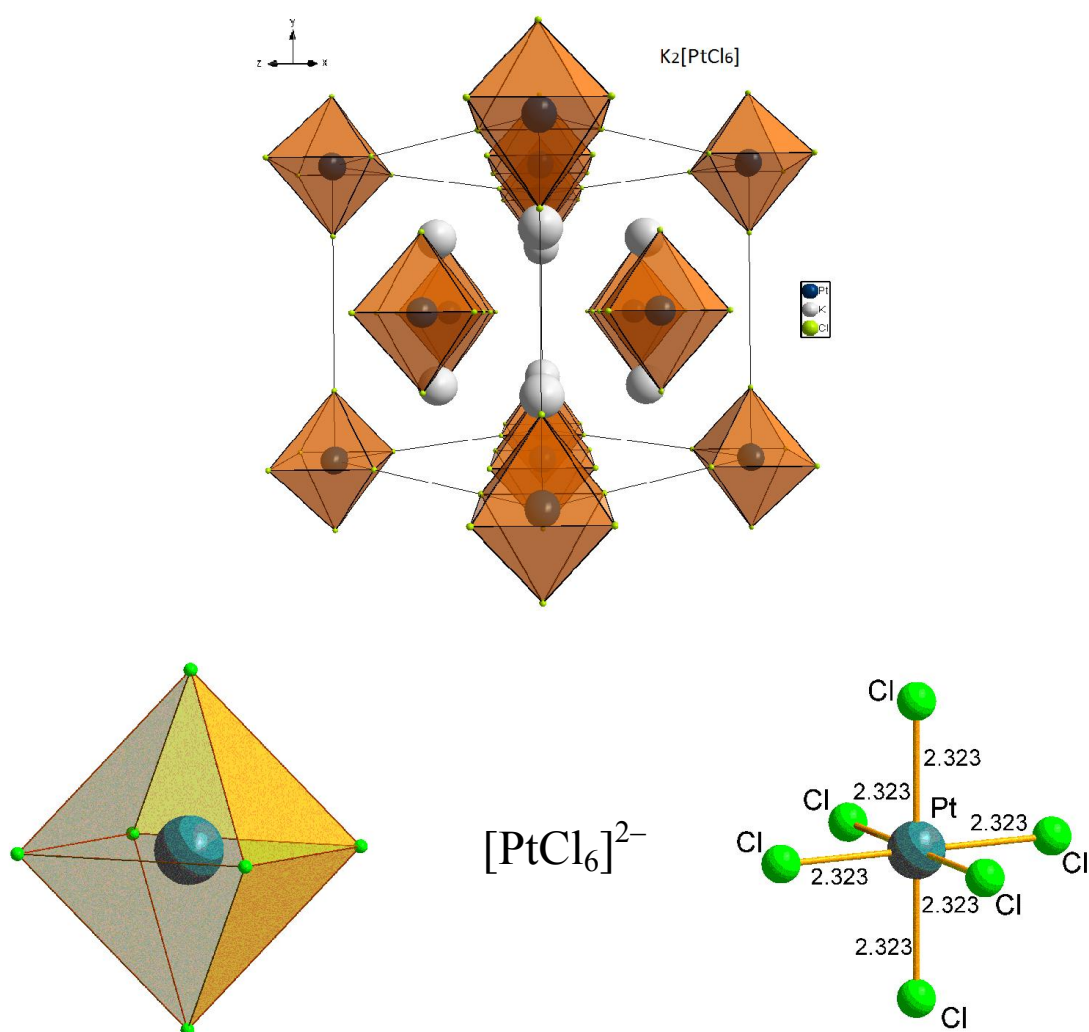


С.Ю. Чундак, І.Є. Барчій

# *Основи хімії*

## *комплексних сполук*



**УДК 54-386(075.8)**

**Ч-91**

**Чундак С.Ю., Барчій І.Є. Основи хімії комплексних сполук:**  
навчальний посібник. Ужгород: Вид-во УжНУ «Говерла», 2019. 133 с.

**ISBN 978-617-7333-93-6**

У навчальному посібнику розглянуто загальні основи хімії комплексних сполук, їх номенклатура, будова, властивості, основні принципи синтезу та методи дослідження. Представлено огляд комплексних сполук різних класів, розглянуто різні напрямки їх практичного застосування.

Рекомендована аспірантам, студентам хімічних, медичних та фармацевтичних спеціальностей, науковцям у галузі неорганічної, аналітичної та органічної хімії.

**Рецензенти:**

**Федорчук А.О.**, д.х.н., професор, Львівський національний університет ветеринарної медицини та біотехнологій імені С.З. Гжицького, Львів, Україна;

**Марцинко О.Є.**, д.х.н., професор, Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, м.Одеса, Україна;

**Сухарев С.М.**, д.х.н., професор, ДВНЗ «Ужгородський національний університет», м.Ужгород, Україна.

***Рекомендовано до друку Вченою радою  
ДВНЗ «Ужгородський національний університет»  
(протокол № 9 від 17 вересня 2019 року)***

ISBN 978-617-7333-93-6

© Чундак С.Ю., Барчій І.Є., 2019

## ЗМІСТ

1. Основні поняття хімії комплексних сполук
  - 1.1. Визначення комплексних (координаційних) сполук
  - 1.2. Перші теорії будови комплексних сполук
  - 1.3. Координаційна теорія А.Вернера
2. Номенклатура комплексних (координаційних) сполук
3. Методи синтезу координаційних сполук
  - 3.1. Реакції заміщення у водних та неводних розчинах
  - 3.2. Термічна дисоціація твердих комплексів
  - 3.3. Реакції окиснення – відновлення при синтезі комплексних сполук
  - 3.4. Темплатний синтез (реакції на матрицях)
  - 3.5. Методи прямого синтезу
  - 3.6. Електрохімічні методи синтезу комплексних сполук
  - 3.7. Використання каталізу для одержання комплексних сполук
  - 3.8. Реакції подвійного обміну
  - 3.9. Реакції комплексоутворення на поверхні твердого тіла
4. Ізмерія координаційних сполук
  - 4.1. Ізмерія комплексних сполук з однією координаційною сферою
  - 4.2. Просторова інтерпретація координаційних чисел
5. Сучасна систематика комплексних сполук
  - 5.1. Одноядерні комплекси з позитивним ступенем окиснення центрального атома
  - 5.2. Багатоядерні комплексні сполуки
  - 5.3. Сполуки зі зв'язками метал-метал
  - 5.4. Циклічні комплексні сполуки
  - 5.5. Сполуки, які містять  $\pi$ -зв'язки
  - 5.6. Комплексні сполуки на поверхні твердого тіла
  - 5.7. Координаційні сполуки, що містять координовані  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2$
6. Кінетика реакцій за участю комплексних сполук
  - 6.1. Швидкість хімічних реакцій
  - 6.2. Стійкість комплексних сполук

- 6.3. Хімічні реакції за участю комплексних сполук
- 7. Природа хімічного зв'язку в комплексних сполуках
  - 7.1. Ранні теорії хімічного зв'язку в координаційних сполуках
    - 7.1.1. Іонна модель хімічного зв'язку В. Коссея та А. Магнуса
    - 7.1.2. Модель поляризації утворення хімічного зв'язку в координаційних сполуках
    - 7.1.3. Теорія жорстких і м'яких кислот і основ
    - 7.1.4. Гіпотеза аналогій Кузнєцова
  - 7.2. Сучасні теорії природи хімічного зв'язку в комплексних сполуках
    - 7.2.1. Характеристика комплексних сполук по методу валентних зв'язків
    - 7.2.2. Характеристики комплексів з позицій теорії кристалічного поля
    - 7.2.3. Метод молекулярних орбіталей
- 8. Методи дослідження комплексних (координаційних) сполук у твердому стані
  - 8.1. Методи дослідження комплексних (координаційних) сполук у твердому стані
    - 8.1.1. Методи хімічного аналізу комплексів
    - 8.1.2. Методи розкладу комплексів
    - 8.1.3. Використання ІЧ – спектроскопії в хімії комплексних сполук
    - 8.1.4. Магнетохімія
    - 8.1.5. Термічний аналіз
      - 8.1.5.1. Диференціальний термічний аналіз
      - 8.1.5.2. Термогравіметричний метод аналізу
    - 8.1.6. Рентгенівські методи дослідження
  - 8.2. Методи дослідження комплексних (координаційних) сполук у розчинах
    - 8.2.1. Дослідження реакцій комплексоутворення у розчинах
    - 8.2.2. Кількісні величини, що характеризують комплекси в розчині
    - 8.2.3. Спектрофотометричний метод аналізу при вивченні складу та констант стійкості комплексних сполук в розчинах
- 9. Практичне застосування комплексних сполук
  - 9.1. Застосування комплексних сполук у хімічному аналізі
  - 9.2. Застосування комплексних сполук у спектрофотометричному аналізі

9.3. Застосування координаційних сполук у хімічній технології

9.4. Координаційні сполуки в медицині та сільському господарстві

Література

## ***ВСТУП***

Комплексні сполуки відносяться до класу сполук, які містять як неорганічні, так і органічні сполуки у вигляді нейтральних або заряджених частинок. За своєю кількістю вони посідають друге місце після органічних сполук.

Комплексні (координаційні) сполуки надзвичайно широко поширені в живій і неживій природі, застосовуються в промисловості, сільському господарстві, науці, медицині. Гемоглобін, завдяки якому здійснюється перенесення кисню з легенів до клітин тканини, є комплексом заліза, а хлорофіл, відповідальний за фотосинтез в рослинах, комплексом магнію. Мінерали, як правило, представляють собою комплексне (координаційні) сполуки металів. Значна кількість лікарських препаратів містить комплекси металів в якості фармакологічно-активних речовин. Хімічні методи вилучення металів з руд пов'язані з утворенням легкорозчинних, легкоплавких і летких комплексів. Сучасна хімічна промисловість широко використовує комплекси як каталізатори.

Інтегруюча роль координаційної хімії в сучасній хімічній науці визначає її використання практично у всіх областях хімії.

Фізичні та хімічні закономірності, які властиві комплексним сполукам, характерні для багатьох класів неорганічних речовин, і тому вони являються зручною моделлю при вивченні будови та властивостей різних хімічних сполук.

За останні роки видано значну кількість підручників та навчальних посібників із хімії комплексних сполук, зокрема «Координаційна хімія» В.В.Скопенка, Л.І.Савранського, «Хімія комплексних сполук» С.О.Алексєєва, «Хімія координаційних сполук» Ю.М.Кісельова, Н.А.Добриніної та ін. Кожне з цих видань має свої переваги та особливості у викладі теорії та практики при вивченні даної дисципліни в процесі підготовки спеціалістів-хіміків та спеціалістів споріднених спеціальностей.

Разом з тим для студентів хімічних, медичних та фармацевтичних напрямків підготовки існує потреба у навчальному посібнику, у якому б на основі базової навчальної програми викладалися загальні теоретичні питання

хімії комплексних сполук, способів їх синтезу, класифікації, методів дослідження та будови, а також розглянуто області їх практичного використання.

У даному навчальному посібнику на базовому рівні розглянуто загальні основи хімії комплексних сполук, їх номенклатура, будова, властивості, основні принципи синтезу та методи дослідження. Наведено огляд комплексних сполук різних класів, розглянуто різні напрямки їх практичного застосування.

Доступність та оригінальний характер посібника, в якому не тільки викладено фактичний матеріал, але і намічаються проблеми для нових досліджень, робить його цінним для студентів та аспірантів, сприятиме задоволенню їх потреб при вивченні хімічних дисциплін різних напрямів на основі певних понять та принципів хімії комплексних сполук.

## Розділ 1.

### Основні поняття хімії комплексних сполук

#### 1.1. Визначення комплексних (координаційних) сполук

Комплексні сполуки (КС) були синтезовані ще в середині XIX століття. Їх склад і будову не можна було пояснити виходячи із концепції валентності елементів і уявлень про хімічний зв'язок, які існували на той час.

Наприклад, були відомі сполуки загальної формули  $MCl_3 \times 6NH_3$ ;  $MCl_2 \times 6NH_3$  (де  $M = Co(III), Cr(III), Co(II), Ni(II)$ );  $PtCl_2 \times 2NH_3$ ;  $Co(NO_3)_3 \times 3KNO_3$ ;  $Fe(CN)_2 \times 4KCN$ ;  $Fe(CN)_3 \times 3KCN$  та інші. Такі сполуки називали молекулярними сполуками вищого порядку, або пізніше комплексними сполуками.

Термін «комплексні сполуки» було запропоновано В.Кістяківським у 1890 році одночасно з В.Оствальдом і А.Вернером.



**Кістяківський Володимир Олександрович** (1865–1952) – хімік, член Академії наук – української і всесоюдної, 31 рік був професором петербурзького Політехнічного інституту.



**Вільгельм Фрідріх Оствальд** (нім. Wilhelm Friedrich Ostwald; 1853–1932) – балтійський німець, фізико-хімік і філософ-ідеаліст, лауреат Нобелівської премії з хімії (1909), професор Ризького політехнічного училища (1882–1887), Лейпцизького університету (1887–1906), член-кореспондент Петербурзької АН (1895).



**Альфред Вернер** (нім. Alfred Werner; 1866–1919) – швейцарський хімік, творець координаційної теорії, яка лягла в основу хімії комплексних сполук, лауреат Нобелівської премії з хімії (1913), професор Цюрихського університету.



Поряд з терміном «комплексні сполуки» зараз широко використовується термін «координаційні сполуки»

Яке ж сучасне визначення комплексних сполук? Різні автори дають це визначення по-різному.

*Комплексними сполуками* називаються речовини, які утворені з двох або більше іонів, нейтральних молекул, які здатні до самостійного існування, і які відрізняються за властивостями від вихідних іонів чи молекул (І.П'ятницький).

*Комплексними сполуками* називаються речовини, які містять центральний іон-комплексоутворювач, з яким зв'язано певне число протилежно заряджених іонів або нейтральних молекул (Ф.Глініна).

Існує ще багато інших визначень, але ні одне з них не можна вважати універсальним. Ці визначення базуються на тій або іншій ознаці комплексності сполуки.

*Комплексними* називаються складні групи атомів, що утворились внаслідок координації біля якогось атома двох або більше інших іонів чи нейтральних молекул (В.Скопенко).

*Координаційними* називаються складні групи атомів, що утворились внаслідок координації біля іону металу нейтральних або негативно заряджених органічних молекул, або ж такі що мають декілька координаційних сфер (В. Скопенко).



**Віктор Васильович Скопенко (1935–2010)** – український науковець та педагог, багаторічний ректор Київського національного університету імені Тараса Шевченка, доктор хімічних наук, професор, академік НАНУ, академік АПНУ (відділення педагогіки та психології вищої школи), професор кафедри неорганічної хімії.

Властивості комплексних сполук є предметом вивчення двох хімічних дисциплін, які можуть перетинатися між собою – супрамолекулярної та координаційної хімії.

Супрамолекулярна хімія вивчає фізичні, хімічні та біологічні властивості сполук, які утворюються за рахунок молекулярних взаємодій і мають організовану будову.

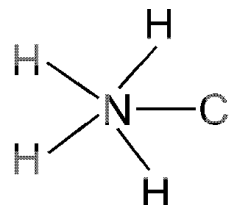
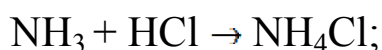
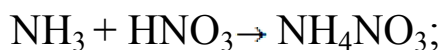
Предметом вивчення координаційної хімії є координаційні сполуки.

Термін «координаційні сполуки» більш широкий, ніж термін «комплексні сполуки», оскільки (на нашу думку) він пов'язаний із поняттям *координації* ліганда до центрального атома згідно теорії комплексних сполук А.Вернера. Але багато дослідників і досі використовують термін «комплексні сполуки», особливо у навчальній літературі. Тому обидва ці терміни дуже часто використовуються паралельно.

## 1.2. Перші теорії будови комплексних сполук

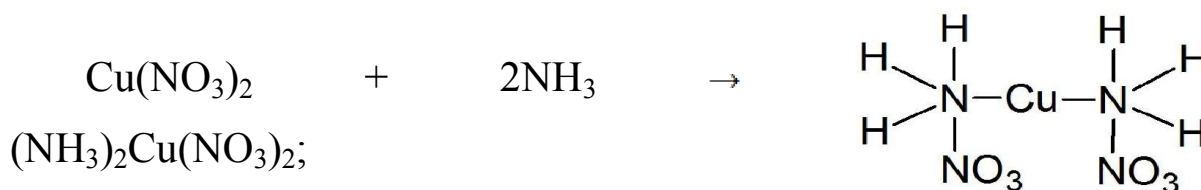
У XIX столітті на основі атомно-молекулярної теорії та вчення про валентності хімічних елементів за Гідрогеном можна було пояснити структуру тільки бінарних сполук. Будову комплексних сполук довгий час пояснити не вдавалосьь.

Перші спроби пояснити будову комплексних сполук були зроблені Т.Гремом та К.Гофманом на прикладі аміакатів кобальту та міді. Т.Грем вважав, що утворення аміакатів металів аналогічне утворенню амонійних солей при реакції аміаку з кислотами:

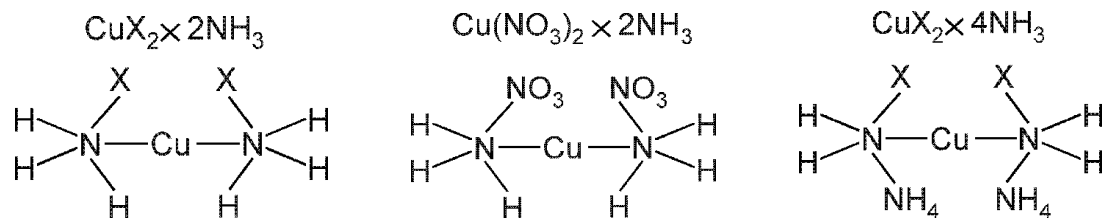


У молекулі  $\text{NH}_4\text{Cl}$  зберігається валентність Нітрогену рівною 5, а валентності Гідрогену та Хлору рівні одиниці.

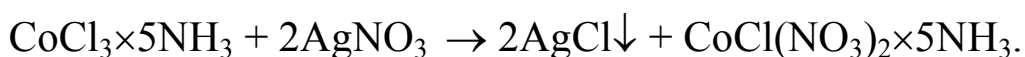
Приєднання аміаку до солей кобальту та міді також зводиться до утворення амонійних солей, але в амонійній групі один атом гідрогену заміщується на атом металу:



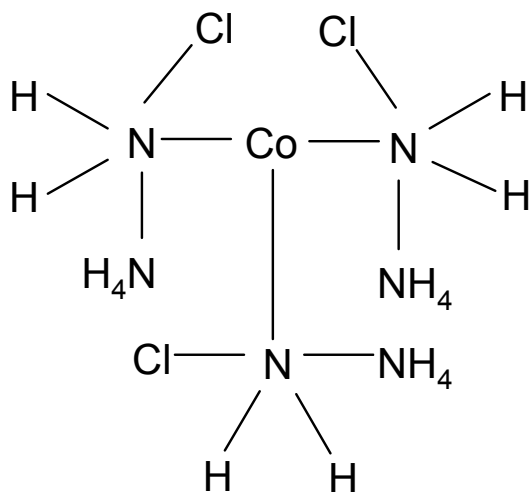
Як бачимо, у Т.Грема валентності елементів зберігаються. Користуючись цією теорією К.Гофман дав структурні формули багатьох аміакатів. Наприклад, комплекси  $\text{CuX}_2 \times 2\text{NH}_3$ , комплекси  $\text{CuX}_2 \times 4\text{NH}_3$  він представляв так:



Однак ця теорія не могла пояснити будову деяких більш складних сполук, зокрема відомих на той час аміакатів кобальту(III), у яких функції кислотних залишків були різні. Так, наприклад, із розчину, що містить 1 моль пурпуреосоли кобальту  $\text{CoCl}_3 \times 5\text{NH}_3$  нітрат срібла осаджував тільки 2 молі йонів хлориду:



Це вказує на те, що в молекулі солі  $\text{CoCl}_3 \times 5\text{NH}_3$  із трьох хлорид-іонів  $\text{Cl}^-$  тільки один міцно зв'язаний із іоном кобальту  $\text{Co}^{3+}$ . Проте, згідно К.Гофмана сполука  $\text{CoCl}_3 \times 5\text{NH}_3$  повинна була б мати таку структурну формулу:



Виходячи з цієї формули всі хлорид-іони  $\text{Cl}^-$  повинні мати однакові хімічні властивості, що не відповідає експерименту.

Пізніше для пояснення будови комплексних сполук широко використовувалась теорія радикалів, яка пояснювала приєднання молекул

аміаку як радикалів до іона металу. Але і вона не могла науково пояснити будову комплексних сполук.

На зміну названим теоріям прийшла теорія Бломстранда–Йоргенсена. Згідно цієї теорії утворення комплексних сполук проходить шляхом втілення різних груп атомів, в тому числі і аміаку, між аніоном і катіоном солі. При цьому валентність металу не змінюється. С. Йоргенсен вважав, що при утворенні комплексних сполук можуть утворюватися ланцюги за рахунок хімічного зв'язку між атомами Нітрогену, і в цьому відношенні комплексні сполуки в деякій мірі нагадують органічні сполуки, де існує зв'язок між атомами Карбону. Різні валентності кислотних залишків у комплексних сполуках пояснювались характером хімічного зв'язку їх з металом.

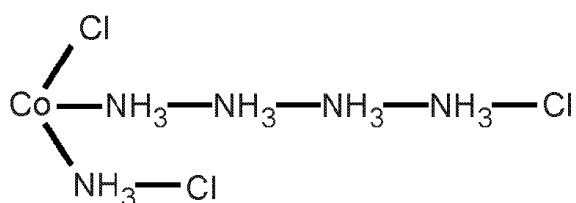


**Крістіан Вільгельм Бломстранд** (англ. Blomstrand, 1826–1897) – шведський хімік, професор хімії та мінералогії в університеті м.Лунде (Швеція), член Королівської шведської академії наук.

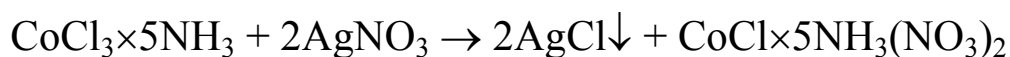


**Софус Мадс Йоргенсен** (дан. Jørgensen, 1837–1914) – данський хімік-неорганік, один із засновників хімії комплексних сполук, професор Копенгагенського університету.

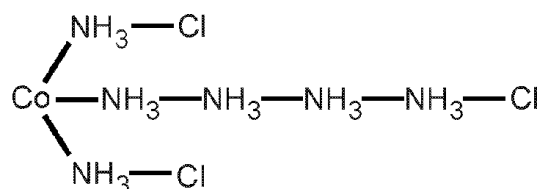
З цієї точки зору пурпуреосолі кобальту  $\text{CoCl}_3 \times 5\text{NH}_3$  приписувалась така будова:



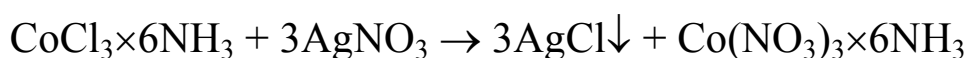
Як бачимо, тут один іон хлору безпосередньо зв'язаний із іоном кобальту і тому відрізняється від двох інших, тобто він не осаджується сріблом.



Будову лутеосолі  $\text{CoCl}_3 \times 6\text{NH}_3$  теорія Бломстранда–Йоргенсена пояснювала такою структурою:



Всі три іони хлору осаджувалися нітратом срібла згідно реакції:



Але теорія Бломстранда–Йоргенсена мала недоліки:

- важко пояснити незмінність валентності металу та ланцюговість молекул аміаку та інших груп атомів хімічних елементів;
- теорія не могла пояснити явище ізомерії комплексних сполук;
- неможливо пояснити відсутність іоногенно зв'язаних кислотних залишків у цих аміачних комплексах.

### ***1.3. Координаційна теорія А.Вернера***

Вперше наукове пояснення будови комплексних сполук дав у 1893 році швейцарський вчений, приват-доцент Цюрихського політехнікуму Альфред Вернер. Свою теорію він назвав *координаційною*, тому що процес приєднання аніонів або нейтральних молекул до іона металу називається координацією.

#### ***Основні положення теорії Вернера:***

- всі хімічні елементи здатні проявляти два типи валентності – головну та побічну (цього раніше в теорії не існувало);
- кожен хімічний елемент намагається наситити як головну так і побічну валентність;
- побічна валентність, на відміну від головної, спрямована до точно фіксованих положень у просторі.

На основі координаційної теорії А.Вернер ввів основні поняття та терміни у хімію комплексних сполук, запровадив запис комплексних сполук і розробив номенклатуру комплексних сполук.

За координаційною теорією А.Вернера запис формули комплексних сполук починається з виділення внутрішньої координаційної сфери, яку заключають у квадратні дужки. В дужках перш за все записують метал-комплексоутворювач, після чого в алфавітному порядку ліганди-аніони і на кінець ліганди нейтральної молекули. Наприклад: лутеохлорид Кобальту  $\text{CoCl}_2 \times 6\text{NH}_3$  треба записувати  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ ; праэохлорид  $\text{CoCl}_3 \times 5\text{NH}_3$  як  $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ ; транс-праэохлорид та цис-вілеохлорид кобальту як транс-  $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$ ; та цис-  $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$ ;  $[\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_3]$ ;  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]\text{K}_3$  або  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ .

Розробляючи систему номенклатури КС А.Вернер розглянув окремо назви катіонних, аніонних і нейтральних комплексних сполук.

Іон металу, який приєднує до себе аніони або нейтральні молекули речовин називається *центральним атомом* (ЦА) або центральним іоном. Центральний атом характеризується зарядом (ступенем окиснення) та координаційним числом. Центральний атом, до якого йде координація аніонів кислот та нейтральних молекул, називається *комплексоутворювачем*. Термін комплексоутворювач в сучасній літературі має два взаємовиключні значення: у літературі з координаційної хімії – це синонім терміну «центральний атом», а у технічній документації – це речовина, що проявляє здатність утворювати комплекси з металами.

Центральними атомами можуть бути практично всі елементи періодичної системи Д.Менделєєва. Найбільш активними комплексоутворювачами є платинові метали (Pt, Pd), елементи родини заліза (Fe, Co, Ni), підгруп міді (Cu, Ag, Au), цинку (Zn, Cd, Hg). Катіони, що найлегше утворюють координаційні сполуки, мають незавершений або 18-електронний (зовнішній) енергетичний рівень. Найменшу здатність до комплексоутворення виявляють лужні та лужно-земельні метали. Також, центральними атомами в координаційних сполуках можуть бути і неметали, наприклад, бор у  $\text{K}[\text{BF}_4]$ , кремній у  $\text{K}_2[\text{SiF}_6]$ , фосфор у  $\text{K}[\text{PF}_6]$ .

*Координаційне число* (КЧ) – це число, яке показує, скільки однозарядних аніонів може приєднати до себе центральний атом за допомогою головної та

побічної валентності, або скільки нейтральних молекул, що мають по неподіленій парі електронів, може приєднати до себе центральний атом. Сукупність координованих донорних атомів має назву координаційний поліедр.

Аналіз координаційних чисел багатьох комплексних сполук дозволив А.Вернеру зробити висновок – заряд центрального іона (або ступінь окиснення центрального атома) є основним фактором, який впливає на координаційне число (таблиця 1).

Таблиця 1. Залежність значення координаційного числа (КЧ) від заряду центрального атома (іона)

| Заряд центрального іона | КЧ    |
|-------------------------|-------|
| +1                      | 2     |
| +2                      | 4 ; 6 |
| +3                      | 6 ; 4 |
| +4                      | 8     |

КЧ=6 характерно для комплексних сполук  $Pt^{4+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ , КЧ=4 – для  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pd^{2+}$ ,  $Pt^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ , КЧ=2 – для  $Ag^{+}$ ,  $Cu^{+}$ ,  $Cu^{2+}$ .

Наведені координаційні числа відповідають максимальному насиченню координаційної сфери і належать до *координаційно-насичених* сполук. Проте у розчинах не завжди створюються умови, необхідні для цього, і тоді утворюються *координаційно-ненасичені* комплекси з меншими координаційними числами.

Аніон кислотного залишку, або нейтральна молекула, яка приєднується до центрального атома називається *лігандом* (адендом). Ліганд характеризується такою величиною як *дентатність*.

*Дентатність ліганду* визначається числом координаційних місць, які він займає за допомогою головної або побічної валентності. Наприклад:  $Cl^{-}$ ,  $F^{-}$ ,  $NH_3$ ,  $H_2O$  – ододентатні ліганди.  $SO_4^{2-}$ ,  $C_2O_4^{2-}$ ,  $NH_2-CH_2-CH_2-NH_2$  – бідентатні, ЕДТА – тетра- або гексадентатний ліганд.

Процес приєднання аніонів або нейтральних молекул – лігандів до центрального атома А.Вернер назвав *координацією*, а саму теорію – *координаційною теорією*.

Дуже важливим в теорії А.Вернера є вчення про зовнішню та внутрішню сфери комплексу. У *внутрішню координаційну сферу* входять центральний атом та ліганди, які координовані наявністю центрального атома. При запису внутрішня координаційна сфера береться в квадратні дужки. Вона може бути заряджена позитивно, негативно, або може бути нейтральною. Наприклад:

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  – заряджений позитивно, катіонний комплекс;

$[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$  – заряджений негативно, аніонний комплекс;

$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]^0$  – нейтрально заряджений, нейтральний комплекс.

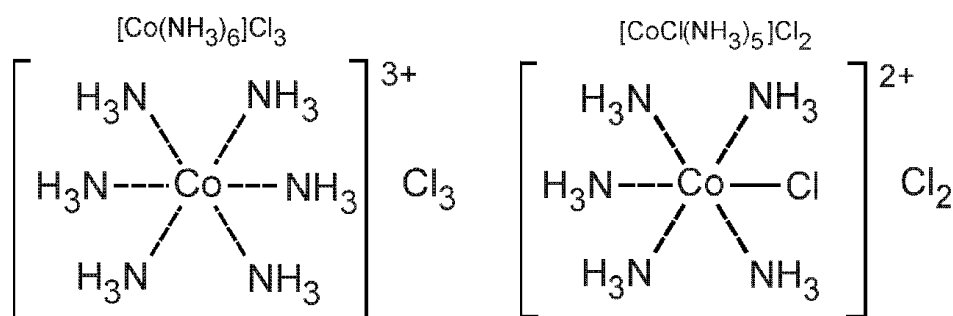
*Зовнішня сфера комплексу* – це іони або групи атомів, які знаходяться поза внутрішньою координаційною сферою. Зовнішню сферу комплексу складають катіони або аніони. Наприклад:

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ : де  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  – *внутрішня сфера*,  $\text{K}_3$  – *зовнішня сфера*;

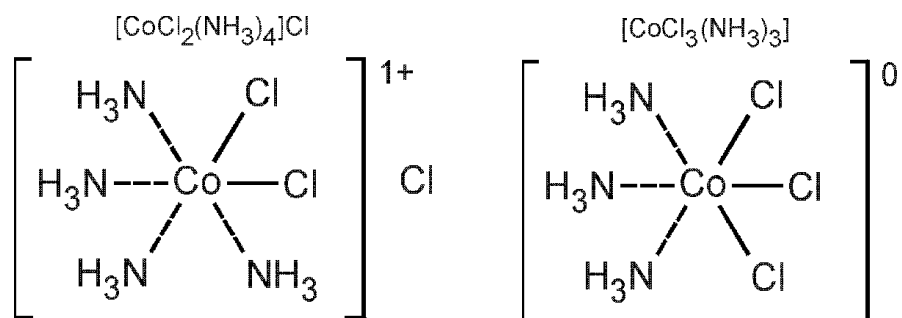
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ : де  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$  – *внутрішня сфера*,  $\text{Cl}_3$  – *зовнішня сфера*.

Внутрішня сфера комплексу значною мірою зберігає стабільність при розчиненні комплексної сполуки. Іони, що містяться у зовнішній сфері, у розчинах легко відщеплюються. Тому говорять, що у внутрішній сфері іони зв'язані *неіоногенно*, а у зовнішній – *іоногенно*.

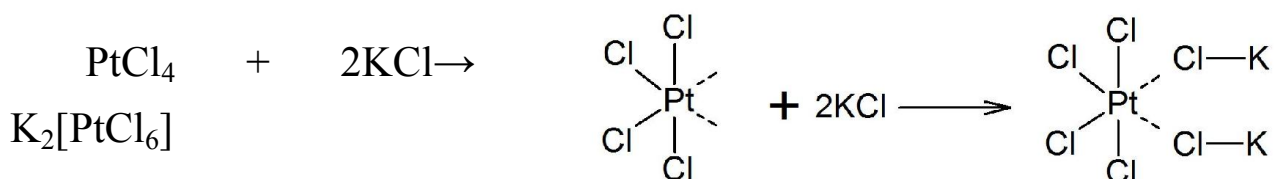
У вченні про головну та побічну валентності А.Вернер вважав, що головна валентність проявляється як електровалентність через ступінь окиснення центрального атома. При зображенні структурних формул комплексів головна валентність зображувалася А.Вернером у вигляді риски, а побічна валентність пунктиром. Головною валентністю до центрального атома можуть приєднуватися тільки ліганди-аніони. Побічна валентність в координаційній системі може проявлятися як при координації нейтральних молекул, так і при координації лігандів-аніонів. Наприклад, будова аміакатів кобальту  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ ,  $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ ,  $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$ ,  $[\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_3]$  зображувати слід таким чином (за А.Вернером):



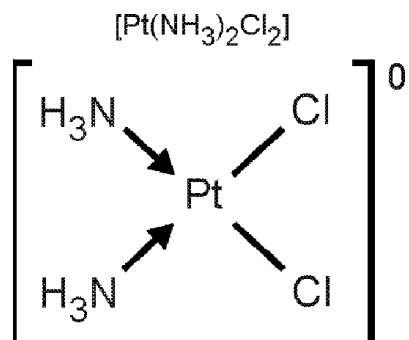




Але головна і побічна валентності часто бувають не відмінні, тобто їх важко відрізнити. Наприклад, будову комплексу  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ , який утворюється під час взаємодії тетрахлориду платини та калій хлоридом, А.Вернер зображував наступним чином:



Але це не так, тому що ні один із іонів хлору із розчину  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$  розчином  $\text{AgNO}_3$  не осаджується, що свідчить про рівноцінність їх зв'язку, тобто рівноцінність головної та побічної валентності. Із сучасної точки зору головна валентність відповідає іонному типу хімічного зв'язку, а побічна – ковалентному типу хімічного зв'язку, тому побічна валентність (за А.Вернером) є строго направлена в просторі, що і відповідає властивості ковалентного зв'язку. У сучасній координаційній хімії іонний тип хімічного зв'язку між центральним атомом та лігандом позначають рисою, а ковалентний стрілкою. Так будову комплексу цис- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  згідно цієї концепції слід зображати:

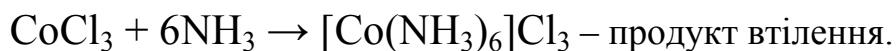


Таким чином, комплексні сполуки згідно А.Вернера можна розглядати як продукти приєднання або продукти втілення (вкорінення).

*Продукти приєднання* утворюються, коли до бінарної солі одного металу йде приєднання бінарної солі другого металу із тим же аніоном. Наприклад:



*Продукти втілення* утворюються, коли в просту бінарну сіль хімічного елемента втілюються між катіоном та аніоном нейтральні молекули. Наприклад:



### ***Питання для самоконтролю***

1. Коли в хімії появився термін «комплексні сполуки»?
2. В чому суть перших теорій будови комплексних сполук Т. Грема та К. Гофмана?
3. Чим відрізняється теорія будови комплексних сполук Бломстранда–Йоргенсена від теорій Грема –Гофмана та в чому її недоліки?
4. Назвіть основні положення координаційної теорії будови комплексних сполук А. Вернера.
5. Яка різниця між внутрішньою координаційною та зовнішньою сферою комплексу?
6. Дайте визначення поняттям «центральний атом», «ліганд» та якими кількісними величинами вони характеризуються?
7. Який порядок запису формули комплексних сполук за А.Вернером?

## Розділ 2.

### Номенклатура комплексних сполук

На початку ери зародження хімії комплексних сполук, синтезовані КС мали тривіальні назви або по кольору, який вони мали, або по імені автора, що їх синтезував.

Так аміачно-хлоридні комплекси кобальту(III) різного складу, мали назви:  
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  або  $\text{CoCl}_3 \times 6\text{NH}_3$  – лутеохлорид кобальту (має жовтий колір);  
 $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$  або  $\text{CoCl}_3 \times 5\text{NH}_3$  – пурпуреохлорид кобальту (має розовий колір);  
*транс*-  $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$  або *транс*- $\text{CoCl}_3 \times 4\text{NH}_3$  – празеохлорид кобальту (має зелений колір);  
*цис*- $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$  або *цис*-  $\text{CoCl}_3 \times 4\text{NH}_3$  – вілеохлорид кобальту (має фіолетове забарвлення).  
 $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$  – сіль Цейзе;  
 $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  – сіль Фішера;  
 $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]$  – сіль Рейнеке.

Цей принцип утворення назв комплексних сполук поширювався і на деякі аналогічні сполуки інших металів. Наприклад, сполуку  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  за аналогією до кобальтової сполуки було названо лутеохлоридом іридію, хоч вона і була безбарвна. За кольором та способом добування такі сполуки, як  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  та  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  дістали назву жовта та червона кров'яні солі.

Але із збільшенням числа синтезованих комплексних сполук, ця система номенклатури не задовольняла вчених. Вона вносила у науку плутанину, не вказувала на хімічний склад комплексів, тощо. Виникла нагальна потреба створити єдину, хімічно зрозумілу систему номенклатури комплексних сполук.

Вперше логічно наукову систему назв комплексних сполук розробив А.Вернер, яку ми і розглянемо. Розробляючи систему номенклатури А.Вернер розглянув окремо назви катіонних, аніонних і нейтральних комплексних сполук.

#### **Номенклатура КС за Вернером:**

Якщо комплексна сполука є катіоном, то назва комплексу складається наступним чином:

1) Ліганди, які є кислотними залишками, називають в алфавітному порядку додаючи до їх назви закінчення *-o*, як це показано в таблиці 2.

Таблиця 2. Назви аніонів-лігандів.

| Формула     | Аніон     | Ліганд              |
|-------------|-----------|---------------------|
| $F^-$       | Фторид    | Фторо- або флюоро-  |
| $Cl^-$      | Хлорид    | Хлоро-              |
| $Br^-$      | Бромід    | Бromo-              |
| $SO_4^{2-}$ | Сульфат   | Сульфато-           |
| $OH^-$      | Гідроксид | Гідроксо-           |
| $CN^-$      | Ціанід    | Ціано-              |
| $SCN^-$     | Тіоціанат | Тіоціанато-         |
| $NO_2^-$    | Нітрит    | Нітрито- або нітро- |
| $S^{2-}$    | Сульфід   | Тіо-                |

2) Після назви лігандів-аніонів називають ліганди, які є нейтральними молекулами, зберігаючи їх назви. Винятками є аміак (амоніак) і вода, які позначаються як «амін» та «акво» («аква»), а також карбоніл (CO), нітрил (NO).

3) Перед назвами лігандів (як аніонів так і нейтральних молекул) використовують грецькі числівники: *ди* – 2, *три* – 3, *тетра* – 4, *пента* – 5, *гекса* – 6 та інші, які вказують на їх число у комплексі.

4) Після назви лігандів слідує назва центрального атома. Назву центрального атома складають із його латинської назви, додаючи до неї закінчення, яке вказує на ступінь окиснення центрального атома (таблиця 3).

Таблиця 3. Ступінь окиснення та закінчення назви центрального атома.

| Ступінь окиснення центрального атома | Закінчення назви центрального атома |
|--------------------------------------|-------------------------------------|
| +1                                   | <i>-a</i>                           |
| +2                                   | <i>-o</i>                           |
| +3                                   | <i>-i (u)</i>                       |
| +4                                   | <i>-e</i>                           |
| +5                                   | <i>-an</i>                          |
| +6                                   | <i>-on</i>                          |
| +7                                   | <i>-in (un)</i>                     |
| +8                                   | <i>-en</i>                          |

5) Після назви центрального атома йде назва аніона зовнішньої сфери.

Виходячи із цього, назви наведених нижче катіонних комплексних сполук будуть наступні:

|                                                    |                                     |
|----------------------------------------------------|-------------------------------------|
| $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$            | –гексаамінкобальти хлорид;          |
| $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$          | – хлоропентамінкобальти хлорид;     |
| $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$          | – хлоропентамінкобальти сульфат;    |
| $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$              | – діамінаргента хлорид;             |
| $[\text{CrEn}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$ | – диетилендіаміндіаквохроміх лорид. |

*Якщо комплексна сполука є аніоном, то при її назві, насамперед, називають внутрішню координаційну сферу у такому порядку:*

- 1) Спочатку називають ліганди в такому ж порядку, як і в катіонних комплексах, з таким же закінченням (аніонні, потім нейтральні).
- 2) Далі йде назва центрального атома із суфіксами *-a*, *-o*, *-i (u)*, *-e*, *-an*, *-on*, *-in*, *-en*, які вказують на ступінь окиснення центрального атома, до яких далі додаються закінчення *-at*.
- 3) Після цього у родовому відмінку ставлять назву катіона, що знаходиться у зовнішній сфері комплексу.

