

Лекція за темою «Комплексні сполуки»

Основні положення координаційної теорії

З кінця XIX століття в хімії відомо ряд сполук, утворення яких неможливо пояснити, користуючись основними положеннями теорії хімічного зв'язку. Наприклад, молекула CoCl_3 приєднує від однієї до шести молекул аміаку з утворенням стійких сполук $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$. Від кристалогідратів типу $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ і подвійних солей $\text{CaCl}_2 \cdot \text{BaCl}_2$ ці сполуки відрізняються тим, що при розчиненні у воді повністю не дисоціюють на іони, а утворюють стійкі складні частинки, які називають **комплексними іонами**. Сполуки такого складу на відміну від звичайних речовин, називають комплексними сполуками.

Комплексна сполука — це продукт сполучення звичайних, здатних самостійно існувати речовин. Таке визначення комплексним сполукам давав відомий російський вчений Л.А. Чугаєв.

Сульфат хрому(III) та сульфат калію або натрію при їх спільній кристалізації з води також утворюють складні сполуки $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ або $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. Такі сполуки називають галунами. При розчиненні у воді галуни повністю розпадаються на складові частини. Тому їх не відносять до комплексних сполук. Не вважають комплексними сполуками і шеніти — подвійні сульфати, які містять катіони одно- та двовалентних металів. Наприклад, до шенітів належить сіль Мора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Як і галуни, шеніти повністю дисоціюють у водному розчині.

Щоб пояснити, чому одні молекули приєднують інші, швейцарський хімік А. Вернер запропонував *поняття головної та побічної валентностей*. Наприклад, осад хлориду міді(I) CuCl — розчиняється у концентрованому розчині хлороводневої кислоти з утворенням комплексної сполуки:



За Вернером утворення такої комплексної сполуки можна пояснити таким чином: катіон міді(I) приєднує хлорид-іон та утворює електронейтральну молекулу CuCl . За рахунок побічної валентності катіон міді(I) може додатково приєднати ще один хлорид-іон і утворити при цьому комплексний іон, який складається з катіона міді та двох хлорид-іонів. Зовні комплексного іона знаходяться іони зовнішньої

сфери. У комплексній сполуці $H[SiCl_2]$ до зовнішньої сфери належить іон водню.

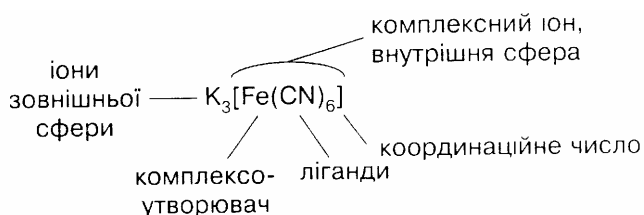
Комплексну сполуку за Вернером зображають схемою:



А. Вернер сформулював теорію комплексоутворення у 1893 році, коли ще не була відома будова атома, тому пояснити природу головної та побічної валентності він не міг. Зараз вважають, що головна валентність зумовлена утворенням іонного або ковалентного зв'язку за обмінним механізмом, а побічна — утворенням ковалентного зв'язку за донорно-акцепторним механізмом. Тому **комплексними слід вважати сполуки, які містять хоча б один ковалентний зв'язок, утворений за донорно-акцепторним механізмом.**

За Вернером кожна сполука містить комплексний іон, який складається з центрального атома — **комплексоутворювача**, та розміщених навколо нього **лігандів**. Лігандами є нейтральні молекули або іони. Число лігандів перевищує число зв'язків, які може утворити центральний атом своїми неспареними електронами. Загальне число зв'язків комплексоутворювача з лігандами, незалежно від їх механізму, називають його **координаційним числом**. Центральний атом та ліганди, що його оточують, складають **внутрішню сферу комплексу** або **комплексний іон**. При зображенні комплексної сполуки внутрішню сферу комплексу обмежують квадратними дужками. Наприклад, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ або $[Fe(CN)_6]^{3-}$. За межею комплексного іона розміщені іони зовнішньої сфери. Зовнішню сферу комплексу утворюють катіони та аніони. Найчастіше це катіони лужних, лужноземельних металів і катіон амонію або аніони безкисневих, кисневмісних кислот і гідроксид-іон. Існують комплексні сполуки, які не мають Іонів зовнішньої сфери. Заряд їх комплексного іона дорівнює нулю. Наприклад, $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, $[Co(NH_3)_3Cl_3]$, $[Ni(CO)_4]$ тощо.

Будову комплексної сполуки зображають схемою:



На основі будови комплексних сполук сформульовано їх сучасне визначення: **комплексними називають складні сполуки, які містять комплексний іон, що складається з комплексоутворювача та координованих навколо нього лігандів і який здатний самостійно існувати у розчині.**

Комплексоутворювачем можуть бути атоми практично всіх елементів періодичної системи Д. І. Менделєєва або їх іони. Однак лужні та лужноземельні метали та їх катіони утворюють дуже нестійкі комплекси. **Необхідною умовою комплексоутворювача** є наявність вільних, енергетично вигідних атомних орбіталей. Тому найбільш типовими комплексоутворювачами є *d*- і *f*- елементи та їх катіони. Атоми та катіони цих елементів мають малий атомний радіус та великий заряд ядра, тому вони легко поляризують аніони та молекули лігандів, утворюючи при цьому комплексні іони. Типовими комплексоутворювачами є атоми елементів Cr, Co, Ni, Fe, Mn та катіони Ag^+ , Au^+ , Cu^+ , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Pt^{2+} , Pt^{4+} тощо.

Катіони *s*- та *p*-елементів також здатні бути комплексоутворювачами. Це катіони металів Be^{2+} , Al^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , Pb^{2+} та атоми неметалів Si, B, P, N у певному ступені окиснення. Наприклад, кремній у $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$, бор у $\text{H}[\text{B}(\text{OH})_4]$ та $\text{Na}[\text{BF}_4]$, фосфор у $\text{K}[\text{PF}_6]$, азот у NH_4Cl . Слід зазначити, що хлорид амонію вважають комплексною сполукою умовно. Він є перехідною речовиною між звичайними сполуками та комплексними.

