

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Національний університет «Чернігівський колегіум»
імені Т. Г. Шевченка

О. Ю. Купчик

**ВИБРАНІ ПИТАННЯ ХІМІЇ
(Координаційна хімія. Стереохімія)**

НАВЧАЛЬНО-МЕТОДИЧНИЙ ПОСІБНИК
для студентів закладів вищої освіти
освітньо-кваліфікаційного рівня «магістр»
професійного напрямку підготовки
102 Хімія, 014 Середня освіта (Хімія)

Чернігів
НУ «Чернігівська політехніка»
2020

УДК 54-386:514.12(075)

К92

Затверджено на засіданні вченої ради Національного університету «Чернігівський колегіум» імені Т.Г.Шевченка (протокол № 2 від 07.10.2020 р.).

Рецензенти:

В. В. Суховєєв, завідувач кафедри хімії та фармації Ніжинського державного університету імені Миколи Гоголя, доктор хімічних наук, професор;

С. А. Циганков, кандидат хімічних наук, доцент кафедри хімії та фармації Ніжинського державного університету імені Миколи Гоголя;

С. В. Грузнова, кандидат хімічних наук, доцент кафедри хімії, технологій та фармації Національного університету «Чернігівський колегіум» імені Т. Г. Шевченка.

Купчик О. Ю.

К92 Вибрані питання хімії (Координаційна хімія. Стереохімія) : навчальний посібник. – Чернігів : НУ «Чернігівська політехніка», 2020. – 90 с.

У посібнику відповідно до програми курсу «Вибрані питання хімії (Координаційна хімія. Стереохімія)» узагальнено й систематизовано наукові та практичні відомості про координаційні сполуки та особливості оптичної ізомерії.

Посібник призначений для магістрів хімічних спеціальностей закладів вищої освіти.

УДК 54-386:514.12(075)

© О. Ю. Купчик, 2020

ЗМІСТ

ВСТУП	4
РОЗДІЛ 1. КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ	5
1.1. Основні поняття.....	5
1.2. Ізомерія координаційних сполук.....	22
1.3. Хімічний зв'язок у координаційних сполуках.....	30
1.4. Методи добування координаційних сполук.....	44
1.5. Хімічні властивості координаційних сполук.....	46
РОЗДІЛ 2. СТЕРЕОХІМІЯ	66
ДОДАТКИ	79
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	87

ВСТУП

Навчально-методичний посібник складено відповідно до програми дисципліни «Вибрані питання хімії (Координаційна хімія. Стереохімія)» та «Хімія координаційних сполук» для студентів магістратури природничо-математичного факультету спеціальностей 014 Середня освіта (Хімія) та 102 Хімія.

Посібник складається зі вступу, основної частини (теорії, прикладів розв'язання типових задач, завдань для самостійної роботи), а також додатку, де наведено довідникові дані (константи).

В основній частині надана загальна характеристика координаційних сполук, наведено основні положення теорії А. Вернера, висвітлено питання щодо номенклатури, ізомерії, стійкості, взаємовпливу атомів і атомних угруповань, синтезу, будови, значення та використання координаційних сполук. Також у посібнику систематизовано наукові дані про види стереоізомерії та способах зображення представлених ізомерів.

Усі підрозділи пов'язані між собою, тобто в кожному наступному використовуються поняття, викладені в попередніх підрозділах. У кожному з них подані приклади застосування теоретичних положень, що сприяє більш глибокому засвоєнню відповідних тем. Завдання для самостійної роботи з вибраних питань хімії призначені для кращого засвоєння навчального матеріалу й узагальнення отриманих знань по кожному з підрозділів.

Видання розраховано на широкий загал студентів, які цікавляться цим питанням.

РОЗДІЛ 1

КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ

1.1. Основні поняття

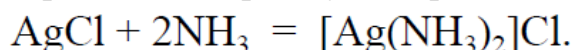
Загальні положення

Наприкінці ХІХ ст. був накопичений величезний матеріал про властивості комплексних сполук, однак їхня будова і склад не можна було пояснити з позицій класичної теорії валентності.