Наприклад:

|                                                        |                                      |
|--------------------------------------------------------|--------------------------------------|
| $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{NO}_2)_4(\text{NH}_3)_2]$ | – тетранітродіамінкобальтиат амонію; |
| $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$                   | – гексаціаноферроат калію;           |
| $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$                   | – гексаціаноферріат калію.           |

*Якщо комплексна сполука є нейтральною, то її назва складається:*

- 1) Як і при назві катіонних комплексів, йде назва лігандів (аніонні, нейтральні).
- 2) Після цього йде назва центрального атома але в цьому випадку не потрібні закінчення, які позначають ступінь окиснення центрального атома (на це вказує заряд лігандів-аніонів, що входить в склад внутрішньої координаційної сфери).

|                                             |                            |
|---------------------------------------------|----------------------------|
| $[\text{Co}(\text{NO}_2)_3(\text{NH}_3)_3]$ | – тринітротриамінкобальт;  |
| $[\text{PtBr}_4(\text{NH}_3)_2]$            | – тетрабромодіамінплатина. |

Як бачимо, ця система номенклатури комплексних сполук є науковою і строго логічною. Вона використовувалась протягом тривалого часу але все таки і вона має певні недоліки.

Зокрема, за номенклатурою А.Вернера не можна назвати комплексні сполуки, в яких центральний атом має «нульовий» або «негативний» ступінь окиснення.

Враховуючи це Міжнародний союз чистої та прикладної хімії (IUPAC) запропонував у 1960 році нову систему номенклатури координаційних сполук.

За сучасною координаційною номенклатурою формулу комплексу записують у квадратних дужках, де:

- 1) першим ставлять символ центрального атома-комплексоутворювача;
- 2) потім записують позначення аніонних лігандів у алфавітному порядку;
- 3) за ними, також у алфавітному порядку, позначення катіонних та нейтральних лігандів;
- 4) у кінці записують місткові ліганди (якщо вони є) у порядку зростання їх місткової ємності (кількості з'єднаних центрів). Місткові ліганди позначають грецькою літерою  $\mu_n$ , де індекс  $n=3; 4; \dots$  показує кількість з'єднаних центральних атомів (якщо їх більше ніж два);
- 5) якщо необхідно відокремити формули складних лігандів, то користуються круглими дужками, а в більш складних випадках – ще і фігурними за таким принципом:  $[(\dots)]$ ,  $[\{(\dots)\}]$ ,  $[\{[(\dots)]\}]$ ;
- 6) після зовнішніх квадратних дужок проставляють заряд комплексу як верхній індекс, або записують повну формулу сполуки за звичайним порядком: катіони, а потім аніони.

Для утворення назв за сучасною номенклатурою спочатку треба виділити координаційні сфери – комплекси (у формулі взято в квадратні дужки). Їхню назву визначає центральний атом та ліганди, назви яких наводяться в алфавітному порядку перед назвою центрального атома. Далі наводиться назва центрального атома (в дужках, за необхідності, вказують ступінь окиснення).

Наприклад:

- $[\text{PtCl}_2\{\text{P}(\text{OCH}_3)_3\}_2]$  – біс(триметоксофосфін)дихлоро платина(II);  
 $[\text{Co}(\text{SO}_4)(\text{NH}_3)_5]^+$  – сульфатопентаамінокобальт(III)-комплекс;  
 $\text{Na}[\text{PdBrCl}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)]$  – натрій бромонітрохлоропаладат(II);  
 $[\text{CuCl}_3\{\text{OC}(\text{NH}_2)_2\}]^-$  – трихлородикарбаміддіамінокупрат(II)-іон;  
 $[\{\text{Pt}(\text{SCN})_2[\text{P}(\text{C}_3\text{H}_7)_3]_2\}_2(\mu\text{-SCN})_2]$  – ди- $\mu$ -тіоціанато-S-біс[тіоціанато(трипропіл фосфін)платина(II)];

$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  – хлоропентамінхром(III) хлорид.

Назви катіонних та нейтральних комплексів не мають спеціальних закінчень, а в назвах аніонних комплексів є суфікс *-ат*, що додається до кореня назви центрального атома, наприклад:  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$  – тетрахлорокупрат(II)-іон;  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]^0$  – тетракарбонілнікель;  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  – гексааквакальцій(II)-катіон.

Традиційно у назвах катіонних і нейтральних комплексів використовують українські назви центральних атомів (залізо, мідь, золото та ін.), однак за рекомендацією IUPAC треба використовувати латинську назву, як це має місце в аніонних комплексах. Аніонні комплекси мають закінчення *-ат*:

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  – гексаціаноферрат(II);

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

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  – гексаакваферум(II);

$[\text{Au}\{\text{SCN}(\text{NH}_2)_2\}_2]^+$  – дитіокарбамід ауруму(I).

У назвах поліядерних комплексів першими перелічують місткові ліганди у порядку зменшення їх місткової ємності. Наприклад:

$[\{\text{Pt}(\text{SCN})_2[\text{P}(\text{C}_3\text{H}_7)_3]_2\}_2(\mu\text{-SCN})_2]^-$  – ди- $\mu$ -тіоціанато-S-біс[тіоціанато(трипропіл фосфін)платина(II)].

Важливою складовою назви комплексу є назви лігандів. Назви аніонних лігандів утворюються шляхом додавання до назв аніонів закінчення *-о*, в той час як назви нейтральних та катіонних лігандів не відрізняються від назв відповідних молекул та катіонів і записуються в назві комплексу в дужках (за винятком: *аква*, *амін*, *карбоніл*, *нітрозо*, які записуються без дужок).

Кількість лігандів у координаційній сфері вказують за допомогою префіксів-числівників *ди-*, *три-*, *тетра-*, *пента-*, *гекса-*, *гепта-*, *окта-* і т. д. У разі складних лігандів (органічних), або тих, які в назві вже містять префікси *ди-*, *три-*, кількість молекул ліганду вказують за допомогою префіксів *біс-* (два), *трис-* (три), *тетракіс-* (чотири), *пентакіс-* (п'ять) і т. д.

Часто виникає потреба в назві комплексу вказати ступінь окиснення центрального атома. Для цього в кінці назви комплексу в дужках наводять римську цифру біля назви центрального атома. Наприклад:

$[\text{PtCl}_2\{\text{P}(\text{OCH}_3)_3\}_2]$  – дихлоробіс(триметоксофосфін) платина(II);

$[\text{Co}(\text{SO}_4)(\text{NH}_3)_5]^+$  – пентамінсульфатокобальт(III)-комплекс (іон);

$\text{Na}[\text{PdBrCl}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)]$  – натрій бромонітрохлороамінопаладат(II);

Назви сполук комплексів-електролітів за сучасною номенклатурою IUPAC, краще будувати відповідно до порядку запису формули: спочатку катіони, а потім аніони.

Наприклад:

$[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  – гексамініридій(III) хлорид;  
 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  – калій гексаціаноферат(II);  
 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  – калій гексаціаноферат(III).

Але допускається і традиційний в українській мові запис назви: спочатку назва аніону у називному відмінку, а після назва катіону у родовому: ( $\text{NaCl}$  – хлорид натрію).

Наприклад:

$[\text{PtCl}(\text{NH}_3)_2\text{Py}]^+\text{Cl}^-$  – за номенклатурою IUPAC діамініпіридинхлороплатина(II) хлорид, на українській – хлорид діамініпіридинхлороплатини(II);  
 $[\text{Pt}(\text{CN})(\text{NO}_2)(\text{en})_2](\text{NO}_3)_2$  – за номенклатурою IUPAC біс(етилендіамін)нітроціаноплатина(IV) нітрат, на українській – нітрат біс(етилендіамін)нітроціаноплатини(IV).

Якщо комплексна сполука є кислотою, то її назва також утворюється з двох слів, причому другим словом є «кислота»:

$\text{H}_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$  – тетракіс(тримолібдато)фосфатна кислота;  
 $\text{H}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  – гексаціанофератна(III) кислота;  
 $\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  – гексаціанофератна(II) кислота.

### ***Питання для самоконтролю***

1. Як формується назва комплексної сполуки, якщо вона є катіоном, аніоном, нейтральною молекулою?
2. Які закінчення назви центрального атома вказують на ступінь окиснення?
3. Як записують формулу комплексу за сучасною координаційною номенклатурою?
4. Що таке містковий ліганд та місткова ємність?
5. Як вказується число лігандів у внутрішній координаційній сфері та ступінь окиснення центрального атома за сучасною номенклатурою?



## Розділ 3.

### Методи синтезу комплексних сполук

Синтез комплексних сполук завжди викликав інтерес і залишається надалі важливою частиною хімії комплексних сполук.

Для одержання комплексів металів почали використовувати різні методи. Вибір методу синтезу залежить від вибраної системи, і тому не всі методи придатні для синтезу того чи іншого комплексу чи координаційної сполуки. І немає універсального методу синтезу комплексних сполук.

Синтез комплексних сполук можна проводити в різних агрегатних станах. Знайти метод та реакцію, за допомогою якої можна синтезувати комплекс – це лише половина справи. Далі необхідно знайти придатний спосіб для виділення комплексу із реакційної суміші. Серед великого числа придатних методик виділення найчастіше використовують:

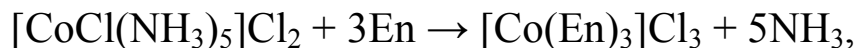
1. Випарювання розчинника і охолодження концентрованої реакційної суміші. При цьому в реакційну суміш можна додати кристали одержаної комплексної сполуки раніше, або потирати паличкою об стінки посуду (стакана).
2. Можна повільно додавати до реакційної суміші органічний розчинник, який змішується з розчинником реакційного середовища, але не розчиняє синтезовану комплексну сполуку (висолювання).
3. Якщо комплексна сполука – катіон то його можна осадити, добавляючи відповідний аніон, а якщо комплексна сполука – аніон, то добавляючи катіон.

Розглянемо методи та реакції синтезу комплексних сполук у сучасній хімії комплексних сполук.

#### *3.1. Реакції заміщення у водних та неводних розчинах*

Це найбільш часто вживаний метод синтезу комплексних сполук, коли із одної комплексної сполуки можна одержати іншу шляхом заміщення ліганду у внутрішній координаційній сфері вихідного комплексу.

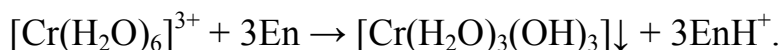
При синтезі комплексів методом заміщення можна у внутрішній координаційній сфері замінити декілька лігандів різного виду одночасно на новий ліганд:



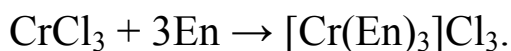
де En – етилендіамін  $\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH}_2$ .

Реакції заміщення можна проводити не тільки у водних, але і в неводних середовищах. Існують дві основні причини, чому необхідно використовувати неводні розчинники.

1) У випадку, якщо іон металу має велику спорідненість до води. Іони Al(III), Fe(III), Cr(III) мають велику спорідненість до води і утворюють сильні зв'язки *Метал–Оксиген*. До водних розчинів таких солей необхідно додати основні ліганди-комплексоутворювачі (наприклад аміни), то замість комплексу з аміном утворюються желатиноподібні осади гідроксидів металів. Наприклад:

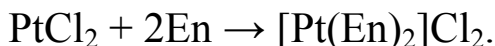


Якщо взяти безводну сіль хрому і реакцію проводити у неводному розчині (спирті), то реакція комплексоутворення протікає з великою швидкістю:



2) Коли ліганд нерозчинний у воді, а розчинний в органічному розчиннику

*Реакції втілення* – це реакції, коли між катіоном металу солі і аніоном втілюють ліганд. Наприклад:



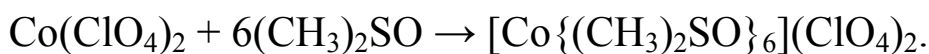
Для одержання комплексів металів з використанням реакцій втілення можна використати і пряму реакцію між безводною сіллю та рідким лігандом. У таких випадках рідкий ліганд, який взятий у великому надлишку, служить одночасно і розчинником. Метод використовується для синтезу амінів металів, які одержують при додавання солі металу до рідкого аміаку з подальшим випарюванням аміаку і висушуванням комплексу. Випарювання аміаку легко проходить при кімнатній температурі, так як рідкий аміак кипить при  $-33^\circ\text{C}$ . Одержаний сухий залишок представляє собою в основному аміачний комплекс металу. Наприклад,  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  можна одержати цим способом з використанням реакції:



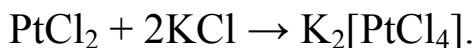
Однак необхідно відмітити, що цей метод застосовується дуже рідко, оскільки використання водного розчину аміаку більш зручне. Але у випадку одержання комплексу  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  необхідно використовувати саме рідкий аміак. Щоб не допустити утворення  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , як це має місце при використанні водного розчину аміаку в реакції заміщення.

Для синтезу комплексів  $[\text{Pt}(\text{En})_2]\text{Cl}_2$  та  $[\text{Pt}(\text{En})_3]\text{Cl}_4$  використовують пряму реакцію між безводними солями  $\text{PtCl}_2$  та  $\text{PtCl}_4$  і рідким етилендіаміном ( $\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH}_2$ ). Реакція супроводжується великим виділенням тепла.

Аналогічним чином одержано велику кількість комплексів металів із диметилсульфоксидом, наприклад комплекси  $\text{Co}(\text{II})$ :



*Реакції приєднання* – коли до солі катіону із певним аніоном йде приєднання солі іншого катіону з тим же аніоном. Наприклад:

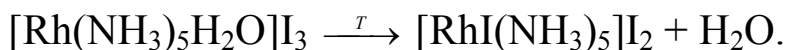


### 3.2. Термічна дисоціація твердих комплексів

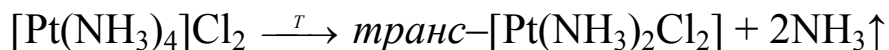
Термічна дисоціація комплексів зводиться до реакції заміщення в твердому стані. При підвищеній температурі координовані леткі ліганди видаляються із внутрішньої координаційної сфери, а їх місце займають аніони кислотного походження, які знаходяться у зовнішній сфері комплексу.

Прикладом реакції такого типу може бути нагрівання комплексу  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{I}_3$ .

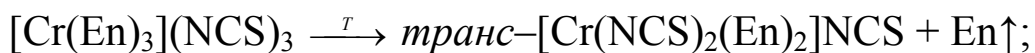
За високої температури координовані молекули води можуть заміщуватись на галогенід-іони:



Разом з тим, подібно до води, за високих температур можливе відщеплення молекул аміну та аміаку із амінних та аміачних комплексів металів. При цьому місце аміаку в координаційній сфері може займати ацидоліганд (аніон кислоти). Це є загальний метод синтезу сполук *транс*-ізомерів:

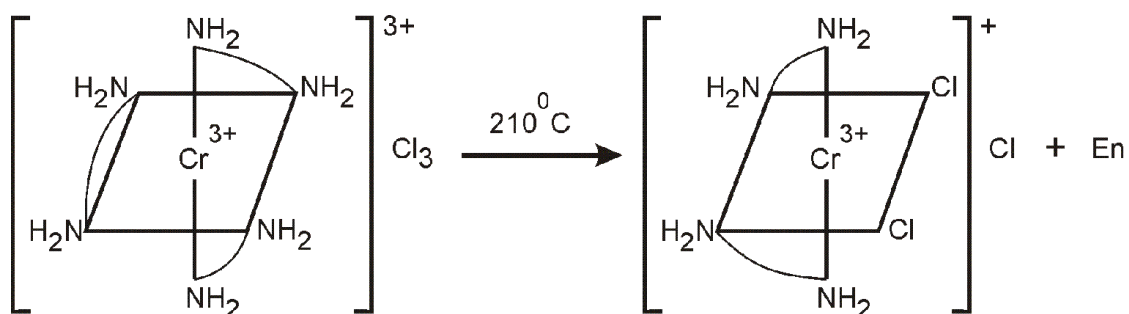


Аналогічна реакція протікає при нагріванні піридинових комплексів, етилендіамінових та інших:



(де En – етилендіамін).

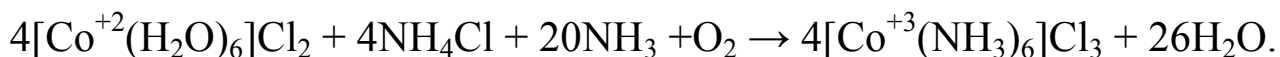
Але необхідно враховувати, що такого типу термічні реакції синтезу не завжди приводять до утворення *транс*-комплексів. Інколи при використанні даної реакції можуть утворюватись і *цис*-комплекси. Наприклад, при нагріванні комплексу



### 3.3. Реакції окиснення – відновлення при синтезі комплексних сполук

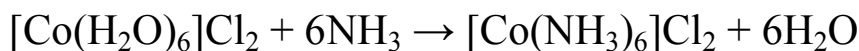
Одержання багатьох комплексів металів часто супроводжується реакцією окиснення – відновлення. Для багатьох комплексів кобальту Co(III) вихідним продуктом синтезу майже завжди служила яка-небудь сіль Co(II). Сполуки Кобальту із ступенем окиснення +3 стійкі, як правило, тільки в комплексах. Крім того, виходити із солей Co(II) зручно ще і тому, що комплекси Co(II) вступають в реакції заміщення дуже швидко, в той час як реакції заміщення в комплексах Co(III) протікають дуже повільно. Таким чином, одержання комплексів Co(III) здійснюють через реакцію між Co(II) та лігандом, яка протікає швидко, з наступним окисненням Co(II) до Co(III).

Наприклад, комплекс  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  одержують за реакцією:



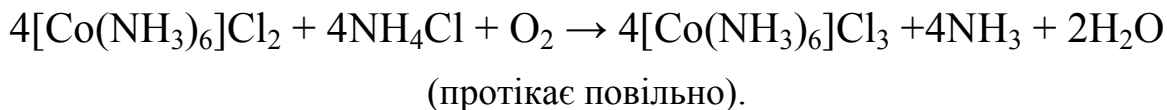
Ця реакція окиснення–відновлення протікає у дві стадії:

*I стадія:*



(протікає швидко);

*II стадія:*



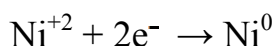
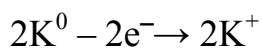
Як окисник, крім кисню повітря, можна використати перекис водню  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{SeO}_2$ . В той же час такі окисники як  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  використовують рідко, оскільки вони вводять в реакційне середовище іони, які далі важко відділити від комплексу, який ми хочемо отримати (іони  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ).

Реакції одержання комплексу, які базуються на відновленні іона металу до більш нижчого ступеня окиснення використовуються значно рідше, ніж реакції окиснення. Причина цього полягає в тому, що отримані комплекси настільки чутливі до окисників, що їх доводиться тримати в інертній (вільній від кисню) атмосфері. Для одержання таких комплексів синтез дуже часто проводять у рідкому аміаку.

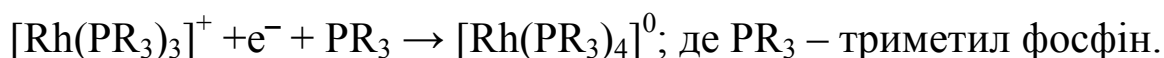
Наприклад, аміачний комплекс нікелю (в ступені окиснення  $\text{Ni}^0$ ) можна отримати по реакції:



Ступінь окиснення нікелю в продукті реакції дорівнює нулю



В останній час для отримання комплексів металів із різним ступенем їх окиснення широко використовують окисно-відновні процеси на електродах. Наприклад:

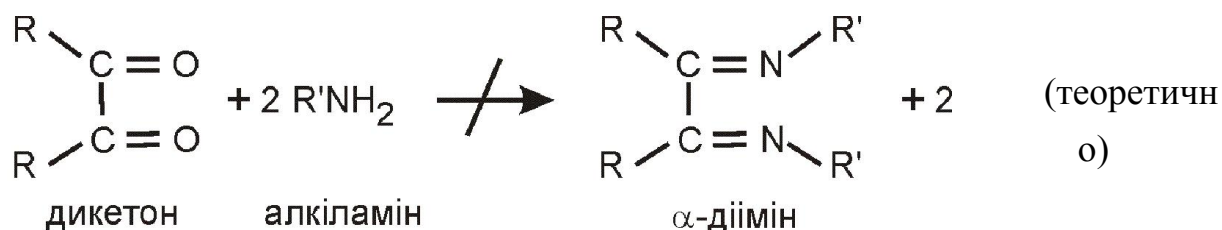


### ***3.4. Темплатний синтез (реакції на матрицях)***

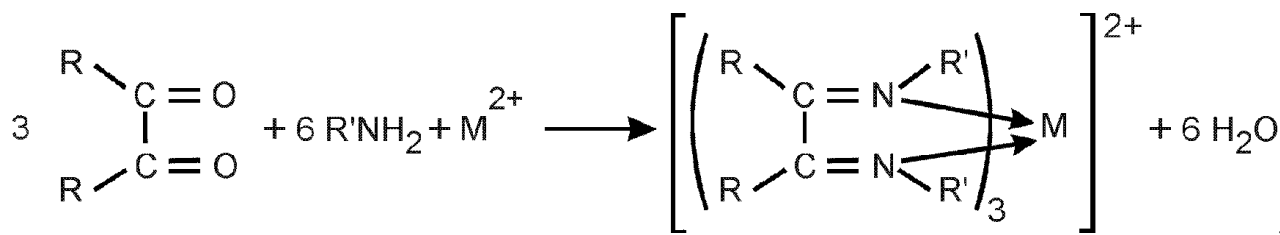
Це є метод синтезу, оснований на утворенні нових координаційних сполук за рахунок синтезу нових лігандів на базі тих, що є в комплексі, або ж синтез їх в присутності іона металу, який виступає в якості центрального атома.

Прикладом такого синтезу може бути одержання комплексів металів з  $\alpha$ -діімінами. У відсутності металу-комплексоутворювача  $\alpha$ -дііміни синтезувати

не вдається. Компонентами для одержання  $\alpha$ -діімінів є  $\alpha$ -дикетони та алкіл аміни.

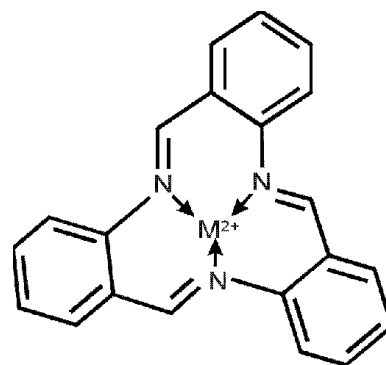
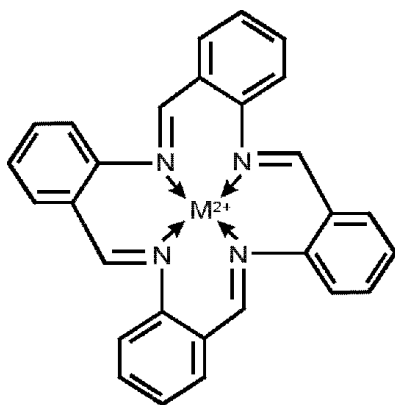


Але в присутності іонів  $\text{M}^{2+}$  протікає за схемою:



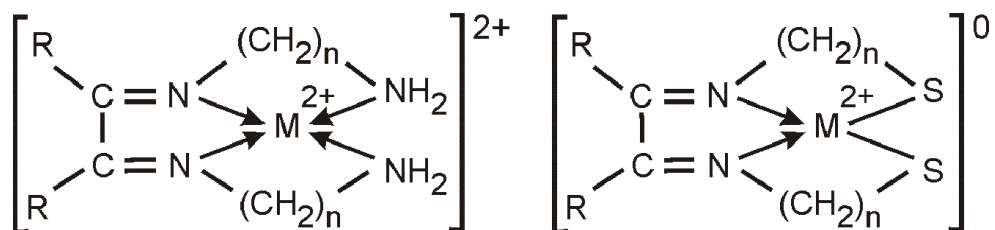
де  $\text{M}^{2+} - \text{Fe}^{2+}, \text{Cr}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ .

Автоконденсація о-амінобензальдегіду приводить до утворення азометинових макроциклічних систем, які можуть бути виділені із реакційного середовища виключно у вигляді комплексних сполук, склад і будова яких залежать від металу-комплексоутворювача. У присутності іонів  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  утворюються координаційні сполуки з тетрааза- і триазамакроциклічними лігандами типу:



Широко відомі приклади темплатного синтезу з утворенням координаційних сполук з тетрадентантними лігандами. Наприклад, при взаємодії  $\alpha$ -дикетонів з алкілдіамінами в присутності солей деяких металів утворюються основи Шіфа як молекулярні продукти, які одразу координуються до центрального атома металу і утворюють координаційну сполуку. У відсутності металу, внаслідок конденсації дикетонів з амінами, утворюються полімерні смолоподібні продукти. Аналогічно, беручи замість діамінів

меркантоаміни, можна синтезувати координаційні сполуки з S, N – лігандами типу:

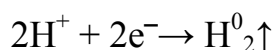
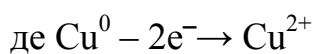


Методам синтезу координаційних сполук з використанням реакцій на матрицях присвячена монографія М.Гербелеу «Реакції на матрицях».

### 3.5. Методи прямого синтезу

З середини 70-х років інтенсивно розвиваються методи прямого синтезу координаційних сполук, виходячи з металу або його оксиду, які мають низку переваг порівняно з традиційними методами синтезу, зокрема: одностадійність, безвідходність, можливість добування сполук, що не утворюються в умовах традиційного синтезу (в розчинах).

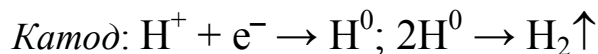
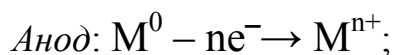
Наприклад сполуку  $\text{CuL(HL)SCN}$ , (де HL – моноетаноламін  $\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$ , L – депротонована форма моноетаноламіну) одержують із порошку металічної міді, роданіду амонію та моноетаноламіну шляхом нагрівання суміш до температури  $50\text{--}60^\circ\text{C}$  протягом 10–15 хвилин. Із розчину моноетаноламіну сама комплексна сполука осаджується ізопропанолом. При цьому протікає реакція:



### 3.6. Електрохімічні методи синтезу комплексних сполук

Прямий синтез комплексних сполук кобальту, що містять амоніак шляхом анодного розчинення кобальту у водних розчинах амоніаку (аміаку) здійснив Л.Чугаєв на початку XX ст. Він запропонував прямі електрохімічні методи синтезу аміачних комплексів платини, хелатів нікелю з диметилглюксимом та

етилендіаміном. Реакції, що відбуваються при такому синтезі, схематично можна зобразити так:

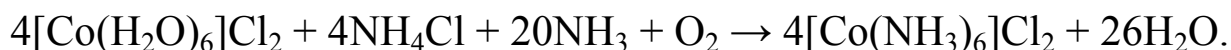


Електрохімічно активними (крім металів) можуть бути теоретично всі компоненти розчину: ліганди, комплекси, що утворюються та інші. Тому наведені реакції схематично відображають лише основну реакцію комплексоутворення при використанні електрохімічних методів аналізу.

### ***3.7. Використання каталізу для одержання комплексних сполук***

Деякі реакції комплексоутворення протікають дуже повільно і тому для одержання багатьох комплексних сполук треба підвищувати температуру і збільшувати час реакції комплексоутворення, щоб збільшити швидкість реакції. Однак у деяких випадках швидкість реакції комплексоутворення можна збільшити за рахунок використання каталізатора. Каталіз реакцій комплексоутворення може бути гомогенним та гетерогенним. Самим відомим методом використання гетерогенного каталізу в реакції комплексоутворення є одержання  $[Co(NH_3)_6]Cl_3$  (гексаамінкобальт трихлорид).

Якщо до реакційної суміші, що містить  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ , надлишок аміаку,  $NH_4Cl$  додати деревного вугілля, то одержується виключно  $[Co(NH_3)_6]Cl_3$  у відповідності до рівняння реакції:



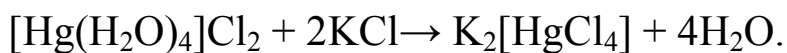
В даній реакції деревне вугілля відіграє роль каталізатора.

### ***3.8. Реакції подвійного обміну***

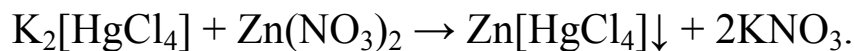
Реакціями подвійного обміну одержують тетрагалоген та тетрапсевдогалогеномеркурати цинку, кобальту, нікелю, кадмію та інші. Для цього розчиняють спочатку сіль  $HgX_2$  і додають надлишок солі  $KX$ , де  $X$  – галогенід, роданід.

В цей час протікає реакція:



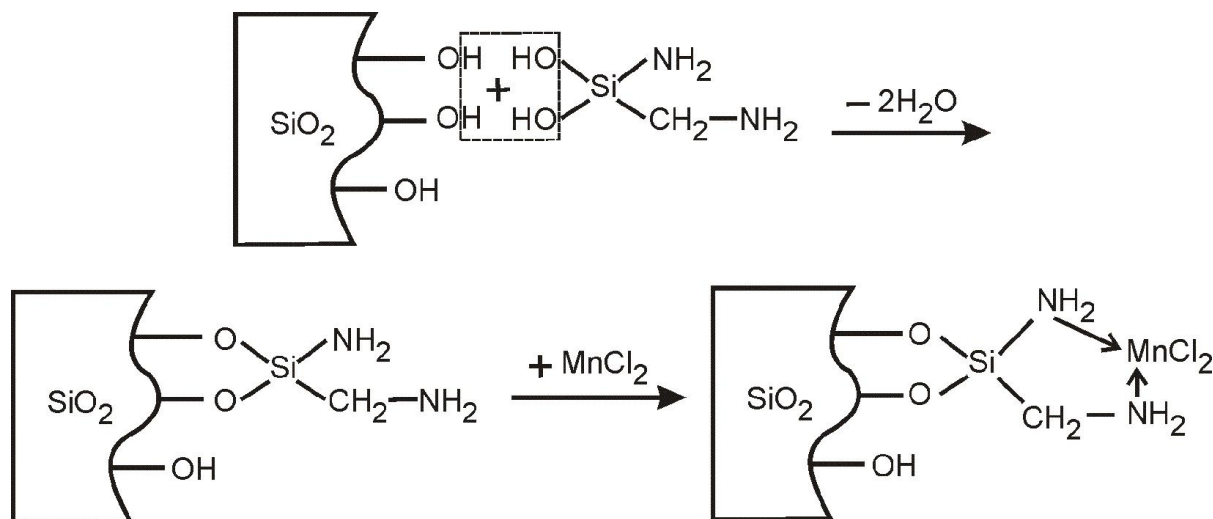


Після цього до розчину додають розраховану кількість розчину  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  (у розчині протікає реакція обміну катіонів):



### 3.9. Реакції комплексоутворення на поверхні твердого тіла

Останнім часом інтенсивно досліджуються комплекси на поверхні твердого тіла. Поверхню деяких твердих тіл можна хімічно модифікувати, прививаючи на ній полімери, які мають функціональні групи. Наприклад: на поверхню  $\text{SiO}_2$  можна привити органічні полімери, які містять аміногрупи, гідроксогрупи та інші. Якщо такі реагенти помістити в розчин, що містить іони металу, то привиті органічні ліганди будуть вступати в реакцію комплексоутворення з іонами металу згідно наведеної схеми:



В якості підкладки (твердого тіла) використовують кремнезем, поліуретан та інші полімери, які містять на поверхні функціональні групи.

### Питання для самоконтролю

1. В чому суть синтезу комплексних сполук реакціями заміщення у водних та неводних середовищах?
2. Як утворюються комплексні сполуки з використанням реакцій втілення та заміщення?

3. Який агрегатний стан комплексів використовується при застосуванні методу термічної дисоціації для синтезу нових комплексних сполук?
4. Для чого використовуються реакції окиснення-відновлення при синтезі комплексних сполук?
5. В чому суть темплатного синтезу нових комплексних сполук?
6. В чому суть методу прямого синтезу комплексних сполук та в чому його переваги?
7. Чи використовується каталіз при синтезі нових комплексних сполук?
8. В чому суть електрохімічних методів синтезу комплексних сполук?
9. Чи можливе утворення комплексних сполук на поверхні твердого тіла? Якщо так, то як це здійснити?

## Розділ 4.

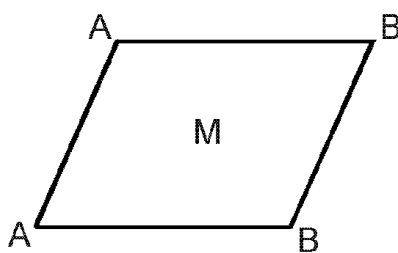
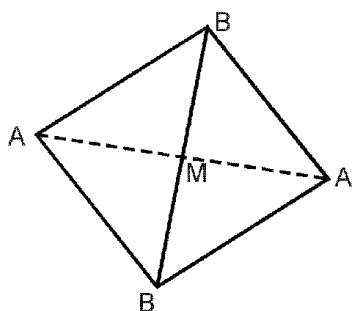
### Ізомерія комплексних сполук

*Ізомерією* називається явище існування сполук, які мають однаковий якісний та кількісний склад, але різну будову. Явище ізомерії характерне і для координаційних сполук. Для комплексних сполук можливі різні види ізомерії, серед яких розрізняють:

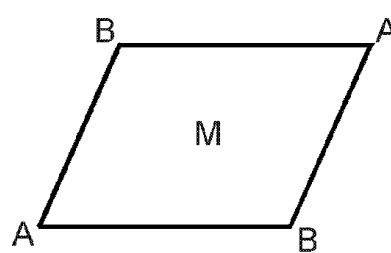
1. Ізомерія комплексних сполук, які містять у своєму складі одну координаційну сферу. Для них характерні геометрична, оптична, гідратна, сольова, електронна ізомерія та іонізаційна ментамерія.
2. Ізомерія комплексних сполук, які містять у своєму складі кілька координаційних груп. Для таких комплексних сполук характерні координаційна ізомерія, координаційна полімерія та ізомерія положення.

#### 4.1. Ізомерія комплексних сполук з однією координаційною сферою

*Геометрична ізомерія* виникає внаслідок різного розташування різного типу лігандів у координаційній сфері. Комплексні сполуки з координаційним числом 4 мають, наприклад, площинну або тетраедричну будову. Розглянемо сполуку складу  $[MA_2B_2]$ , де А і В – ліганди різного типу. У тетраедра немає центра симетрії, а кожна його вершина з'єднана з трьома іншими однаковими гранями. Тому будь які розташування лігандів А і В навколо центра атома розрізнити неможливо – вони всі ідентичні, а отже ізомерів немає. Коли координаційна сфера має форму квадрата, то можливі два способи розташування двох типів лігандів А і В навколо центрального атома, які відповідають *цис*- та *транс*- формам:



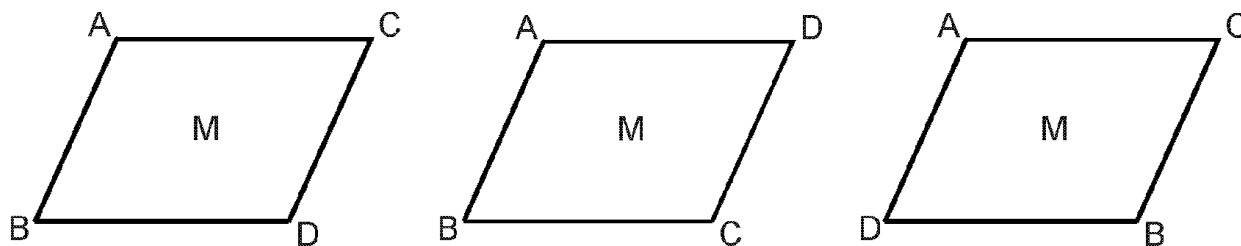
цис —



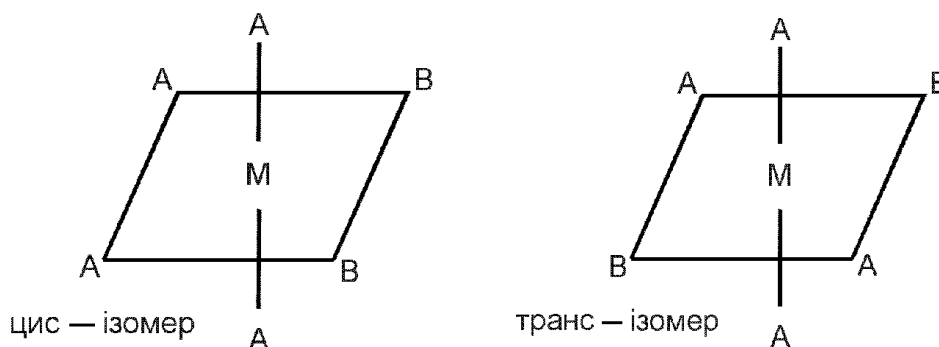
транс —

Існування *цис*- та *транс*-ізомерів доказує, що А.Вернер синтезував дві різні за властивостями сполуки, склад яких  $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ .

Якщо у внутрішній сфері площинного кола є чотири різних монодентитних ліганди то кількість геометричних ізомерів зростає до трьох. Для комплексу складу  $[\text{MABCD}]$  існують ізомери:

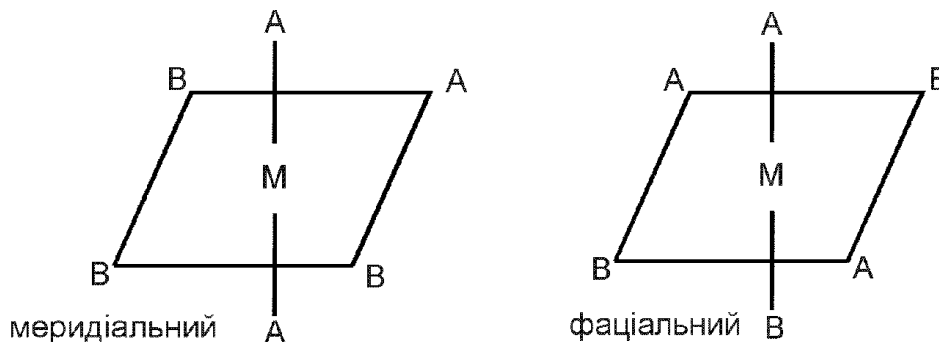


Для октаедричних комплексів складу  $[\text{MA}_4\text{B}_2]$  з координаційним числом 6 для центрального атома існують два геометричних ізомери:



Із збільшенням числа різних лігандів у внутрішній сфері зростає число геометричних ізомерів. Наприклад, якщо у внутрішній координаційній сфері октаедричного комплексу є 6 різних монодентатних лігандів, то октаедрична модель комплексу потребує існування 15 геометричних ізомерів.

Геометричні ізомери октаедричних комплексів складу  $[\text{MA}_3\text{B}_3]$  мають будову двох типів – меридіального та фаціального (*мер*- та *фац*-комплекси).



У меридіальному ізомері всі монодентатні ліганди якогось одного типу розташовані в екваторіальній площині. У фаціальному – у двох різних площинах.

Часто геометричні ізомери істотно відрізняються між собою властивостями. Так, розчинність у воді *цис*-ізомерів більша ніж *транс*-ізомерів. Геометричні ізомери мають різну величину дипольних моментів, молекулярну електропровідність, рН розчинів та інші властивості.

*Гідратна ізомерія* характеризується тим, що розчинник (вода) по різному розподіляється між внутрішньою і зовнішньою сферами в комплексі. Наприклад, для сполуки  $\text{CrCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$  існують три ізомери:

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$  – фіолетовий (гекасааква хромі хлорид);

$[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_2 \times \text{H}_2\text{O}$  – зелено-голубий (хлоропентааква хромі хлорид);

$[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \times 2\text{H}_2\text{O}$  – зелений (дихлоротетрааква хромі хлорид).

Гідратна ізомерія є частковим випадком сольової ізомерії, де розчинник може мати різну природу, на відміну від води. Наприклад це може бути спирт, диметилсульфоксид тощо.

*Сольова ізомерія* (або *ізомерія зв'язку*) характеризується тим, що ліганди, які входять у внутрішню координаційну сферу, є неорганічні речовини-ізомери, можуть мати різну будову і по різному координуватися щодо центрального атома.

Типовим прикладом можуть служити ксантосолі Кобальту– $[\text{Co}^{3+}\text{NO}_2(\text{NH}_3)_5]\text{X}_2$  (ксантосіль) та  $[\text{Co}^{3+}\text{ONO}(\text{NH}_3)_5]\text{X}_2$  (ізоксантосіль).

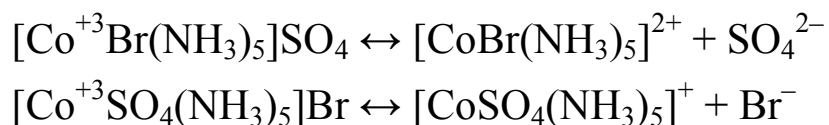
Ксантосолі мають жовте забарвлення і не розкладаються мінеральними кислотами, а ізоксантосолі мають світло коричневе забарвлення і розкладаються мінеральними кислотами.

*Електронна ізомерія* полягає в тому, що центральний іон має різну валентність (ступінь окиснення) у двох однакових за складом комплексах. Наприклад, існує  $[\text{Co}^{2+}(\text{NH}_3)_5\text{NO}]\text{Cl}_2$  – чорний, парамагнітний комплекс та  $[\text{Co}^{3+}(\text{NH}_3)_5\text{NO}]\text{Cl}_2$  – червоний, діамагнітний комплекс. У першому центральний атом  $\text{Co}(\text{II})$  є електронна система  $d^7$ ; у другому  $\text{Co}(\text{III})$  є електронна система  $d^6$ .

*Іонізаційна ізомерія* полягає в існуванні комплексних сполук, які мають однаковий склад, але дисоціюють у водному розчині на різні іони завдяки різному перерозподілі кислотних залишків між внутрішньою та зовнішньою сферами комплексу. До деякої міри цей вид ізомерії подібний до сольової ізомерії.