Лігандами можуть бути нейтральні молекули або аніони кислот. **Необхідною вимогою до лігандів** є наявність у їх складі хоча б одного атома з однією або декількома неподіленими електронними парами. Розрізняють моно-, бі- та полідентатні ліганди. **Монодентатними** називають ліганди, які займають у внутрішній сфері комплексу одне координаційне місце. Такі ліганди утворюють один хімічний зв'язок з комплексоутворювачем. До монодентатних лігандів належать одноатомні іони S^{2-} , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , складні іони OH^- , CN^- , NO_2^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_4^{2-} , NO_3^- та нейтральні молекули H_2O , NH_3 , NH_2OH , CH_3NH_2 , C_6H_6 , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$.

Прикладами бідентатних лігандів є аніони щавлевої, вугільної, сірчаної кислот: $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CO_3^{2-} , SO_4^{2-} . Слід зазначити, що SO_4^{2-} -іон проявляє властивості моно- та бідентатного ліганда.

Для однакових лігандів координаційне число комплексоутворювача збільшується з ростом його заряду. Згідно з *емпіричним правилом Вернера* координаційне число центрального атома часто в два рази більше, ніж абсолютне значення його ступеня окиснення.

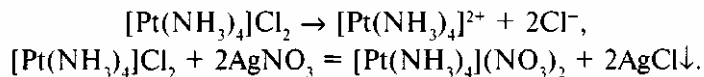
Координаційні числа центрального атома у різних комплексних сполуках змінюються від 2 до 12. Однак вони часто приймають значення 4 та 6. Сполуки з великими координаційними числами — 8 і більше трапляються рідко. Координаційне число комплексоутворювача, зв'язаного з монодентатними лігандами, дорівнює кількості лігандів. Наприклад, для комплексу $K_4[Fe(CN)_6]$ координаційне число катіона Fe^{2+} дорівнює 6. При наявності у внутрішній сфері комплексу бідентатних лігандів, координаційне число комплексоутворювача обчислюють із врахуванням, що кожний ліганд з центральним атомом утворює два хімічних зв'язки, тобто займає два координаційних місця. Наприклад, у комплексі $Na_3[Co(C_2O_4)_3]$ координаційне число катіона Co^{3+} дорівнює 6.

Щоб правильно записувати формули комплексних сполук, необхідно вміти обчислювати *заряд комплексного іона, який дорівнює алгебраїчній сумі зарядів комплексоутворювача та лігандів*. Наприклад, заряд комплексного іона $[Ag(CN)_2]^x$ утвореного катіоном срібла(I), дорівнює $x = (1+) + 2(1 -) = 1 -$. Формула комплексного іона $[Ag(CN)_2]^-$.

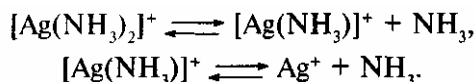
Ступінь окиснення комплексоутворювача обчислюють із врахуванням, що молекула комплексу електронейтральна, тому алгебраїчна сума зарядів усіх її складових частин дорівнює нулю. Наприклад, у сполуці $K_2[HgI_4]$ ступінь окиснення ртуті обчислюють таким чином: $2(+1) + x + 4(-1) = 0$, де $x = +2$. Ступінь окиснення ртуті дорівнює +2.

Поведінка комплексних сполук у розчинах

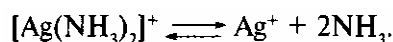
Розрізняють первинну та вторинну дисоціацію комплексних сполук. У розчині кожна молекула комплексної сполуки розпадається на комплексний іон та іони зовнішньої сфери. Оскільки комплексні іони зв'язані з катіонами та аніонами зовнішньої сфери за допомогою іонного зв'язку, **первинна дисоціація комплексних сполук** перебігає за типом сильних електролітів. Процес дисоціації необоротний. Тому іони зовнішньої сфери повністю взаємодіють з реагентами, які утворюють з ними важкорозчинні сполуки:



Комплексні іони, у свою чергу, підлягають вторинній дисоціації, внаслідок якої відщеплюють ліганди. Оскільки ліганди з комплексоутворювачем зв'язані ковалентним зв'язком, така дисоціація перебігає **за типом слабких електролітів**. Процес дисоціації є ступінчастим і оборотним:



Сумарний процес дисоціації комплексного іона виражають рівнянням реакції:



Завдяки вторинній дисоціації у розчині комплексної сполуки можна виявити невелику кількість катіонів Ag^+ та молекул аміаку.

Оскільки дисоціація комплексних іонів є оборотним процесом, до стану їх рівноваги застосовують закон діяння мас і записують вираз для константи рівноваги. Для комплексних сполук такі константи називають **константами нестійкості**. Кожному із рівнянь ступінчастої дисоціації катіона діамінсрібла(I) відповідає константа нестійкості:

$$K_{\text{нест } 1} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+ [\text{NH}_3]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} \qquad K_{\text{нест } 2} = \frac{[\text{Ag}^+] [\text{NH}_3]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+}$$

Комплексний іон відщеплює першу молекулу аміаку легше ніж другу, тому $K_{\text{нест } 1} > K_{\text{нест } 2}$.

Процес дисоціації комплексного іона виражають також **загальною константою нестійкості**:

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

Загальна константа нестійкості комплексного іона дорівнює добутку ступінчастих констант:

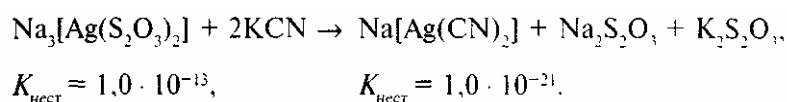
$$K_{\text{нест}} [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = K_{\text{нест } 1} \cdot K_{\text{нест } 2}.$$

В аналітичній хімії використовують **константу стійкості комплексного іона**. Це величина, обернена константі нестійкості:

$$K_{\text{ст}} = \frac{1}{K_{\text{нест}}}.$$

Величина константи нестійкості комплексного іона залежить від його природи та температури і не залежить від концентрації розчину. Визначені при сталій температурі константи нестійкості комплексних іонів наведені у довідниках з хімії. Чим менше значення константи нестійкості комплексного іона та більше константи стійкості, тим **міцнішим буде комплексний іон**. Комплексні іони, для яких $K_{\text{нест}} < 10^{-5}$, вважають стійкими. Якщо $10^{-5} < K_{\text{нест}} < 10^{-1}$, то комплекси належать до сполук проміжної стійкості, комплексні сполуки з $K_{\text{нест}} > 10^{-1}$ є **подвійними солями**. Подвійні солі відрізняються від комплексних сполук лише дисоціацією комплексного іона: у подвійних солях вона перебігає практично повністю, у комплексних сполуках — незначно.

