовнішню сфери. Внутрішня

сфера, тобто власно комплексний іон, у свою чергу теж може дисоціювати дуже незначною мірою (вторинна дисоціація). Константа рівноваги процесу вторинної дисоціації називається константою нестійкості і характеризує міцність комплексного іона: чим меншою є величина константи нестійкості, тим стійкіший комплекс і тим менше він дисоціює на складові частини.

Для комплексних сполук відомо декілька видів ізомерії (просторова, сольватна, іонізаційна, координаційна), кожна з яких відрізняється певними ознаками і зумовлює специфічні властивості комплексів.

Природа хімічного зв'язку в комплексі визначає його міцність, реакційну здатність, магнітні та оптичні властивості. Для пояснення хімічного зв'язку в комплексних сполуках використовують електростатичну модель, методи валентних зв'язків та інші теорії, які доповнюють та поглиблюють одна одну.

13.11 ЗАПИТАННЯ ДЛЯ САМОПЕРЕВІРКИ

1. Які сполуки називають комплексними? Чому інколи неможливо провести різких розмежувань між комплексними сполуками і подвійними солями?
2. Сформулюйте основні положення координаційної теорії.
3. Дайте визначення поняттям: комплексоутворювач, ліганди, внутрішня сфера комплексної сполуки, комплекс, комплексний іон, зовнішня сфера.
4. Атоми яких елементів та в якому стані можуть виконувати функцію комплексоутворювача?
5. Як визначається заряд внутрішньої сфери?
6. На які типи поділяються комплексні сполуки залежно від заряду внутрішньої сфери?
7. Які сполуки називаються комплексними неелектролітами?
8. Що називається координаційним числом? Як його можна визначити?
9. Які чинники впливають на величину координаційного числа?
10. Що таке координаційна ємність лігандів? На які групи поділяються ліганди залежно від координаційної ємності?
11. Дайте визначення поняттям: аквакомплекси, гідроксокомплекси, аміакати, карбоніли, ацидокомплекси, аніонгалогенати, змішані комплекси, π -комплекси, моноядерні комплекси, поліядерні комплекси. Наведіть приклади.
12. Викладіть основні правила номенклатури комплексних сполук.
13. Охарактеризуйте основні види ізомерії комплексних сполук: просторову (геометричну), сольватну, іонізаційну, координаційну.
14. У чому сутність первинної та вторинної дисоціації комплексних сполук. Що називається константою нестійкості?
15. Назвіть комплексні сполуки: $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$. Зазначте ступінь окиснення та координаційне число комплексоутворювача, тип комплексу за видом лігандів і за зарядом внутрішньої сфери. Напишіть рівняння первинної та вторинної дисоціації, а також вираз константи нестійкості.
16. Запишіть рівняння первинної та вторинної дисоціації та вираз константи нестійкості для таких комплексних сполук: $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}_3$, $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$.

17. У чому сутність електростатичної моделі будови комплексних сполук Коссея і Магнуса?
18. Як за допомогою електростатичної моделі будови комплексних сполук можна обчислити оптимальні значення координаційних чисел залежно від ступеню окиснення центрального атома?
19. Який висновок на підставі електростатичної моделі можна зробити про залежність міцності комплексу від заряду комплексоутворювача і радіусів лігандів?
20. Як відповідно до електростатичної моделі стійкість комплексів з однаковими лігандами залежить від ступеня окиснення комплексоутворювача? Який комплекс міцніший: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ чи $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$; $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ чи $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$?
21. Викладіть основні положення методу валентних зв'язків щодо будови комплексних сполук.
22. Як на основі методу валентних зв'язків визначити геометричну будову комплексу залежно від типу гібридизації центрального атома?
23. Як метод валентних зв'язків пояснює магнітні властивості комплексних сполук?