Наприклад, речовина брутто складу  $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{BrSO}_4$  існує у двох формах:  $[\text{CoBr}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$  (бромопентаамінкобальт(III) сульфат) та  $[\text{CoSO}_4](\text{NH}_3)_5\text{Br}$  (сульфатопентаамінкобальт(III) бромід).

Вони дисоціюють у водному розчині за схемами:



Будову таких комплексних сполук доводять хімічними методами. Із розчину першої речовини осаджуються сульфат-іон у виді  $\text{BaSO}_4$ , а з розчину другої – іон бром у виді  $\text{AgBr}$ .

*Оптична ізомерія.* Розчини деяких комплексів виявляють оптичну активність, тобто повертають площину поляризації світла. За характером зміни кута повороту площини поляризації світла оптично активні комплекси поділяють на ліві (L) та праві (D) ізомери, які називають енантіомери.

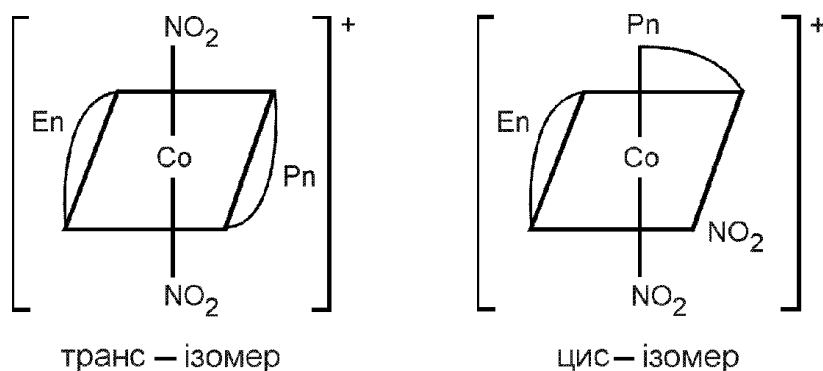
Така ізомерія можлива, якщо комплексна сполука не має центру симетрії, площини симетрії або будь якої невластної осі симетрії більш високого порядку.

Таким чином, оптичними ізомерами називають комплексні сполуки з однаковою молекулярною масою, молекули яких не мають центру та площини симетрії, внаслідок чого вони здатні обертати площину поляризації світла (вліво або вправо).

Оптична активність комплексних сполук може бути обумовлена або асиметрією молекули комплексної сполуки в цілому, або асиметрією лігандів, що входять до складу комплексів.

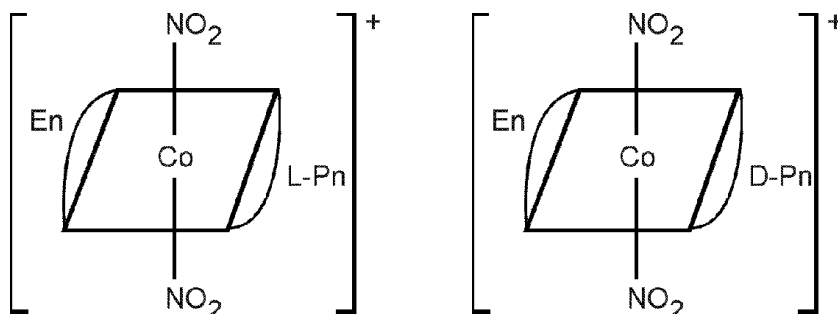
Оптичні ізомери володіють однаковими фізичними та хімічними властивостями, якщо мова йде про властивості неасиметричної природи. Наприклад, молекулярна електропровідність, кислотно-основні, магнітні властивості не залежать від конфігурації оптичного ізомеру. Фізико-хімічні властивості асиметричного характеру у оптичних ізомерів можуть бути суттєво різними.

Проілюструвати оптичну ізомерію можна на прикладі комплексу  $[\text{CoEnPn}(\text{NO}_2)_2]\text{X}$ , де En – етилендіамін  $\text{NH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--NH}_2$ , Pn – пропілендіамін  $\text{NH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}(\text{NH}_2)\text{--CH}_3$ , для якого відомі два геометричні ізомери асиметричної будови:



*транс-* (динітроетилендіамінпропілендіамін-кобальт(III)-іон) та  
*цис-* (динітроетилендіамінпропілендіамін кобальт(III)-іон).

*Цис*-ізомер оптичних ізомерів не має, а *транс*-ізомер має два активні оптичні ізомери по пропілендіаміну:



Питання оптичних ізомерів надзвичайно складне. Існує багато методів розділення оптичних рацематів, але на них зупинятись не будемо.

Комплексні сполуки, які мають власну вісь симетрії можуть бути оптично активними і вони називаються дисиметричними. Якщо в молекулі є кілька джерел дисиметрії, то це зумовлює діастеріоізомерію і приводить до виникнення діастереомерів (діастеріоізомерів).

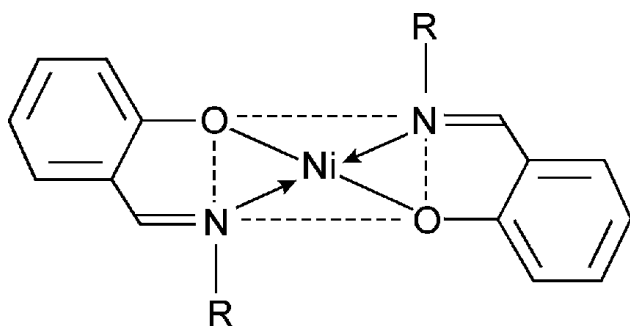
*Координаційна ізомерія.* Координаційними ізомерами називають координаційні сполуки, що мають однаковий склад, але різне розташування лігандів в складі комплексних іонів, які разом утворюють координаційну сполуку. Координаційна ізомерія проявляється в координаційних сполуках, які мають два атоми-комплексоутворювачі в молекулі.

Прикладами координаційної ізомерії можуть бути комплекси  $\text{Pt}^{2+}$ :

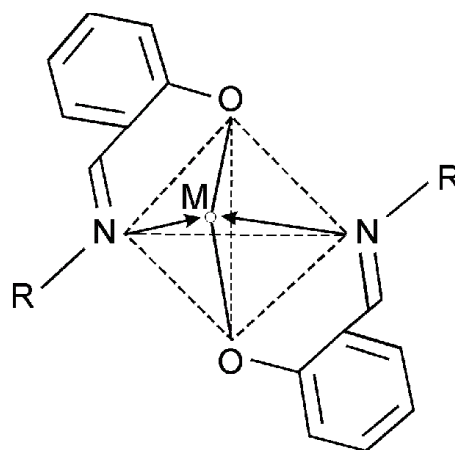


*Аллогональна ізомерія* полягає в тому, що внутрішні координаційні сфери комплексів-ізомерів розрізняються геометрією координаційного поліедру. Наприклад, комплекси Нікелю з N-алкіл-саліцальдімінами можуть існувати у вигляді як «тетраедра», так і «плоского квадрата», причому вони відрізняються

за магнітними властивостями: «квадратні» комплекси є діамагнітними, «тетраедричні» – парамагнітними.

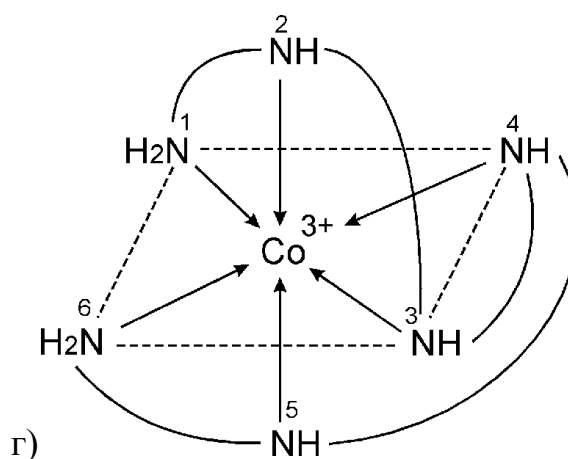
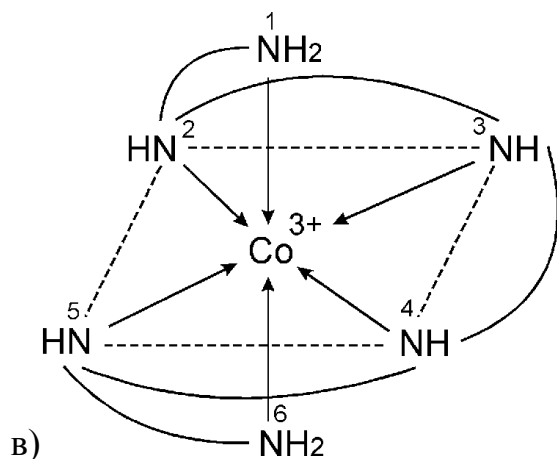
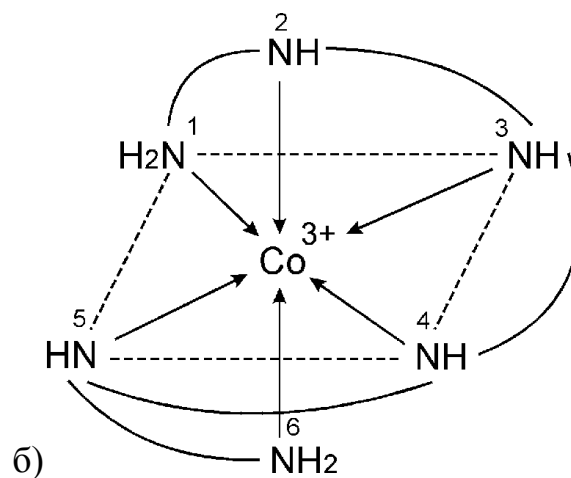
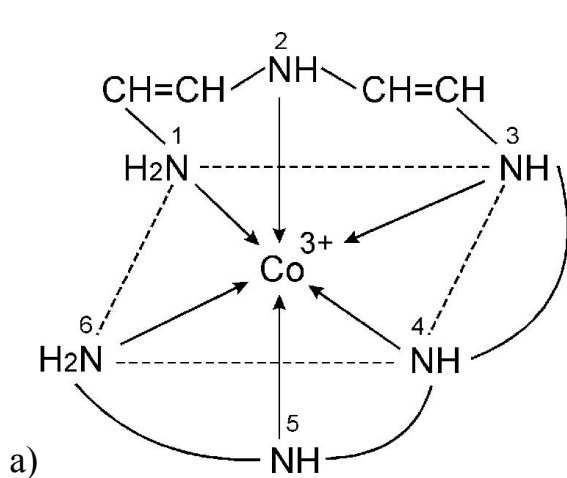


плоский квадрат



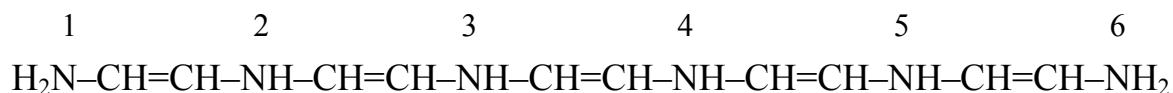
тетраедр

Топологічна ізомерія пов'язана із різним розташуванням у координаційному поліедрі донорних атомів полідентатного ліганду. Наприклад, пентаетиленгексамін (лінпен) з катіоном  $\text{Co}^{3+}$  утворює чотири топологічні ізомери, які було виділено з використанням хроматографії і встановлено їх кристалічну структуру рентгенографією монокристалів.





Ліганд пентаетиленгексамін має формулу:



#### 4.2. Просторова інтерпретація координаційних чисел

З перших кроків становлення координаційної хімії виникало питання про просторову будову координаційних сполук.

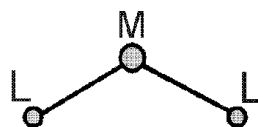
А.Вернер прийняв для всіх комплексів з КЧ=6 октаедричну будову. Тому розглянемо можливі варіанти будови комплексних сполук з різними координаційними числами центрального атома.

**КЧ=2.** Найбільш характерне для елементів підгрупи міді у ступені окиснення +1 ( $\text{Cu}^{+1}$ ,  $\text{Ag}^{+1}$ ,  $\text{Au}^{+1}$ ). Для цих комплексних сполук можливі дві геометричні конфігурації – лінійна та кутова.



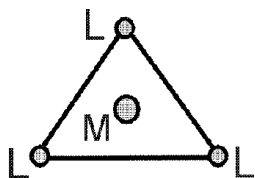
(комплексний іон  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ )

лінійна конфігурація



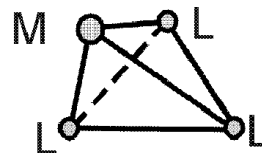
кутова конфігурація

**КЧ=3.** Таких сполук небагато. Для них характерною є конфігурація трикутника. Часто центральний атом розташовується не в центрі трикутника, а над ним (тригональна піраміда).



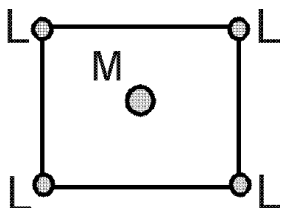
(комплексний іон  $[\text{HgI}_3]^-$ )

трикутник



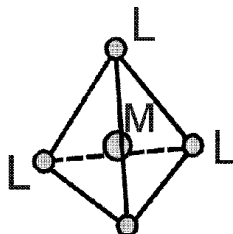
тригональна піраміда

**КЧ=4.** Ці сполуки досить поширені. Для них характерні конфігурації: квадрат, тетраедр, квадратна піраміда:



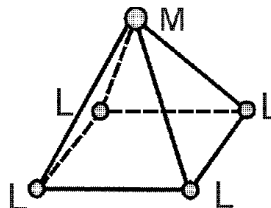
квадрат

(комплексний іон  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ )



тетраедр

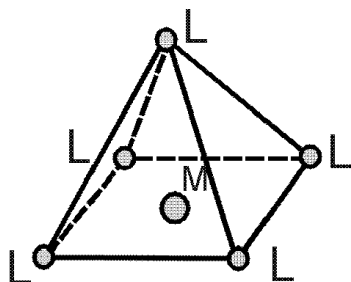
(комплексний іон  $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ )



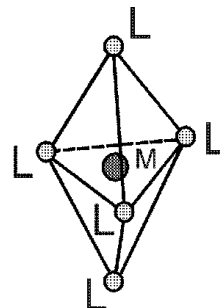
квадратна піраміда

Найбільш вигідною конфігурацією є тетраедр.

**КЧ=5.** За будовою ці комплекси можуть бути як тетрагонально-пірамідальні (комплексний іон  $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ ), так і тригонально-біпірамідальні (комплексний іон  $[\text{CuCl}_5]^{3-}$ ).

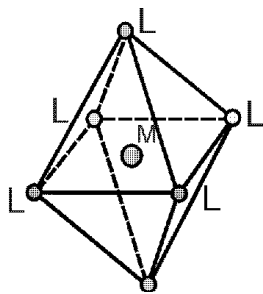


тетрагональна піраміда  
(комплексний іон  $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ )

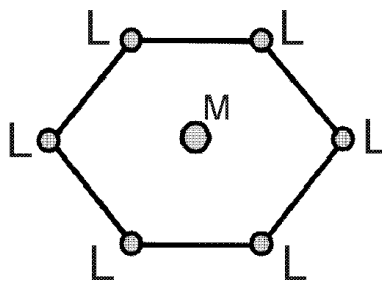


тригональна біпіраміда  
(комплексний іон  $[\text{CuCl}_5]^{3-}$ )

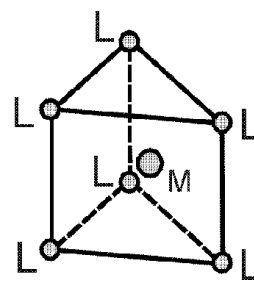
**КЧ=6.** Такі сполуки реалізуються в октаедрі (тетрагональна біпіраміда), плоскому шестикутнику, тригранній призмі. Координаційних сполук з КЧ центрального атома рівним 6 дуже багато.



октаедр

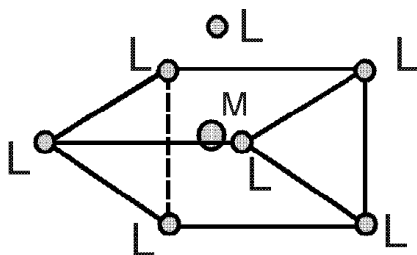


плоский шестикутник

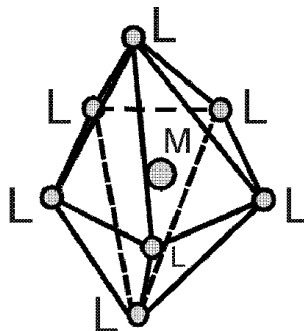


тригональна призма

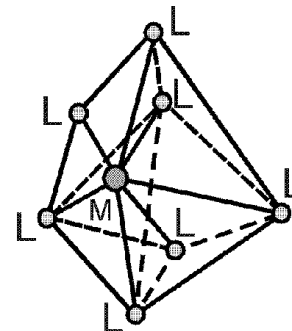
**КЧ=7.** Сполуки з координаційним числом рівним 7, зустрічаються менше. Цьому числу відповідають три геометричні поліедри: 1) тригональна призма, в якій сьомий ліганд розташований над центром однієї з граней призми (координаційний поліедр – одношاپкова призма); 2) пентагональна біпіраміда; 3) тетрагональна біпіраміда, в якій сьомий ліганд розташований над центром однієї з граней.



тригонльна призма

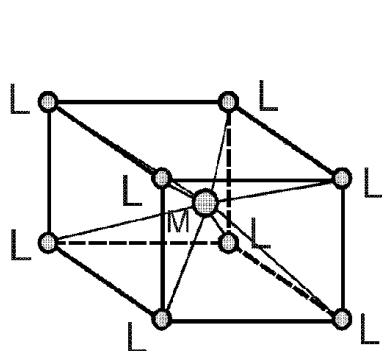


пентагональна біпіраміда

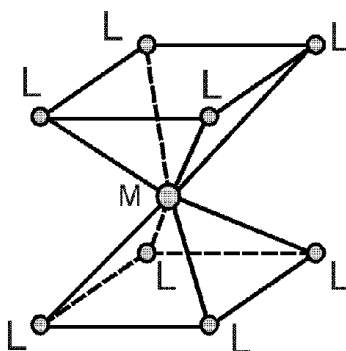


тетрагональна біпіраміда

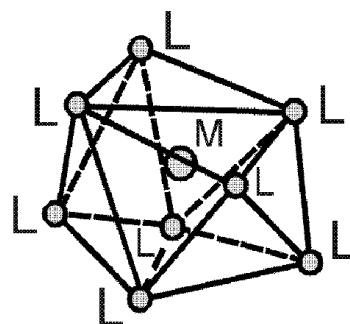
**КЧ=8.** Сполуки з координаційним числом 8 для центрального атома можуть мати геометричні поліедри: куб, квадратна антипризма, додекаедр.



*куб*

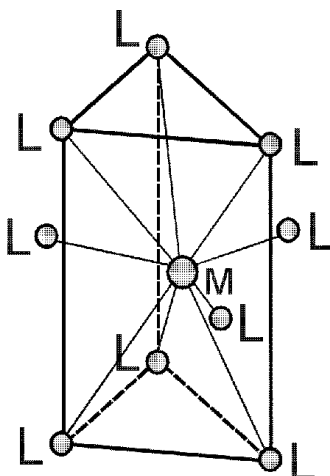


*квадратна антипризма*



*додекаедр*

**КЧ=9.** Характерне для комплексів лантанодів. Являють собою тришпкову тригранну призму.



*тригранна призма*

**КЧ=10,12.** Геометрична будова надзвичайно складна. Їх форма складається із форм кількох поліедрів. Тому одночасно представити їх важко.

### ***Питання для самоконтролю***

1. Які види ізомерії характерні для комплексних сполук із однією координаційною сферою?
2. В чому суть геометричної ізомерії комплексних сполук? Які форми геометричних фігур можуть мати координаційні сфери комплексів?
3. Чим відрізняються один від одного цис- і транс-ізомери комплексів?
4. В чому суть оптичної ізомерії комплексів? Чим може бути обумовлена оптична ізомерія комплексних сполук?

5. В чому суть аллогональної та топологічної ізомерії комплексних сполук?
6. Які конфігурації поліедрів характерні для комплексних сполук з координаційним числом центрального атома рівним 4?
7. В яких геометричних поліедрах реалізуються комплексні сполуки з координаційним числом центрального атома рівним 6?

## Розділ 5.

### Сучасна систематика комплексних сполук

В основу класифікації комплексних сполук за В.Скопенком, слід покласти такі ознаки:

- природу центрального атома;
- природу ліганду;
- характер зв'язку між центральним атомом та лігандом.

Згідно цих вимог можна виділити такі основні групи комплексних сполук:

- 1) Одноядерні комплексні сполуки з позитивним ступенем окиснення центрального атома, до яких належать ацидокомплекси (містять лише координовані кислотні залишки), сполуки амінного типу, гідроксокомплекси, змішанолігандні або різнолігандні та ін.
- 2) Багатоядерні комплексні сполуки, що містять два центральні атоми та більше, які зв'язані між собою містковими лігандами.
- 3) Циклічні комплексні сполуки (підрозділяються на підгрупи: внутрішньо комплексні, хелатні сполуки, макроциклічні).
- 4) Сполуки з міцними зв'язками метал-метал, які в координаційній сфері містять атоми металів, що безпосередньо зв'язані один з одним. Серед сполук зі зв'язками метал-метал найцікавішими є кластерні сполуки.
- 5) Комплексні сполуки, утворення яких зумовлено  $\pi$ -зв'язками (так звані  $\pi$ -комплекси), а також сандвічеві комплексні сполуки.
- 6) Сполуки з нульовим і негативним ступенем окиснення центрального атома, до яких належать карбоніли металів та сполуки типу  $\text{Na}[\text{CoCl}_4]$ .
- 7) Координаційні сполуки, що містять координовані  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ .
- 8) Координаційні сполуки на поверхні твердого тіла (на так званих привитих на поверхні лігандах).
- 9) Іонні асоціати.

Перші три групи координаційних сполук називаються *«вернерівськими комплексами»*. Комплекси з різними лігандами називаються *різнолігандні*.

#### **5.1. Одноядерні комплекси з позитивним ступенем окиснення центрального атома**

Група комплексних сполук з позитивним ступенем окиснення центрального атома включає: ацидокомплекси, гідроксокомплекси,

амінокомплекси, псевдогалогенідні комплекси, сольватокompлексні (аквокомплексні).

*Ацидокомплексні* сполуки утворюються у водних або неводних розчинах при взаємодії іонів металу з надлишком кислотного залишку ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) та ін.

*Гідроксокомплексні* утворюються у водних або водно-органічних розчинах ( $[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$ ,  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$  та ін.

*Аквокомплексні* утворюються у воді при розчиненні у ній неводних солей багатьох металів:  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ,  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ .

*Амінокомплексні* утворюються при координації центральним атомом нейтральних молекул аміаку або інших органічних амінів:  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ,  $[\text{Cu}(\text{En})_2]^{2+}$ .

## 5.2. Багатоядерні комплексні сполуки

Багатоядерними називаються координаційні сполуки, які містять декілька центральних атомів, які зв'язані між собою містковими лігандами. Окремі координаційні поліедри можуть поєднуватися між собою через вершину, ребро або грань (Рис.1). Стійкість таких сполук октаедричної будови зменшується в ряду: з'єднані вершинами більш стійкі за з'єднані ребрами, а ті в свою чергу більш стійкі за з'єднані гранями. Для комплексних сполук тетраедричної будови з'єднання поліедрів ребрами та гранями практично неможливе через сильне електростатичне відштовхування центральних атомів, а плоскочватратні комплексні сполуки можуть поєднуватись вершинами та сторонами.

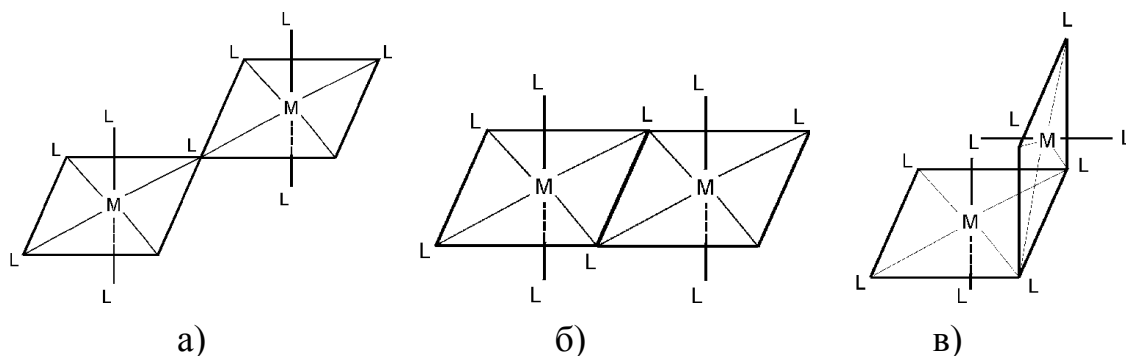
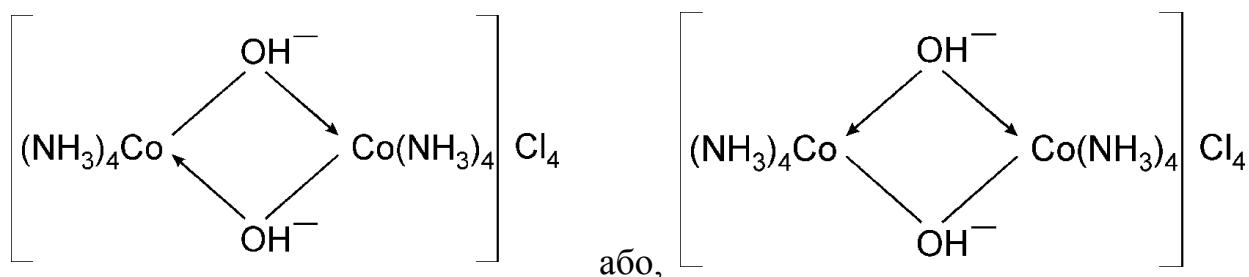
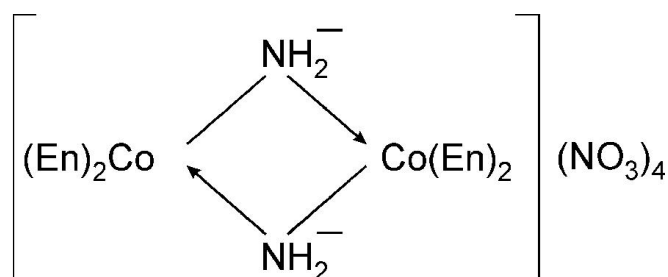


Рис.1. Способи з'єднання координаційних поліедрів у багатоядерних комплексних сполуках октаедричної будови: а) через вершину; б) через ребро; в) через площину

Містковими лігандами найчастіше виступають такі ліганди як  $\text{OH}^-$ ,  $\text{NH}_2^-$ ,  $\text{O}^{2-}$ , гідразин, галогеніди  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , полідентатні органічні ліганди. Прикладом сказаного можуть бути координаційні сполуки:



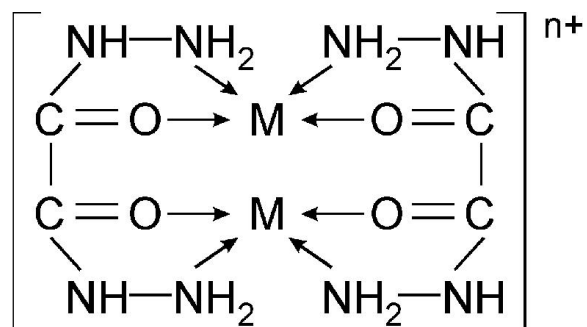
*ди-μ-гідроксо-біс[тетрамінкобальт(III)] хлорид*



*ди-μ-біс[діетилендіамінкобальт(III)] нітрат*

Серед багатоядерних комплексів найчастіше зустрічаються координаційні сполуки з містковим атомом Оксигену: поліоксокатіони, гетерополіоксоаніони. Наприклад,  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ ,  $(\text{VO}_3)_3^{3-}$ ,  $(\text{Cr}_2\text{O}_7)^{2-}$  та інші. До цього класу сполук належать і гетерополікислоти. Аніони цих кислот відносяться до двохструктурних типів: аніон Кегіна  $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  та аніон Доусона  $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{(3+x)-}$ .

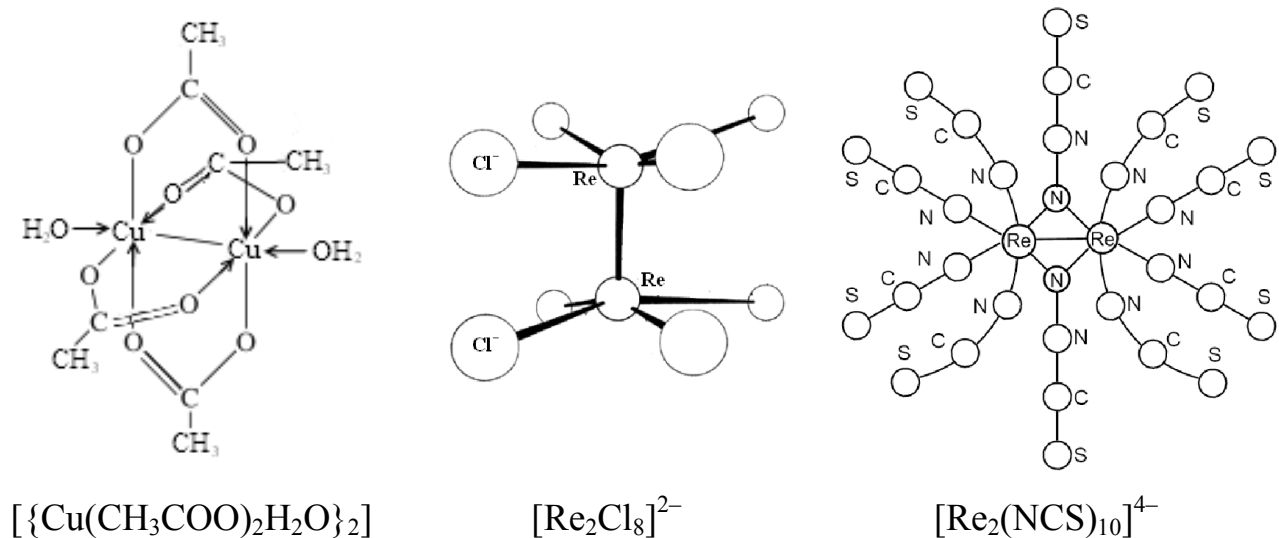
Багатоядерні комплексні сполуки можуть утворювати і полідентатні органічні ліганди, наприклад, дигідразид щавелевої кислоти:



До групи поліядерних комплексних сполук можна віднести не тільки сполуки, в яких роль містків відіграють атоми Оксигену, а й сполуки з мітками –ОН і –OR, це: поліядерні гідроксидні комплексні сполуки, зв'язані з ними ізо-, і гетерополікислоти, їхні солі, тощо.

### 5.3. Сполуки зі зв'язками метал-метал

Здатність утворювати сполуки зі зв'язками метал-метал характерна для багатьох металів. Відомими сполуками такого типу є ацетати деяких металів, зокрема біядерний ацетат міді  $[\{\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{H}_2\text{O}\}_2]$ ,  $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ ,  $[\text{Re}_2(\text{NCS})_{10}]^{4-}$ . Їх просторова будова може бути представлена:



Якщо в утворенні зв'язків метал-метал беруть участь три атоми металів і більше, то такі сполуки називають *класстерними* (cluster – гроно, пучок).

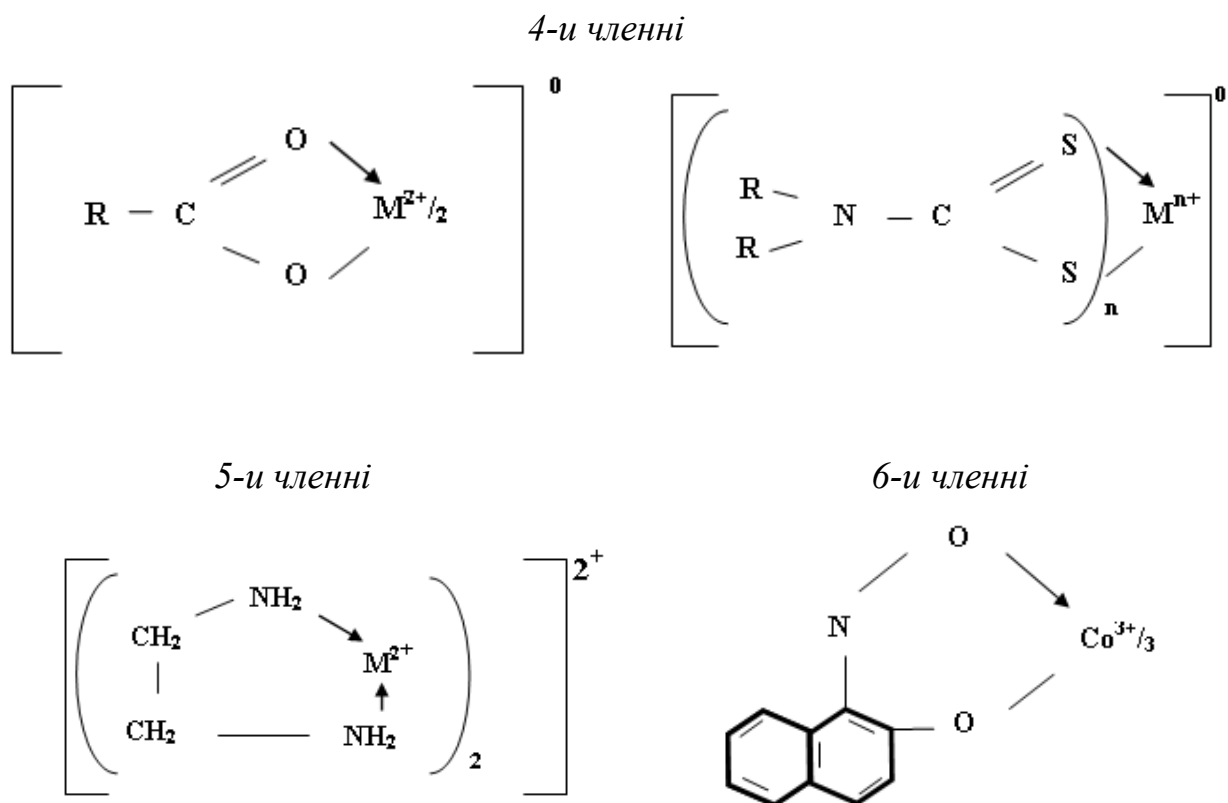
Прикладом таких сполук є  $\text{Zn}_2[\text{Mo}_3\text{O}_8]$ ,  $[\text{Re}_3\text{Cl}_{12}]^{3-}$  та ін.

### 5.4. Циклічні комплексні сполуки

Циклічними комплексними сполуками називаються такі, утворення яких супроводжується виникненням циклів (утворюються тільки полідентатними лігандами). Такі комплексні сполуки ще називають *халатними*.

Коли ми говоримо про цикли, то маємо на увазі, що в утворенні циклу бере участь також іон металу, тобто утворюється металоцикл. Металоцикли, які утворюються, можуть бути:



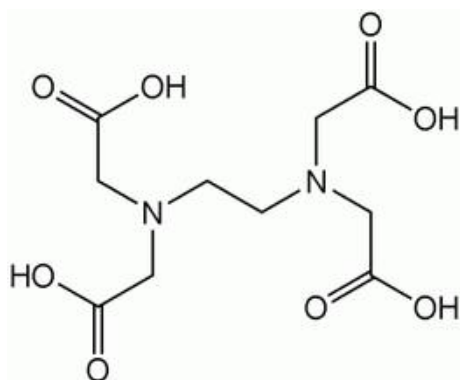


Раніше у науковій та навчальній літературі назва «хелати» відносилася лише до комплексних сполук із нейтрально зарядженими лігандами, а сполуки із лігандами, що мали як аніонну так і нейтральну функціональні групи атомів, носили назву «внутрішньокмплесні». У сучасній літературі ця назва практично зникла.

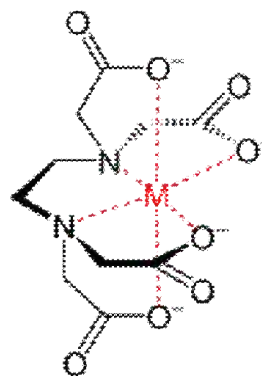
Всі циклічні сполуки характеризуються як стійкі сполуки, особливо ті, які утворюють п'яти- або шести-членний металоцикли, а також макроциклічні комплексні сполуки. Збільшення стійкості комплексних сполук внаслідок утворення металоциклів називається *хелатним ефектом*.

**Правило циклів Чугаєва.** Чим більше металоциклів утворюється в комплексі, тим більш стійкою є комплексна сполука.

Прикладом є ЕДТА (етилендіамінтетраоцтова кислота)  $(\text{HOOCCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ .



*ЕДТА*



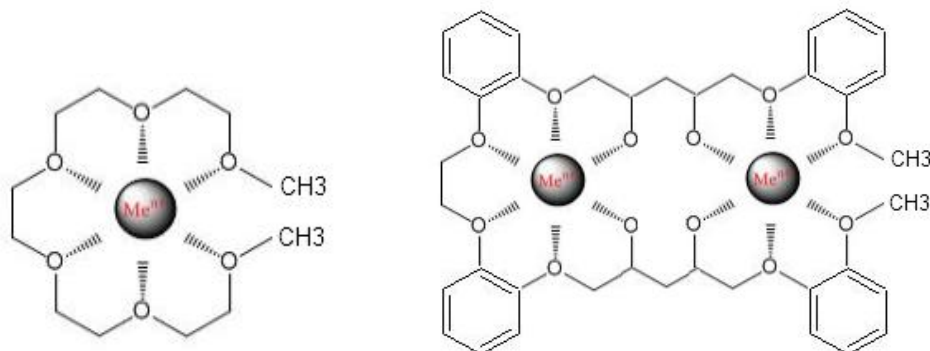
*хелат метал-ЕДТА*

ЕДТА із іонами металів з КЧ=6 утворює 5 п'ятичленних металоциклів, внаслідок чого такі комплексні сполуки є дуже стійкими.

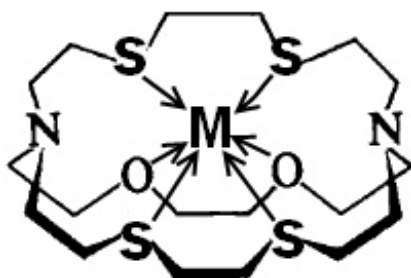
Серед хелатних сполук в окрему групу виділяють комплексні сполуки з макроциклічними лігандами. Такі сполуки є стійкішими за хелати зі звичайними хелатними лігандами.

До таких макроциклічних лігандів належать поданди, криптанди, коронанди, краун-сполуки, калікс[n]арени.

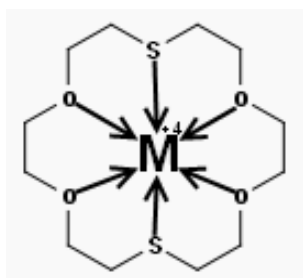
*поданди – ациклічні сполуки*



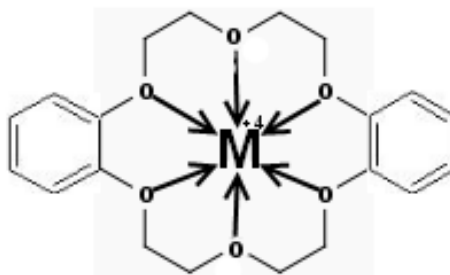
*криптанди – олігоциклічні сферичні сполуки*



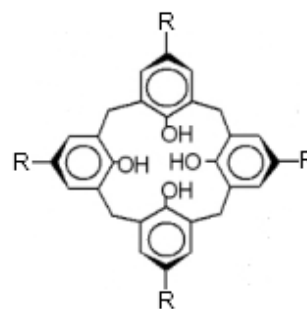
*коронанди – моноциклічні сполуки*



краун-сполука



краунефір

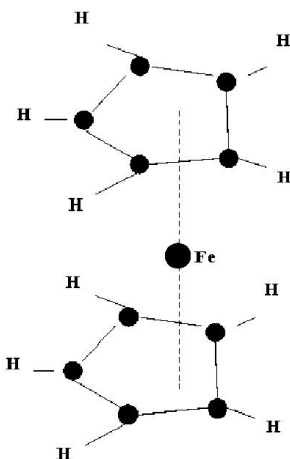


калікс[4]арен

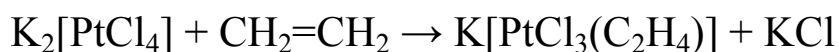
### 5.5. Сполуки, які містять $\pi$ -зв'язки

Перехідні метали утворюють стійкі сполуки з ароматичними та олефіновими лігандами. Прикладом таких сполук є ферецен  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ , сіль Цейзе  $\text{K}_2[\text{PtCl}_3(\text{CH}_2=\text{CH}_2)]$ , ди(бензол) хром  $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$ . Будова таких сполук дуже різноманітна. Наприклад, ферецен має «сендвічеву» структуру.

У  $\pi$ -комплексах координаційне число центрального атома стає невизначеною величиною. Так, у сполуці  $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$  координаційне число Хрому можна вважати рівним 12 (за числом атомів, найближчих до центрального атома) або 6 (за числом координованих до центрального атома електронних пар), або 2 – якщо розглядати бензен як монодентантний ліганд.