Користуючись значенням констант нестійкості комплексних іонів можна передбачити напрямок перебігу реакцій у розчинах комплексних сполук. Оскільки рівновага у розчинах електролітів завжди зміщена в бік утворення найбільш слабого електроліту, у розчинах утворюється комплекс з меншою константою нестійкості. Наприклад, при додаванні до розчину дитіосульфатоаргентат(І) натрію ціаніду калію утворюється більш стійка комплексна сполука диціаноаргентат(І) натрію. Тобто під дією ціанід-іонів руйнується дитіосульфатоаргентат(І) - іон:

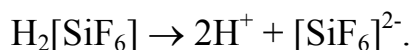


Класифікація та номенклатура комплексних сполук

Залежно від заряду комплексного іона комплексні сполуки поділяють на катіонні $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, аніонні $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ та нейтральні $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ комплекси. *Якщо заряд внутрішньої сфери комплексу позитивний, як у випадку $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, комплекс називають катіонним*. Відповідно негативний заряд комплексного іона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ зумовлює появу *аніонного комплексу*. Комплексну сполуку, яка не має іонів зовнішньої сфери і заряд її комплексного іона дорівнює нулю, називають *нейтральним комплексом*. Нейтральними є комплекси карбонілів металів $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, деякі комплекси платини $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_3]$, кобальту та $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ та інших *d*-елементів.

Залежно від кислотності середовища водного розчину комплексних сполук їх поділяють на *комплексні кислоти, комплексні основи та комплексні солі*. Розчини комплексних кислот мають кисле середовище, оскільки вони дисоціюють з

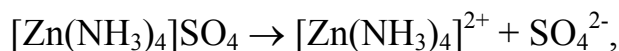
утворенням іонів водню:



Комплексні основи у розчині відщеплюють гідроксид-іони, внаслідок чого їх розчини мають лужне середовище:



Комплексні солі дисоціюють з утворенням катіонів та аніонів, причому одна з частинок є комплексним іоном:



Нейтральні комплекси є неелектролітами, вони практично не дисоціюють у розчині. При класифікації комплексних сполук велику увагу приділяють природі лігандів.

За природою лігандів розрізняють такі типи комплексних сполук:

Аквакомплекси — сполуки, у яких лігандами є молекули води: $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3$. У водному розчині всі катіони *d*-елементів утворюють стійкі аквакомплекси.

Аміакати та **амінати** містять комплексні іони, лігандами яких є молекули аміаку або амінів: метиламіну CH_3NH_2 , етиламіну $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, етилендіаміну $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$. Аміакати та амінати $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ є сильними основами.

Ацидокомплекси містять ліганди, які є кислотними залишками. Наприклад, $\text{K}[\text{BiI}_4]$, $\text{Na}_2[\text{NiCl}_4]$, $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$.

Гідроксокомплекси — сполуки, лігандами яких є гідроксид-іони. Наприклад, $\text{Na}_2[\text{Be}(\text{OH})_4]$, $\text{K}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$, $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$.

Полігалогеніди як ліганди, містять нейтральні молекули галогенів. Комплексоутворювачем у таких сполуках є негативно заряджений іон галогену. Наприклад, KI_3 , CsI_5 , RbI_9 .

Комплексні сполуки змішаного типу містять різні ліганди як іони, такі нейтральні молекули. Наприклад, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_4\text{Cl}]\text{Cl}_2$.

Циклічні або **хелатні (кешненподібні)** комплекси містять бі- та полідентатні ліганди, які утворюють з центральним атомом декілька зв'язків. Конфігурація

Комплексні сполуки читають справа наліво, тобто першим називають аніон, а потім катіон.

У комплексних іонах першими справа наліво читають ліганди у тому порядку, як вони записані, незалежно від їх заряду. **Аніонним лігандам** дають закінчення *-о*, **нейтральні ліганди** називають як відповідні молекули, за винятком H_2O — *аква*, NH_3 — *амін*, CO — *карбоніл*, NO — *нітрозил*. Нижче наведені назви деяких лігандів:

Аніонні ліганди	Назва	Аніонні ліганди	Назва
F	фторо-	SCN	тіоцианато-
Cl	хлоро-	NO_2^-	нітро-
Br	бromo-	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	тіосульфато-
I	іодо-	CO_3^{2-}	карбонато-
S^{2-}	сульфідо-	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	оксалато-
OH	гідроксо-	NO_3^-	нітрато-
CN^-	ціано-	SO_4^{2-}	сульфато-

Число лігандів кожного виду вказують **числовими префіксами**: *ди-*, *три-*, *тетра-*, *пента-*, *гекса-*, *гепта-*, *окта-*, *нона-*, *дека-*. Якщо ліганди складні і їх назви уже містять приставки *ди-*, *три-* тощо, то для позначення їх числа 2, 3, 4 використовують префікси *біс-*, *трис-*, *тетракис-*. Назву складного ліганда інколи заключають у круглі дужки.

Наприклад:

• комплекс $[\text{Co}(\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2]\text{NO}_3$ називають дихлоробіс(етилендіамін)кобальт (III) нітрат.

У **нейтральних комплексах** спочатку називають ліганди, а потім комплексоутворювач. Записують назву такої координаційної сполуки у називному відмінку одним словом. Наприклад:

- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^0$ — дихлородіамінплатина;
- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]^0$ — тринітротриамінкобальт.

Якщо координаційна сполука є **катіонним комплексом**, то спочатку у називному відмінку називають комплексний катіон, а потім у називному відмінку — аніон. Комплексний катіон читають справа наліво, вказуючи ліганди та їх число. Останнім називають комплексоутворювач, для якого у круглих дужках римськими цифрами вказують його ступінь окиснення. Назви аніона та катіона записують окремо.

Наприклад:

- комплекс $[\text{Co}^{3+}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}\text{Cl}_2^-$ називають хлоропентаамінкобальт (III) хлорид;

- комплекс $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}\text{SO}_4^{2-}$ називають тетраамінкупрум (II) сульфат.

Якщо комплексна сполука є **аніонним комплексом**, то спочатку називають у називному відмінку катіон зовнішньої сфери, а потім у називному відмінку — комплексний аніон. Комплексоутворювач називають, додаючи до кореня латинської назви елемента суфікс **-ат**. Ступінь окиснення центрального атома вказують у дужках римськими цифрами.

Наприклад:

- комплекс $\text{H}^+[\text{AuCl}_4]^-$ називають гідроген тетрахлороаурат (III);

- комплекс $\text{K}^+[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]^-$ — калій тетранітродіамінкобальтат (III).

Деякі комплексні сполуки мають спеціальні назви: $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ — жовта кров'яна сіль (калій гексаціаноферат (II)); $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ — червона кров'яна сіль (калій гексаціаноферат (III)).

Хімічний зв'язок у комплексних сполуках

У наш час для пояснення утворення, будови та властивостей комплексних сполук використовують три теорії: метод валентних зв'язків (ВЗ), теорію кристалічного поля (ТКП), метод молекулярних орбіталей (МО).

Відповідно до методу ВЗ ліганди та комплексоутворювач з'єднані у комплексних сполуках двоелектронним ковалентним зв'язком, який здійснюється за донорно-акцепторним механізмом. **Донором електронних пар** є ліганди, а **акцептором** — комплексоутворювач, який має вільні атомні орбіталі. Ковалентний зв'язок виникає внаслідок перекривання заселених електронною парою атомних орбіталей ліганда та вакантних атомних орбіталей центрального атома. Зв'язок здійснюється гібридизованими атомними орбіталями комплексоутворювача. *Явище гібридизації пояснює, чому різні за формою та енергією атомні орбіталі комплексоутворювача утворюють ковалентні зв'язки однакової енергії та довжини.*

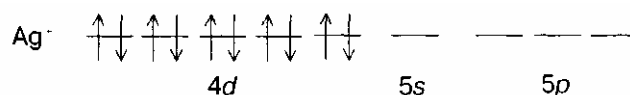
Гібридизовані орбіталі мають електронну хмару витягнутої форми, яка при взаємодії з орбіталями лігандів сприяє утворенню більшої площі їх перекривання,

внаслідок чого зміцнюється зв'язок у комплексних сполуках. Тип гібридизації атомних орбіталей визначає електронна конфігурація комплексоутворювача, його координаційне число, природа і електронна будова лігандів. Гібридизація атомних орбіталей комплексоутворювача, в свою чергу, визначає геометрію комплексу.

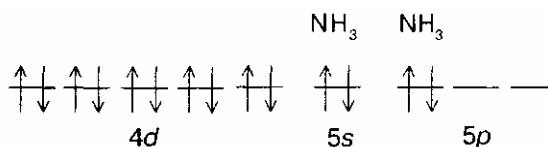
Геометрична будова комплексних іонів

Координаційне число комплексоутворювача	Тип гібридизації АО комплексоутворювача	Геометрична будова комплексного іона	Комплексні іони
2	sp	лінійна	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Ag}(\text{CN})_2]$
4	sp^3	тетраедрична	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^+$, $[\text{HgI}_4]^-$
	dsp^2	квадратна	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^+$, $[\text{PdCl}_4]^-$
6	d^2sp^3	октаедрична	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^-$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{F}_6$
	sp^3d^2	октаедрична	$[\text{FeF}_6]^-$, $[\text{Al}(\text{OH})_6]^-$

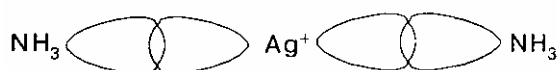
За методом валентних зв'язків утворення лінійного комплексного іона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ можна пояснити таким чином: катіон срібла Ag^+ з конфігурацією валентних електронів $5s^0 4d^{10} 5p^0$ є акцептором двох електронних пар, які для утворення хімічного зв'язку надають молекули аміаку. Ці електронні пари повинні займати дві вільні атомні орбіталі комплексоутворювача з найменшою енергією. Згідно з електронно-графічною формулою катіона Ag^+ це $5s$ - та одна $5p$ -орбіталь, які знаходяться у стані sp -гібридизації



Гібридизовані орбіталі комплексоутворювача взаємодіють з орбіталями молекул аміаку, які містять неподілені електронні пари з утворенням лінійного комплексного іона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$:

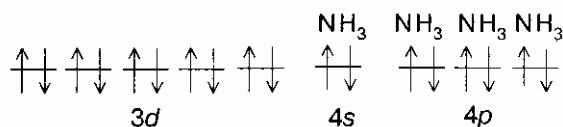


Перекивання орбіталей центрального атома з орбіталями молекул аміаку зображають таким чином:

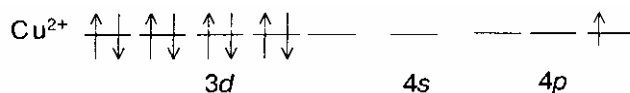


Комплекс діамагнітний, оскільки всі його електрони спарені, і зовнішньоорбітальний — у його утворенні приймають участь sp -гібридизовані орбіталі зовнішнього енергетичного рівня.

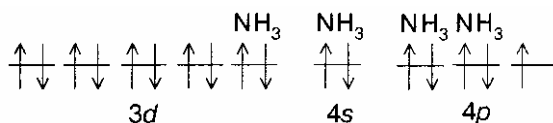
Аналогічно утворюється комплексний іон $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Конфігурація валентних електронів катіона Zn^{2+} $4s^0 3d^{10} 4p^0$. Оскільки координаційне число центрального атома дорівнює 4, у процес комплексоутворення вступають його sp^3 гібридизовані атомні орбіталі з утворенням комплексного іона $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$



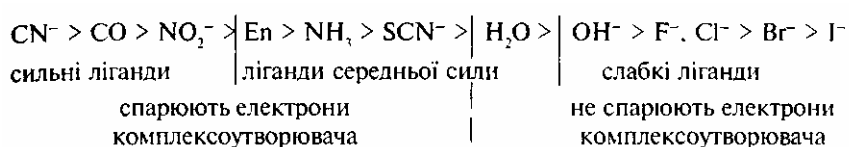
При утворенні комплексного іона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ електронна конфігурація комплексоутворювача—катіона Cu^{2+} $4s^0 3d^9$. Тому іон міді утворює комплекс у збудженому стані, коли неспарений електрон переходить з $3d$ - на $4p$ -підрівень. У процес комплексоутворення вступають dsp^2 гібридизовані орбіталі центрального атома