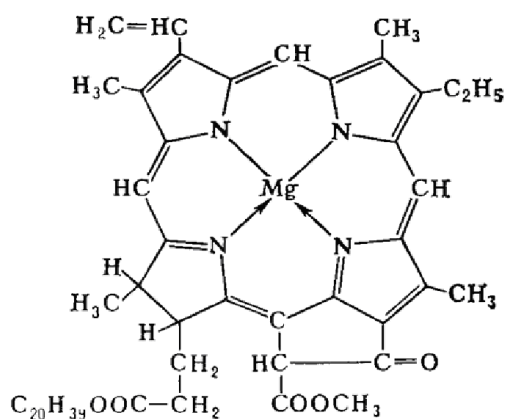


Сіль Цейзе  $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$  утворюється по реакції:

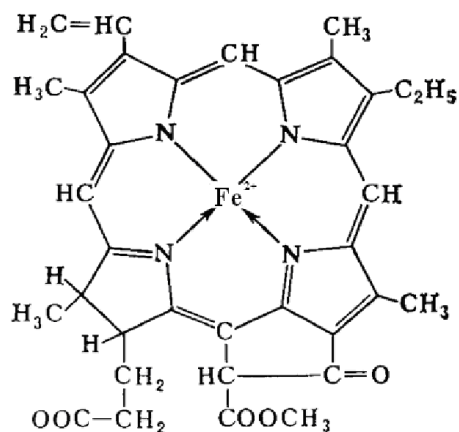


До макроциклічних комплексних сполук належать ряд важливих природних сполук: хлорофіл, гемоглобін, вітамін В12 та ін. У цих сполуках іон металу (Магній, Ферум(III), Кобальт) утворюють комплекси із порфірином з чотирма донорними атомами Нітрогену. Координаційна не насиченість

центрального атома дає можливість порфірину приєднувати молекулу  $O_2$  та  $CO_2$  і проявляти каталітичну активність.



*хлорофіл*

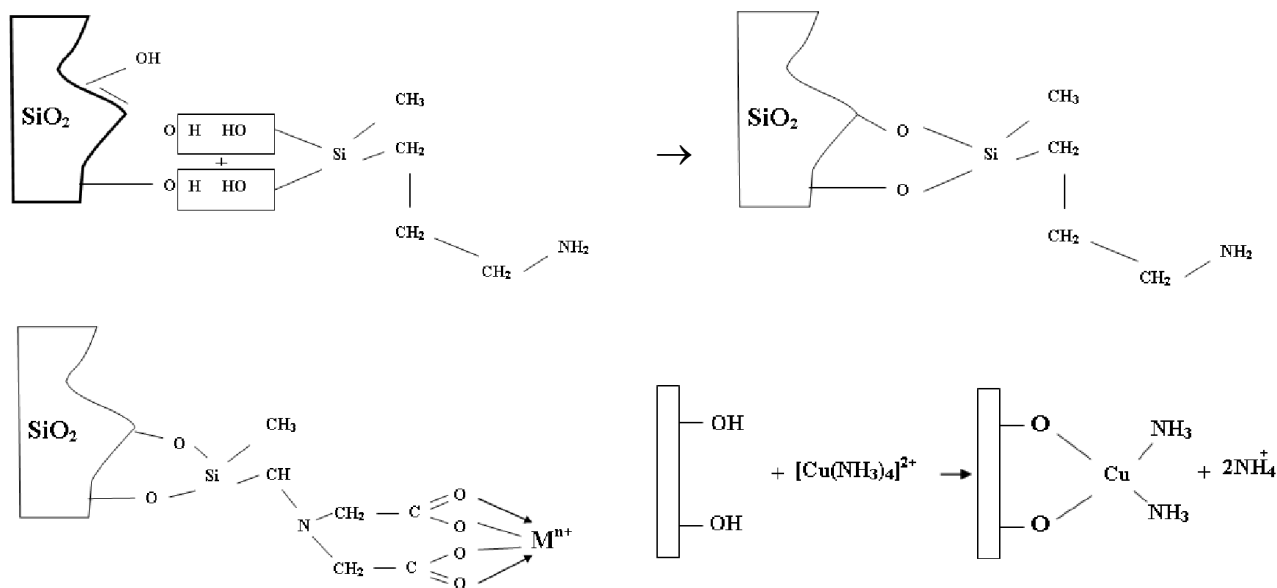


*гемоглобін*

### 5.6. Комплексні сполуки на поверхні твердого тіла

Існує дуже багато природних, а особливо синтезованих матеріалів з високорозвиненою поверхнею, що містять «прикріплені» сполуки з різними донорними атомами. Протягом останніх двох десятиріч інтенсивно досліджуються реакції комплексоутворення на поверхні таких речовин. Утворені на поверхні комплексних сполук застосовуються як каталізatori, сорбенти для розділення металів у розчині, фотоперетворювачі енергії, тощо.

Як тверді носії, на яких прививають молекули-комплексоутворювання можуть бути використані силікагель, поліуретан та інші матеріали.



### 5.7. Координаційні сполуки, що містять координовані $O_2$ , $N_2$ , $H_2$

Координаційні сполуки з молекулярним киснем було відкрито під час вивчення процесів надходження і трансформації кисню повітря в живих організмах. Спочатку молекула кисню зв'язується з гемоглобіном, що містить гем – координаційний вузол, в якому атом заліза (II) оточений чотирма донорними атомами азоту, п'яте місце займає азот поліпептидного ланцюга, а шосте вакантне місце – молекула кисню.

У 1964 році з'явилася перша публікація російських дослідників Вольліна і Шура, в якій було повідомлено про здатність розчинів деяких комплексів перехідних металів фіксувати молекулярний азот.

Такими комплексами є  $[Co(N_2)(PPh_3)_3]$ ,  $[Ru(H_2)(N_2)(PPh_3)_3]$ ,  $[Fe(H_2)(N_2)(PPh_3)_3]$ , де  $PPh_3$  – трифенілфосін. У одноядерних сполуках молекула азоту приєднується до металу одним атомом Нітрогену.

У 1984 році вчені із США опублікували роботу, в якій повідомлялося про координаційні сполуки металів з молекулою водню. Серед них такі стабільні як:  $[Fe(H_2)(H)PPh_3]^+$ ,  $[Pt(Cl)(H)(Pet_3)_2]$  – сполука з атомарним воднем, де  $Pet_3$  – триетилфосфін.

#### ***Питання для самоконтролю***

1. Які ознаки класифікації комплексних сполук за В. Скопенком покладені в основу?
2. Перерахуйте типи комплексних сполук, які належать до групи одноядерних з позитивним ступенем окиснення центрального атома.
3. За рахунок чого можливе утворення біядерних та багатоядерних координаційних сполук?
4. Які координаційні сполуки називаються кластерними? Наведіть приклади таких сполук.
5. Які комплексні(координаційні) сполуки називаються циклічними? Які ліганди можуть утворювати циклічні сполуки?
6. В чому суть правила циклів Чугаєва?

7. Скільки метало циклів з іонами металів може максимально утворювати ЕДТА?
8. Які природні комплексні сполуки з макроциклічними лігандами Ви знаєте?
9. Назвіть макроциклічні ліганди, які утворюють комплексні сполуки з іонами металів.
10. Чим відрізняються координаційні *краун-сполуки* від координаційних сполук *краунефірів*?
11. Чи можливе існування координаційних сполук з нульовим та негативним ступенем окиснення центрального іона? Приведіть приклади.

## Розділ 6.

### Кінетика реакцій за участю комплексних сполук

#### 6.1. Швидкість хімічних реакцій

Відомо, що реакції комплексоутворення, як і всі хімічні реакції, відбуваються з різною швидкістю.

*Швидкість гомогенної реакції, яка відбувається при постійному об'ємі та постійній температурі, називається фізична величина, що визначається зміною концентрації реагентів або продуктів реакції за одиницю часу.*

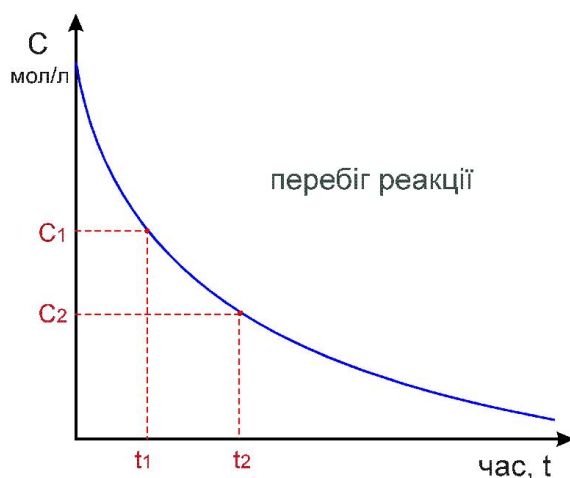


Рис.2. Залежність зміни концентрації вихідних речовин від часу.

Для реакції  $aA + bB \leftrightarrow dF + dD$  швидкість хімічної реакції можна визначити за рівнянням:

$$V = \pm \frac{\Delta c_i}{\Delta t_i} = -\frac{\Delta c(A)}{a\Delta t} = -\frac{\Delta c(B)}{b\Delta t} = \frac{\Delta c(F)}{c\Delta t} = \frac{\Delta c(D)}{d\Delta t}$$

де  $a, b, c, d$  – стехіометричні коефіцієнти,  $\Delta c_i = c_{i2} - c_{i1}$  – зміна концентрації компонента (A, B, F або D) за певний проміжок часу  $\Delta t = t_2 - t_1$ .

Швидкість реакції залежить від багатьох факторів, основними з яких є природа реагентів, агрегатний стан, концентрація, температура, наявність каталізатора, тощо.

*Вплив природи реагентів.* Під природою реагентів розуміють агрегатний стан реагуючих речовин, тип хімічного зв'язку між атомами хімічних елементів

в молекулах реагуючих речовин та енергію активації реагуючих речовин. За однакових умов різні речовини реагують між собою з різною швидкістю. У газовій і рідкій фазах, як правило, реакції відбуваються швидше, ніж у твердій.

*Вплив концентрації.* Збільшення кількості частинок реагентів в одиниці об'єму збільшує частоту зіткнень між ними, при цьому зростає площа стикання. І хоча не кожне зіткнення веде до утворення продукту, однак ймовірність взаємодії зростає, тому зростає і швидкість реакції.

Кількісно вплив концентрації на швидкість хімічної реакції описується **законом діючих мас**: швидкість гомогенної хімічної реакції за даної температури пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин (для рідких і газоподібних речовин) у ступенях, які відповідають їх стехіометричним коефіцієнтам.

Для реакції  $aA + bB \leftrightarrow cF + dD$  математично цей закон записується:

$$V = kC_A^a C_B^b,$$

де  $C_A$ ,  $C_B$  – концентрації речовин А, В (моль/л),  $a$ ,  $b$  – стехіометричні коефіцієнти у рівнянні реакції,  $k$  – константа швидкості (не залежить від концентрації, а залежить від температури і природи реагентів).

Описана залежність вірна для реакцій в *гомогенному стані*. Якщо реакція відбувається в *гетерогенній системі*, то її швидкість залежить від площі стикання реагентів. У вираз швидкості гетерогенної хімічної реакції не входять значення концентрацій реагентів, що перебувають у твердій фазі, але враховуються концентрації рідких і газоподібних компонентів (іноді для останніх використовують значення парціального тиску).

Існують реакції, які відбуваються в одну стадію – *елементарні* реакції, і реакції, що відбуваються у кілька стадій – *складні*.

У випадку елементарної реакції відбувається один процес і хімічне рівняння описує її справжній механізм.

Для складних багатостадійних реакцій у хімічному рівнянні часто об'єднують кілька стадій і воно показує лише реагенти і продукти, але не відображає реального механізму проходження процесу. Для кожної з цих стадій можна визначити швидкість. Стадія, яка відбувається з найменшою швидкістю, визначає загальну швидкість процесу та називається *лімітуючою*.



Вплив температури на швидкість хімічної реакції описується **правилом Вант-Гоффа**: збільшення температури на кожні  $10^0\text{C}$  веде до зростання швидкості реакції у 2–4 рази:

$$V_{T_2} = V_{T_1} \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}},$$

де  $V_{T_1}$ ,  $V_{T_2}$  – швидкість реакції відповідно за температури  $T_1$  і  $T_2$ ,  $\gamma$  – температурний коефіцієнт швидкості реакції (визначається експериментальною є характерною величиною для кожної реакції).

Взагалі комплекси можуть взаємодіяти з іншими лігандами. Комплекси, ліганди яких у внутрішній сфері швидко зміщуються іншими лігандами, називаються *лабільними*. Комплекси, у яких ліганди заміщуються повільно, називаються *інертними*.

Реакції комплексоутворення характеризуються певною *енергією активації* ( $E_{ак}$ ).

*Енергія активації* – це та енергія, яку необхідно надати молекулам реагуючих речовин, щоб перевести їх в активний стан ( $E_{ак}$ , Дж/моль).

Залежність константи швидкості від енергії активації описується рівнянням Арреніуса:

$$k = k_0 e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

де  $k_0$  – передекспоненційний множник,  $E_a$  – енергія активації,  $R$  – універсальна газова стала,  $T$  – температура.

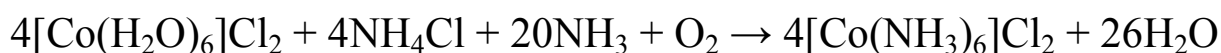
Деякі реакції комплексоутворення протікають дуже повільно і тому для одержання багатьох комплексних сполук необхідно підвищувати температуру, концентрацію вихідних реагентів, збільшувати час реакції. Однак швидкість реакції комплексоутворення також можна збільшити за рахунок використання *каталізаторів*.

*Речовини, які збільшують швидкість хімічних реакцій, беручи участь у проміжних стадіях, але не витрачаються на утворення продуктів реакції називають каталізаторами.*

Каталіз реакцій комплексоутворення може бути гомогенним та гетерогенним. Якщо реагенти і каталізатор перебувають в одній фазі, каталіз називають *гомогенним*, а коли в різних – *гетерогенним*. В останньому випадку швидкість реакції залежить і від площі стикання реагентів, оскільки реакція відбувається на поверхні каталізатора.

Прикладом використання гетерогенного каталізу в реакції комплексоутворення є одержання гексаамінкобальтихлориду  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ .

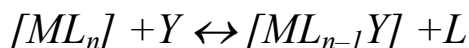
Якщо до реакційної суміші, що містить  $\text{CoCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , надлишок аміаку додати «деревного вугілля», то одержується виключно  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ :



У данній реакції «деревне вугілля» грає роль каталізатора.

Швидкість реакції важлива величина, за допомогою якої можна встановити механізм реакції комплексоутворення.

Реакції обміну лігандів у загальному вигляді можна описати рівнянням:



Механізм таких реакцій можна описати за допомогою різних моделей:

*Асоціативний механізм I:*  $[\text{ML}_n] + \text{Y} \leftrightarrow [\text{ML}_n]\text{Y} \leftrightarrow [\text{ML}_n\text{Y}] \leftrightarrow [\text{ML}_{n-1}\text{Y}] + \text{L}$

*Дисоціативний механізм II:*  $[\text{ML}_n] + \text{Y} \leftrightarrow [\text{ML}_{n-1}] + \text{L} + \text{Y} \leftrightarrow [\text{ML}_{n-1}\text{Y}] + \text{L}$

У реакції обміну за механізмом I на першому етапі утворюється зовнішньосферний асоціат, концентрація якого визначається константою утворення  $K_{ac}$ . На другому етапі відбувається утворення комплексу з підвищеним координаційним числом. Такий механізм реакції комплексоутворення називається *асоціативний* ( $\text{S}_{\text{N}}2$ ), а швидкість реакції визначається константою  $K_{ac}$ . Швидкість реакції заміщення, яка проходить за асоціативним механізмом I визначається повільною стадією утворення проміжного продукту (асоціату  $[\text{ML}_n\text{Y}]$ ) і є реакцією другого порядку:

$$V_{ac} = -\frac{d[\text{ML}_n]}{dt} = K_{ac} [\text{ML}_n][\text{Y}]$$

Якщо реакція проводиться за умов істотного надлишку реагенту Y, його концентрація в процесі реакції змінюється мало і швидкість реакції заміщення відповідає рівнянню:

$$V_{ac} = K_{ac} [\text{ML}_n]$$

У реакції обміну за механізмом II проміжною сполукою в реакції є комплекс з меншим координаційним числом, ніж вихідний комплекс, концентрація якого визначається константою швидкості  $K_{\text{дис}}$ . Такий механізм протікання реакції називається *дисоціативним* ( $S_N1$ ). Реакція заміщення, яка відбувається за дисоціативним механізмом, є реакцією першого порядку і швидкість її визначається рівнянням:

$$V_{\text{дис}} = -\frac{d[ML_n]}{dt} = K_{\text{дис}}[ML_n]$$

Механізм протікання реакції заміщення при комплексоутворенні можна визначити:

- за теплою реакції комплексоутворення;
- за ентропією реакції (змінюю ентропію);
- за об'ємами активації реакцій.

Особливий інтерес у з'ясуванні механізмів реакцій пов'язаний із визначенням об'ємів активації. Об'єм активації – складна величина, яка залежить:

- а) від парціального молекулярного об'єму ліганду, що виходить із комплексу – при дисоціативному механізмі;
- б) від парціального молекулярного об'єму ліганду, що вступає (входить) в комплекс при асоціативному механізмі.

### ***Правила в реакціях комплексоутворення.***

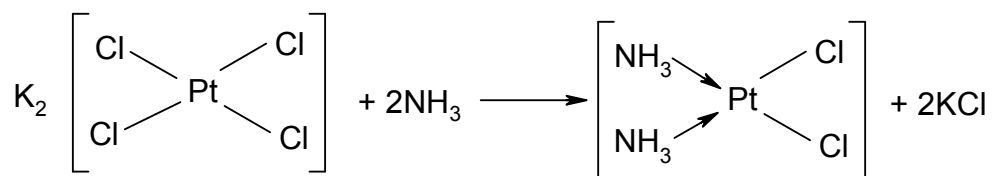
Комплексні сполуки підкоряються всім основним хімічним законам. Встановлення закономірностей, які визначають напрямки реакції в комплексах здійснювалося на класичних прикладах – перш за все комплексах платини.

Особливістю сполук платини являється їх стійкість по відношенню до розчинників. Крім того, Pt (II) і Pt (IV) здатні координувати різні ліганди.

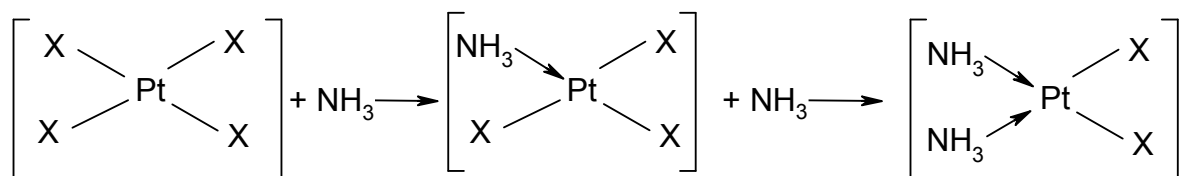
Особливості реакцій комплексних сполук узагальнені в деякі закономірності (правила).

***Правило Пейроне.*** При дії амінів на хлоро-бromo- та інші ацидокомплекси платини (II) утворюються діаміни *цис*-будови незалежно від природи аміну.

Наприклад:



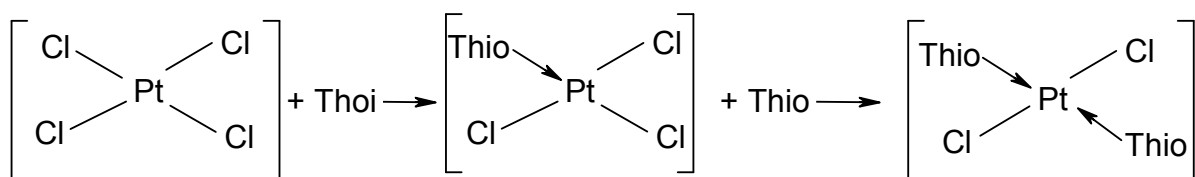
Багато кислотних залишків володіють підвищеним транс-впливом, а молекули амінів – пониженим. Це призводить до того, що ацидогрупи  $X$  в комплексі  $[PtX_4]^{2-}$  виявляються лабільними, тому при взаємодії з аміаком (аміном) спочатку утворюється моноамін  $[PtX_3A]^-$ . В цьому комплексі три  $X$ -групи не є рівноцінними. Дві із цих груп на координаті  $X-Pt-X$  являються лабільними, тоді як третя на координаті  $A-Pt-X$  є інертною. Тому при подальшій дії аміну на комплекс  $[PtX_3A]^-$  йде заміна  $X$ -групи на координаті  $X-Pt-X$ .



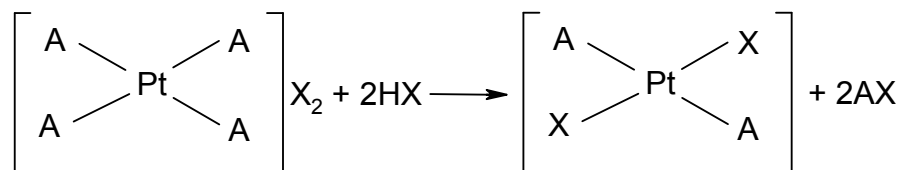
де  $X$  – ацидоліганд,  $\text{NH}_3$  – аміак.

Інша картина спостерігається, при взаємодії солей типу  $K_2[PtCl_4]$  з лігандами підвищеної транс активності, наприклад з тіомочевиною.

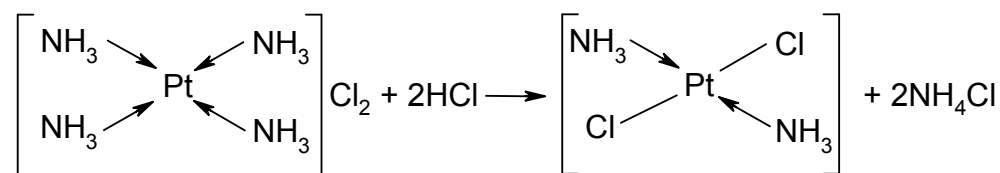
Дія тіомочевини (Thio) на  $K_2[PtCl_4]$  приводить до утворення  $[Pt(\text{Thio})_2Cl_2]$  з розташуванням однойменних лігандів у транс-положенні:



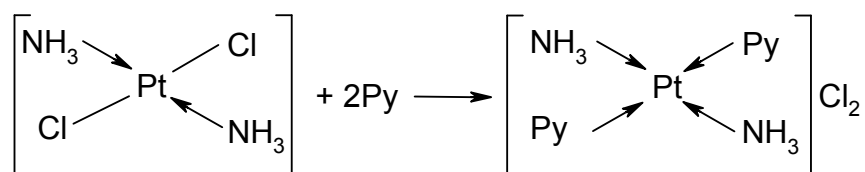
**Правило Йоргенсена.** Суть правила в тому, що при дії на тетрааміно комплекси  $Pt(II)$  складу  $[PtA_4]X_2$  зовнішньосферного аніона  $X^-$  або кислоти  $HX$  утворюються комплекси складу  $[PtA_2X_2]$  транс-будови:



Ці реакції називаються *транс*-розщепленням або *транс*-елімінуванням. Вони були детально досліджені С.Йоргенсеном і названі його ім'ям.



Якщо комплекс *транс*-дихлордіамін платини (II)  $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$  обробити надлишком якогось іншого аміну (*Py*), то утвориться *транс*-форма змішаного амінокомплексу:

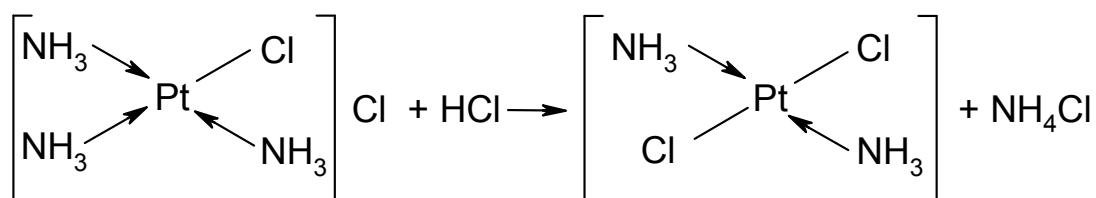


**Закономірності *транс*-впливу.** І.Черняєвим у 1926 р. експериментально встановлено закономірність *транс*-впливу. Суть його полягає в тому що міцність зв'язку між лігандами і іонами комплексоутворювачами (центральними атомами) залежить не тільки від природи центрального атому, але і від природи ліганду, який знаходиться в *транс*-положенні по відношенню до першого ліганду. Природа *транс*-ліганду має основне значення для відносної міцності зв'язку з комплексоутворювачем тієї чи іншої групи атомів. Вивчення ступеня *транс*-впливу одних лігандів на інші надало можливість одержати ряд лігандів у порядку зменшення *транс*-активності:



Чим вища *транс*-активність ліганду, тим менша міцність зв'язку з комплексоутворювачем його *транс*-партнера, що сприяє полегшенню його заміщення іншими лігандами.

Так, якщо взяти комплекс  $[\text{PtCl}(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$ , то молекула аміаку, що розташована на одній діагоналі з хлоридом, більш рухлива, ніж дві інші молекули аміаку. Взаємодія такого комплексу з  $\text{HCl}$  приводить до утворення тільки *транс*-ізомера:



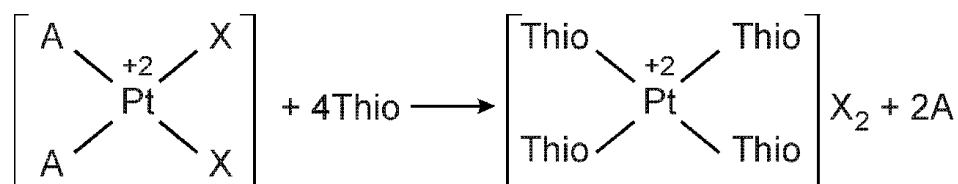
У сполуках зі змішаними лігандами відбувається перерозподіл електронної густини у системі зв'язків, що призводить до компенсаційної залежності довжин, частот, зарядів і енергій зв'язків. Тому *транс*-вплив атомів не є унікальною особливістю комплексних сполук, а лиш окремим випадком ефекту конкуренції лігандів за володіння валентними електронами.

У комплексних сполуках у міру підвищення полярності зв'язків у внутрішній сфері збільшуються негативні заряди лігандів, їх електростатична взаємодія на певному етапі може перевищити взаємодію *транс*-партнерів через центральний атом. Отже, ліганди в переважно іонних речовинах будуть взаємодіяти за *цис*-механізмом, переважно ковалентних – за *транс*-механізмом. Досвід показав, що ряди *транс*- і *цис*-впливу оборотні, тобто найбільш активні *транс*-ліганди проявляють мінімальний *цис*-вплив.

Слід зазначити, що в результаті *транс*-впливу відбувається іонізація ліганду, який піддається такому впливу, причому міцність його зв'язків при цьому не зменшується, а іноді і навпаки збільшується. Однак, в водних розчинах полярні зв'язки краще дисоціюють завдяки процесу гідратації. Якщо вивчати поведінку комплексних сполук в неводних розчинниках, то ряд *транс*-впливу може істотно змінитися і навіть обернутися. Тому, згідно І.Черняєва, головним ефектом *транс*-впливу слід вважати саме іонізацію ліганду, а хімічну поведінку речовини наслідком цього впливу і властивостей середовища.

Правило *транс*-впливу відіграло важливу роль у розробці методів синтезу геометричних ізомерів.

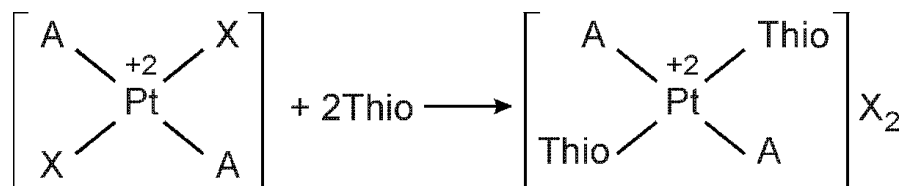
**Правило Курнанова** відноситься до взаємодії сполук двовалентної платини з тіомочевиною. Виявилося, що *цис*-діаміни платини, включаючи і деякі циклічні сполуки, реагують з тіомочевиною згідно рівняння з утворенням тетратіомочевинних комплексів.



*цис-діамін*

(*A* – амін, *X* – аніон кислотного залишку)

Транс-діаміни в тих же умовах утворюють діаміндітіомочевинні комплекси транс-будови. Такий механізм реакції обумовлений високою транс-активністю тіомочевини.



*транс-діамін*

(*A* – амін, *X* – аніон кислотного залишку)

## 6.2. Стійкість комплексних сполук

На стійкість комплексних сполук впливає багато факторів, які зумовлені станом і характером центрального атома та ліганда, а також зміною температури та інших умов. Існує два різних види стійкості – *термодинамічна* і *кінетична*. Термодинамічна стійкість (характеризує стабілізацію валентного стану) визначається на основі енергії зв'язку метал-ліганд, константи рівноваги процесів дисоціації комплексних сполук або їх окиснювально-відновних потенціалів. Кінетична стійкість характеризує швидкість і механізми хімічних реакцій, процеси заміщення, ізомеризації, рацемізації і реакції з переносом заряду (електрона), а також термодинамічні характеристики, які описують утворення проміжних частинок чи активних комплексів.

Термодинамічно комплексні сполуки поділяються на *стійкі* та *нестійкі*, з кінетичних позицій – на *лабільні* та *інертні*.

*Лабільними* називають комплексні сполуки, які порівняно легко обмінюють ліганди внутрішньої сфери на інші ліганди.

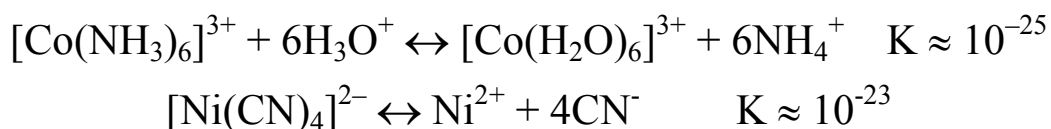
*Інертні* – комплексні сполуки, які важко обмінюють ліганди внутрішньої сфери на інші ліганди.

Якщо  $E_{ак}$  реакції мала, то швидкість протікання реакції велика – комплекси лабільні, а якщо  $E_{ак}$  реакції велика, то швидкість реакцій мала – комплекси інертні.

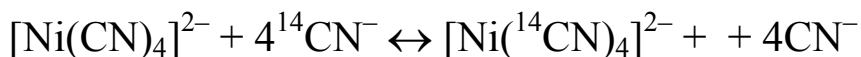
Терміни лабільні та інертні комплекси часто вживають неправильно. Так, термодинамічно стійкі комплекси можуть бути і інертними, і лабільними, а нестійкі – частіше лабільні, але можуть бути й інертними.

Наприклад,  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  і  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  мають майже однакові енергії зв'язку (116 і 122 ккал/моль), тобто володіють приблизно однаковою стійкістю, але перший комплекс лабільний і швидко обмінює ліганди, а другий – інертний і обмінює ліганди повільно.

Відмінності між кінетичною і термодинамічною стійкістю можна продемонструвати на прикладі комплексів  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  та  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ , для яких приведено константи рівноваг:



Термодинамічно нестійкий аміачний комплекс  $\text{Co}(\text{III})$  ( $K \approx 10^{-25}$ ) внаслідок своєї кінетичної інертності може існувати без змін в кислому розчині протягом декількох діб, тоді як ціанідний комплекс  $\text{Ni}(\text{II})$ , не дивлячись на велику термодинамічну стійкість, проявляє велику кінетичну лабільність, обмінюючи свої ціанід  $\text{CN}^-$ -іони на додані радіоактивно помічені  $^{14}\text{CN}^-$ -іони.



Для комплексів з координаційним числом шість можна передбачити, які комплекси будуть лабільні, а які інертні. І.Таубе перший звернув на це увагу, вказавши, що електронна структура комплексу істотно впливає на швидкість реакцій, в які він вступає. Класифікація шестикоординаційних комплексів за числом і типу d-електронів центрального атома наступна:

#### *Лабільні комплекси:*

1) Комплекси, в яких центральний атом металу містить d-електрони на  $e_g$ -орбіталях ( $d_{x^2-y^2}$  та  $d_{z^2}$ -орбіталі, спрямовані до шести лігандів), наприклад  $[\text{Ga}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ ,  $d^{10}(t^6_{2g}e^4_g)$ ;  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ,  $d^7(t^5_{2g}e^2_g)$ ;  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ,  $d^9(t^6_{2g}e^3_g)$ ;  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ,  $d^8(t^6_{2g}e^2_g)$ ;  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ,  $d^5(t^3_{2g}e^2_g)$ .

2) Комплекси, які містять менше трьох d-електронів, наприклад  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ,  $d^1$ ;  $[\text{V}(\text{Phen})_3]^{3+}$ ,  $d_2$ ;  $[\text{CaEDTA}]^{2-}$ ,  $d^0$ .



### Інертні комплекси:

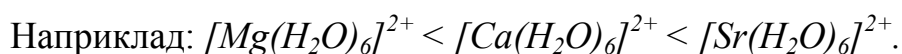
Октаедричні  $d^3$ -комплекси та низькоспінові  $d^4$ -,  $d^5$ - та  $d^6$ -системи, наприклад  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ,  $d^3(t^3_{2g})$ ;  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  $d^5(t^5_{2g})$ ;  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ ,  $d^6(t^6_{2g})$ ;  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ ,  $d^6(t^6_{2g})$ .

Використовуючи цю класифікацію, можна передбачити, чи буде октаедричний комплекс інертним або лабільним, якщо відомі його магнітні властивості (високоспіновий або низькоспіновий комплекс) і число  $d$ -електронів в центральному атомі.

Розглядаючи заряд і розміри центрального атома комплексу, можна також більш детально охарактеризувати швидкість реакцій, в які вступає даний комплекс. Правила, які використовуються для пояснення стійкості комплексів успішно застосувати й для пояснення їх кінетичного поведінки. Невеликі високозаряджені іони утворюють найбільш стійкі комплекси. Ці ж іони утворюють комплекси, які повільно вступають в хімічні реакції. Таким чином, лабільність комплексів зменшується зі збільшенням заряду центрального атома для ізоелектронного ряду  $[\text{AlF}_6]^{3-} > [\text{SiF}_6]^{2-} > [\text{PF}_6]^{-} > [\text{SF}_6]^0$ . Аналогічно швидкість обміну води зменшується зі збільшенням заряду катіона в ряду  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n]^+ > [\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+} > [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ .



Комплекси з невеликим іонним радіусом центрального іона реагують повільніше, ніж з великим:



У серії октаедричних комплексів з однаковими лігандами найбільш повільно реагують комплекси з найбільшим відношенням заряду до радіусу центрального іона.

Чотирикординаційні комплекси (як тетраедричні, так і плоскі квадратні) реагують в основному швидше, ніж аналогічні шестикординаційні системи. Вище було відзначено, що дуже стійкий комплекс  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  швидко обмінюється з  $^{14}\text{CN}^-$ . Швидкість же такого обміну для шестикординаційних комплексів, які характеризуються близькою стійкістю, мала, наприклад для  $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$  та  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ . Велика швидкість реакцій з чотирикординаційними комплексами обумовлена, тим фактом, що в них навколо центрального іона достатньо місця для входження в координаційну

сферу п'ятої групи. Наявність цієї додаткової групи буде сприяти витісненню одного з початкових лігандів.

Як раніше було зазначено вище, швидкість реакції заміщення залежить від її механізму, тобто від конфігурації і енергії активованого комплексу, а отже, відповідно, від енергії активації. Для октаедричних систем на енергію активації в більшій мірі впливає розрив зв'язку метал-ліганд. Тому великий позитивний заряд центрального іона підвищує енергію активації та уповільнює відрив ліганду. У чотирикоординаційних системах великий позитивний заряд центрального іона сприяє утворенню нових зв'язків метал-ліганд, що обумовлено зменшенням енергії активації.

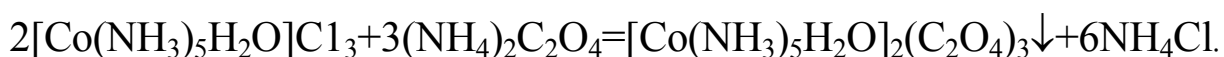
### 6.3. Хімічні реакції за участю комплексних сполук

Хімічні властивості комплексних сполук залежать від природи комплексоутворювача, лігандів і дещо меншою мірою від природи іонів, розміщених у зовнішній сфері.

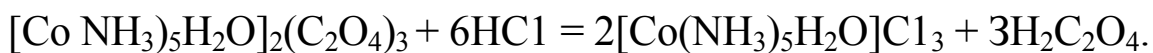
Для комплексних сполук найбільш характерні наступні групи реакцій:

- 1) реакції обміну іонів зовнішньої сфери;
- 2) реакції обміну, приєднання або відщеплення лігандів;
- 3) реакції відновлення або окиснення комплексоутворювача;
- 4) реакції перетворення координованих молекул або іонів;
- 5) ізомеризація комплексних сполук.

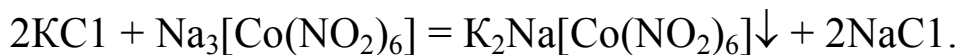
*Реакції обміну іонів зовнішньої сфери* застосовують як під час добування комплексних сполук, так і в хімічному аналізі. У разі нагрівання водного розчину  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  утворюється суміш сполук, у тому числі й  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$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



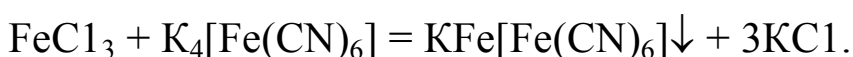
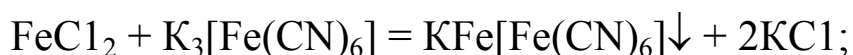
Малорозчинна комплексна сполука, що утворилася, легко відокремлюється від домішок. Реакціями обміну із сильними кислотами добувають інші аквапентамінові комплексні сполуки  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{X}_3$  (де  $\text{X}^-$  – однозарядні аніони), наприклад:



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

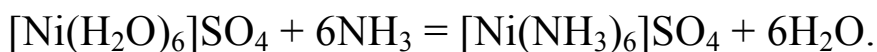


Комплексні сполуки  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  і  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  легко обмінюють іони  $\text{K}^+$  зовнішньої сфери на іони  $d$ -елементів, внаслідок чого утворюються малорозчинні сполуки. Такі реакції використовують, зокрема, для виявлення в розчинах іонів  $\text{Fe}^{2+}$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



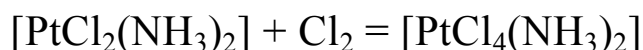
*Реакції обміну лігандів.* Реакції добування комплексних сполук у розчинах із звичайних солей найчастіше є реакціями обміну координованих молекул розчинника на інші ліганди.

Розглянемо реакцію добування аміакату нікелю під дією аміаку на водний розчин сульфату нікелю  $\text{NiSO}_4$ . У разі розчинення  $\text{NiSO}_4$  у воді іон  $\text{Ni}^{2+}$  координує молекули води й утворює аквакомплекс  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . Під дією аміаку молекули води у внутрішній координаційній сфері обмінюються на молекули аміаку:



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

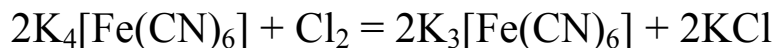
*Реакції відновлення або окиснення комплексоутворювача.* Прикладом такої реакції може бути взаємодія  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  з хлором, внаслідок якої одночасно з процесом приєднання лігандів  $\text{Cl}^-$  змінюється ступінь окиснення платини від +2 до +4:



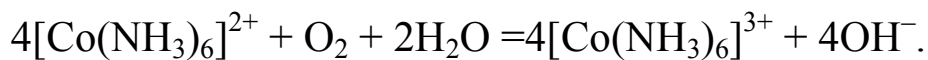
Зворотна реакція – відновлення комплексних сполук платини (IV) – супроводжується відщепленням лігандів:



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



або багатьох комплексних сполук кобальту (III):



Цю реакцію проводять у розчині, який містить іони  $\text{NH}_4^+$  для зв'язування іонів  $\text{OH}^-$ .

### ***Питання для самоконтролю***

1. Що таке «швидкість реакції комплексоутворення»?
2. Які фактори впливають на швидкість реакцій комплексоутворення?
3. Що Ви розумієте під поняттям «енергія активації»?
4. Каталізатори та їх вплив на швидкість реакцій комплексоутворення.
5. Які Ви знаєте механізми реакцій комплексоутворення?
6. Які комплекси являються лабільними, а які інертними?
7. В чому суть правила Пейроне?
8. Правило Йоргенсена в реакціях комплексоутворення.
9. Правило транс-впливу при синтезі комплексних сполук.

## Розділ 7.

### Природа хімічного зв'язку в комплексних сполуках

Природа хімічного зв'язку в координаційних сполуках являється важливим моментом, в основі якого лежить опис будови координаційних сполук. Як виникає хімічний зв'язок в координаційних сполуках? Як він впливає на будову та властивості координаційних сполук?

Відповіді на ці питання намагалися дати теорії, які були покликані пояснити процеси взаємодії центрального атома з лігандами, з метою створення моделей, які змогли б пояснити про хімічні, фізико-хімічні, фізичні властивості координаційних сполук на основі їх будови та типу хімічного зв'язку, який існує в координаційних сполуках.

Серед цих моделей та теорій слід відзначити такі:

- перші теорії пояснення хімічного зв'язку в координаційних сполуках;
- сучасні теорії хімічного зв'язку в координаційних сполуках.

Серед перших теорій утворення хімічного зв'язку в координаційних сполуках треба назвати:

- іонну модель В. Коссея та А. Магнуса;
- поляризаційну модель К. Фаянса, А. Ван-Аркеля та Б.В. Некрасова;
- теорію «жорстких та м'яких кислот і основ» (ЖМКО) Пірсона.