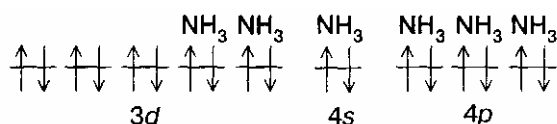
з утворенням комплексного іона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$:



Парамагнітні властивості катіона тетраамінміді(II) виражені дуже слабо, оскільки він містить лише один неспарений електрон. Гібридизація атомних орбіталей комплексоутворювача внутрішньоорбітальна, оскільки для утворення комплексу в процес гібридизації вступають атомні орбіталі зовнішнього та передзовнішнього енергетичних рівнів. *Слід зазначити, що донорно-акцепторний механізм ковалентного зв'язку у комплексному іоні це не просто передача неподіленої електронної пари ліганда для спільного користування з комплексоутворювачем, а взаємодія електронів ліганда та орбіталей центрального атома. При утворенні комплексного іона електрони лігандів зміщуються на орбіталі комплексоутворювача і впливають на розподіл його електронів на валентних орбіталях. За здатністю впливати на власні валентні електрони комплексоутворювача ліганди розміщують у електрохімічний ряд:*

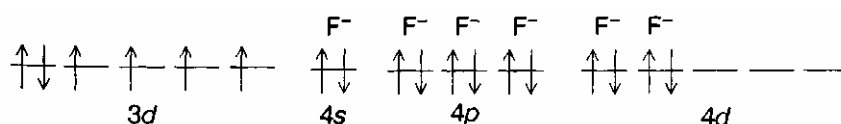


Ліганди сильного та середнього поля спарюють електрони центрального атома, електрохімічний ряд лігандів створений на основі дослідження спектрів комплексів і квантовомеханічних розрахунків. Враховуючи електрохімічний ряд лігандів, розглянемо утворення комплексних іонів $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ і $[\text{CoF}_6]^{3-}$. Електронна конфігурація валентних електронів комплексоутворювача — катіона Co^{3+} ($3d^6 4s^0 4p^0 4d^0$). Молекула аміаку є лігандом середньої сили, який у даному випадку спарює валентні електрони комплексоутворювача, тому шість валентних електронів катіона Co^{3+} розміщуються на трьох $3d$ -орбіталях. Потім шість $d^2 sp^3$ гібридизованих орбіталей комплексоутворювача взаємодіють з неподіленими електронними парами шести молекул аміаку з утворенням комплексного іона $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$:



Комплексний іон діамагнітний, він має октаедричну форму, в якій усі зв'язки $\text{Co} - \text{NH}_3$ напрямлені від центрального атома до вершин октаедра. В утворенні комплексного іона приймають участь d -орбіталі передзовнішнього енергетичного рівня комплексоутворювача, тому такий комплекс називають внутрішньоорбітальним. У комплексному іоні усі електрони спарені, це пояснює його діамагнітні властивості.

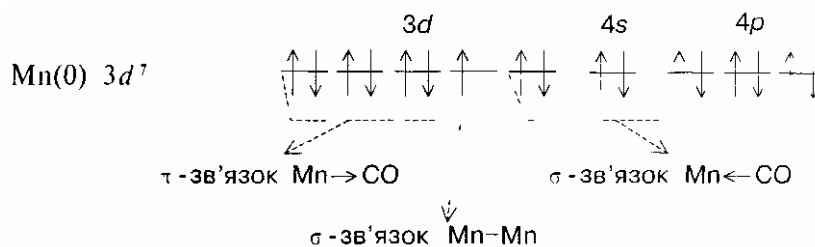
Оскільки фторид-іон є лігандом слабого поля, механізм утворення комплексного іона $[\text{CoF}_6]^{3-}$ овсім інший. Електрони комплексоутворювача не спарюються при взаємодії з лігандами. Тому в процес комплексоутворення вступають $sp^3 d^2$ гібридизовані орбіталі центрального атома з утворенням зовнішньоорбітального парамагнітного комплексного іона $[\text{CoF}_6]^{3-}$:



Ліганд, донорний атом якого має неподілені пари електронів та вільні орбіталі, може одночасно бути донором і акцептором електронних пар. Такі властивості виявляє молекула оксиду вуглецю(II) у карбонілах металів. Як ліганд, завдяки електронній парі атома вуглецю, CO виявляє σ -донорні, а за рахунок π поєднаних орбіталей — акцепторні властивості. Карбоніли d -елементів мають теоретичне і

практичне значення. Хімічний зв'язок у карбонілах металів включає σ - і π -зв'язки.

Наприклад, Mn^0 утворює нейтральний комплекс — декакарбонілдимарганцю $[Mn_2(CO)_{10}]$. Конфігурація валентних електронів марганцю $3d^5 4s^2$. Під дією лігандів сильного поля — молекул CO , $3d$ -електрони марганцю спарюються, а його $4s$ -електрони переходять на $3d$ -орбіталь з утворенням електронної конфігурації $3d^7$:



$Mn(0)$ за рахунок п'яти вільних dsp^3 гібридизованих орбіталей приєднує п'ять молекул CO з утворенням комплексного радикала $\bullet Mn(CO)_5$. Стійкість зв'язку $Mn-CO$ збільшується за рахунок дативної π -взаємодії $Mn \rightarrow CO$, в якій приймають участь $3d$ -електронні пари атома марганцю та $p^{розп}$ орбіталі молекул CO . Крім цього, неспарені електрони атома марганцю утворюють зв'язок $Mn-Mn$, тому радикали $\bullet Mn(CO)_5$ об'єднуються у молекулу $[Mn_2(CO)_{10}]$.

Метод валентних зв'язків пояснює утворення карбонілів металів, магнітні властивості речовин, значення координаційних чисел, геометричну будову комплексних іонів. Головною перевагою методу є його наукова обґрунтованість: кожній валентності відповідає двоелектронний зв'язок. Однак метод має недоліки, оскільки не всі зв'язки у комплексах двоелектронні, він не надає інформації про оптичні властивості комплексних сполук, їх забарвлення, спектри поглинання. Тому для пояснення властивостей хімічного зв'язку в комплексних сполуках часто використовують ще один метод — **теорію кристалічного поля**.