Серед сучасних теорій хімічного зв'язку в координаційних сполуках слід назвати:

- метод валентних зв'язків;
- теорію кристалічного поля;
- метод молекулярних орбіталей (МОЛКАО).

Розглянемо коротко ці теорії та моделі.

#### *7.1. Ранні теорії хімічного зв'язку в координаційних сполуках*

##### *7.1.1. Іонна модель хімічного зв'язку В. Коссея та А. Магнуса*

Ще в 1916 році на основі уявлень про електронну будову атома з'явилась іонна теорія хімічного зв'язку В. Коссея. Ця теорія є однією з перших

моделей, що пояснює утворення хімічного зв'язку в координаційних сполуках. У відповідності до цієї моделі координаційна сполука розглядається як система протилежно заряджених взаємодіючих іонів (позитивно зарядженого центрального атома та негативно заряджених іонів-лігандів), а іони вважаються твердими, нездатними до деформації кульками. Електронна будова центрального атома та лігандів не береться до уваги – важливим є лише їх заряд. Енергія утворення комплексу (координаційної сполуки) з окремих іонів обчислюється за законом Кулона і складається з енергії притягання ( $E_{\text{прит.}}$ ) між центральним атомом та лігандами, і енергії відштовхування ( $E_{\text{відшт.}}$ ) між лігандами:

$$E_{\text{комплексу}} = E_{\text{відшт}} - E_{\text{прит}}$$

Комплекс існує лише тоді, коли  $E_{\text{комплексу}} < 0$ , а геометрична відповідність цього процесу така, що ліганди дотикаються до центрального атома (тобто центральний атом обов'язково мусить дотикатись до лігандів).

Так, зробивши прості розрахунки, можна показати, що однозарядний позитивний іон металу може приєднати до себе не більше чотирьох лігандів із зарядом «-1», що повністю відповідає експерименту.

Відомо, що центральний атом утворить координаційну сполуку різної просторової будови, відповідно до значень координаційного числа (КЧ). Найстійкіші координаційні поліедри при різних значеннях КЧ такі, які відповідають такому розташуванню лігандів навколо центрального атома, коли міжлігандне відштовхування найменше.

Що може бути критерієм утворення координаційної сполуки? Критерієм утворення координаційної сполуки може бути співвідношення радіусів центрального атома і лігандів.

Геометричні межі стійкості комплексів певного складу та просторової будов визначаються величиною  $\rho_{\text{кр}}$ , яка називається «критичним відношенням іонних радіусів» і розраховується за формулою:

$$\rho_{\text{кр}} = R_{\text{М}}/R_{\text{Л}}$$

де  $\rho_{\text{кр}}$  – критичне відношення іонних радіусів,  $R_{\text{М}}$  – іонний радіус центрального атома (Å),  $R_{\text{Л}}$  – іонний радіус ліганду (Å).

Якщо відношення  $R_M$  до  $R_L$  більше за критичні значення  $\rho_{кр}$ , то відповідна кількість лігандів може розміститися навколо центрального атома (Рис.3).

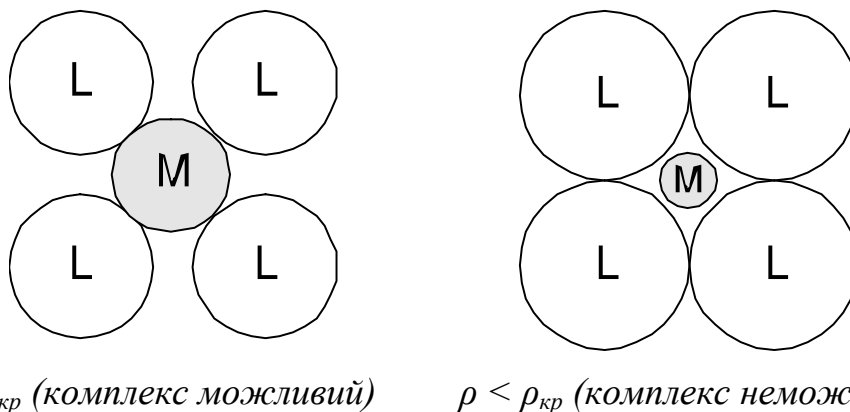


Рис.3. Можливі варіанти співвідношення  $\rho$  та  $\rho_{кр}$  у будові координаційних поліедрів

У таблиці 4 надано значення критичного відношення іонних радіусів  $\rho_{кр}=R_M/R_L$  для різної будови координаційних поліедрів.

Таблиця 4. Критичні відношення іонних радіусів  $\rho_{кр}=R_M/R_L$

| Будова координаційного поліедра | КЧ центрального атома | $\rho_{кр} = R_M/R_L$ |
|---------------------------------|-----------------------|-----------------------|
| Трикутник                       | 3                     | 0,155                 |
| Тетраедр                        | 4                     | 0,225                 |
| Тригональна біпіраміда          | 5                     | 0,414                 |
| Тетрагональна піраміда          | 5                     | 0,414                 |
| Октаедр                         | 6                     | 0,414                 |
| Квадрат                         | 4                     | 0,414                 |
| Квадратна антипризма            | 8                     | 0,645                 |
| Куб                             | 8                     | 0,732                 |
| Ікосаедр                        | 12                    | 0,9                   |
| Кубооктаедр                     | 12                    | 1,0                   |

Наведенні критичні відношення іонних радіусів слід розуміти так: іон  $Al^{3+}$  ( $R=0,57\text{\AA}$ ) утворює з іонами  $F^-$  ( $R=1,33\text{\AA}$ ) комплекс  $[AlF_6]^{3-}$ , оскільки  $R_M/R_L = 0,43$  і воно більше за критичне (0,414), але  $Al^{3+}$  не утворює з іонами  $Cl^-$

( $R=1,84\text{\AA}$ ) комплекс  $[\text{AlCl}_6]^{3-}$ , оскільки  $R_M/R_L = 0,31$ . Алюміній  $\text{Al}^{3+}$  з іонами  $\text{Cl}^-$  може утворити лише комплекс  $[\text{AlCl}_4]^-$ , оскільки критичне значення  $R=0,225\text{\AA}$  для комплексу тетраедричної будови менше за відношення  $R_M/R_L = 0,31$ .

У межах іонної моделі Косселя можна пояснити, чому координаційні сполуки із КЧ=5 порівняно менш розповсюджені, ніж координаційні сполуки з координаційним числом 4 та 6. Це пов'язано з тим, що енергія комплексів із КЧ=4 менша, ніж із КЧ=5.

Розвитком іонної моделі Косселя стало введення в розрахунки по формулі Кулона дані електростатичної взаємодії дипольних і квадрупольних моментів нейтральних молекул-лігандів. Так можна проводити обчислення для комплексів із нейтральними лігандами. Замість моделі жорстких сфер (кульок) іони розглядаються як сфери, що деформуються. У цьому випадку сили електростатичної взаємодії між іоном центрального атома та іонами лігандів розраховуються за законом Кулона за формулою:  $F_{\text{прит}} \sim 1/r^2$ , а сили відштовхування:  $F_{\text{відшт}} \sim 1/r^n$ , де  $n=6-12$ , а  $r$  – радіуси центрального атома та ліганда. Ці поправки до іонної моделі Косселя дають змогу більш точно розрахувати енергії утворення комплексних сполук. Але ця модель не враховує електронну будову координаційних сполук, зокрема центрального атома, тому не може пояснити забарвлення, магнітні властивості координаційних сполук, особливі властивості координаційних сполук із великим ступенем ковалентності зв'язку та координаційні сполуки, що містять  $\pi$ - та  $\delta$ -зв'язки.

### ***7.1.2. Модель поляризації утворення хімічного зв'язку в координаційних сполуках***

Принциповим недоліком моделі Косселя є те, що вона не враховує електронну будову центрального атома та лігандів. Найпростішу зміну в теорії Косселя можна уявити собі через деформацію електронних оболонок центрального атома за рахунок електростатичної взаємодії іонів, тобто за рахунок поляризації.

Поляризаційні уявлення при утворенні хімічного зв'язку в координаційних сполуках розвивалися К. Фаянсом, А. Ван-Аркелем, Б.В. Некрасовим.



Суть моделі полягає в тому, що здатність іонів поляризуватись і проявляти поляризуючу дію можна описати рядом правил, які наведені нижче.

***Правила, які описують здатність іонів поляризуватися:***

1. Аніони деформуються сильніше, ніж катіони через міжелектронне відштовхування, а розміри аніонів більші за розміри катіонів.
2. Серед катіонів легше деформуються іони з 18-електронною оболонкою.
3. За однакової структури електронної оболонки іонів (катіонів і аніонів) їхня деформованість стає більшою при зменшенні позитивного та зростанні (за модулем) негативного заряду іона. Особливо легко під дією зовнішнього електричного поля деформуються електронні оболонки великих аніонів з великим негативним зарядом, наприклад  $S^{2-}$ .
4. Деформованість іонів-аналогів збільшується при зростанні іонного радіусу ( $F^- \rightarrow Cl^- \rightarrow Br^- \rightarrow I^-$ ).

***Правила, які описують здатність іонів поляризувати інші іони (інші частинки або молекули):***

1. Деформуючу дію краще проявляють катіони.
2. Деформуюча дія іона зростає при зменшенні його радіусу при однаковому заряді з іншим іоном.
3. Деформуюча дія зростає при зменшенні радіусу іона (частинки) і зростанні заряду іона. Наприклад, найкращу поляризуючу дію проявляють катіони з малим радіусом і великим зарядом, наприклад,  $Al^{3+}$ .
4. Деформуюча дія катіона зростає при переході від 8-електронної до незавершеної електронної оболонки.

Кількісно поляризація визначається величиною наведеного дипольного моменту за формулою:

$$\mu = \alpha \cdot E,$$

де  $\alpha$  – коефіцієнт поляризації іона (частинки),  $E$  – напруженість електричного поля.

Коефіцієнт поляризації  $\alpha$  можна обчислити з атомної рефракції  $R_i$  певного атома:

$$\alpha = \frac{3R_i}{4\pi N_A}.$$

Атомну рефракцію можна одержати з молекулярної рефракції:

$$MR_D = \sum R_i$$

Величину молекулярної рефракції можна обчислити за формулою Лоренц-Лоренца (Людвиг В. Лоренц та Хендрик А Лоренц):

$$MR_D = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M_r}{d},$$

де  $n$  – показник заломлення світла.  $d$  – густина речовини,  $M_r$  – відносна молекулярна маса речовини

Наприклад, у солі  $PbCl_4$  деформуюча дія іона  $Pb^{4+}$  розподіляється на чотири атоми хлору, і ці атоми сильно поляризовані, внаслідок цього легко може відбуватися перехід електронів із  $Cl^-$ -іонів до  $Pb^{4+}$ , і вже при  $0^\circ C$   $PbCl_4$  розкладається на  $PbCl_2$  та  $Cl_2$ . У комплексі  $(NH_4)_2[PbCl_6]$  деформуюча дія  $Pb^{4+}$  розподіляється вже на шість атомів хлору і хлорид-іони менш поляризовані. Тому комплекс стійкий за нормальних умов і починає розкладатися лише при  $T=150^\circ C$ .

Певний вплив на поляризацію можуть проявляти і катіони зовнішньої сфери комплексу.

Наприклад, у ряду  $Cs_2[PbCl_6]$ ,  $(NH_4)_2[PbCl_6]$ ,  $Na_2[PbCl_6]$  термічна стійкість комплексів зменшується, що пов'язано із зменшенням радіусу протиіонів і збільшенням їх поляризуючої дії.

У цілому ця теорія дала можливість пояснити стійкість, розчинність, температури плавлення комплексних сполук із іонним типом хімічного зв'язку.

### **7.1.3. Теорія жорстких і м'яких кислот і основ**

Теорія жорстких і м'яких кислот і основ була запропонована Р. Пірсоном у 1963 році на основі поляризаційних уявлень і теорії кислот та основ Льюїса.

Згідно цієї теорії, кислотою Льюїса називається будь-яка молекула або іон, що є акцептором електронної пари, а основою Льюїса є така молекула або іон, що є донором електронної пари. Базуючись на уявленнях Льюїса, багато хімічних реакцій можна розглядати як взаємодію кислот з основами. Це

відноситься і до реакцій комплексоутворення, де центральний атом є кислотою, а ліганди – основами Льюїса.

Пірсон Запропонував класифікацію кислот та основ Льюїса на «жорсткі» і «м'які».

*Жорсткі кислоти* – це катіони, які мають невеликі розміри та великий позитивний заряд, а отже сильну поляризуючу дію, низьку поляризованість і високу електронегативність. До них належать:  $H^+$ , катіони лужних та лужноземельних металів,  $Al^{3+}$ , високо зарядні іони 3d-металів, катіони лантаноїдів, актиноїдів.

*М'які кислоти* – це катіони з низьким зарядом і малою електронегативністю. Вони мають слабку поляризуючу дію, а самі легко поляризуються. Це катіони з електронною оболонкою  $s^2p^6d^{10}$ , іони благородних металів, іони металів V-VI періодів у ступенях окиснення +2, +3 (крім лужних та лужноземельних металів).

*Жорсткі основи* – це ліганди, донорні атоми яких мають низьку поляризованість, високу електронегативність і важко окиснюються. Це ліганди, що координуються через атом Оксигену ( $H_2O$ ,  $OH^-$ , аніони оксигенвмісних кислот) і  $F^-$ .

*М'які основи* – це ліганди, донорні атоми яких мають низьку електронегативність, легко поляризуються і окиснюються. Це ліганди, що координуються через атоми C, P, S, а також  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ -іони.

Ліганди, що координуються через атом нітрогену відносяться до *проміжних основ*, а іони 3d-металів (із ступенем окиснення +2, +3) – до *проміжних кислот*.

За зменшенням жорсткості донорні атоми можна наближено розмістити у такий ряд:



Пірсон сформулював правило: жорсткі кислоти переважно взаємодіють з жорсткими основами, а м'які кислоти – з м'якими основами.

На основі цього правила можна передбачити можливість (або пояснити) утворення комплексних сполук.

Наприклад, іон  $\text{Al}^{3+}$  (типова жорстка кислота) утворює стійкий комплекс  $[\text{AlF}_6]^{3-}$  з іонами  $\text{F}^-$  (жорстка основа), а комплекс  $[\text{AlI}_4]^-$  – не є стійкий, тому що  $\text{I}^-$  – м'яка основа.

М'яка кислота  $\text{Hg}^{2+}$  утворює стійкий комплекс  $[\text{HgI}_4]^{2-}$  з м'якою основою –  $\text{I}^-$ -іонами, а комплекс  $[\text{HgF}_4]^{2-}$  є нестійким.

Ліганд  $\text{NCS}^-$  може відноситись до проміжних основ, якщо координується через атом N, утворювати комплекси з жорсткими кислотами (наприклад із  $\text{Cr}^{3+}$ ) –  $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$ , і утворювати комплекси з м'якими кислотами, якщо координується через атом S – м'яка основа (наприклад із  $\text{Ag}^+$ ) – комплекс  $[\text{Ag}(\text{SCN})_2]^-$ .

#### ***7.1.4. Гіпотеза аналогій Кузнєцова***

Певну позитивну роль в хімії координаційних сполук відіграла (відіграє і зараз) гіпотеза аналогій В.І. Кузнєцова, яка застосовується для передбачення властивостей органічних молекул-лігандів. Гіпотеза аналогій В.І. Кузнєцова формулюється так: *«Якщо органічний реагент містить функціональну групу, яка за своєю будовою подібна до відповідного неорганічного ліганду, то і комплексоутворюючі властивості цього органічного ліганду будуть подібними до властивостей неорганічного ліганду»*.

Так, органічний реагент тіосечовина  $\text{H}_2\text{N}-\text{CS}-\text{NH}_2$ , який містить донорний атом Сульфуру, утворює міцні комплекси з металами IV-V аналітичних груп (за сульфідною схемою). Реагент «Хлорофосфоназо» утворює комплекси із високо зарядними іонами ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , лантанойди, актиноїди), подібно до того, як вони утворюють фосфатні комплекси або важкорозчинні фосфати.

Етилендіамін  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$  містить групи атомів із Нітрогеном, тому утворює комплекси із іонами металів, аналогічні до таких, які утворює аміак  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightarrow [\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ .

#### ***7.2. Сучасні теорії природи хімічного зв'язку в комплексних сполуках***

Сучасні уявлення про електронну будову комплексних сполук, як і будь-яких інших хімічних сполук, базується на квантовій механіці. При

розв'язуванні рівняння Шредінгера, яке описує електронний стан в молекулах, використовуються різні наближення. Для масових розрахунків електронної будови молекул комплексних сполук застосовується одноелектронне наближення, недоліком якого є не врахування міжелектронної взаємодії. Іншим є адіабатичне наближення, яке не враховує вібронні взаємодії. У цьому наближенні рух електронів розглядається при фіксованому положенні ядер.

Згадані наближення полягають в основі квантово-хімічних методів, зокрема найпоширенішого методу молекулярних орбіталей у варіанті Хартрі-Фока-Рутана (метод МО). Розроблено різні варіанти цього методу. Теоретично найбільш точним є неемпіричний варіант, який не використовує додаткових наближень.

На даний час для пояснення утворення, будови і властивостей комплексних сполук найчастіше використовують: метод валентних зв'язків (ВЗ), метод молекулярних орбіталей (МО), теорію кристалічного поля (ТКП). Розглянемо найбільш загальні теоретичні основи цих методів та висновки з них.

### ***7.2.1. Характеристика комплексних сполук по методу валентних зв'язків***

Згідно основних положень *методу валентних зв'язків* (ВЗ), який базується на методі наближеного розв'язання рівняння Шредінгера для багатеелектронних молекулярних систем, хімічний зв'язок між атомами виникає за рахунок утворення спільних електронних пар. При чому, цей зв'язок виникає за рахунок донорно-акцепторної взаємодії (різновид механізму утворення ковалентного зв'язку), в якій *донором* електронної пари є ліганд, а *акцептором* електронів – іони металів–комплексоутворювачів, які мають вільні електронні орбіталі.

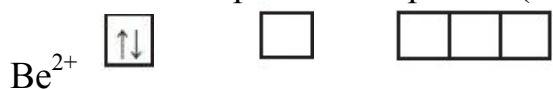
При використанні методу ВЗ необхідно враховувати, що заповнення електронних підрівнів атомів відбувається у порядку зростання їх енергії:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 5d < 4f < 6p \dots$$

Однак, в хімії комплексних сполук найчастіше записують *3d* підрівень перед *4s*, а *4d* і *4f* підрівні перед *5s*:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 3d < 4s < 4p < 4d < 4f < 5s < 5p < 5d < 5f < 6s < 6p \dots$$

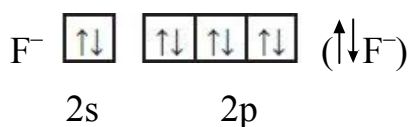
Утворення комплексу згідно методу ВЗ найпростіше продемонструвати на прикладі комплексу  $[\text{BeF}_4]^{2-}$ . Іон  $\text{Be}^{2+}$  має електронну конфігурацію:  $1s^2$ , зовнішній енергетичний рівень (підрівні  $2s$  і  $2p$  вільні від електронів):



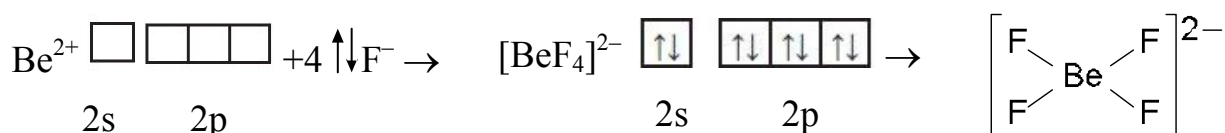
*Вільні електронні орбіталі зовнішнього енергетичного рівня*

1s    2s    2p

Такий іон може взаємодіяти з лігандом  $\text{F}^-$ , який має неподілену електронну пару:



Процес утворення комплексного іону  $[\text{BeF}_4]^{2-}$  схематично можна зобразити наступним чином:



Всі зв'язки  $\text{Be}-\text{F}$  в іоні  $[\text{BeF}_4]^{2-}$  рівноцінні, хоча  $s$ - і  $p$ -орбіталі  $\text{Be}^{2+}$  мають різну геометрію:  $s$ -орбіталь – форму сфери, а  $p$ -орбіталь форму гантелі (Рис.4). Це повинно було б привести до прояву певних особливостей зв'язку  $\text{Be}-\text{F}$ , який утворюється за рахунок  $s$ -орбіталей. Відповідно до методу ВЗ рівноцінність зв'язків, а також тетраедрична будова комплексу  $[\text{BeF}_4]^{2-}$  досягається за рахунок гібридизації орбіталей іона  $\text{Be}^{2+}$ : одна  $s$ -орбіталь та три  $p$ -орбіталі ( $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$  орбіталі рівні за енергією і спрямовані у просторі вздовж осей  $x$ ,  $y$ ,  $z$ ) утворюють чотири  $sp^3$  гібридні орбіталі ( $sp^3$  тип гібридизації) (Рис.5).

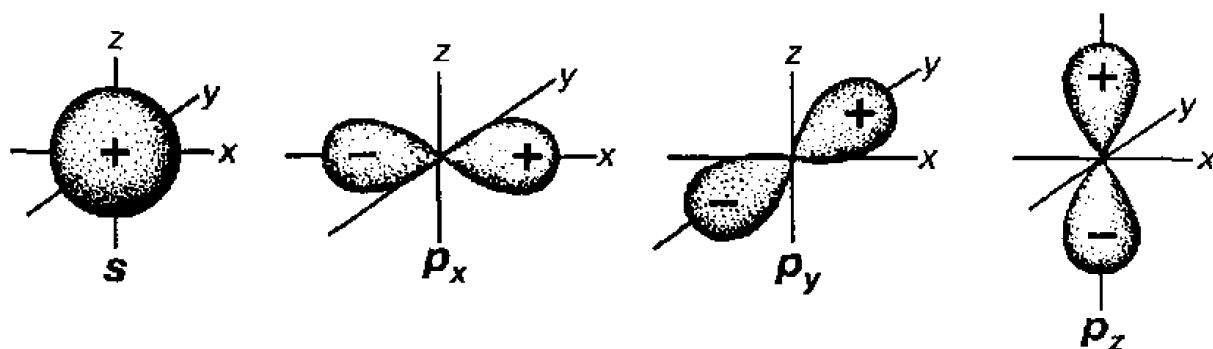


Рис.4. Форма та просторова орієнтація  $s$ - і  $p$ -орбіталей

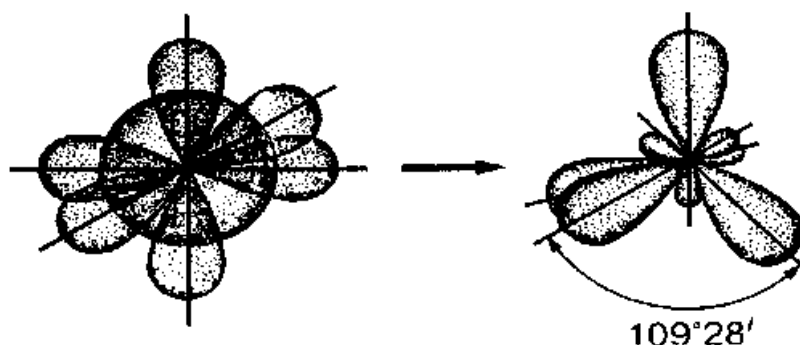
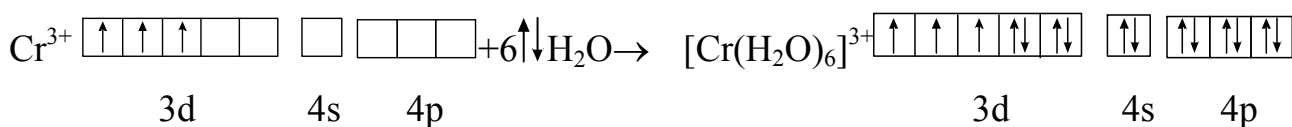


Рис.5. Утворення  $sp^3$  гібридних орбіталей

Під час реакцій комплексоутворення можливі інші типи гібридизації електронних орбіталей центрального атома:  $sp$ ,  $sp^2$ ,  $d^2sp^3$ ,  $d^2sp$ ,  $sp^3d^2$  та інші.

Наприклад, утворення комплексу  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  з точки зору методу ВЗ можна представити так:  $\text{Cr}^{3+}$  має електронну конфігурацію  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3$ .

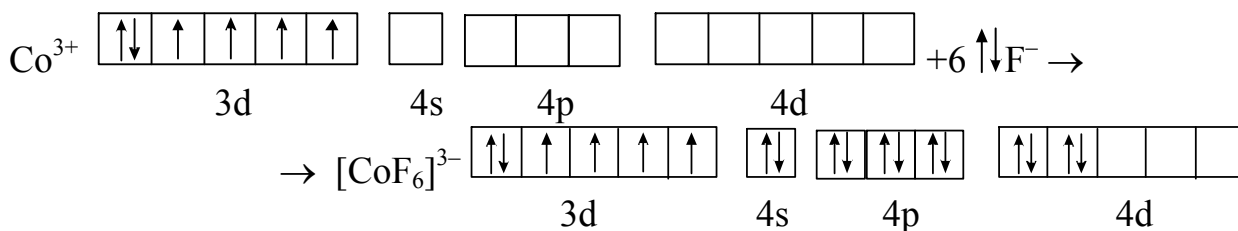
Такий іон здатний взаємодіяти з молекулами води, у яких атом Оксигену має неподілену електронну пару.



Відбувається гібридизація електронних орбіталей іона  $\text{Cr}^{3+}$  типу  $d^2sp^3$  ( $4d$  орбіталі іона  $\text{Cr}^{3+}$  не беруть участі в комплексоутворенні).

Теорія методу валентних зв'язків була розвинута Л.Полінгом. За допомогою методу ВЗ можна добре пояснити структуру та магнітні властивості комплексних сполук. Зв'язки при утворенні комплексу – ковалентні, як при реакції з центральним атомом лігандів – аніонів, так і нейтральних молекул. При чому, тип гібридизації орбіталей центрального атома може бути різним навіть для одного і того іона. Це можна показати на прикладі утворення комплексів  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  та  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ .

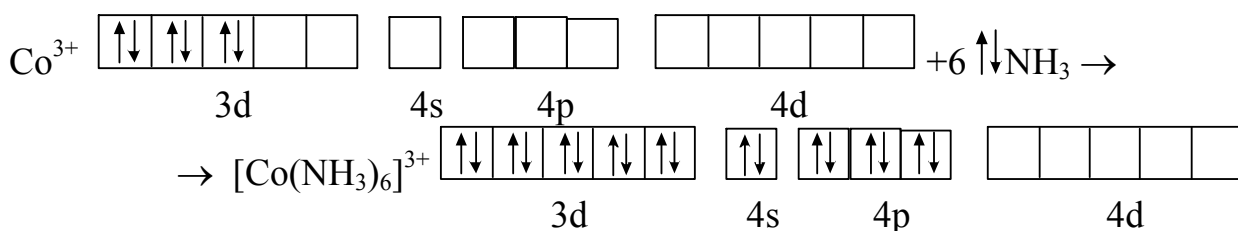
Утворення комплексного іона  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  схематично можна представити:



В даному комплексі проявляється  $sp^3d^2$  тип гібридизації орбіталей центрального атома. Іон  $\text{Co}^{3+}$  у комплексі має 4 неспарені електрони. Такий тип

комплексу називається *зовнішньо-орбітальним*, має октаедричну будову, є високоспіновим і являється парамагнітним.

Разом з тим, електронна конфігурація  $\text{Co}^{3+}$  може бути іншою у комплексах. Утворення комплексного іона  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  схематично можна представити так:



В даному комплексі проявляється  $d^2sp^3$  тип гібридизації електронних орбіталей центрального атома ( $4d$  орбіталі іона  $\text{Co}^{3+}$  не беруть участі в комплексоутворенні). Іон  $\text{Co}^{3+}$  немає неспарених електронів. Такий тип комплексу називається *внутрішньо-орбітальним*, має октаедричну будову і є діамагнітним.

Квантово-механічні розрахунки показують, що існує взаємозв'язок між координаційним числом центрального атома, набором орбіталей, які беруть участь в утворенні хімічного зв'язку, геометрією комплексів. Це обумовлено гібридизацією атомних орбіталей та напрямленістю ковалентного зв'язку у просторі (таблиця 5).

Хімічний зв'язок, який здійснюється одною парою електронів, називають одинарним і цей зв'язок є  $\sigma$ -зв'язком. Кратні зв'язки є комбінацією  $\sigma$ -зв'язку та  $\pi$ -зв'язків (одного або двох).

Таблиця 5. Взаємозв'язок між координаційним числом центрального атома, набором орбіталей, які беруть участь в утворенні хімічного зв'язку, геометрією комплексів

| Координаційне число | Орбіталі, які беруть участь в гібридизації | Просторова будова комплексу |
|---------------------|--------------------------------------------|-----------------------------|
| 2                   | $sp$ або $dp$                              | лінійна                     |
| 4                   | $sp^3$ або $sd^3$ ( $d^3s$ )               | тетраедрична                |
| 4                   | $dsp^2$                                    | квадратна                   |
| 6                   | $d^2sp^3$ або $sp^3d^2$                    | октаедрична                 |

За концепцією Л.Полінга сили зв'язку в середині комплексу обумовлені: електростатичним притяганням до центрального атома оточуючих його аніонів



або орієнтованих диполів; ковалентними зв'язками, певним чином напрямленими у просторі; комбінацією їх обох. Тобто, зв'язки можуть бути іонні або ковалентні, а комплекси, за цією концепцією, поділяють на *іонні* та *ковалентні*.

Ступінь «іонності» або «ковалентності» зв'язку можна визначити за величиною магнітного моменту комплексу – залежності ступеня відхилення виміряного магнітного моменту ( $m$ ) комплексу від магнітного моменту, розрахованого для вільного центрального іона.

В іонних комплексах магнітний момент комплексу повинен співпадати з розрахованим магнітним моментом для вільного іона-комплексоутворювача. В ковалентних комплексах магнітний момент комплексу повинен бути менший ніж розрахований для вільного іона центрального атома.

Для комплексу  $[\text{MnF}_6]^{3-}$  магнітний момент складає  $m=4,95 \text{ МБ}$ , який співпадає із розрахованою величиною для іона  $\text{Mn}^{3+}$  – це іонний комплекс. Для комплексу  $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$  магнітний момент складає  $m=2,95 \text{ МБ}$ , який менший за розраховану величину магнітного моменту для іона  $\text{Mn}^{3+}$  – це ковалентний комплекс.

Терміни «іонний» та «ковалентний» для комплексів являються відносними. Наприклад, «іонний» за магнітним критерієм комплекс  $[\text{FeF}_6]^{3-}$  практично не дисоціює у воді на іони, а зв'язок  $\text{Fe}-\text{F}$  є зовсім не іонним у порівнянні із зв'язком  $\text{Na}-\text{F}$  у натрій фториді  $\text{NaF}$ . Але, не дивлячись на це, при порівнянні стійкості (термічної та в розчинах) комплексів до цих пір часто користуються термінологією Полінга.

Переваги методу ВЗ: наочність, можливість пояснення будов комплексних сполук і магнітних властивостей. Недоліки: неможливість пояснення різних типів гібридизації центрального атома.

### **7.2.2. Характеристики комплексів з позицій теорії кристалічного поля**

На перших етапах створення теорія кристалічного поля була застосована для пояснення властивостей кристалічних речовин, звідки і отримала назву. Але вона примінима до будь-яких систем, як взаємно, геометрично правильно розташованих, електростатично-взаємодіючих частинок.

Теорія кристалічного поля базується на припущенні, що між комплексоутворювачем і лігандами здійснюються чисто електростатичні взаємодії. Теорія кристалічного поля повністю відкидає ковалентний характер зв'язку і припускає, що зв'язок між іоном металу і лігандом повністю іонний. Енергію координаційного зв'язку можна розрахувати, використовуючи класичне рівняння потенціальної енергії, враховуючи сили притягання і відштовхування між зарядженими частинками:

$$E = \frac{q_1 q_2}{r^2}$$

де  $q_1, q_2$  – заряди іонів,  $r$  – віддаль між центрами іонів.

Дане рівняння можна використати і для опису взаємодії незарядженої полярної молекули з іоном металу. Таке наближення дає хороші результати, які добре узгоджуються із знайденим експериментально значеннями енергій зв'язку, особливо для неперехідних металів. Для комплексів перехідних металів обчислені значення енергії зв'язку менші за експериментально знайдені.

Тому в 1930 р. Пете і Ван Флек вдосконалили теорію електростатичної взаємодії і використали її для пояснення кольору та магнітних властивостей кристалічних солей, тим самим створивши *теорію кристалічного поля* (ТКП). І хоча ТКП була запропонована практично в той же час, що і теорія валентних зв'язків, вона використовувалась переважно вченими-фізиками, і тільки в 1951 р. була використана хіміками для пояснення комплексів перехідних металів.

Щоб зрозуміти ТКП, треба перш за все чітко представляти просторову орієнтацію  $d$ -орбіталей центрального атома (Рис.6).

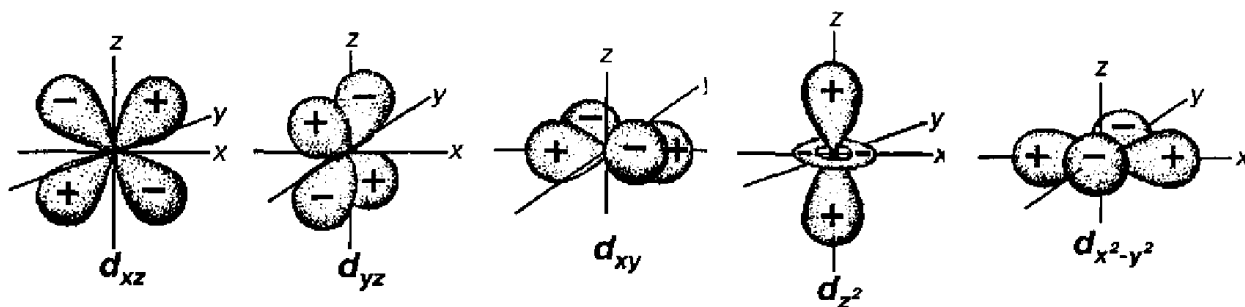


Рис.6. Форма та просторова орієнтація  $d$ -орбіталей атома

Якщо іон перехідного металу помістити в електростатичне поле лігандів, яке вони створюють, оточуючи іон металу, виникає явище ефекту кристалічного поля. Суть його полягає в тому, що у вільному атомі або іоні металу, всі  $d$ -орбіталі вироджені (мають однакову енергію), а при попаданні в оточення лігандів енергія орбіталей змінюється, залежно від геометрії електростатичного поля, яке створюють ліганди. Наприклад, у комплексі  $[\text{TiF}_6]^{2-}$  іони  $\text{F}^-$  будуть підходити до центрального атома по осях  $x$ ,  $y$ ,  $z$  декартової системи координат.

При такому розташуванні іони  $\text{F}^-$  будуть найближче знаходитись до орбіталей  $d_{x^2-y^2}$  і  $d_{z^2}$ , які називаються  $e_g$ -орбіталі, а орбіталі  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  (позначаються  $t_{2g}$ ) будуть менше взаємодіяти з іонами  $\text{F}^-$ . За рахунок цього, енергія орбіталей  $e_g$  зростає. Це явище називають *розщепленням кристалічного поля*, і воно виникає внаслідок того, що  $d$ -орбіталі мають неоднакову просторову орієнтацію.

В залежності від геометрії кристалічного поля, яке утворюють ліганди, розщеплення орбіталей може бути різним. Наприклад, на схемі (Рис.7) показано розщеплення  $d$ -орбіталей центрального атома в електростатичних полях різної конфігурації.

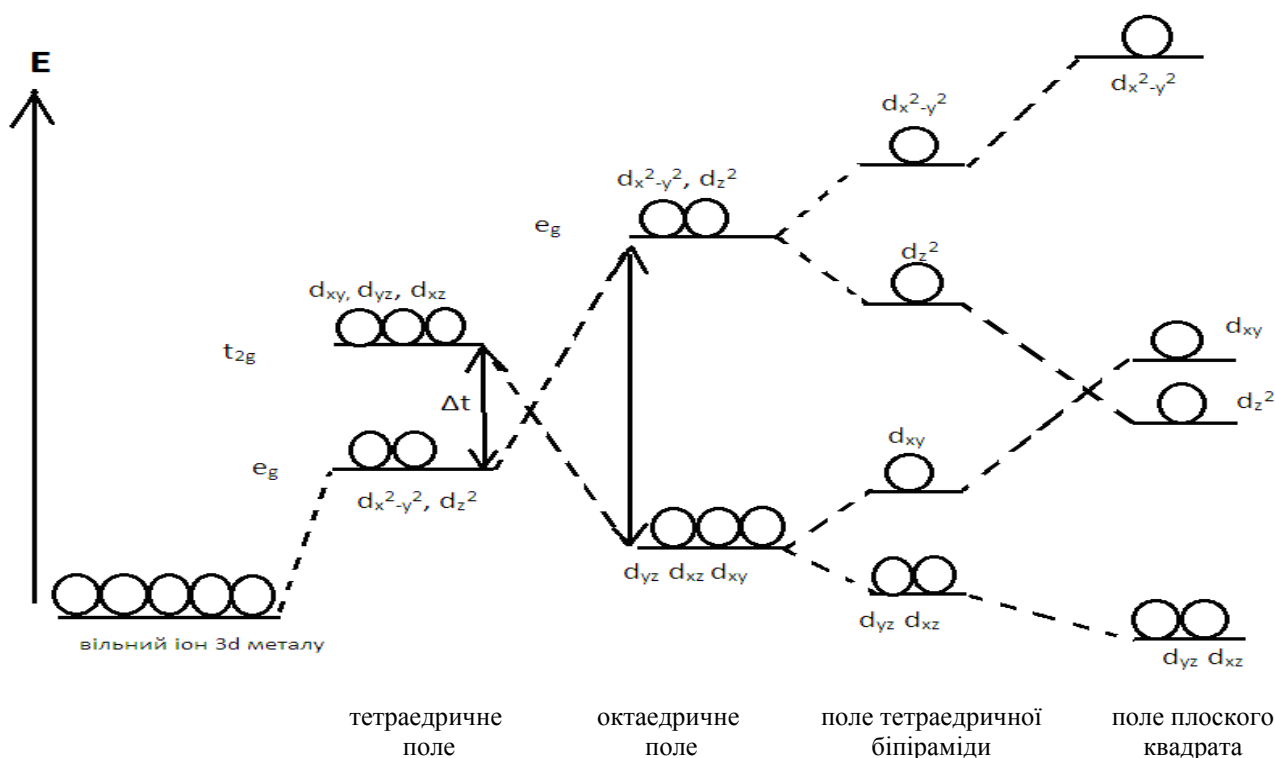


Рис.7. Схема розщеплення  $d$ -орбіталей центрального атома в електростатичних полях різної конфігурації

При переході від правильного октаедра до плоского квадрата зміни зводяться до видалення із октаедра двох лігандів осі  $z$ , які знаходяться в транс-положенні один до одного. Якщо ліганди на осі  $z$  будуть зміщені так, що віддаль метал–ліганд стане трохи більша за віддаль до чотирьох лігандів у площині  $xy$ , то результатом буде утворення тетрагональної біпіраміди. Це дозволить лігандам у площині  $xy$  наблизитися до центрального іона. Відповідно  $d$ -орбіталі у площині  $xy$  будуть більш сильно відштовхуватись від лігандів, ніж це мало місце в октаедричній структурі, що приведе до зростання енергії  $d_{x^2-y^2}$  і  $d_{xy}$ . В той же час  $d$ -орбіталі, які орієнтовані по осі  $z$  або в площині  $xz$  і  $yz$  будуть зазнавати меншого відштовхування від лігандів, які віддалені по осі  $z$  на значну віддаль. Це приведе до зменшення енергії  $d_{z^2}$ -орбіталі і невеликому зменшенні енергії  $d_{xz}$  і  $d_{yz}$  порівняно із октаедричною конфігурацією.

Магнітні властивості комплексних сполук перехідних металів добре пояснюються теорією кристалічного поля. Перехідні метали часто мають заповнені  $d$ -орбіталі електронами, на яких у відповідності до правила Хунда будуть знаходитись неспарені електрони. Наприклад, система  $d^3$  має три неспарені електрони, а система  $d^8$  (вісім електронів) може мати два неспарені електрони. Такі комплекси називаються *парамагнітні*. Разом з тим система  $d^6$  ( $\text{Co}^{3+}$ ) може бути як *діамагнітна*  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ , так і *парамагнітна*  $[\text{CoF}_6]^{3-}$ .

Якщо розщеплення кристалічним полем  $d$ -орбіталей недостатнє, то електрони залишаються на орбіталях неспареними і виникає *високоспіновий комплекс*, якщо енергія розщеплення достатньо висока, то відбувається спарювання електронів і виникає *низькоспіновий комплекс*. Відповідно до цього ліганди поділяють на *ліганди слабого кристалічного поля* та *ліганди сильного кристалічного поля* (Рис.8).

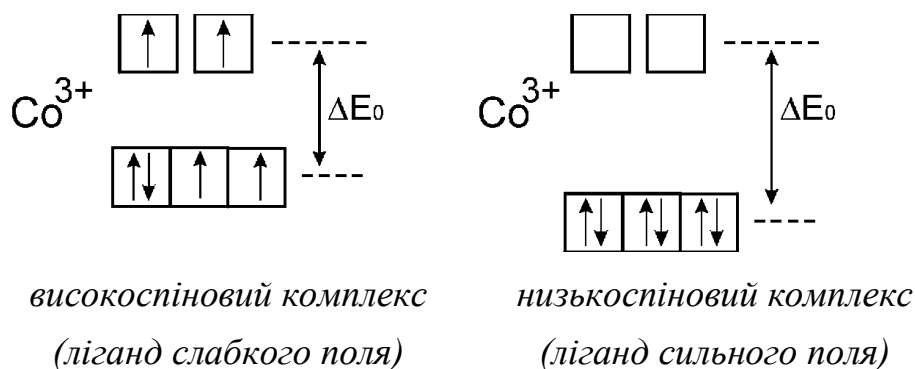
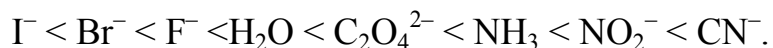


Рис.8. Утворення високоспінових і низькоспінових комплексів

За силою створюваного електричного поля ліганди розташовують в ряд:



Існують діаграми Танабе-Сугано, які демонструють розщеплення та енергію термів у кристалічному полі різної конфігурації.

### 7.2.3. Метод молекулярних орбіталей

Метод молекулярних орбіталей (МО), який є універсальним щодо типів хімічних зв'язків, стає все більш популярним серед хіміків. Метод МО розглядає розподіл електронів у молекулі подібно до розподілу електронів у атомі, з тією різницею, що атомні електронні орбіталі зникають, а замість них виникають молекулярні орбіталі. Оскільки молекула містить два і більше ядер, то молекулярні орбіталі багатоцентрові, вони простягаються по всій молекулі або її частині (між ядрами, або поза ядрами).

Молекулярні орбіталі утворюються шляхом лінійної комбінації (додавання або віднімання) атомних орбіталей. Із  $n$  атомних орбіталей утворюється  $n$  молекулярних орбіталей. Відповідно, як атомні, так і молекулярні орбіталі мають форму, яка значно складніша за форму атомних, і певний рівень енергії. Позначаються молекулярні орбіталі  $\sigma$ -,  $\pi$ -,  $\delta$ -,  $\phi$ -.

Застосування методу молекулярних орбіталей представлено на прикладі утворення молекули водню  $H_2$ . Для двоцентрової молекули  $H_2$  при додаванні функція  $1s$ -атомних орбіталей та їх відніманні виникають функції  $\psi_+$  і  $\psi_-$  молекулярних орбіталей:



$$\psi_+ = C_1 \psi_A + C_2 \psi_B ;$$

$$\psi_- = C_3 \psi_A - C_4 \psi_B ;$$

де  $C_1, C_2, C_3, C_4$  – коефіцієнти які вказують на долю участі відповідних атомних орбіталей в утворенні молекулярних орбіталей,  $\psi_A$  і  $\psi_B$  – функції атомних орбіталей атомів гідрогену  $H_A$  і  $H_B$ .

Процес додавання та віднімання атомних орбіталей при утворенні молекулярних орбіталей у молекули  $H_2$  можна зобразити графічно (Рис.9):

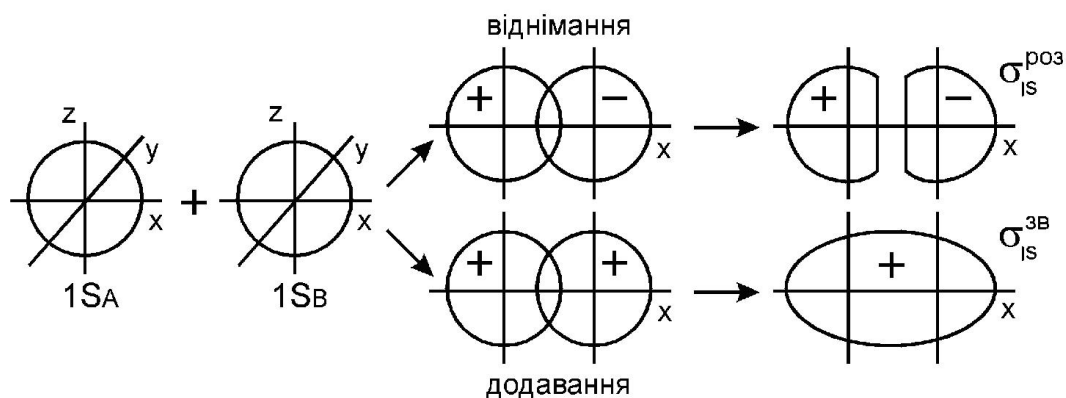


Рис.9. Додавання та віднімання атомних орбіталей при утворенні молекули  $H_2$ .

При додаванні атомних двох  $1s$  атомних орбіталей виникають молекулярна  $\sigma_{1s}$  зв'язуюча орбіталь, енергія якої менша за енергію атомних, та молекулярна  $\sigma_{1s}$  розпушуюча молекулярна орбіталь, енергія якої більша за енергію атомних орбіталей.

Утворення молекулярних орбіталей в методі МО зображають у виді енергетичної діаграми (Рис.10), де по вертикалі схематично відкладають значення енергії  $E$  атомних та молекулярних орбіталей:

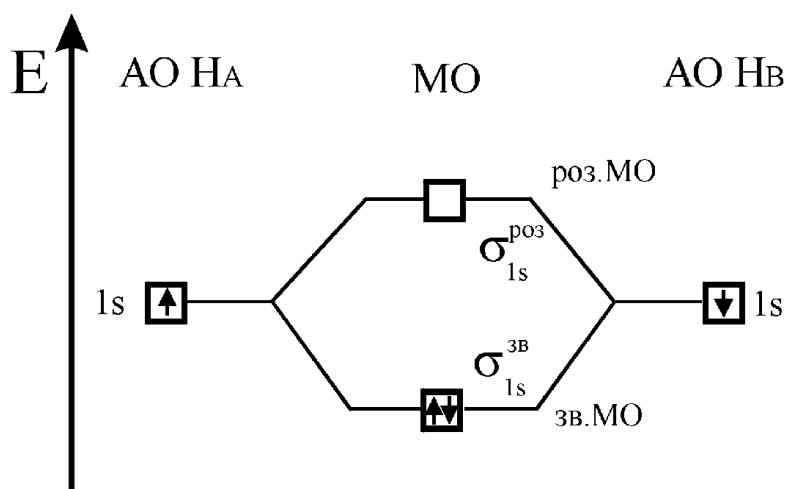
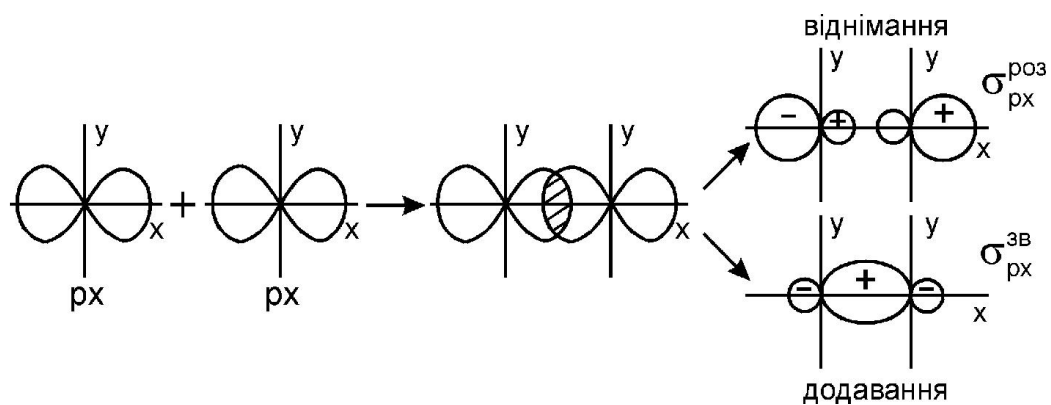
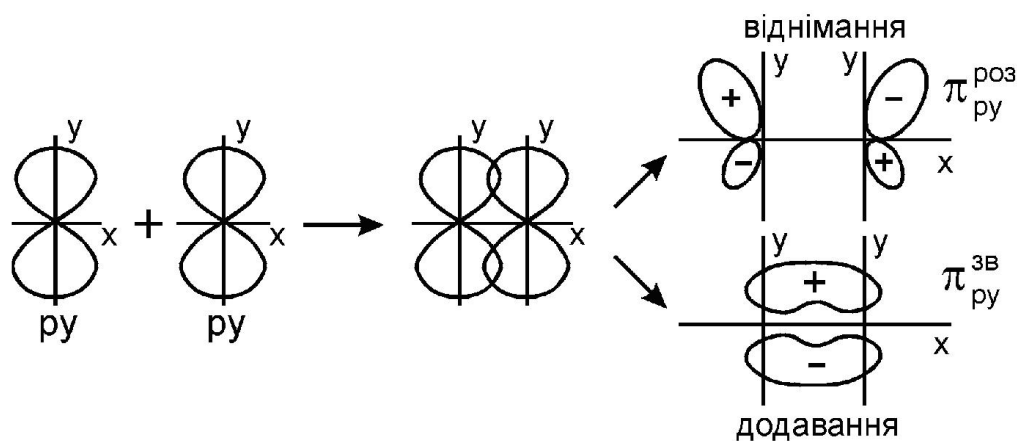


Рис 10. Утворення молекулярних орбіталей в молекулі  $H_2$

В залежності від перекриття при комбінації двох  $p$ -атомних орбіталей можуть виникати дві  $\sigma$ - (Рис.11а) або чотири  $\pi$ -молекулярних орбіталей (Рис.11б). Аналогічно проходить утворення  $\pi_{pz}^{зв}$  та  $\pi_{pz}^{роз}$  молекулярних орбіталей.



а)



б)

Рис.11. Схема комбінації двох  $p$ -орбіталей: а)  $px$ , б)  $py$

Розглянемо октаедричні комплекси  $d$ -елементів із точки зору методу МО у системі координат  $x, y, z$  для октаедричного комплексу  $[ML_6]$  (Рис.12).

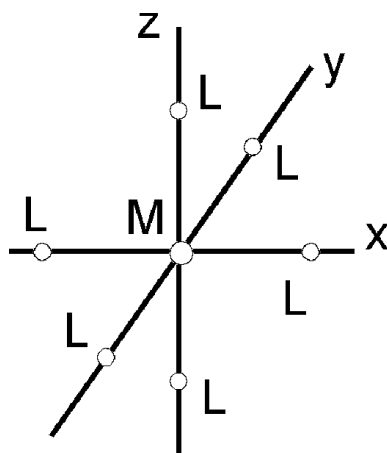


Рис.12. Октаедричний комплекс  $[ML_6]$

Якщо центральний атом – d-метал, то валентними у ньому є енергетично близькі  $ns$ -,  $np$ -орбіталі зовнішнього та  $(n-1)d$ -орбіталі попереднього перед зовнішнього енергетичного рівня. Молекулярні орбіталі можуть утворюватись тоді, коли атомні орбіталі, які комбінуються, близькі по енергії і просторовому розташуванню. Припустимо, що у лігандів в утворенні зв'язку приймають участь тільки орбіталі, які розташовані по осях координат у напрямку до центрального атома, а тому відповідно до умов симетрії не здатні утворювати  $\pi$ -молекулярні орбіталі.

Комбінації перекриття атомних орбіталей центрального атома та лігандів приводять до утворення молекулярних орбіталей:

а)  $s$ -орбіталь комплексоутворювача завдяки сферичній симетрії може однаково перекриватись з орбіталями кожного із 6 лігандів, які розташовані по осях октаедра. Це призводить до утворення семицентрових зв'язуючої  $\sigma_s^{36}$  та розпушуючої  $\sigma_s^{p03}$  молекулярних орбіталей;

б) кожна із трьох орбіталей  $p$ -типу центрального атома ( $p_x, p_y, p_z$ ) може перекриватись із  $p$ -орбіталями лігандів, які розташовані по осі координат. Це приведе до утворення трицентрових трьох  $\sigma$  зв'язуючих ( $\sigma_{pX}^{36}, \sigma_{pY}^{36}, \sigma_{pZ}^{36}$ ) та трьох  $\sigma$  розпушуючих орбіталей ( $\sigma_{pX}^{p03}, \sigma_{pY}^{p03}, \sigma_{pZ}^{p03}$ ) молекулярних орбіталей;

в) орбіталі  $d_{x^2-y^2}$  і  $d_{z^2}$  можуть перекриватись із  $p$ -орбіталями лігандів, які підходять до центрального атома по осях координат. При цьому виникають дві  $\sigma$  зв'язуючі ( $\sigma d_{x^2-y^2}^{36}, \sigma d_{z^2}^{36}$ ) і дві  $\sigma$  розпушуючі ( $\sigma d_{x^2-y^2}^{p03}, \sigma d_{z^2}^{p03}$ ) молекулярні орбіталі:

Орбіталі  $d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$  з орбіталями лігандів не комбінуються (вони не перекриваються). В октаедричних комплексах металів вони відіграють роль одноцентрових незв'язуючих орбіталей, які локалізовані при центральному атомі, але мають позначення  $\pi_{xy}, \pi_{yz}, \pi_{xz}$ .

Виходячи із вище сказаного, розподіл електронів на молекулярних орбіталях комплексного іону  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  відповідно до теорії МО представлено на Рис.13. Комплекс  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  має октаедричну будову, містить 4 неспарені електрони і є високоспіновий, проявляє парамагнітні властивості.



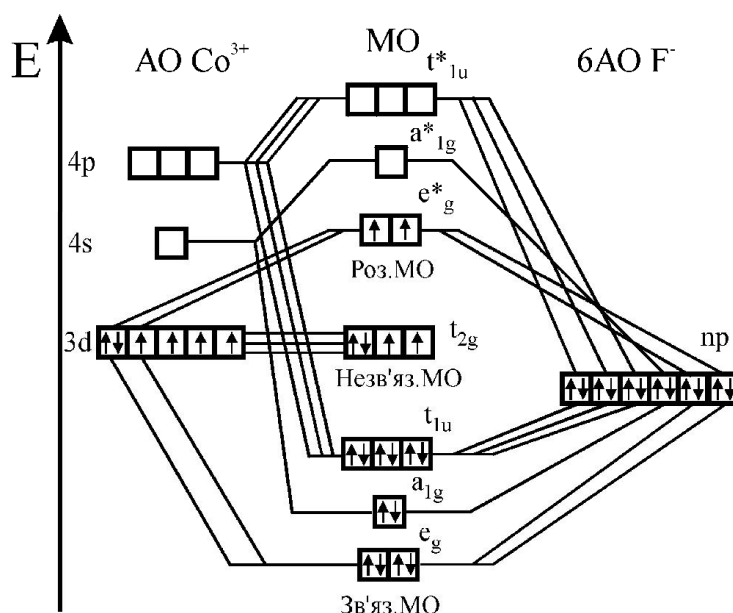


Рис.13. Схема розподілу електронів на молекулярних орбіталях комплексного іону  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  (де  $e_g - d_{x^2-y^2}^{36}, d_{z^2}^{36}$  МО,  $a_{1g} - \sigma_s^{36}$  МО,  $t_{1u} - \sigma_{pX}^{36}, \sigma_{pY}^{36}, \sigma_{pZ}^{36}$  МО,  $t_{2g} - \pi_{XY}, \pi_{YZ}, \pi_{XZ}$  незв'язуючі МО,  $e_g^* - d_{x^2-y^2}^{p03}, d_{z^2}^{p03}$  МО,  $a_{1g} - \sigma_s^{p03}$  МО,  $t_{1u} - \sigma_{pX}^{p03}, \sigma_{pY}^{p03}, \sigma_{pZ}^{p03}$  МО)

Октаедричний комплекс  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  з точки зору теорії МО характеризується наступним розподілом електронів на молекулярних орбіталях (Рис.14):

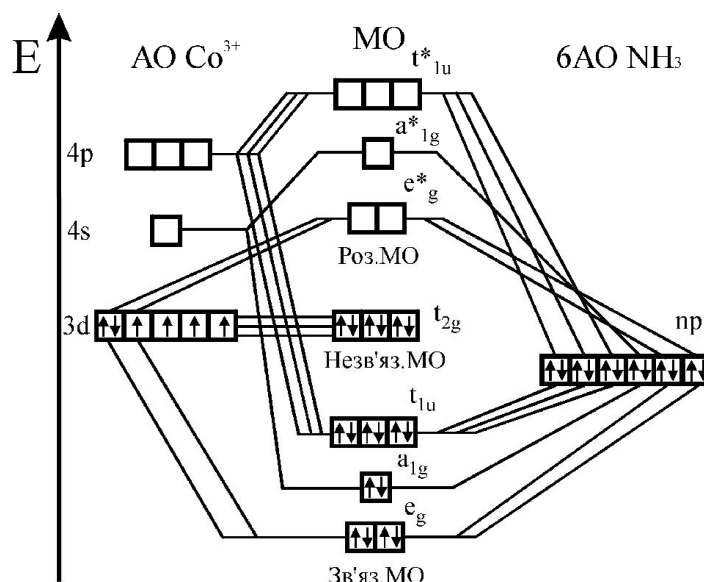


Рис.14. Схема розподілу електронів на молекулярних орбіталях комплексного іону  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  (де  $e_g - d_{x^2-y^2}^{36}, d_{z^2}^{36}$  МО,  $a_{1g} - \sigma_s^{36}$  МО,  $t_{1u} - \sigma_{XZ}^{36}, \sigma_{XY}^{36}, \sigma_{YZ}^{36}$  МО,  $t_{2g} - \pi_{XY}, \pi_{YZ}, \pi_{XZ}$  незв'язуючі МО,  $e_g^* - d_{x^2-y^2}^{p03}, d_{z^2}^{p03}$  МО,  $a_{1g} - \sigma_s^{p03}$  МО,  $t_{1u} - \sigma_{XZ}^{p03}, \sigma_{XY}^{p03}, \sigma_{YZ}^{p03}$  МО)

У комплексному іоні  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  всі електрони спарені, він належить до низькоспінових комплексів і є діамагнітний.

Якщо електрони  $\text{Co}^{3+}$  і лігандів (молекул  $\text{NH}_3$ ) знаходяться на молекулярних орбіталях комплексу, то заповнені 6 зв'язуючих МО 6 парами електронів лігандів, що відповідає 6 зв'язкам метал-ліганд. Електрони центрального атома розташовані на незв'язуючих  $t_{2g}$ -орбіталях (у комплексі  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ), або на незв'язуючих  $t_{2g}$ -орбіталях та  $\sigma_d^{po3}$ -орбіталях (у комплексі  $[\text{CoF}_6]^{3-}$ ), що аналогічне їх розташуванню згідно теорії кристалічного поля.

Якщо різниця в енергії  $\Delta E_0$  між незв'язуючими  $t_{2g}$ -орбіталями центрального атома та  $\sigma_d^{po3}$  молекулярними орбіталями мала, то виконується правило Хунда (максимальне число неспарених електронів на  $d$ -орбіталях центрального атома) і комплекси проявляють парамагнітні властивості.

Якщо різниця в енергії  $\Delta E_0$  велика, то всі електрони центрального атома намагаються зайняти  $t_{2g}$ -незв'язуючі орбіталі із мінімальним числом неспарених електронів, що приводить до утворення низькоспінових комплексів (вони можуть бути діамагнітні або і пармагнітні).

Причини розділення енергії між  $t_{2g}$ - і  $\sigma_d^{po3}$ -орбіталями (або  $t_{2g}$ - і  $e_g$ -орбіталями) в теорії кристалічного поля та методі молекулярних орбіталей різні. Згідно ТКП розщеплення  $d$ -орбіталей являється наслідком електростатичного відштовхування  $d$ -електронів від лігандів. Метод МО приписує розщеплення  $t_{2g}$ - і  $\sigma_d^{po3}$ -орбіталей утворенням ковалентного зв'язку. Чим більше перекривання  $e_g$ -орбіталей металу з орбіталями лігандів, тим вища енергія  $\sigma_d^{po3}$  молекулярних орбіталей, тим більша різниця  $\Delta E_0$ .

Метод МО може пояснити вплив  $\pi$ -зв'язку на стійкість комплексів металів і на величини розщеплення кристалічним полем, які обумовлені лігандами. Наприклад у комплексі  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  існують одночасно  $\sigma$ - і  $\pi$ -зв'язки. При утворенні  $\sigma$ -зв'язку ліганд веде себе як основа по Льюїсу і надає електронну пару у спільне користування на пусту  $d_{x^2-y^2}$ -орбіталь металу. При утворенні  $\pi$ -зв'язку  $\text{CN}^-$ -іон веде себе як кислота по Льюїсу і приймає електрони з заповненої  $d_{xy}$ -орбіталі ( $t_{2g}$ ). Наявність  $\sigma$ - та  $\pi$ -зв'язків посилює зв'язок метал-ліганд і надає надзвичайну стійкість іону  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ .

Розглянемо в межах методу МО будову октаедричного комплексного іону  $[\text{PtX}_6]^{2-}$  (X – галоген), в якому виявлено лише  $\sigma$ -зв'язки (Рис.15).

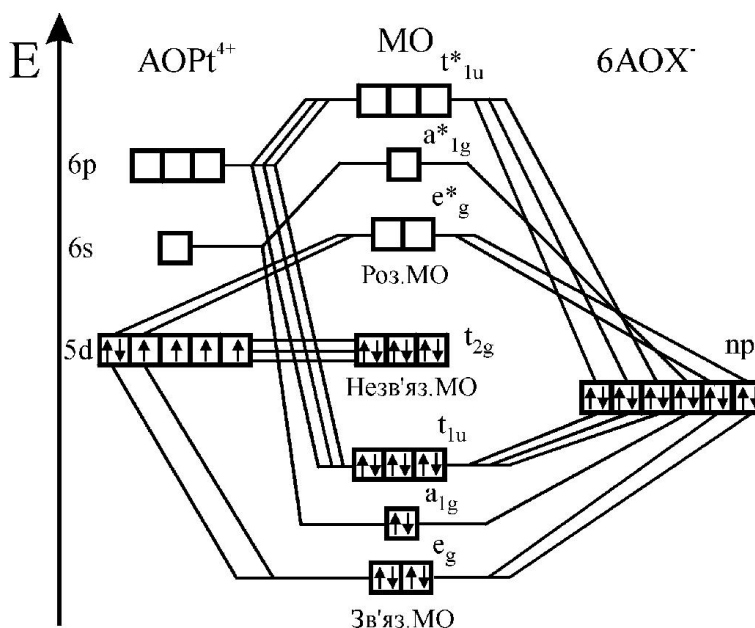


Рис.15. Схема розподілу електронів на молекулярних орбіталях комплексного іону  $[\text{PtX}_6]^{2-}$  (де  $e_g - d_{x^2-y^2}^{36}$ ,  $d_{z^2}^{36}$  МО,  $a_{1g} - \sigma_s^{36}$  МО,  $t_{1u} - \sigma_{XZ}^{36}$ ,  $\sigma_{XY}^{36}$ ,  $\sigma_{YZ}^{36}$  МО,  $t_{2g} - \pi_{XY}$ ,  $\pi_{YZ}$ ,  $\pi_{XZ}$  незв'язуючі МО,  $e_g^* - d_{x^2-y^2}^{p03}$ ,  $d_{z^2}^{p03}$  МО,  $a_{1g} - \sigma_s^{p03}$  МО,  $t_{1u} - \sigma_{XZ}^{p03}$ ,  $\sigma_{XY}^{p03}$ ,  $\sigma_{YZ}^{p03}$  МО)

Перекриття орбіталей атома комплексоутворювача та шести лігандів сприяє виникненню серії МО. У процесі реалізації іона  $\text{Pt}^{4+}$  відбувається відрив  $6s^1$  і  $5d^3$  електронів. Причому, на  $5d$ -рівні залишаються шість електронів. Три  $5d$ -орбіталей ( $d_{XZ}$ ,  $d_{XY}$ ,  $d_{YZ}$ ) ізольованого іона  $\text{Pt}^{4+}$  в утворенні зв'язків не беруть участь (формують три  $t_{2g}$  незв'язуючі молекулярні орбіталі). Утворення зв'язуючих (і розпушуючих) молекулярних орбіталей у комплексі  $[\text{PtX}_6]^{2-}$  відбувається за рахунок перекриття двох  $5d$ - ( $d_{z^2}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ), трьох  $6p$ - і однієї  $6s$ -орбіталей з  $p$ -орбіталями іонів галогену (рис.). На користь існування трьох пар електронів на  $t_{2g}$ -незв'язуючих орбіталях свідчить той факт, що комплексні сполуки  $\text{Pt(IV)}$  проявляють діамagnetні властивості.

### Питання для самоконтролю

1. В чому суть іонної моделі хімічного зв'язку Коссея та Мангуса?
2. Для чого використовуються поняття «критичне відношення іонних радіусів»?

3. На чому базується модель поляризації в теорії хімічного зв'язку?
4. Що виражають поняття «жорсткі кислоти» та «жорсткі основи»?
5. В чому суть правила Пірсона?
6. Роль гіпотези аналогій Кузнецова в хімії координаційних сполук.
7. Поясніть утворення комплексу  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  з точки зору методу валентних зв'язків.
8. Поясніть утворення комплексу  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  з точки зору методу валентних зв'язків.
9. Який критерій «іонності» або «ковалентності» зв'язку в комплексних сполуках?
10. Яка головна відмінність характеристики комплексних сполук з позиції теорії кристалічного поля та методу валентних зв'язків?
11. Поясніть вплив конфігурації електростатичного поля лігандів на d-орбіталі центрального атома.
12. В чому основна відмінність в підході до утворення хімічного зв'язку по методу молекулярних орбіталей та методу валентних зв'язків?
13. Які це зв'язуючі та розпушуючі молекулярні орбіталі?
14. Поясніть утворення комплексної сполуки  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  та  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  з позицій методу молекулярних орбіталей.

## Розділ 8.

### Методи дослідження комплексних сполук у твердому стані

#### *8.1. Методи дослідження комплексних (координаційних) сполук у твердому стані*

При дослідженні комплексних сполук необхідно дати характеристику їх фізичних, фізико-хімічних та хімічних властивостей.

Для цього комплекси необхідно виділити в індивідуальному стані. Тоді для такого комплексу, як для індивідуальної хімічної сполуки, можна визначити: колір, температуру плавлення, стійкість на повітрі, розчинність в різного типу розчинниках, поведінку при нагріванні, поведінку взаємодії з тими чи іншими хімічними речовинами, встановити склад, будову, тип кристалічної ґратки, природу взаємодії та механізм взаємодії центрального атома з лігандами та ін.

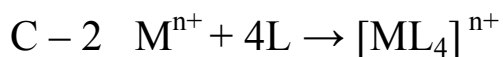
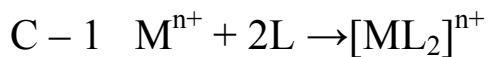
Комплекси в індивідуальному стані можна виділити із різних агрегатних станів:

- із твердого стану: шляхом механічного відбору (наприклад оптичних ізомерів), шляхом перекристалізації отриманої суміші твердих речовин, шляхом відділення від домішок за магнітними властивостями, тощо.
- із розчину (найбільш поширений метод одержання КС) – виділення комплексу із розчину базується: на різній розчинності комплексів у різних розчинниках, на різній розчинності комплексів у одному і тому ж розчиннику при різних температурах, на різній розчинності комплексу і ліганду: комплекс погано розчиняється при кімнатній температурі, а ліганд – добре .
- із газоподібного стану – комплекс виділяється у вигляді нальоту, осаду, які утворились при реакції в газоподібному стані на твердій поверхні реактора.

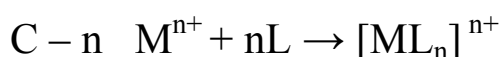
Досліджуваний в індивідуальному стані комплекс повинен бути відповідним чином відокремлений від реакційного середовища (відфільтрований, зіскребнутий із підложки), відібраний механічно (руками, пінцетом, магнітом) від суміші і промаркирований відповідним чином. Оскільки ми не знаємо – утворився або не утворився комплекс при синтезі, який його

склад і будова – краще за все слід маркірувати комплекс спочатку за номером синтезу, а після його виділення встановлювати його склад.

Наприклад, при синтезі комплексів металу М із лігандом L можуть утворюватися комплекси складу  $ML_2$ ,  $ML_4$ , ...,  $ML_n$ . Тому у журналі слід записувати так :



... ..



Далі необхідно вказати методику синтезу, тобто умови проведення реакції, співвідношення реагентів, температуру, розчинник та ін.

Щоб не сплутати свої синтези з чужими синтезами, можна використати більш складну маркіровку, ввівши букву свого прізвища ХС – 1; ХС – 2.

Виділені комплекси повинні бути приведені до повітряно-сухого стану. Якщо вони стійкі на повітрі, то їх поміщають на чашку Петрі, скло, або цупкий гладкий папір (кальку) і накривають лійкою (йде випаровування розчинника і менше попадає на КС пилу та інших домішок). Після висушування комплекс зважують (це потрібно для того, щоб знайти вихід продукту реакції при синтезі), і поміщають у склянку з пробкою, на якій вказують номер синтезу і дату синтезу. Якщо комплекс на повітрі не стійкий, то його поміщають в ексикатор де він сушиться. Виділений у твердому стані комплекс повинен бути проаналізований хімічними методами.

Для дослідження складу та будови комплексних сполук широко використовують аналітичні методи якісного та кількісного аналізу, фізико-хімічні та фізичні методи – термогравіметрію, ІЧ-спектроскопію, магнетохімію, ЕПР– та ЯМР–спектроскопію, рентгеноструктурний аналіз, методи вимірювання електрохімічних властивостей, тощо.

### **8.1.1. Методи хімічного аналізу комплексів**

При хімічному аналізі комплексів встановлюють якісний та кількісний склад комплексу. Кількісний склад визначають по вмісту металу (ц.а) , а також лігандів –  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $CN^-$ ,  $SCN^-$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $F^-$  (якщо ліганди неорганічні), а якщо

ліганди органічні, то визначають вміст C, N, S, H та інших елементів при необхідності. Кількісні визначення вказаних хімічних елементів проводять із наважки аналізованого комплексу. Дуже часто при проведенні хімічного аналізу комплексу необхідно провести його розклад (тобто перевести в розчин).

### **8.1.2. Методи розкладу комплексів**

Розклад комплексів можна проводити шляхом розчинення їх наважки (не менше 0,1 г) у воді, кислотах (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>), «царській водці», органічних розчинниках. При розкладі комплексів з органічними лігандами часто використовують метод К'ельдаля. Суть його полягає у нагріванні комплексу з сумішшю концентрованих HNO<sub>3</sub> і H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. За цим методом йде повне окиснення органічного ліганду і в розчині отримується сульфат металу, який далі аналізують. При визначенні вмісту C, H використовують мікрометод, оснований на спалюванні наважки комплексу в струмені O<sub>2</sub> – утворюються CO<sub>2</sub> і H<sub>2</sub>O, які поглинаються аскаритом та силікагелем.

Існує метод визначення C, N, S шляхом сплавлення наважки комплексу з металічним калієм або натрієм – метод Лассеня. Вказані хімічні елементи при цьому переходять у сполуки KCN, KCNS, K<sub>2</sub>S, які далі розчиняють у воді і відтитровують (CN<sup>-</sup>, CNS<sup>-</sup>) стандартним розчином AgNO<sub>3</sub>, а вміст S<sup>2-</sup> визначають ваговим методом.

Існують разом із тим специфічні методи кількісного визначення N, S, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>:

- метод Дюма – для визначення нітрогену;
- метод Шонігера – для визначення сульфуру;
- метод Мора – для визначення галогенідів.

Після розкладу комплексу по методу К'ельдаля вміст металу визначають або трилонометрично, або ваговим методом. При трилонометричному титруванні металів використовують індикатори мурексид, сульфосалицилову кислоту, ферроїн та ін. Маючи кількісний елементний склад можна визначити склад (формулу) комплексу. Це роблять або розрахунковим методом, або методом порівняння.

Розрахунковий метод полягає у знаходженні співвідношення між індексами у формулі  $M_nC_xH_yO_zN_f$ .

Це співвідношення між індексами у формулі комплексу рівне:

$$n : x : y : z : f = \frac{\%M}{A(M)} : \frac{\%C}{A(C)} : \frac{\%H}{A(H)} : \frac{\%O}{A(O)} : \frac{\%N}{A(N)}.$$

Найчастіше індекси мають дробовий вираз, що є неприйнятно для формули комплексу.

Метод порівняння полягає в тому, що розраховується кількісний (%) склад декількох комплексів, які можуть утворитися в процесі синтезу, і порівнюють їх склад із знайденим експериментально для дослідженого комплексу:

$$ML_2: \quad \%M = \quad ; \%C = \quad ; \%N = \quad ; \%H = \quad ;$$

$$ML_3: \quad \%M = \quad ; \%C = \quad ; \%N = \quad ; \%H = \quad ;$$

$$ML_2 \times 2H_2O: \quad \%M = \quad ; \%C = \quad ; \%N = \quad ; \%H = \quad .$$

Знайдені  $\%M_{(експ)}$ ,  $\%C_{(експ)}$ ,  $\%N_{(експ)}$  порівнюються із розрахунковими для відповідних формул. Цей метод використовується особливо тоді, коли формули відрізняються на  $\times nH_2O$  (наприклад  $ML_2 \times 2H_2O$  або  $ML_2 \times H_2O$ ).

### 8.1.3. Використання ІЧ – спектроскопії в хімії комплексних сполук

Інфрачервону спектроскопію використовують для вивчення будови КС, способу координації лігандів до центрального атома, для визначення функціональних груп в складі комплексу, для встановлення ідентичності комплексу та інших кількісних досліджень.

Інфрачервоному випромінюванню відповідає область від 5000 до 200  $см^{-1}$ . Цей діапазон випромінювання досліджують за допомогою приладів із сольовою оптикою (лінзи виготовлені із LiF, NaCl, KBr, CsI) або із дифракційними ґратками.

При поглиненні випромінювання речовиною проходить зміна її енергетичного стану:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu$$



Електромагнітне випромінювання може бути охарактеризоване енергетичними та хвильовими параметрами. Енергія випромінювання виражається в електрон-вольтах ( $eB$ ) або джоулях ( $Дж$ ). В якості хвильових параметрів використовуються довжини хвилі  $\lambda$ , частота  $\nu$ , хвильове число  $\tilde{\nu}$ . Довжина хвилі може бути виражена в метрах, сантиметрах, мікрометрах ( $10^{-6}$  м), нанометрах ( $10^{-9}$  м), ангстремах ( $10^{-10}$  м,  $\text{\AA}$ ). Частота  $\nu = \frac{c}{\lambda}$  (Гц), хвильове число  $\tilde{\nu} = \frac{2\pi}{\lambda}$  ( $\text{см}^{-1}$ ).

Спектр поглинання комплексу записують як залежність інтенсивності випромінювання, що пройшло через зразок, від довжини хвилі. Параметрами інтенсивності при запису ІЧ-спектрів служать:

пропускання  $T\% = \frac{I_t}{I_0} \cdot 100\%$  або оптична густина  $A = \lg \frac{I_0}{I_t}$  (де  $A = \epsilon c l$ ).

У зв'язку з цим, залежно від представлення ІЧ-спектр може мати різний вид (Рис.16):

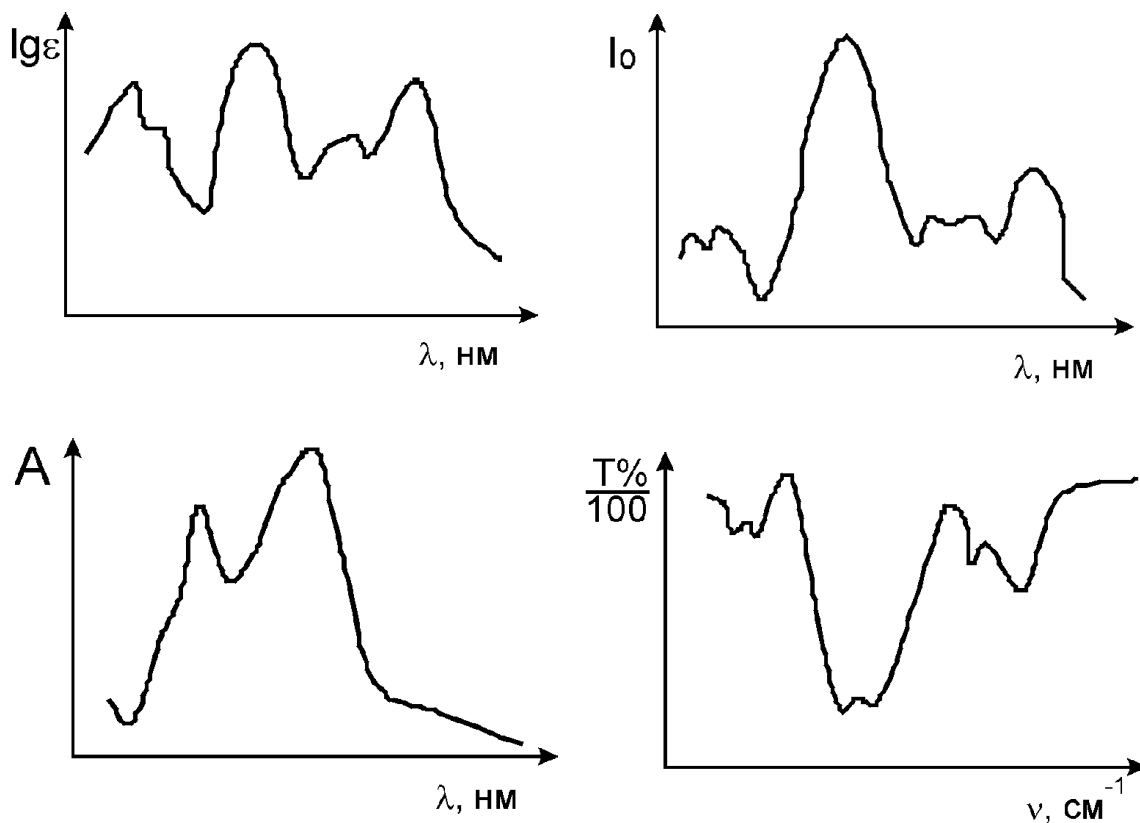


Рис.16. Вигляд ІЧ-спектрів

Зразки для вимірювання ІЧ-спектрів готують різними методами. Рідкі речовини наносять у вигляді плівки на соляні віконця. Якщо ж речовина є твердою, то із неї можна одержати суспензію при розтиранні її у вазеліновому маслі. Саме вазелінове масло має поглинання в областях  $3000\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ ,  $1460\text{ см}^{-1}$  і  $1380\text{ см}^{-1}$ .

При поглинанні ІЧ-випромінювання змінюються енергія молекули та певні види коливань атомів у молекулі, які зв'язані із частотою випромінювання.

Виділяють валентні коливання – коли змінюється довжина зв'язку. Розрізняють симетричні та асиметричні (Рис.17).

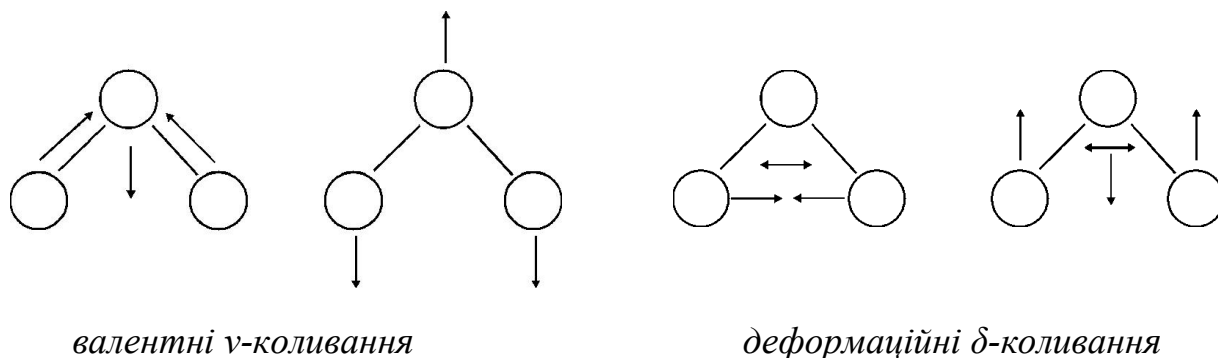


Рис.17. Види коливань атомів в молекулі

Цим коливанням груп атомів відповідають в ІЧ-спектрах смуги поглинання світла різних частот. Крім того, положення смуги поглинання валентних коливань залежить від маси коливаючихся атомів і від типу зв'язку, який характеризується величиною силової константи:

$$\nu \approx \frac{k}{\mu} ,$$

де  $k$  – силова константа,  $\mu$  – приведена маса, яка рівна  $\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$ .

Виходячи із цього відношення зрозуміло, що всі коливання з участю легкого атома Гідрогену будуть знаходитись в області високих частот, збільшення маси коливаючихся атомів приводить до зміщення смуг поглинання валентних коливань у більш низькочастотну область. Збільшення кратності зв'язку приводить до зростання величини силової константи. Тому смуги поглинання потрійних зв'язків  $\text{C}\equiv\text{C}$  і  $\text{C}\equiv\text{N}$  будуть знаходитись в більш високочастотній області, ніж смуги поглинання  $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{C}=\text{N}$ ,  $\text{C}-\text{C}$  зв'язків.

Розрізняють характеристичні та нехарактеристичні смуги валентних коливань. Характеристичні смуги поглинання добре ідентифікуються в області високих частот ( $4000-1300\text{ см}^{-1}$ ) і при частотах, нижчих  $900\text{ см}^{-1}$ . Тому на основі величин частот валентних коливань можна проводити ідентифікацію сполук, порівнюючи їх спектри.

В процесі комплексоутворення проходить зв'язування окремих атомів хімічними зв'язками з центральним атомом, що приводить до зменшення їх ступеня вільності і до зміни частот валентних коливань, як правило до пониження коливання частот валентних коливань. Це і використовують для виявлення механізму координації ліганду до центрального атома.