Згідно з теорією кристалічного поля зв'язок між лігандами та комплексоутворювачем — **іонний**. Він виникає внаслідок електростатичної взаємодії різноіменно заряджених комплексоутворювача і лігандів. При взаємодії центрального атома та лігандів внаслідок впливу електростатичного поля лігандів змінюється енергія атомних орбіталей комплексоутворювача.

Розглянемо основні положення теорії кристалічного поля на прикладі

утворення одноядерних комплексних іонів d -елементів. У d -елементів валентними є електрони зовнішнього і другого зовні енергетичного рівнів. У катіонів d -елементів валентні електрони розміщені на d -орбіталях передзовнішнього рівня. d -Орбіталі по-різному орієнтовані у просторі відносно атомного ядра. Орбіталь d_{z^2} спрямована вздовж осі z , $d_{x^2-y^2}$ — вздовж осей x та y , тоді як орбіталі d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} розміщені між осями (рис. 1). Орбіталі d_{z^2} та $d_{x^2-y^2}$ позначають e_g або d_γ , а орбіталі d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} позначають t_{2g} або d_ϵ . У атомі або іоні усі d -орбіталі мають однакову енергію, тобто вони п'ятикратне вироджені. Якщо уявити, що комплексоутворювач поміщають у сферичне поле лігандів, то між d -електронними хмарами центрального атома і негативно зарядженими лігандами діють сили відштовхування, які спричиняють збільшення енергії d -електронів. Оскільки комплексоутворювач знаходиться на однаковій відстані від лігандів, які розміщені на сфері, енергія його d -електронів збільшується на однакову величину і виродження не знімається, їх енергія залишається однаковою. Якщо помістити комплексоутворювач не у сферичне, а реальне тетраедричне або октаедричне оточення лігандів, то енергія d -орбіталей змінюється і стає різною. Наприклад, у октаедричному оточенні негативно заряджених іонів або полярних молекул d_{z^2} та $d_{x^2-y^2}$ електрони напрямлені до вершин октаедра, тому більше відштовхуються від лігандів. Електрони, які розміщені на d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} орбіталях, відштовхуються менше, оскільки вони більше віддалені від лігандів.

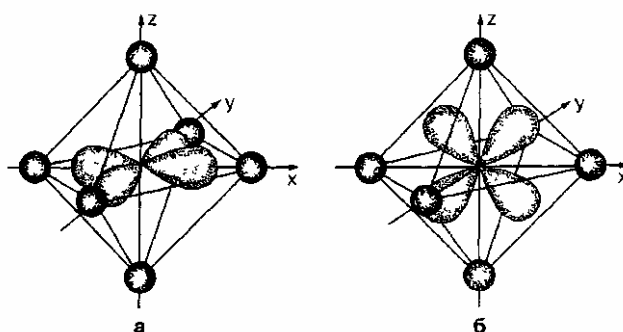


Рис 1. Орбіталі $d_{x^2-y^2}$ (а) і d_{xy} (б) в октаедричному полі лігандів

Середня енергія d -орбіталей залишається такою, як у сферичному полі лігандів, але вони утворюють два підрівні — двократно вироджений верхній e_g (d_γ) і трикратно вироджений нижній t_{2g} (d_ϵ).

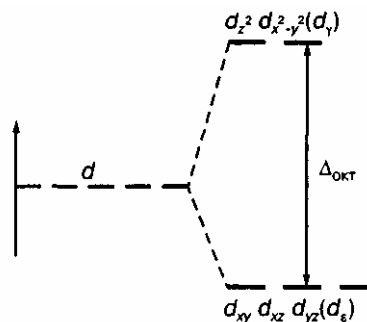


Рис. 2. Розщеплення енергії d -орбіталей комплексоутворювача у полі лігандів октаедричного комплексу

Різницю енергії d_ϵ та d_γ підрівнів називають *енергією розщеплення* і позначають $\Delta_{\text{окт}}$, $\Delta_{\text{тетр}}$ бо просто Δ . Значення Δ залежить від природи комплексоутворювача, його радіуса і заряду, а також від природи лігандів. Із збільшенням ступеня окиснення комплексоутворювача (збільшенням заряду його іона) енергія розщеплення збільшується, оскільки ліганди сильніше притягуються до центрального атома і спричиняють більше розщеплення енергії його d -орбіталей. Для певного комплексоутворювача та однакової конфігурації комплексного іона значення Δ тим більше, чим сильніше поле, утворене лігандами. За здатністю спричиняти розщеплення енергії d -орбіталей, ліганди розміщують у електрохімічний ряд.

Для тетраедричного оточення лігандів розщеплення енергії d -орбіталей має протилежний характер, тобто d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , орбіталі мають більшу енергію, а d_{z^2} та $d_{x^2-y^2}$ - меншу.

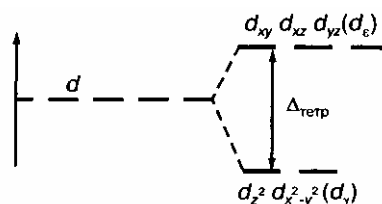


Рис. 3. Розщеплення енергії d -орбіталей комплексоутворювача у полі лігандів тетраедричного комплексу

d -Електрони комплексоутворювача заселяють d_ϵ та d_γ орбіталі відповідно до принципу найменшої енергії, принципу Паулі та правилу Хунда. Однак характер розподілу електронів на d -орбіталах комплексоутворювача залежить також від співвідношення величини енергії розщеплення Δ та енергії відштовхування електронів. У випадку лігандів слабого поля енергія міжелектронного

відштовхування більша, ніж енергія розщеплення, і п'ять d -орбіталей послідовно заповнюються спочатку одним, а потім другим електроном.

У випадку лігандів сильного поля енергія розщеплення Δ більша за енергію міжелектронного відштовхування, тому спочатку повністю заповнюються орбіталі з меншою енергією, а потім — орбіталі з більшою. Порядок заповнення атомних орбіталей комплексоутворювача у октаедричному полі лігандів визначають таким чином:

— якщо комплексоутворювач містить від одного до трьох d -електронів, вони незалежно від сили лігандів, згідно з правилом Хунда, послідовно заселяють орбіталі d_e енергетичного підрівня;

— якщо на d -орбіталах комплексоутворювача знаходиться від 4 до 7 електронів, їх розподіл на d_e та d_γ підрівнях залежить від сили лігандів. У випадку лігандів слабого поля електрони спочатку по одному заселяють орбіталі d_e та d_γ підрівнів.

У випадку лігандів сильного поля електрони спочатку спарюються на орбіталах d_e підрівня. Наприклад, у ектаедричних комплексах, утворених катіоном Co^{3+} з лігандами слабого поля — фторид іонами $[\text{CoF}_6]^{3-}$ та лігандами середнього поля — молекулами аміаку $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, d -електрони комплексоутворювача розподіляються так:

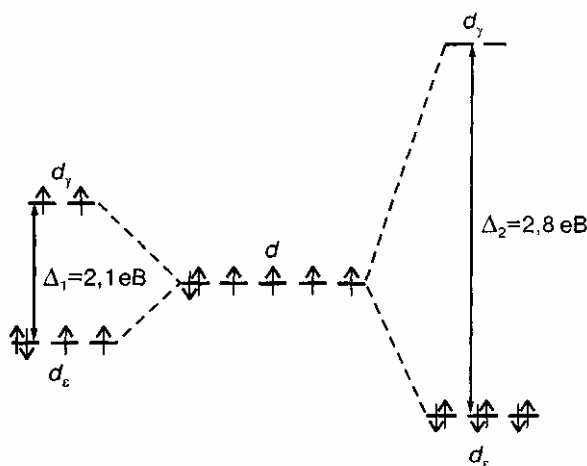


Рис 4. Розподіл d -електронів катіона Co^{3+} у октаедричних комплексах $[\text{CoF}_6]^{3-}$ та $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

Оскільки у октаедричному полі лігандів слабого поля — фторид-іонів, значення енергії розщеплення d -орбіталей комплексоутворювача невелике, розподіл електронів на d -орбіталах центрального атома такий, як у катіона Co^{3+} . При

утворенні комплексного іона $[\text{CoF}_6]^{3-}$ на d -орбіталях комплексоутворювача знаходяться 4 неспарених електрони, тому комплекс є високо-спіновим, парамагнітним.

У випадку лігандів середньої сили — молекул NH_3 , енергія розщеплення більша, тому енергетичне вигідно, щоб d -електрони комплексоутворювача знаходилися лише на орбіталях з меншою енергією. У цьому випадку відсутні неспарені електрони, комплекс низькоспіновий, діамагнітний.

Крім магнітних властивостей теорія кристалічного поля пояснює забарвлення комплексних сполук. При збудженні атома електрон поглинає квант енергії $h\nu = \Delta$ і переходить із d -орбіталі з меншою енергією на d -орбіталь з більшою. Оскільки значення енергії розщеплення, в основному, відповідає енергії квантів видимого світла, то у видимій області спектра з'являється забарвлення комплексного іона. Однак не всі комплексні сполуки забарвлені. Якщо комплексоутворювач не має d -електронів або має стійку d^5 чи d^{10} електронну конфігурацію, то перехід електронів не відбувається і тому такі комплекси безбарвні.

Таким чином, теорія кристалічного поля пояснює магнітні, оптичні, енергетичні властивості комплексних іонів. Разом з тим, оскільки в теорії кристалічного поля враховується лише електростатична дія лігандів на електрони комплексоутворювача, а ліганди вважають незмінними частинками, її використання обмежене описанням лише іонного зв'язку. Тому, користуючись теорією кристалічного поля, неможливо пояснити будову та властивості багатьох комплексних сполук.

Ізомерія комплексних сполук

Речовини, які мають однаковий якісний і кількісний склад, але різну будову, а тому і різні фізичні та хімічні властивості, називають ізомерами. Ізомерія поширена серед комплексних сполук. Розрізняють просторову ізомерію, яка включає геометричну та оптичну ізомерію і структурну ізомерію, яку поділяють на гідратну, іонізаційну та координаційну ізомерію.

Оптичну (дзеркальну) ізомерію у 1911 році відкрив А. Вернер. Будова оптичних ізомерів відрізняється як предмет і його дзеркальне відображення. Такі ізомери здаються абсолютно однаковими, але ніякими переміщеннями у просторі не можна добитися, щоб вони співпали між собою. Найпростішим оптичним ізомером є

комплексний іон, який має тетраедричну конфігурацію, та у вершинах тетраедра знаходяться чотири різних монодентатних ліганди або два несиметричних бідентатних, як у випадку нейтрального комплексу дигліцинат цинку $[\text{Zn}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2]$. Комплексна сполука $[\text{Pt}(\text{En})_2\text{NH}_3\text{Cl}]^{3+}$ також має два оптичні ізомери (рис. 5).

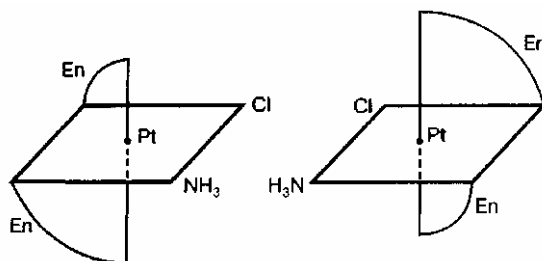
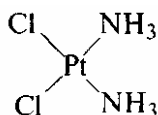


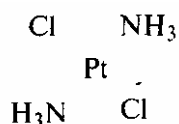
Рис. 5. Дзеркальні ізомери $[\text{Pt}(\text{En})_2\text{NH}_3\text{Cl}]^{3+}$

Розчини дзеркальних ізомерів виявляють оптичну активність: вони обертають поляризований промінь світла у протилежному напрямку на однаковий кут. Один із оптичних ізомерів обертає площину поляризації світла ліворуч (*l*-ізомер), інший праворуч (*d*-ізомер).