Наприклад, в гідроксилвмісних сполуках  $\nu(\text{OH})$  проявляють в області  $3600-2500\text{ см}^{-1}$ . Такий широкий інтервал зв'язаний із властивостями гідроксильної групи утворювати водневі зв'язки. При утворенні мінімолекулярних водневих зв'язків частота  $\nu(\text{OH})$  знижується.

Деформаційні коливання  $\delta(\text{OH})$  проявляються при  $1400-1250\text{ см}^{-1}$ . При відщепленні Гідрогену від  $\text{OH}$ -групи частоти  $\nu(\text{OH})$  зникають.

Зв'язок  $\text{C}-\text{O}$  – у простих ефірах частота  $\nu(\text{C}-\text{O})$  відповідає  $1270-1000\text{ см}^{-1}$ .

Зв'язок  $\text{C}=\text{O}$  – у складних ефірах частота  $\nu(\text{C}=\text{O})$  відповідає  $1750-1735\text{ см}^{-1}$ .

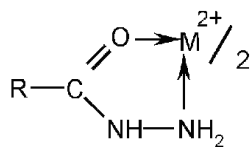
Зв'язок  $\text{C}=\text{O}$  – у карбонових кислотах  $\nu(\text{C}=\text{O})$  відповідає  $1720-1700\text{ см}^{-1}$ .

Аміни  $-\text{N}-\text{H}$  – частота  $\nu(\text{N}-\text{H})$  проявляється при  $3500-3000\text{ см}^{-1}$ , високохарактерна  $\delta(\text{N}-\text{H})$  проявляється при  $1650-1580\text{ см}^{-1}$ .

Аміди  $\text{R}-\text{CO}-\text{NH}_2$  – в області  $1690-1500\text{ см}^{-1}$  проявляється смуга «амід І», яка є наслідком накладання  $\nu(\text{C}=\text{O})$  і  $\delta(\text{N}-\text{H})$ .

Група  $\text{C}=\text{N}$  – частота  $\nu(\text{C}=\text{N})$  відповідає  $1680-1620\text{ см}^{-1}$ .

Гідразиди  $\text{R}-\text{CO}-\text{NH}-\text{NH}_2$  – частоти відповідають  $\nu(\text{NH})$   $3400-3300\text{ см}^{-1}$ ,  $\nu(\text{NH}_2)$   $3200-3100\text{ см}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C}=\text{O})$   $1750$  ( $1730$ )  $\text{ см}^{-1}$ .



У комплексі – частоти відповідають  $\nu(\text{NH})$   $3370\text{ см}^{-1}$ ,  $\nu(\text{NH}_2)$   $3100\text{ см}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C}=\text{O})$   $1720\text{ см}^{-1}$ . Зміщення смуг валентних коливань  $\nu(\text{NH}_2)$  в комплексах в низькочастотну область на  $\approx 100\text{ см}^{-1}$ , а смуг валентних коливань  $\nu(\text{C}=\text{O})$  на  $\approx 30\div 20\text{ см}^{-1}$  вказує на участь цих груп в утворенні координаційних зв'язків з центральним атомом.

#### 8.1.4. Магнетохімія

Основи магнетохімії заклав Фарадей. Цей метод можна використовувати для вирішення певних хімічних проблем, в тому числі і хімії комплексних сполук.

За магнітними властивостями речовини поділяються на: діамагнітні, парамагнітні, ферромагнітні, ферримагнітні та антиферромагнітні. В координаційній хімії найчастіше ми маємо справу з діамагнітними та парамагнітними властивостями комплексів.

В теорії магнетизму, напруженість магнітного поля  $H$  відображає ситуацію, як магнітне поле (індукція)  $B$  впливає на впорядкування магнітних диполів у конкретному даному середовищі, включаючи міграцію диполів та їх переорієнтацію. Їх взаємозв'язок здійснюється через *магнітну проникність*:

$$\mu = \frac{B}{H}.$$

*Магнітна сприйнятливість*  $\chi_m$  – фізична величина, яка характеризує здатність речовини намагнічуватись під дією зовнішнього магнітного поля:

$$\chi_m = \frac{H}{M},$$

де  $H$  – напруженість магнітного поля;  $M$  – вектор намагніченості середовища.

При  $\chi_m < 0$  – речовина володіє *діамагнітними*,  $\chi_m > 0$  – *парамагнітними*,  $\chi_m \gg 0$  – *ферромагнітними* властивостями.

Класична теорія магнетизму розроблена Ланжевеном та Ван Флеком. Згідно класичної теорії магнетизму кожний атом або молекула володіють властивостями магнітного диполя, тобто вони діють як мікроскопічні магніти. Магнітний диполь може бути власним або наведеним зовнішнім магнітним полем. Речовини, в яких немає місця взаємодії між сусідніми молекулярними або атомними диполями, називаються *магнітно-розбавленими*. Речовини, в яких має місце взаємодія між сусідніми диполями, називаються *магнітно-концентрованими*.

Магнітні властивості речовин пов'язані з електронною будовою атомів та молекул. Атомні, іонні та молекулярні системи, які містять один або декілька неспарених електронів характеризуються позитивною магнітною сприйнятливістю і являються парамагнітними.

Існує декілька методів визначення магнітної сприйнятливості речовин:

- метод Фарадея – по закручуванню кварцової нитки в магнітному полі;
- метод Гуї – по зміні маси зразка речовини, що поміщена в магнітне поле.

Молярна магнітна сприйнятливість розраховується за формулою:

$$\chi_M = \frac{Nm^2}{3KT},$$

де  $N$  – число Авогадро;  $m$  – постійний магнітний момент атома;  $K$  – стала Больцмана;  $T$  – абсолютна температура.

*Магнітний момент* – векторна величина, яка характеризує взаємодію тіла з магнітним полем. Магнітний момент атома  $m$  (одиниця вимірювання –  $M_B$ , магнетон Бора) складається з двох частин – орбітальної та спінової складової:

$$m = \sqrt{4S(S+1) + L(L+1)}$$

Для комплексів, що представляють собою молекули, орбітальна складова магнітного моменту практично «заморожена» і важливими являються тільки спінові моменти електронів, а тому магнітний момент комплексу розраховують за формулою:

$$m = \sqrt{n(n+2)}$$

де  $n$  – число неспарених електронів у центрального атома.

Практично, при розрахунку ефективного магнітного моменту комплексу користуються формулою:

$$m = 2,84\sqrt{\chi_M \cdot T}$$

де  $\chi_M$  – молярна магнітна сприйнятливість,  $T$  – температура в Кельвінах.

Таблиця 6. Для комплексів 3d-металів магнітні моменти мають значення:

| Іон              | Електронна конфігурація | Число неспарених електронів | Чисто спіновий магнітний момент, $M_B$ | Ефективний магнітний момент (експ), $M_B$ |
|------------------|-------------------------|-----------------------------|----------------------------------------|-------------------------------------------|
| Ti <sup>3+</sup> | $d^1$                   | 1                           | 1,73                                   | 1,73                                      |
| V <sup>3+</sup>  | $d^2$                   | 2                           | 2,83                                   | 2,75-2,85                                 |
| Cr <sup>3+</sup> | $d^3$                   | 3                           | 3,88                                   | 3,70-3,90                                 |
| Cr <sup>2+</sup> | $d^4$                   | 4                           | 4,90                                   | 4,75-4,90                                 |
| Mn <sup>2+</sup> | $d^5$                   | 5                           | 5,92                                   | 5,65-6,10                                 |
| Fe <sup>2+</sup> | $d^6$                   | 4                           | 4,90                                   | 5,10-5,70                                 |
| Ni <sup>2+</sup> | $d^8$                   | 2                           | 2,83                                   | 2,80-3,50                                 |
| Co <sup>2+</sup> | $d^7$                   | 3                           | 3,88                                   | 4,30-5,20                                 |
| Cu <sup>2+</sup> | $d^9$                   | 1                           | 1,73                                   | 1,70-2,20                                 |

### 8.1.5. Термічний аналіз

Термічний аналіз – розділ матеріалознавства, який вивчає зміни властивостей матеріалів під впливом температури. Виділяють кілька методів, що відрізняються один від одного тим, яка властивість матеріалу вимірюється: диференціальний термічний аналіз (ДТА), термогравіметрія (ТГ), термогравіметрія за похідною (ДТГ), диференціальна склавуючи калориметрія (ДСК).

#### 8.1.5.1. Диференціальний термічний аналіз

В основі методу термічного аналізу лежить той факт, що хімічні реакції, зміна агрегатного стану, фазові перетворення завжди супроводжуються зміною внутрішнього тепловмісту системи. Ці зміни накладаються на нагрівання або на охолодження зразка, що у випадку ендотермічного ефекту проявляється в затримці нагрівання або прискоренні охолодження, а у випадку екзотермічного ефекту навпаки – прискоренні нагрівання і затримці охолодження.

Засновником термічного аналізу є М. Курнаков, який у 1903 році запропонував свій пірометр. При дослідженні поведінки зразка при нагріванні (охолодженні) проводять запис інтегральної кривої залежності «температура зразка – час».

Якщо проводити нагрівання або охолодження зразка, то при відсутності змін у ньому інтегральні криві мають лінійний характер (Рис.18а). У процесі нагрівання зразка при протіканні ендотермічної реакції криві мають відхилення

від прямолінійності. Горизонтальна ділянка на інтегральній кривій вказує на те, що все тепло, яке надається ззовні, поглинається внаслідок ендотермічних процесів, які протікають у зразку (Рис.18б). На кривій залежності на певній ділянці може спостерігатись незначне відхилення від прямолінійності внаслідок того, що під час ендотермічного процесу поглинається лише частина наданого ззовні тепла (Рис.18в). Інтегральна крива змінює напрямок свого нахилу у випадку, коли тепло, що підводиться до зразка менше за необхідне для компенсації ендотермічного ефекту (Рис.18г).

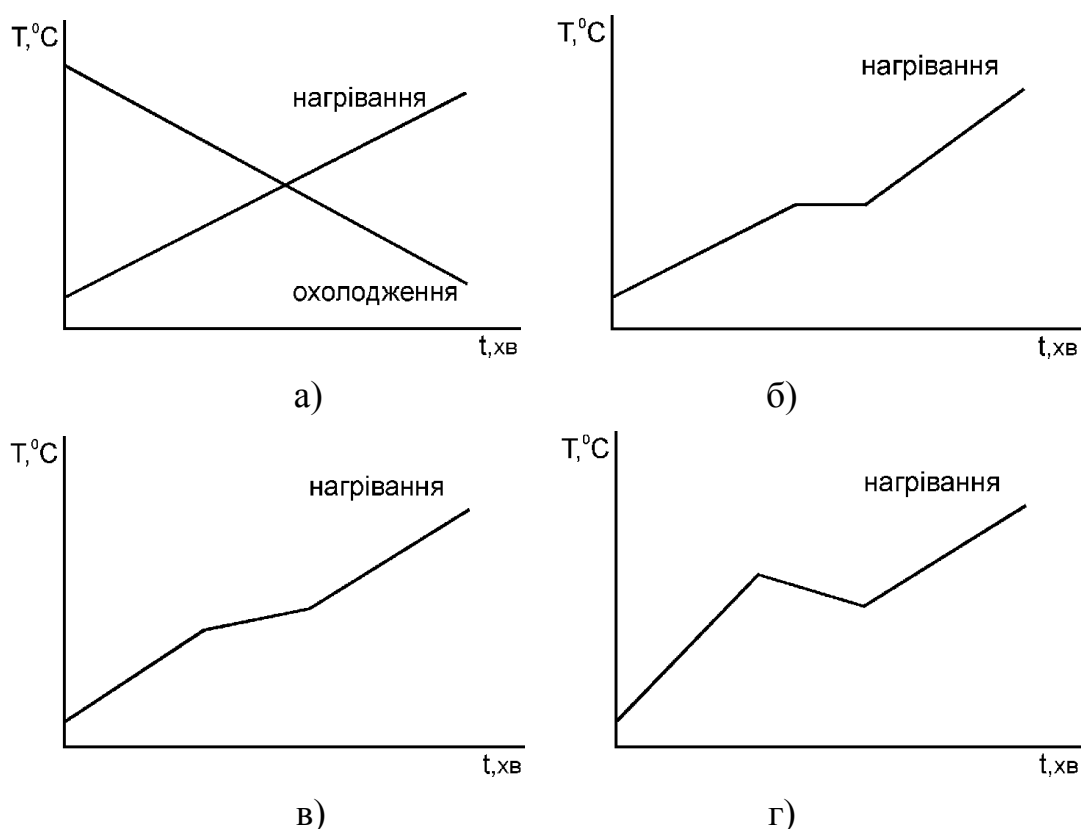


Рис.18. Вигляд інтегральних кривих залежності «температура зразка – час» у випадку ендотермічних процесів

У випадку екзотермічних реакцій проходить сумування (додавання) тепла, яке підводиться ззовні та виділяється самим зразком. При цьому на термограмах спостерігається збільшення кута нахилу інтегральної кривої, що може виражатися в таких варіантах: на термограмі появляється «хвиля», що відповідає екзотермічному процесу, який протікає з невеликою швидкістю (Рис.19а) або спостерігається гострий пік, який відповідає значному виділенню тепла за короткий час (Рис.19б).

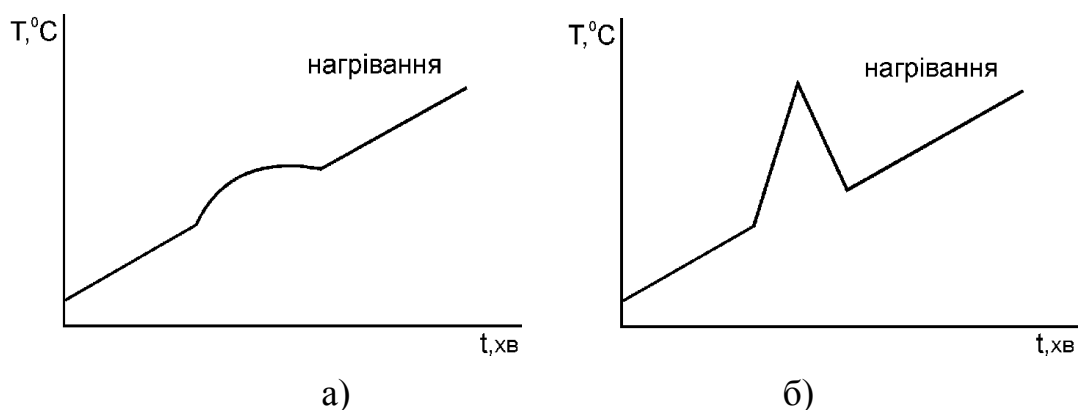


Рис.19. Вигляд інтегральних кривих залежності «температура зразка – час» у випадку екзотермічних процесів

Метод реєстрації теплових процесів у координатах «температура – час» недостатньо чутливий, тому незначні теплові ефекти не завжди можуть бути зафіксовані.

В диференціальному термічному аналізі параметром, що реєструється, являється різниця температур ( $\Delta T$ ) зразка ( $T_{зр}$ ) та еталона ( $T_{ет}$ ). Температура зразка відмінна від температури еталона тоді, коли в зразку протікають процеси, які супроводжуються ендо- або екзоефектами. Площа піка під кривою ДТА пропорційна зміні ентальпії ( $\Delta H$ ), що дає можливість визначати теплові ефекти реакції. В якості зразка-еталона використовують прожарений  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , який не зазнає змін у досліджуваному температурному інтервалі.

Однак треба мати на увазі, що одна лише диференціальна крива сама по собі не може бути повноцінною, так як не дозволяє визначити температури, при яких протікають процеси. Тому диференціальна крива завжди комбінується з інтегральною кривою температур (Рис.20).

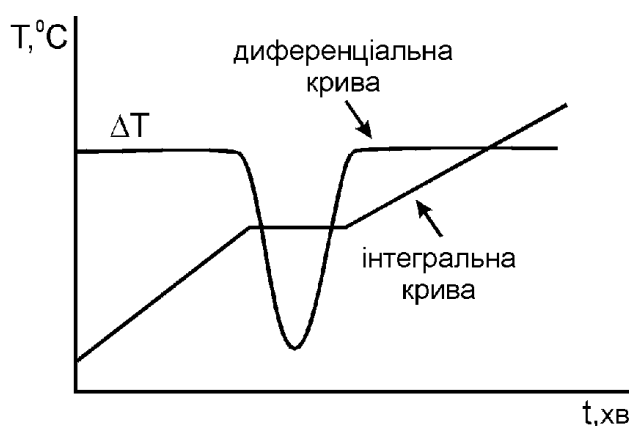


Рис.20. Загальний вигляд термограми диференціального термічного аналізу



### 8.1.5.2. Термогравіметричний метод аналізу

Термогравіметричний аналіз (ТГА) розвинувся на основі добре відомого способу періодичного нагріву і зважування зразка. За результатами цього будується графік «температура – вага (маса)», який представляє собою термогравіметричну криву.

Метод оснований на реєстрації зміни маси зразка від температури, яка змінюється лінійно в часі. Це є різновид термічного аналізу, розробленого Курнаковим.

В термогравіметрії реєструється зміна маси зразка в залежності від температури  $\Delta m = f(T)$  і будується відповідний графік в координатах «зменшення маси – температура» (Рис.21).

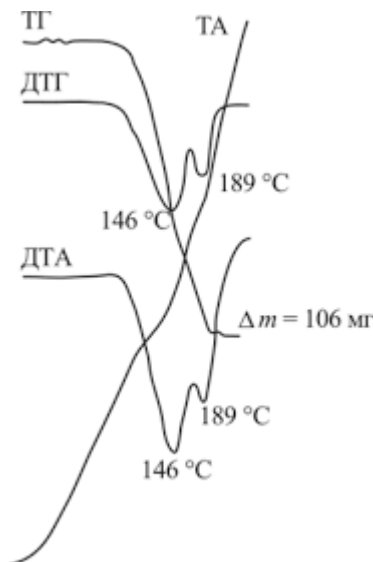


Рис.21. Сумарне поєднання основних термоаналітичних кривих (ТА, ТГ, ДТГ, ДТА)

Цей метод інформативний тоді, якщо досліджуваний зразок при нагріванні втрачає або збільшує масу. Тому цей метод знайшов широке застосування при дослідженні комплексів. Метод являється кількісним і достатньо точним у випадку одно стадійної реакції.

В методі термогравіметрії по похідній (ДТГ) реєструється похідна зміни маси зразка в залежності від температури (ДТГ):  $\frac{dm}{dT} = f(T)$ . Графічно крива ДТГ зображується у виді піків, площа під якими пропорційна абсолютній зміні маси зразків. Основними перевагами ДТГ являються:

- 1) більш точне визначення характеристичних температур перетворення;
- 2) можливість більш чітко визначати стадії реакції.

В диференціальному термічному аналізі (ДТА) параметром, який реєструється, являється різниця температур ( $\Delta T$ ) зразка ( $T_{\text{зр}}$ ) та еталона ( $T_{\text{ет}}$ ). Графічно ця крива подібна до кривої ДТГ. Температура зразка відмінна від температури еталона тоді, коли в зразку протікають процеси, супроводжувані ендо- або екзоефектом. Площа піка під кривою ДТА пропорційна зміні ентальпії ( $\Delta H$ ), що дає можливість визначати теплові ефекти реакції.

В термічному аналізі найкращі результати дає сумарне поєднання основних термоаналітичних кривих (ТА, ТГ, ДТГ, ДТА) (Рис.8.6.). Реєстрація цих кривих можлива з використанням приладу – дериватографу системи Паулін-Паулік-Ердей (Рис.22).

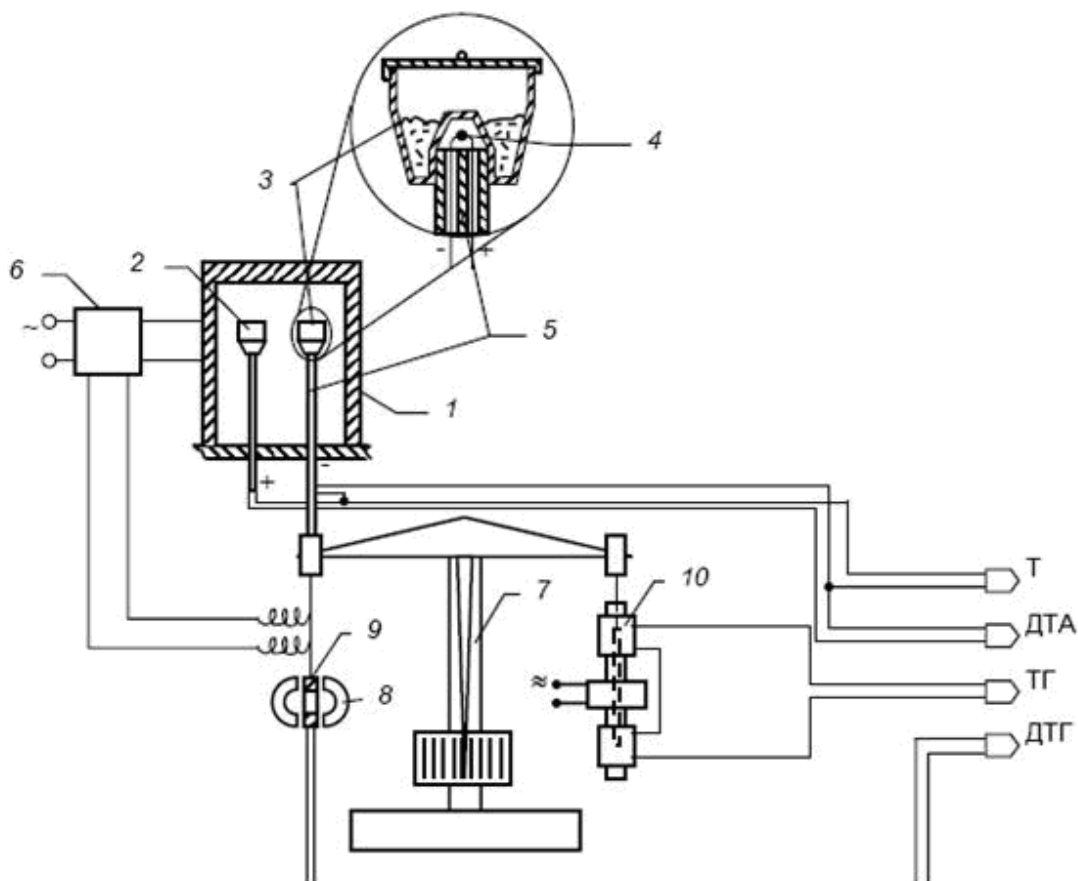


Рис.22. Схема дериватографа

1 – піч опор, 2 – тримач для інертної речовини, 3 – тримач проби, 4 – термопара, 5 – керамічна трубка, 6 – регулятор нагріву, 7 – ваги, 8 – магніт, 9 – катушка, 10 – диференціальний перетворювач ТГ

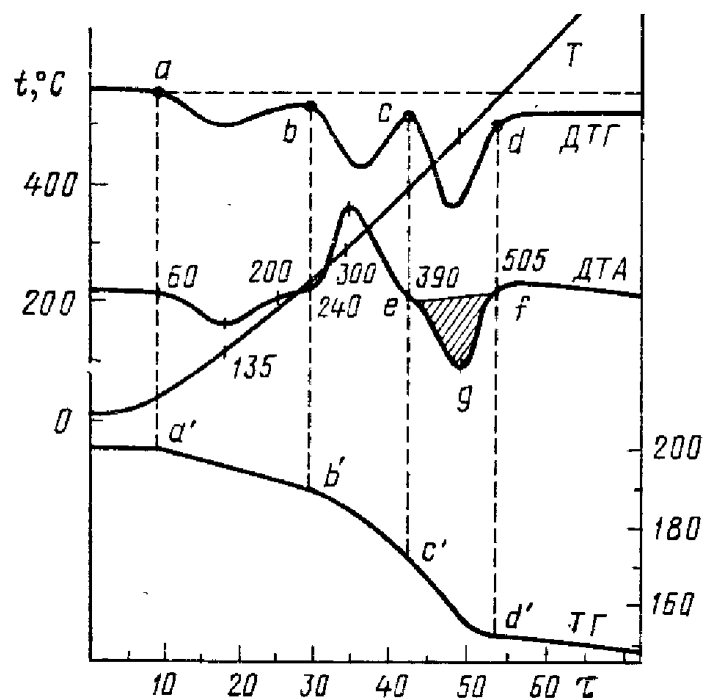


Рис.23. Дериватограма сполуки  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

*Характеристика дериватограми  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .* В якості прикладу на Рис.23 наведена дериватограма кристалічного взірця  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (наважка 200 мг). На кривій ДТА присутні два ендоефекта в інтервалі температур 60-200<sup>0</sup>С та 390-505<sup>0</sup>С відповідно та один екзоефект в інтервалі температур 240-390<sup>0</sup>С з екстремумом при 300<sup>0</sup>С. Перший ендоефект відповідає видаленню адсорбованої вологи, екзоефект – кристалізації  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , другий ендоефект – видалення структурно-зв'язаних гідроксильних груп в процесі завершення кристалізації  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , структура якого впорядковується при 550-590<sup>0</sup>С. Шляхом проектування відповідних точок  $a, b, c, d$  на криву ТГ –  $a', b', c', d'$ , можна встановити зміну маси, яка відповідає окремим процесам. Розраховуємо за кривою ТГ зміну маси взірця для кожної стадії. Виділення  $\text{H}_2\text{O}$  складає на ділянці  $a'-b'$  – 10мг, або 0,60 моль  $\text{H}_2\text{O}$  на 1 моль  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; на ділянці  $b'-c'$  – 16 мг, 0,38 моль  $\text{H}_2\text{O}$  на 1 моль  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; на ділянці  $c'-d'$  – 20 мг, 0,76 моль  $\text{H}_2\text{O}$  на 1 моль  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Загальна втрата маси за кривою ТГ – 51 мг, що складає 1,95 моль на 1 моль  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Відповідно, після першої стадії дегідратації маса взірця 190 мг (склад –  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,57\text{H}_2\text{O}$ ), після другої – 174 мг (склад –  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,97\text{H}_2\text{O}$ ), після третьої – 144 мг (склад –  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,21\text{H}_2\text{O}$ ). Величину зміни ентальпії за кривою ДТА визначають за відношенням площі, що обмежена максимумом та основною лінією ( $egf$ ), до площі еталонного взірця з визначеною ентальпією.

Особливо цінним метод термогравиметрії є при дослідженні КС, які містять у своєму складі координовані та некоординовані молекули води. Молекули  $\text{H}_2\text{O}$  зовнішньої сфери координаційної сполуки видаляються із складу КС при температурах  $80\text{--}110^\circ\text{C}$ , молекули  $\text{H}_2\text{O}$  внутрішньої координаційної сфери – при температурах більше  $120^\circ\text{C}$ .

#### **8.1.6. Рентгенівські методи дослідження**

Одними із надійних експериментальних методів одержання відомостей про структуру та динаміку кристалічної ґратки твердих тіл, визначення вмісту окремих складових у сумішах є методи рентгенівських досліджень. Істотною перевагою рентгенівських методів у порівнянні із аналітичними методами визначення або термографічними дослідженнями є те, що в процесі вивчення тверді речовини залишаються в незмінному стані. (не руйнуються).

Існують рентгенофазовий (РФА) та рентгеноструктурний (РСА) методи аналізу, які дозволяють встановити:

- кількість фаз в системі,
- хімічний склад,
- сингонію, вид симетрії, будову елементарних комірок,
- тип реальної структури та ступінь упорядкованості.

Основним завданням *рентгенофазового аналізу* (РФА) є ідентифікація різноманітних кристалічних фаз як індивідуальних сполук, так і їх сумішей на основі аналізу дифракційної картини, одержуваної при зйомці досліджуваного зразка. Визначення речовини у суміші відбувається за набором його міжплощинних відстаней та відносними інтенсивностями відповідних рефлексів на дифрактограмі (рентгенограмі). Кожна тверда кристалічна фаза володіє власною, притаманною тільки їй, кристалічною ґраткою.

Когерентно розсіяні рентгенівські промені інтерферують між собою, при цьому дифракційною ґраткою для рентгенівського випромінювання служить кристалічна решітка речовини, оскільки міжплощинні відстані в кристалі співрозмірні з довжиною хвилі випромінювання. Іntenсивність дифракційних максимумів залежить від багатьох характеристик полікристалічного порошку (ступінь досконалості кристалічної ґратки, дисперсність, текстурування).

Основним методом РФА є метод порошку Дебая-Шеррера, коли монохроматичний потік рентгенівських променів спрямовують на полікристалічний взірець. Розрахунки міжплощинних відстаней здійснюють з використанням формули Вульфа-Брегга:

$$d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta},$$

де  $n$  – порядок відбивання,  $\lambda$  – довжина хвилі,  $d$  – міжплощинна відстань,  $\theta$  – кут відбивання.

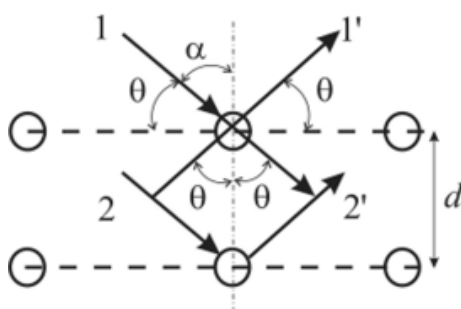


Рис.24. Схема відбиття рентгенівських променів від площин кристалічної ґратки: 1, 2 – промені первинного потоку, 1', 2' – промені відбиття,  $\alpha$  – кут відбиття.

При використанні монохроматичного рентгенівського випромінювання довжиною хвилі  $\lambda$  кожній міжплощинній віддалі  $d$  в кристалічній ґратці речовини відповідає свій кут дифракційного розсіювання  $\theta$ . Метод РФА базується на тому, що кожній індивідуальній кристалічній речовині (фазі) відповідає свій унікальний набір максимальних віддалей ( $d$ ) та відносних інтенсивностей рефлексів ( $I/I_0$ ). На рис. представлена дифрактограма комплексної сполуки  $K_2[PtCl_6]$  (Рис.25).

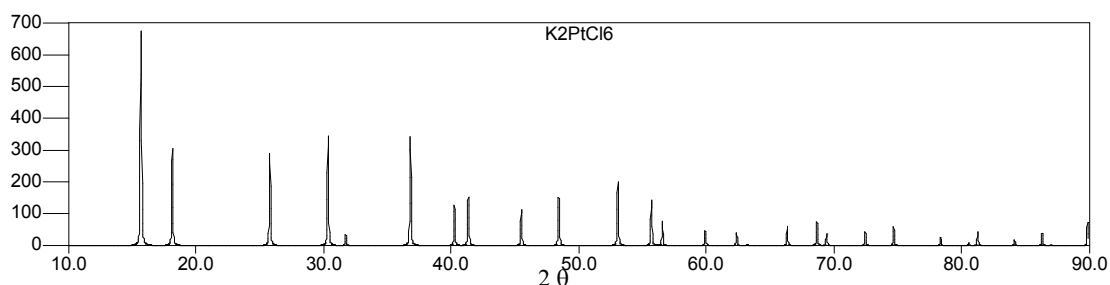


Рис.25. Дифрактограма сполуки  $K_2[PtCl_6]$ .

В основі *рентгеноструктурного аналізу* (РСА) лежить взаємодія рентгенівського випромінювання з електронами речовини, в результаті якого

виникає дифракція рентгенівських променів (відкрита у 1912 році німецькими фізиками М. Лауе, В. Фрідріхом, П. Кніппінгом). Дифракційна картина залежить від довжини хвилі рентгенівських променів і будови об'єкта. Розсіювання рентгенівських променів відбувається електронами оболонками атомів, які знаходяться в певних вузлах кристалічної ґратки речовини. Рентгенівський промінь відбивається від всіх паралельно розташованих атомних площин. Відбиті промені утворюють паралельний потік променів, інтенсивність якого обумовлена властивостями самого променя і кристала. Для дослідження атомної структури застосовують випромінювання з довжиною хвилі  $\sim 1 \text{ \AA}$  (ангстрема), тобто близькою до розмірів атомів. Методами РСА вивчають метали, сплави, мінерали, неорганічні і органічні сполуки, полімери, аморфні матеріали, рідини і гази, молекули білків, нуклеїнових кислот і т.д. Найбільш широко РСА застосовують для встановлення атомної структури кристалічних тіл. Це обумовлено тим, що кристали володіють періодичністю будови і являють собою створену самою природою дифракційні ґратки для рентгенівських променів.

Відповідно до формули Вульфа-Брегга можна вивести так звані квадратичні формули для різних кристалічних структур, які важливі для інтерпретації одержуваних рентгенівських спектрів. Система кристалографічних площин задається міллеровськими індексами  $h, k, l$ , з якими пов'язане розташування атомних площин в кристалі (межплощинні відстані  $d$ ). Кожній системі рефлексів відповідає свій набір індексів  $h, k, l$ , який характерний для певної сингонії кристалів.

Основними пристроями рентгенівського дифрактометра є: рентгенівська трубка, генератор високої напруги, рентгенівський гоніометр і електронні пристрої для управління режимом роботи трубки, гоніометра, збору і обробки даних. Сучасні дифрактометри автоматизовані і забезпечені набором відповідних програм для обробки даних. Пристроями, в яких безпосередньо здійснюється дифракція рентгенівських променів на зразку і реєструється дифракційна картина, є рентгенівська камера (при реєстрації на фотоплівку) або гоніометричний пристрій (якщо детектором випромінювання є лічильник квантів). Рентгенівським гоніометром називають прилад, за допомогою якого

можна реєструвати кутове положення зразка в момент виникнення дифракції та напрямок дифрагованих променів.

*Розшифровка структури комплексної сполуки  $K_2[PtCl_6]$ <sup>1</sup>.* Будова елементарної комірки, кристалохімічні параметри представлені на Рис.26 та таблицях 7-8. Кристалічна структура сполуки  $K_2[PtCl_6]$  складається з катіонної та аніонної підґраток. Координаційні октаедри аніонної групи  $[PtCl_6]^{2-}$  утворюються шістьма атомами хлору, які розташовані у вершинах правильних тетрагональних біпірамід, в середині яких розташовані центральні атоми Pt. У структурі сполуки  $K_2[PtCl_6]$  координаційні октаедри  $[PtCl_6]^{2-}$  розміщуються у вершинах і центрі великого куба, а між цими октаедрами розміщуються атоми одновалентного металу (Рис.26). Будову координаційних октаедрів  $[PtCl_6]^{2-}$  та міжатомні відстані наведено на Рис.27.

Таблиця 7. Параметри кристалічної ґратки комплексної сполуки  $K_2[PtCl_6]$

| Сполука       | Сингонія, пр. група      | Параметри елементарної комірки                                                                          |
|---------------|--------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $K_2[PtCl_6]$ | Кубічна,<br><i>Fm-3m</i> | $a=9.751(5) \text{ \AA}$ , $V=927.14 \text{ \AA}^3$ , $Z=4$ ,<br>$d(\text{calc}) = 3.48 \text{ г/см}^3$ |

Таблиця 8. Параметри та теплові поправки атомів у структурі сполуки  $K_2[PtCl_6]$

| Atom | No | OX | SITE | x         | y    | z    | SOF | ITF(B) |
|------|----|----|------|-----------|------|------|-----|--------|
| Pt   | 1  | +4 | 4a   | 0         | 0    | 0    | 1.  | 1.04   |
| K    | 1  | +1 | 8c   | 0.25      | 0.25 | 0.25 | 1.  | 2.89   |
| Cl   | 1  | -1 | 24e  | 0.2382(9) | 0    | 0    | 1.  | 0      |

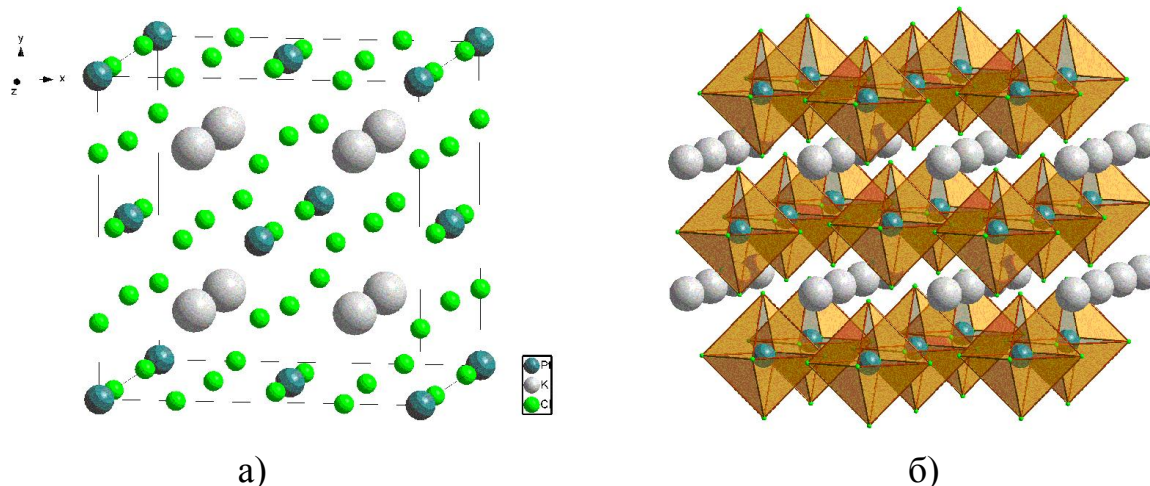


Рис.26. Будова елементарної комірки сполуки  $K_2[PtCl_6]$  (а) та розташування шарів координаційних октаедрів  $[PtCl_6]^{2-}$  аніонної групи (б).

<sup>1</sup> Williams R.J., Dillin D.R., Milligan W.O. Structure refinement of potassium chloroplatinate by powder and single-crystal methods. // Acta Crystallographica B. 1973 (29). 1369-1372

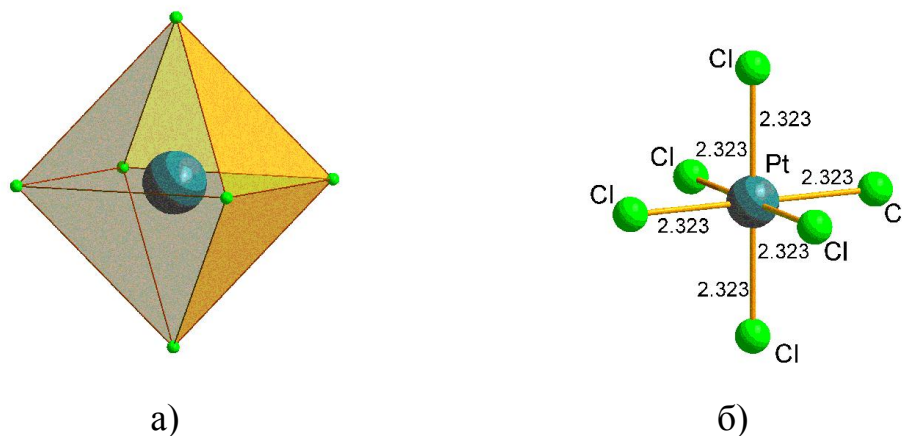


Рис.27. Будова координаційних октаедрів  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  (а) та міжатомні відстані Pt–Cl в аніонній групі (б).

## 8.2. Методи дослідження комплексних (координаційних) сполук у розчинах

### 8.2.1. Дослідження реакцій комплексоутворення у розчинах

Поряд із дослідженням властивостей координаційних сполук, виділених із розчину у твердому стані, важливе значення має дослідження реакцій комплексоутворення в розчині. Це обумовлено тим, що комплекс, який виділяється із розчину у твердому стані, не завжди має такий самий склад як у розчині. Наприклад, в розчині аміачний комплекс  $\text{Cu(II)}$  може мати склад  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ , а в твердому стані виділяється із розчину тільки комплекс  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ . Крім того, на процес комплексоутворення в розчині можуть впливати:

- а) розчинник – він може виступати як сольвент, але і як конкуруючий ліганд;
- б) сторонні іони в розчині – вони створюють відповідну іонну силу, або теж можуть виступати як конкуруючий ліганд, або ж як центральний атом-комплексоутворювач;
- в) температура розчину – впливає на швидкість реакції, що у випадку конкуруючої реакції може призвести до отримання комплексів різних складів;
- г) рН розчину – від концентрації рН визначуваних іонів у розчині може залежати стан ліганду у розчині (утворюється певна таутомерна форма), а значить і утворюється комплекс як іншого складу, так і іншого типу.



Важливе значення дослідження комплексоутворення у розчині полягає в тому, що більшість термодинамічних характеристик комплексів отримано в розчині (константи стійкості, ступінь дисоціації та ін.).

Із методів дослідження комплексоутворення в розчині найчастіше використовують:

- а) спектрофотометрію;
- б) потенціометрію;
- в) полярографію;
- г) електронний парамагнітний резонанс;
- д) інші методи.

Жоден із названих методів не є універсальним, і має свої певні області використання. Які ж кількісні величини характеризують комплекси в розчині? Такими величинами є константи дисоціації комплексу (або ще їх називають константи стійкості) та константи утворення. Розглянемо їх.

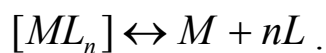
### **8.2.2. Кількісні величини, що характеризують комплекси в розчині**

При розчиненні комплексної сполуки у воді проходить її дисоціація, якщо комплексна сполука розчинна. Перш за все, дисоціація проходить по типу дисоціації електроліту – катіон та аніон:

$[ML_n]^{+m} X_m^- \leftrightarrow [ML_n]^{+m} + mX^-$  - якщо комплекс катіонного типу;

$M_m^+ [ML_n]^{-m} \leftrightarrow mM^+ + [ML_n]^{-m}$  - якщо комплекс аніонного типу.