Геометричні ізомери відрізняються розміщенням лігандів відносно один одного. Наприклад, у нейтральному комплексі $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ два іони хлору чи дві молекули аміаку можуть займати суміжне положення у плоскому квадратному комплексі та знаходяться по один бік від комплексоутворювача:



Цей ізомер називають цис-дихлородіамінплатина, він виявляє протипухлинну активність. У транс-ізомері цього комплексу однакові ліганди займають протилежне положення, вони розміщені по діагоналі. Він не проявляє біологічну активність:

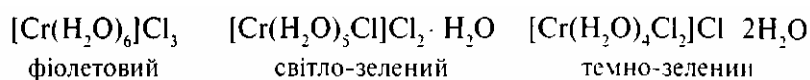


Цис-транс-ізомерія властива також октаедричним комплексам. Наприклад, при випарюванні розчину транс- $[\text{CoCl}_2(\text{En})_2]\text{Cl}$, забарвленого у зелений колір, утворюються фіолетові кристали більш стійкого за цих умов цис- $[\text{CoCl}_2(\text{En})_2]\text{Cl}$.

Для комплексних іонів з координаційним числом центрального атома два або три та тетраедричних комплексів геометрична ізомерія неможлива.

комплексоутворювачем залежить від природи ліганда, який знаходиться у транс-положенні. Російський вчений І.І. Черняєв експериментально визначив, що у ряді лігандів NO_2^- , Br^- , Cl^- , NH_3 , H_2O ліганд, який розміщений ліворуч, сильніше зв'язаний з комплексоутворювачем, тому легко заміщує транс-ліганд, якщо він розміщений у ряді лігандів праворуч (правило транс-впливу Черняєва). Згідно з цим правилом можна передбачити, що під дією аміаку на комплексну сполуку, яка містить комплексний іон $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, утворюється цис-ізомер $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, а під дією хлорид-іонів на комплексний іон $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ — транс-ізомер цього комплексу. Теоретичне правило Черняєва має велике значення для здійснення напрямленого синтезу координаційних сполук.

Гідратна ізомерія зумовлена перерозподілом молекул води між внутрішньою і зовнішньою сферами комплексної сполуки. Класичним прикладом гідратної ізомерії є аквакомплекси катіона хрому(III). Експериментально встановлено існування трьох сполук складу $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, які відрізняються забарвленням та електропровідністю:



Такі формули ізомерів підтверджують дією розчину нітрату срібла на розчин відповідної комплексної сполуки. У випадку фіолетового ізомера усі хлорид-іони утворюють осад хлориду срібла, розчин темно-зеленого кольору при взаємодії з AgNO_3 утворює лише один моль осаду AgCl .

Іонізаційна ізомерія зумовлена перерозподілом лігандів — кислотних залишків між внутрішньою і зовнішньою сферами комплексної сполуки. Наприклад, розчин комплексної сполуки $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$ має червоно-фіолетове забарвлення, а розчин $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$ — червоне. Із розчину червоно-фіолетового ізомера при дії BaCl_2 випадає осад BaSO_4 . Із розчину червоного ізомера, навпаки, осад BaSO_4 не утворюється, а при дії AgNO_3 випадає осад AgBr .

Координаційна ізомерія зумовлена обміном лігандами двох комплексоутворювачів. Вона характерна для координаційних сполук, які містять комплексний катіон та комплексний аніон. Наприклад, координаційними ізомерами є комплексні сполуки $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ та $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$.

Ізомерія зв'язку характерна для комплексних сполук, які містять ліганд з

двома різними атомами, здатними зв'язуватися з комплексоутворювачем. Наприклад, ліганд NO_2^- може координуватися через атом азоту, тоді його називають нітро-, та через атом кисню, тоді його називають нітрито-. Наприклад, комплекс $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$ називають — хлорид нітропентаамінкобальту(III), а $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{Cl}_2$ — хлорид нітрптопентаамінкобальту(III).

Використання комплексних сполук

В організмі людини міститься лише три проценти металів від загальної її маси, але вони повністю забезпечують його життєдіяльність. Іони лужних і лужноземельних металів — калію, натрію, кальцію, магнію у розчині (крові, лімфі, тканинних рідинах) знаходяться у вигляді акваіонів і забезпечують передачу нервових імпульсів.

Комплексні сполуки металів побічних підгруп з органічними лігандами приймають участь в окиснювально-відновних процесах організму як каталізатори. Серед перехідних металів вміст заліза в організмі людини найбільший. Залежно від природи лігандів, залізо утворює комплексні сполуки у ступені окиснення +2 (міоглобін, гемоглобін) та +3 (каталаза, оксидаза).

Гемоглобін — один із найскладніших природних комплексів, містить гем, комплекс катіона заліза(II) з порфірином (рис. 6).

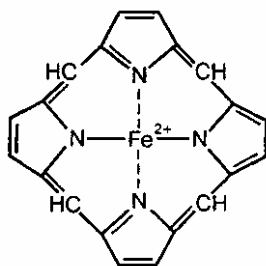


Рис. 6 Схема будови гемоглобіну

Білкова частина молекули гемоглобіну (глобін) утворена чотирма поліпептидними ланцюжками. Без глобіну гем не може здійснювати свої біологічні функції. Гемоглобін приєднує кисень і розносить його по кровоносній системі з легенів до кожної клітини тіла.

Хлорофіл зелених рослин, який є родоначальником усього живого, за будовою нагадує гемоглобін, але комплексоутворювачем у цій сполуці є катіон Mg^{2+} .

Наявність у організмі комплексних сполук кобальту підсилює обмін речовин, активізує синтез білків у м'язах, збільшує кількість вітамінів і заліза. Катіон кобальту(II) є комплексоутворювачем у молекулі вітаміну B_{12} .

Ряд комплексних сполук, як лікарські препарати, використовують у медичній практиці. Так, комплекс платини(II) цис- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ сповільнює ріст злоякісних

пухлин. Протипухлинну дію спричиняє також комплекс іридію $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$. Комплекси золота з α -тіоспіртами використовують для лікування туберкульозу та прокази. Препарат коамід — комплексну сполуку хлориду кобальту(II) з амідом нікотинової кислоти використовують для лікування анемії, закритих переломів. Він також спричиняє протипухлинну дію та сповільнює ріст саркоми. Препарат ферамід — комплексна сполука катіона заліза(II) з амідом нікотинової кислоти, застосовують для підвищення вмісту заліза в організмі.

Для якісного та кількісного визначення катіонів металів Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} тощо в аналітичній хімії використовують також комплексні сполуки. За допомогою комплексних сполук одержують та очищають платинові метали, золото, срібло, мідь, хром, нікель, кобальт та розділяють рідкоземельні елементи.