Але далі, сам комплексний іон теж може зазнавати дисоціації по схемі:



Цей процес характеризується константою дисоціації:

$$K_{\text{дис.}} = \frac{[M][L]^n}{[ML_n]}$$

Константа дисоціації комплексу називається ще константою нестійкості комплексу. Вона характеризує термодинамічну стійкість комплексу. Чим меншою є константа нестійкості комплексу, тим комплекс стійкіший, і тим менше він дисоціює.

Якщо процес комплексоутворення виразити через відношення  $\frac{[ML_n]}{[M][L]^n} = \beta_{\text{утв.}}$

- то одержимо константу утворення комплексу.

Ці дві величини пов'язані співвідношенням:  $\beta_{\text{утв.}} = \frac{1}{K_{\text{нест.}}}$ .

При ступінчастому комплексоутворенні кожна стадія утворення комплексу характеризується відповідними константами, які називаються ступінчасті.



$$\beta_1 = \frac{[ML]}{[M][L]}; \quad \beta_2 = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2}; \quad \beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n}.$$

Загальна константа утворення  $\beta_n$  рівна:  $\beta_{\text{утв.}} = \beta_1 \cdot \beta_2 \cdot \dots \cdot \beta_n$ .

Константи утворення (як і константи нестійкості) комплексів можна визначати різними методами, про що ми розглянемо нижче на прикладі спектрофотометричного методу аналізу.

### **8.2.3. Спектрофотометричний метод аналізу при вивченні складу та констант стійкості комплексних сполук в розчинах.**

Даний метод використовується у випадках, якщо в розчині утворюється забарвлений комплекс, що поглинає світло у видимій області спектра. У цьому випадку величина поглинання розчину (оптична густина) буде зв'язана з концентрацією комплексу, що поглинає світло законом Бугера-Ламберта-Бера:

$$A = \epsilon c l,$$

де  $A$  – оптична густина;  $\epsilon$  – молярний коефіцієнт світлопоглинання;  $l$  – товщина шару розчину.

Вивчити процес комплексоутворення в системі центральний іон–ліганд – це значить встановити число утворюючихся в цій системі типів комплексних частинок, визначити їх склад і дати кожній частинці термодинамічну характеристику. Такою характеристикою, як ми вказували, є константа стійкості комплексу.

Існує багато методів встановлення складу комплексу та константи стійкості, серед них і спектрофотометричним методом.

Із випадків, з якими ми маємо справу, найчастіше зустрічається система із трьох компонентів:

- 1) сполука, що містить комплексоутворювач  $M$ ;
- 2) сполука, що містить ліганд  $L$ ;
- 3) розчинник  $S$ .

Графічно таку систему можна зобразити трикутником, вершини якого відповідають 100 %-ному вмісту кожного компоненту, а точка  $C$  всередині трикутника відповідає розчину з відомим вмістом компонентів  $M$ ,  $L$ ,  $S$  (Рис.28).

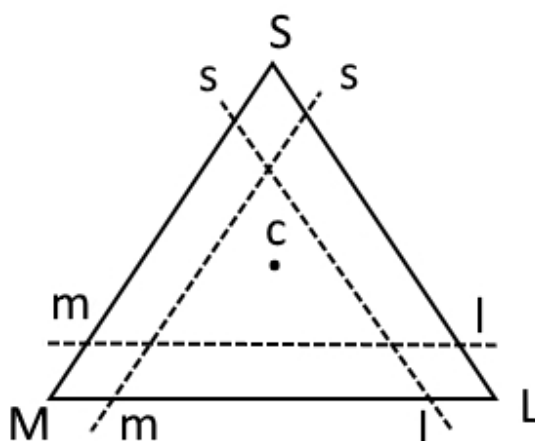


Рис.28. Метод визначення складу розчину з вмістом компонентів  $M$ ,  $L$ ,  $S$

Лінія, паралельна одній із сторін відповідає певному розрізу системи:

а) розріз  $m-l$  відповідає серії розчинів, які містять однакову кількість розчинника; в цій серії сума концентрацій компонентів  $M$  і  $L$  являється величиною постійною.

б) розріз  $s-l$  відповідає серії розчинів, які мають постійну концентрацію комплексоутворювача  $M$  і змінну концентрацію ліганду  $L$  та розчинника.

в) розріз  $m-s$  – відповідає серії розчинів, які мають постійну концентрацію ліганду та змінну концентрацію металу та розчинника.

Всі перераховані розрізи доповнюють один одного, однак найважливішим є розріз  $s-l$ .

При використанні спектрофотометричного методу аналізу слід використовувати ті закони, які характерні для цього методу. Найважливішим із них є закон адитивності оптичної густини, тобто:

$$A_{p-ny} = A_1 + A_2 + \dots + A_n = (\varepsilon_1 \cdot c_1 + \varepsilon_2 \cdot c_2 + \dots + \varepsilon_n \cdot c_n) \times l.$$

Для встановлення складу комплексу використовують різні методики, залежно від умов комплексоутворення, кількості комплексів, яка утворюється в системі, та типу утворених комплексів.

*Випадок утворення єдиного комплексу.*

*1. Встановлення складу комплексу методом ізомолярної серії.*

На першому етапі дослідження реакції комплексоутворення в розчині необхідно переконатися в тому, що в результаті реакції утворюється тільки один комплекс. Для цього вивчають спектри поглинання розчинів, які містять іони металу та ліганду в різних співвідношеннях. Як правило, готують серію розчинів у яких  $C_M = const$ , а  $C_L$  неперервно зростає. Якщо криві поглинання цих розчинів залишаються подібними, це свідчить про утворення одного комплексу в розчині. Після цього для встановлення складу комплексу використовують *метод ізомолярної серії*. Суть методу полягає в тому, що готують серію розчинів з постійною сумою концентрацій  $C_M$  і  $C_L$ , але з різними співвідношеннями  $C_M/C_L$  і вимірюють їх оптичні густини. Далі будують графічну залежність  $A$  від співвідношення  $C_M/C_L$ . Ця графічна залежність має єдиний пік, положення якого вказує на склад комплексу  $[ML_n]$  (Рис.29).

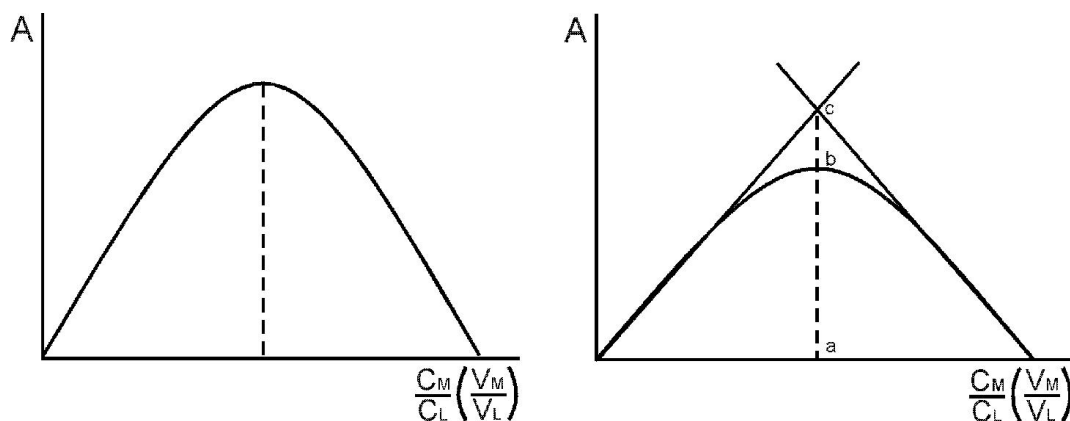


Рис.29. Метод ізомолярної серії

Пік на ізомолярній серії може бути гострий або розмитий.

У ізомолярній серії пік гострий – коли комплекс стійкий  $\beta > 10^6$ ; пік розмитий – коли комплекс нестійкий, тобто легко дисоціює.

Із ізомолярної серії можна розраховувати константу нестійкості комплексу по методу Бабко – метод розведення.

Суть методу в тому, що готують розчин із стехіометричним співвідношенням  $M:L$ , який відповідає максимуму на ізомолярній серії і

вимірюють оптичну густину при якійсь товщині кювети  $l$  та довжині хвилі, яка відповідає максимуму поглинання  $\lambda_{max}$ . Поглинання комплексу буде  $A_1$ . Після цього розчин розбавляють в  $n$  раз і вимірюють оптичну густину  $A_n$  при тій же товщині кювети, або же збільшують товщину кювети в  $n$  раз. Тоді при розбавленні дисоціація комплексу збільшиться, що видно по відхиленню від закону Бугера-Ламберта-Бера.

$$\Delta = \frac{A_1 - A_n}{A_1}$$

де  $A_1$  – оптична густина вихідного розчину;  $A_n$  – оптична густина розбавленого розчину.

Бабко показав, що при  $\alpha \ll 1$ ,  $\Delta = \alpha \cdot (\sqrt{n} - 1)$ ,  $\alpha$  - ступінь дисоціації комплексу у вихідному розчині.

$$\text{Звідси } \alpha = \frac{\Delta}{\sqrt{n} - 1}, \text{ тоді } K_n = \frac{C_M \alpha^2}{1 - \alpha} \text{ або } \beta = \frac{1 - \alpha}{\alpha^2 \cdot C_M},$$

де  $C_M = C_{\text{комплексу}}$

## 2. Метод молярних відношень (метод насичення).

Цей метод являється найбільш загальним при дослідженні стійких комплексів. Суть методу полягає у вимірюванні величини  $A$  для розчинів із різним співвідношенням  $C_M/C_L$  при постійній концентрації  $C_M$  або  $C_L$ . Залежність  $A$  від  $C_M/C_L$  або  $C_L/C_M$  називається кривою насичення і вона може мати вид:

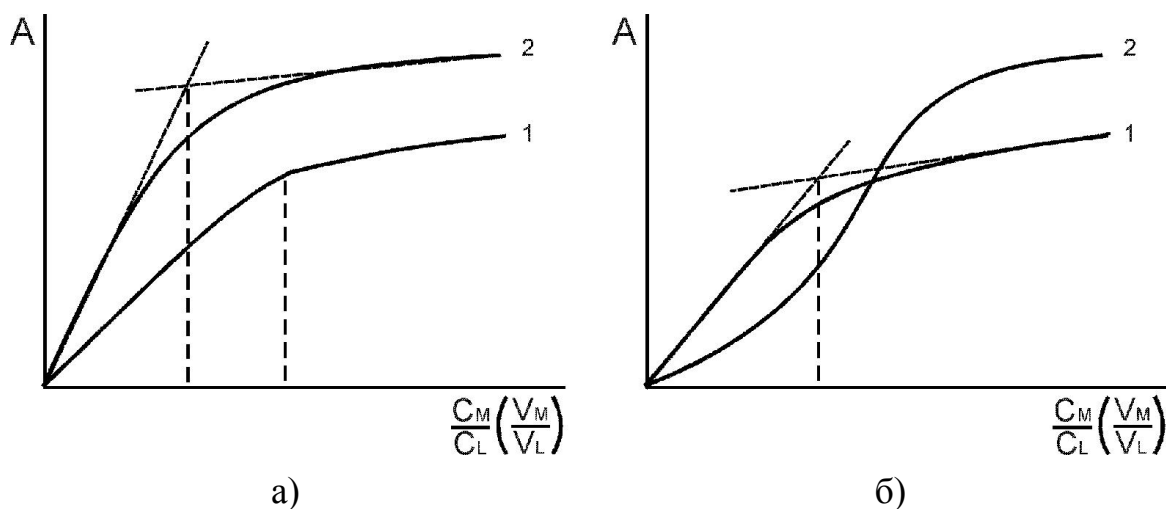


Рис.30. Залежність оптичної густини  $A$  від  $C_A$  при постійній концентрації  $C_M$ .

На Рис.30а представлена залежність  $A$  від  $C_A$  при постійній концентрації  $C_M$ . Точка  $T$  перегину, що розділяє дві прямі лінії, відповідає відношенню стехіометричних коефіцієнтів в реакції комплексоутворення. Якщо комплекс стійкий – то перегин різкий (1), якщо розмитий – то нестійкий (2). Якщо в розчині протікає ступінчасте комплексоутворення, то крива насичення має вигляд 2 на Рис.30б.

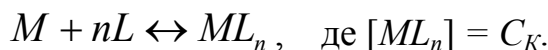
Як будується крива? Маємо ізомолярні розчини, де  $C_M = C_L = 10^{-3} M$ .

Беремо серію розчинів, де  $V_M = V_L = \text{const}$ . До всіх пробірок доливаємо відповідно вибраний об'єм  $V_L$ , доводячи загальний об'єм розчинником до постійного об'єму і вимірюємо оптичну густину кожного розчину. Тоді для комплексу складу  $[M_n L_m]$  відношення  $\frac{n}{m} = \frac{C_M}{C_L} = \frac{V_M}{V_L}$ ;

Однак метод молярних відношень найкраще працює у випадку утворення моно ядерних комплексів  $[ML_n]$ . У випадку поліядерних комплексів типу  $[M_n L_m]$  співвідношення  $C_M / C_L$  буде часто не цілочисельним.

### 3. Метод обмеженого логарифмування Бенета-Френча.

Нехай в розчині протікає реакція комплексоутворення:



Використовуючи закон діючих мас, одержимо, що константа утворення

$$\beta_K = \frac{C_K}{[M][L]^n} = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n}.$$

Якщо вираз прологарифмувати, то одержуємо

$$\lg \beta_K = \lg C_K - n \lg [L] - \lg [M].$$

Якщо задати, що  $C_M = \text{const} \geq C_L$ , і якщо оптична густина розчину пропорційна концентрації комплексу, то  $n \lg [L] \approx \lg C_K \approx \lg A$ , а тангенс кута нахилу прямої в координатах  $\lg A = f(\lg [L])$  повинен дати число, яке відповідає числу  $n$ , тобто числу координованих лігандів (Рис.31).

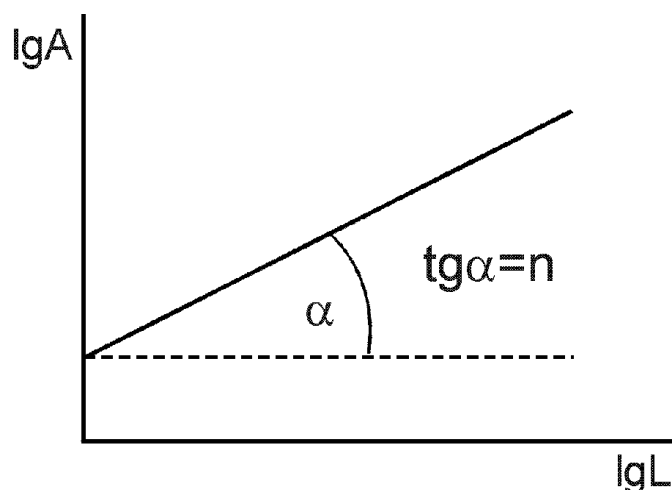


Рис.31. Залежність  $\lg A$  від  $\lg[L]$ .

Самі Бент і Френч будували залежність  $\lg A = f(\lg[L])$ , не враховуючи концентрацію компонента  $L$ , який зв'язаний у комплекс. Таку побудову можна здійснювати тільки тоді, якщо  $C_L \gg nC_K$ , а  $C_M \gg C_K$ .

Толмачов рекомендує найбільш придатні умови для використання цього методу, коли  $\operatorname{tg} \alpha$  буде близьким до істинного значення  $n$ :

- константа утворення комплексу має бути мала;
- мале абсолютне значення початкової концентрації компонента  $M$ ;
- компонент  $L$  (зміна концентрації) повинен бути взятий в незначному надлишку порівняно з компонентом  $M$ .

### ***Питання для самоконтролю***

1. Які методи хімічного аналізу використовуються при дослідженні комплексних сполук в твердому стані?
2. Що дає метод ІЧ-спектроскопії при дослідженні комплексних сполук в твердому стані?
3. Як класифікують комплексні сполуки в залежності від величини магнітної сприйнятливості?
4. В чому суть диференціального термічного та термогравіметричного методів аналізу?
5. Які можливості використання рентгеноструктурного аналізу в дослідженні комплексних сполук?
6. В чому необхідність дослідження реакцій комплексоутворення в розчинах?

7. Які кількісні величини характеризують комплексні сполуки в розчині?
8. На чому базується використання спектрофотометричного методу аналізу при дослідженні комплексоутворення в розчинах?
9. Які існують спектрофотометричні методи встановлення складу комплексу в розчині?
10. Якими методами можна визначити константи утворення комплексів у розчинах?



## Розділ 9.

### Практичне застосування комплексних сполук

Практичне застосування комплексних сполук надзвичайно широке у всіх галузях науки, техніки, виробництва, в соціальній сфері, медицині, сільському господарстві. Цій темі присвячено багато навчальних посібників, монографій, наукових видань тощо.

Нам би хотілось коротко зупинитись на найбільш важливих, на нашу думку, областях застосування комплексних (координаційних) сполук.

#### *9.1. Застосування комплексних сполук у хімічному аналізі*

Комплексні сполуки знаходять широке застосування, насамперед у хімічному аналізі, для якісного виявлення катіонів та аніонів, їх кількісного визначення, розділення та концентрування. При цьому використовуються різні методи хімічного аналізу: гравіметрія, титриметрія, спектрофотометрія, люмінесценція, електрохімічні методи, радіохімічний аналіз та інші.

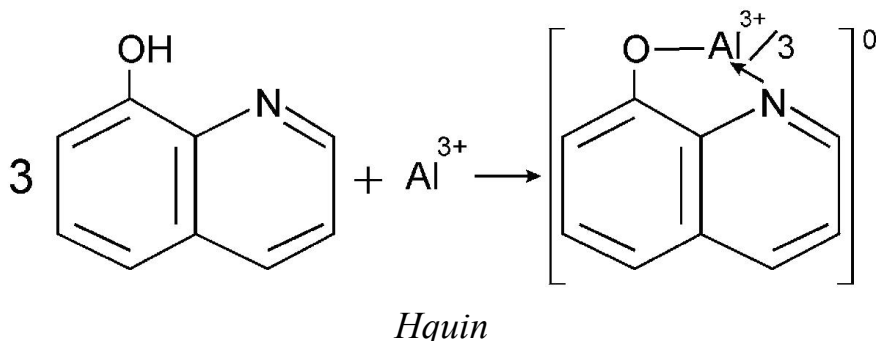
Чутливість та точність хіміко-аналітичних методів різна, що представлено в таблиці 9.

Таблиця 9. Чутливість та точність методів аналізу

| Метод аналізу                    | Типові концентрації визначень, (моль/л) | Відносна похибка визначення, (%) |
|----------------------------------|-----------------------------------------|----------------------------------|
| Гравіметрія                      | 0,01-1                                  | 0,001                            |
| Титриметрія                      | $1 \cdot 10^{-4}$ -1                    | 0,1                              |
| Спектрофотометрія                | $1 \cdot 10^{-7}$ - $1 \cdot 10^{-4}$   | 0,1                              |
| Атомно-абсорбційна спектроскопія | $1 \cdot 10^{-10}$ - $1 \cdot 10^{-6}$  | 0,1-1                            |
| Вольтамперометричні методи       | $1 \cdot 10^{-11}$ - $1 \cdot 10^{-6}$  | 1-10                             |
| Радіохімічний аналіз             | $1 \cdot 10^{-14}$                      | 10%-1 порядок                    |

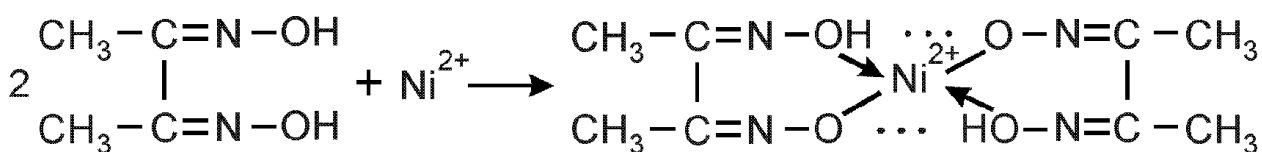
Використання певного методу аналізу пов'язано з дослідженням об'єкту аналізу, концентрацією визначуваного компонента в аналізі, часом аналізу та ін.

Використання комплексних сполук в якісному аналізі базується або на утворенні осаду, або на утворенні специфічного забарвленого комплексу, що являється розчинною сполукою. Наприклад, широко відомі якісні реакції визначення катіонів  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ .



Гравіметричний метод аналізу оснований на осадженні визначуваного елементу у вигляді комплексної сполуки, яку елемент утворює з органічним лігандом. Це має ряд переваг порівняно з використанням неорганічних осаджувачів. Прикладом може служити гравіметричне визначення Алюмінію з 8-оксихіноліном (*Hquin*). Ваговою формою в цьому випадку є осад  $\text{Al}(\text{quin})_3$ , який висушується при  $120^\circ\text{C}$  і порівняно з ваговою формою  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , яка утворюється при прожарюванні  $\text{Al}(\text{OH})_3$  при  $800^\circ\text{C}$ , має значно більшу молекулярну масу, що веде до зростання чутливості методу.

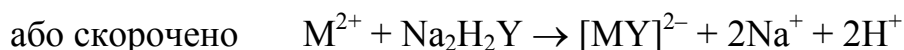
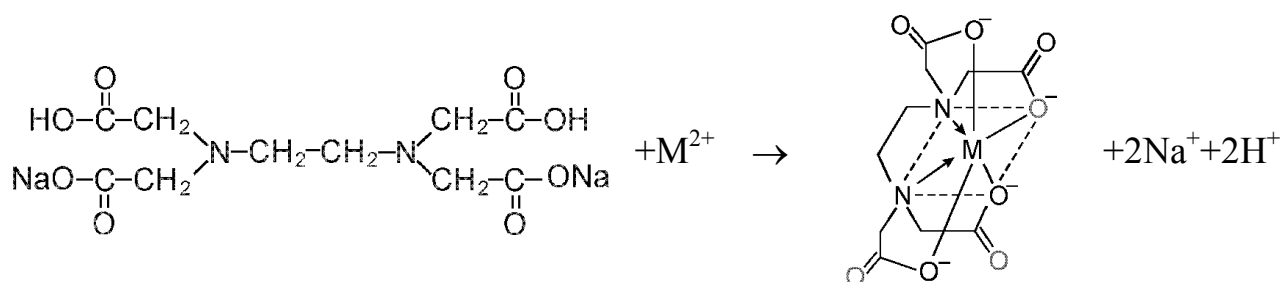
Широко відоме також в гравіметрії визначення  $\text{Ni}^{2+}$  з використанням диметилглюксиму, що базується на реакції:



Метод титриметрії, що базується на вимірюванні об'єму реагенту точно відомої концентрації, який витрачається на реакцію з визначуваним компонентом, часто використовує органічні речовини – титранти, які здатні вступати в реакцію комплексоутворення з визначуваним іоном-компонентом. Умовою застосування таких реагентів у об'ємному аналізі є стехіометричність, незворотність та можливість фіксування точки еквівалентності (точки кінця титрування). Тому в об'ємному аналізі набір таких реагентів-титрантів обмежений. Однак в цьому методі аналізу існує термін «комплексонометричне титрування». Його пов'язують з використанням амінопохідних оцтової

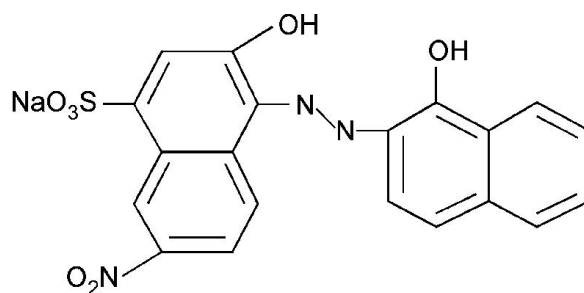
кислоти. Таким реагентом є широко відомий етилендіамінтетраацетат натрію (ЕДТА, Трилон Б, Комплексон III). Реагент використовують у вигляді динатрієвої солі, оскільки вона може бути отримана у чистому виді як дигідрат  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  і служить вихідною речовиною для приготування стандартного розчину.

При реакції з іонами металів ЕДТА утворює комплекси складу 1:1 в слабо лужному середовищі, які є дуже стійкими внаслідок утворення п'яти п'ятичленних метало циклів (явище хелатного ефекту):

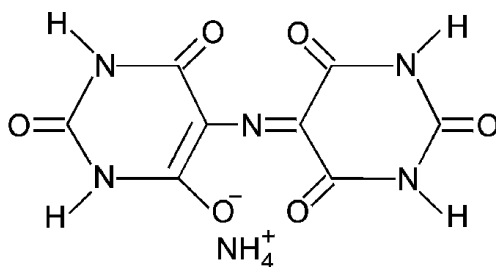


Точки еквівалентності визначають візуально, використовуючи так звані металохромні індикатори, саме забарвлення яких різко відрізняється від забарвлення комплексу із металом. До таких індикаторів належать:

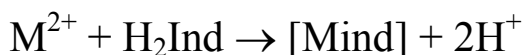
*Еріохром чорний Т (ЕХЧТ)* – дає перехід забарвлення при  $\text{pH}=7-10$  із винно-червоного (комплекс) у синє (вільний індикатор). Формула його представлена нижче:



*Мурексид* – дає перехід забарвлення при титруванні іонів металів з ЕДТА при  $\text{pH}=7-12$  із жовтооранжевого (комплекс) до фіолетового (вільний індикатор). Формула цього індикатора представлена нижче:



Реакції, що відбуваються при титруванні з використанням металохромних індикаторів, можна схематично представити наступним чином:



(реакція індикатора з  $M^{2+}$ )



(реакція ЕДТА з  $M^{2+}$ )

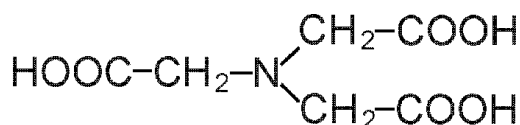


(реакція в точці еквівалентності)

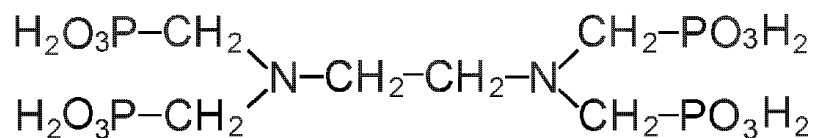
При титруванні ЕДТА витісняє біля точки еквівалентності метал із комплексу з індикатором, внаслідок чого індикатор з'являється в розчині у вільному стані, змінюючи тим самим його забарвлення, і сигналізуючи про кінець титрування.

Точку еквівалентності в комплексометричному титруванні можна визначити також потенціометрично, амперометрично, кондуктометрично та іншими методами. Але використання металохромних індикаторів є найбільш зручним.

Існують інші ліганди, які мають подібну до ЕДТА будову і мають загальну назву «комплексони». До них належать амінооцтові та амінофосфонові кислоти. Вони теж здатні утворювати п'ятичленні металоцикли з багатьма іонами металів, утворюючи таким чином дуже стійкі комплекси, які добре розчинні у воді. Такими комплексонами є нітрилотриоцтова кислота (*трилон А*)



та етилендіамінтетрафосфорова кислота



Однак треба зауважити, що жоден інший комплексон не знаходить такого широкого застосування в об'ємному аналізі, як ЕДТА.

## 9.2. Застосування комплексних сполук у спектрофотометричному аналізі

Спектрофотометричний метод аналізу, що базується на поглинанні світла розчинами речовин у видимій ближній ІЧ та УФ діапазонах, широко використовує забарвлені комплексні сполуки для визначення концентрації речовин у розчинах (водних та неводних). Інтенсивність світло поглинання розчинами речовин залежить від природи речовини, концентрації її у розчині, товщини поглинаючого світла шару розчину, що математично відображається формулою

$$A = \varepsilon c l,$$

де  $A$  – величина світлопоглинання, що представляє собою  $\lg \frac{I_0}{I_t}$ , або  $\lg \frac{I_t}{I_0}$ , так звана абсорбція (або оптична густина розчину), що виражається через інтенсивність падаючого на розчин світлового потоку ( $I_0$ ) певної довжини хвилі та інтенсивність світлового потоку ( $I_t$ ), що пройшов через розчин поглинаючої світло речовини;  $\varepsilon$  – молярний коефіцієнт світлопоглинання речовини, що визначає природу речовини і залежить від довжини хвилі світла, що поглинається речовиною;  $l$  – товщина шару розчину речовини, що поглинає світло;  $c$  – молярна концентрація розчину речовини, що поглинає світло.

Чутливість методики спектрофотометричного визначення речовини залежить від величини молярного коефіцієнта світлопоглинання: чим він більший, тим меншу концентрацію поглинаючої світло речовини можна визначити, тим більш чутливою є методика визначення.

На практиці у спектрофотометрії використовують сполуки (в тому числі і комплекси), у яких  $\varepsilon$  (молярний коефіцієнт світло поглинання) більший за 1000.

Але крім інтенсивного забарвлення сполуки, що утворюються в результаті реакції, сама реакція повинна відповідати ряду критеріїв:

1) бажано, щоб під час реакції утворювався лише один комплекс точного складу з певною величиною  $\varepsilon$  при вибраній довжині хвилі світла, що поглинається.

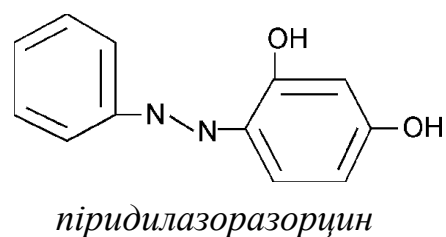
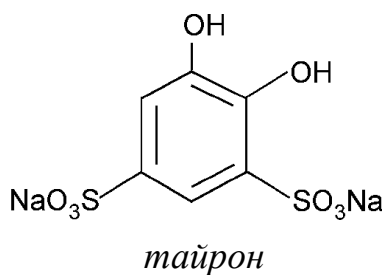
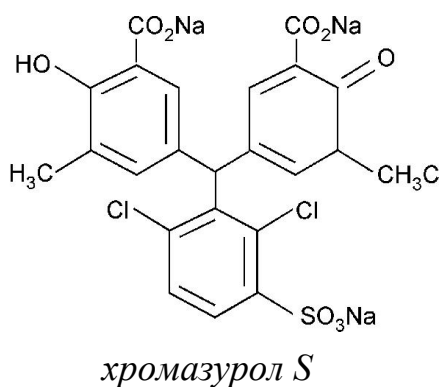
2) комплекс (речовина), що утворюється, має бути розчинним у воді або іншому розчиннику.

Якщо ці фактори не виконуються, то це приводить до відхилення від закону Бугера-Ламберта-Бера і до неточності отриманих результатів аналізу.

При проведенні спектрофотометричного аналізу у водному розчині часто використовують комплексні сполуки як з неорганічними, так і органічними реагентами. Так, Хром і Манган можна спектрофотометрично визначати у вигляді забарвлених аніонів  $\text{CrO}_4^{2-}$  і  $\text{MnO}_4^-$ , а іон  $\text{Fe}^{3+}$  у вигляді забарвленого у червоний колір комплексу з роданід-іоном складу  $[\text{Fe}(\text{NSC})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ , або у вигляді жовтого комплексу з сульфосаліциловою кислотою складу  $[\text{Fe}(\text{Sal})_3]^{3-}$  при  $\text{pH}=12$ .

Із органічних реагентів, які широко використовуються у спектрофотометрії для визначення металів у вигляді забарвлених комплексів у водних розчинах, можна назвати:

- *хромазуrol S* – для кількісного визначення Al, Cr, Sn, Y;
- *тайрон* – для кількісного спектрофотометричного визначення Fe, Mo, Os, Ti, U, PЗМ;
- *піридилазоразорцин* – для кількісного спектрофотометричного визначення V, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Ga, In, Nb, U.

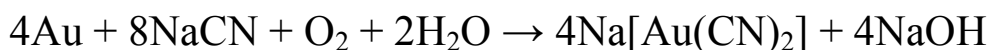


На сьогодні синтезовані такі органічні реагенти, за допомогою яких методом спектрофотометрії можна визначити майже всі метали Періодичної системи, за винятком лужних. Проте треба мати на увазі, що абсолютно селективних реагентів не існує, і тому проведення аналізу ускладнюється, внаслідок чого необхідно проводити маскування заважаючих іонів металів, або здійснювати попереднє розділення суміші іонів металів.

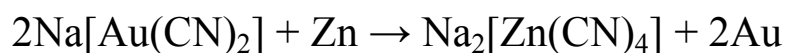
### ***9.3. Застосування координаційних сполук у хімічній технології***

Комплекси металів на сучасному етапі розвитку координаційної хімії знаходять широке використання у хімічній технології для добування, розділення кольорових, дорогоцінних та рідкісних металів.

Наприклад, золото (Au) з порід, у яких вміст металу невеликий, добувають шляхом обробки породи ціанідом натрію при доступі кисню. При цьому протікає реакція:



Одержаний розчин, що містить золото у виді комплексу  $\text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2]$  обробляють цинковим пилом і відновлюють золото за реакцією:



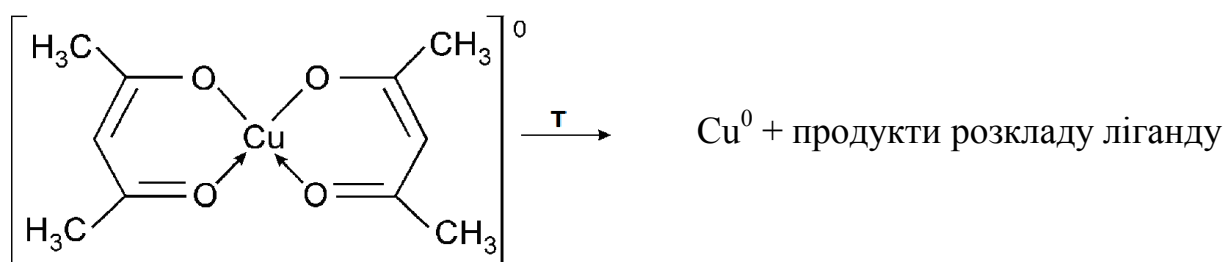
Однак отримання золота цим методом є дуже екологічно небезпечним, оскільки відходи виробництва містять ціаніди, потрапляння яких у виді стічних вод у поверхневі води (річки, озера) приводить до загибелі риби, зоопланктону та ін.

Дуже важливим застосуванням комплексних сполук є екстракційне розділення та очистка металів. Так, при видобутку Урану та його концентруванні проводять варіант концентрування Урану у вигляді аніонного комплексу  $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]^{4-}$ , який далі вилучають із розчину на аніонообмінних смолах у сірчанокислому середовищі.

Інша важлива галузь застосування комплексних сполук – це нанесення тонких металічних і метал-оксидних плівок на поверхню твердих тіл. Найчастіше тонкі плівки металів наносять шляхом електрохімічного

осадження. Електролітами, з яких проводять осадження, являються розчини комплексів металів, наприклад ціанідні (покриття Cu, Ag, Au, Zn, Cd), пірофосфатні (покриття Cu, Sn), аміачні (покриття Zn, Rh, Pd).

Інший підхід до нанесення металічних або метал-оксидних плівок – термічний розклад комплексів металів на гарячій поверхні оброблюваної деталі. Цей метод називається осадження з парової фази. Наприклад, металічні покриття на твердій поверхні одержують шляхом розкладу ацетилацетонатних комплексів металів (на прикладі осадження Cu) за схемою:



У випадку коли вихідна комплексна сполука є нелетка, то покриття на основі продуктів її термічного розкладу наносять шляхом розпилення розчину комплексної сполуки на гарячу оброблювану поверхню. Наприклад, покриття з ніобіту літію, що має прекрасні нелінійно-оптичні властивості, наносять шляхом обробки гарячої поверхні спиртовим розчином комплексу  $\text{Li}[\text{Nb}(\text{OCH}_3)_6]$  – алкоксиніобату літію:



#### 9.4. Координаційні сполуки в медицині та сільському господарстві

Застосування координаційних сполук в медицині пов'язано з рядом обмежень, обумовлених фармакопейними вимогами до лікарських препаратів. Перш за все ця сполука повинна бути стійкою. Це означає, що при потраплянні в організм людини, вона не повинна зазнавати швидких хімічних перетворень, інакше вона буде діяти на організм людини як проста сіль металу. Але разом з тим комплексна сполука має бути певною мірою хімічно активною, щоб подіяти на організм в певному місці і в певний час. Тому для таких речовин дуже важливими параметрами є її розчинність, гідрофобно-гідрофільні



властивості, що зумовлює можливість транспортування сполуки в організмі та проникнення її через мембрани клітини.

Серед таких комплексних сполук, які використовуються в медицині є цис-[PtCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], що відома як препарат цисплатин, що застосовується в хіміотерапії онкозахворювань. Коли цис-[PtCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] потрапляє в злоякісну пухлину, то ліганди NH<sub>3</sub> внаслідок транс впливу Cl<sup>-</sup>-іонів, заміщуються в пухлині на залишки азотистих основ, які містяться в ланцюжках ДНК злоякісних клітин. Таким чином цисплатин ніби зшиває між собою спіралі ДНК і тим самим перешкоджає подальшому розвитку злоякісної пухлини.

Говорячи про застосування комплексних сполук в медицині треба згадати і про токсичну дію важких металів та протиотрути до них. Як наприклад можна вивести токсичну дію ртуті? Як протиотрута до ртуті є унітіол, який зв'язує іони ртуті в організмі у розчинний комплекс, що виводиться з організму через сечу. При лікуванні унітіол вводять як у шлунок, так і в кров хворого.

Варто відмітити, що і сама природа у своєму розвитку використала принцип комплексоутворення. Зокрема, гемоглобін людини та тварин є комплексом іона Fe<sup>2+</sup> з тетраазопохідними порфірину, та хлорофіл – комплекс іона Mg<sup>2+</sup> з тетраазопохідними порфірину.

Використання комплексних сполук в сільському господарстві подібне до використання їх в медицині. Так, нестача Феруму у ґрунті в розчинній формі призводить до захворювання рослин, що зветься «хлороз». Захворювання лікують шляхом додавання у ґрунт трилону Б, який утворює з ферумом, що знаходиться у формі важкорозчинних сполук, водорозчинний комплекс, що легко засвоюється рослинами.

### ***Питання для самоконтролю***

1. Для яких цілей використовуються комплексні сполуки в хімічному аналізі?
2. В чому суть методу комплексонометричного титрування?
3. Чому ЕДТА (Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Y·2H<sub>2</sub>O) широко використовується в титриметрії?
4. Які комплексонометричні індикатори використовуються в титриметрії?
5. Які індикатори найбільш часто використовуються в комплексонометрії?

6. Яким вимогам повинні відповідати реагенти, що використовуються у спектрофотометричному методі аналізу?
7. Які приклади використання комплексних сполук в хімічній технології Ви знаєте?
8. Чи використовуються комплексні сполуки в медицині та сільському господарстві?
9. Чи існують комплексні сполуки в природі?

## ЛІТЕРАТУРА

1. Скопенко В.В., Савранський Л.І. Координаційна хімія. – К., 2004.
2. Скопенко В.В., Зуб В.Я. Практикум з координаційної хімії. – К., 2003.
3. Костромина Н.А., Кумок В.Н., Скорик Н.А. Химия координационных соединений. – М., 1990.
4. Алексеев С.О. Хімія комплексних сполук: навчальний посібник. – К.: ВПЦ «Київський університет», 2010.
5. Басоло Ф., Джонсон Р. Химия координационных соединений. – М., 1966.
6. Гринберг А.А. Введение в химию комплексных соединений. – М., 1971.
7. Голуб А.М., Скопенко В.В. Основы координаційної хімії. – К., 1977.
8. Киселев Ю.М., Добрынина Н.А. Химия координационных соединений. – М., 2007.
9. Россоти Ф., Россоти Х. Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах. – М., 1965.
10. Кукушкин В.Ю., Кукушкин Ю.Н. Теория и практика синтеза координационных соединений. – Л., 1990.
11. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование. – М., 1970.
12. Крисс Е.Е., Волченкова И.И., Григорьева А.С., Яцимирский К.Б., Бударин Л.И. Координационные соединения металлов в медицине. – К., 1986.
13. Шульпин Г.Б. Органические реакции, катализируемые комплексами металлов. – М., 1988.
14. Макашев Ю.А., Замяткина В.М. Соединения в квадратных скобках. – Л., 1976.

*Навчальне видання*

**С.Ю. Чундак, І.Є. Барчій**

# **ОСНОВИ ХІМІЇ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК**

Навчальний посібник

Гарнітура Times New Roman.  
Формат 60×84/16. Ум.друк.арк. 7,69.  
Зам. № 48. Наклад 100 прим.

Видавництво УжНУ «Говерла»  
88000, м. Ужгород, вул. Капітульна, 18.  
Свідоцтво про внесення до державного реєстру видавців,  
виготівників і розповсюджувачів продукції  
*Серія 3т № 32 від 31 травня 2006 року*

Віддруковано: ТОВ Прінт лайн

**Ч-91**

**Чундак С.Ю., Барчій І.Є. Основи хімії комплексних сполук:** навчальний посібник. Ужгород: Вид-во УжНУ «Говерла», 2019. 133 с.  
**ISBN 978-617-7333-93-6**

У навчальному посібнику розглянуто загальні основи хімії комплексних сполук, їх номенклатура, будова, властивості, основні принципи синтезу та методи дослідження. Представлено огляд комплексних сполук різних класів, розглянуто різні напрямки їх практичного застосування.

Рекомендована аспірантам, студентам хімічних, медичних та фармацевтичних спеціальностей, науковцям у галузі неорганічної, аналітичної та органічної хімії.

**УДК 54-386(075.8)**