Засновник координаційної теорії А. Вернер (1893) припустив, що на відміну від звичайних сполук у комплексних сполуках елементи виявляють, крім головної валентності, ще й додаткову, побічну. Завдяки дії сил саме побічної валентності відбувається процес комплексоутворення. Проте в побудованому комплексі відмінність між головною та побічною валентностями зникає, тому всі зв'язки стають рівноцінними, їх називають *координаційними*.

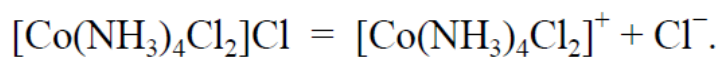
Альфред Вернер підкреслив, що дія побічної валентності викликає зміцнення зв'язків між атомами. Наприклад, сполука $PbCl_4$ є надзвичайно нестійкою, а комплексна сполука $K_2[PbCl_6]$, що утворилась за рахунок побічної валентності Плюмбуму (+2), досить міцна. Отже, у комплексних сполуках спостерігається стабілізація як вищих, так і нижчих валентних форм елемента.

Існує кілька визначень поняття «комплексна сполука». Кожне з цих визначень має свої переваги й недоліки. Найбільш простим для запам'ятовування і розуміння сутності поняття можна вважати таке визначення: *«комплексною називається сполука, яка утворюється в результаті взаємодії молекул, здатних до самостійного існування»*. Так, наприклад, комплексна сполука $[Ag(NH_3)_2]Cl$ утворюється в результаті реакції між аргентум хлоридом й амоніаком:



Поряд із терміном «комплексні сполуки» нині широко використовується термін «координаційні сполуки». Термін «координаційні сполуки» більш широкий, ніж термін «комплексні сполуки», оскільки, на нашу думку, він пов'язаний із поняттям координації ліганду навколо центрального атома згідно з теорією комплексних сполук А. Вернера. Але багато дослідників і досі використовують термін «комплексні сполуки», особливо в навчальній літературі. Тому обидва ці терміни дуже часто використовуються паралельно.

Комплексний іон являє собою частку з новими властивостями, відмінними від властивостей її складових частин. Розглянемо, наприклад, властивості сполуки складу $CoCl_3 \cdot 4NH_3$. Можна було б очікувати, що в розчині цієї сполуки будуть знаходитися іони Co^{3+} , Cl^- і молекули NH_3 . Однак за допомогою якісного хімічного аналізу виявити іони кобальту не вдається. Вільний амоніак повинен створювати лужну реакцію, а розчин цієї солі – нейтральний. Нарешті, аргентум нітрат на холоді осаджує тільки $\frac{1}{3}$ від загальної кількості хлорид-іонів. Усі ці факти вказують, що іон кобальту, амоніак і хлорид-іони зв'язані один з одним у комплексну сполуку складу: $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$. При розчиненні ця комплексна сіль дисоціює з утворенням катіона $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ і аніона Cl^- :



Два хлорид-іони знаходяться у внутрішній сфері комплексної сполуки. Вони міцно з'язані з іоном кобальту й тому практично не осаджуються іонами срібла. Іони срібла моментально осаджують лише ті іони хлору, які знаходяться в зовнішній сфері.

Крім розглянутого вище хімічного способу визначення складу комплексних іонів і типу дисоціації комплексних сполук, існують фізико-хімічні методи. Одним із таких методів є вимір молярної електричної провідності λ (Ом·см²/моль) розчинів комплексних сполук. Для отримання порівняльних даних прийнято визначати провідність міллімолярних ($c = 0,001$ моль/дм³) водних розчинів. Дослідним шляхом встановлено, що електрична провідність таких розчинів визначається насамперед числом іонів, що утворюються при дисоціації електроліту. Так, якщо формульна одиниця розпадається на два іони, то провідність є величиною, близькою до 100 Ом·см²/моль, при розкладі на три іони – близько 250 Ом·см²/моль, на чотири – близько 400 Ом·см²/моль, на п'ять – близько 500 Ом·см²/моль.

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

1. У молекулі комплексної сполуки атом (іон), який за рахунок головної та побічної валентностей координує навколо себе певну кількість нейтральних молекул чи протилежно заряджених іонів, називається *центральним атомом*, або *комплексоутворювачем*.

Найчастіше в ролі комплексоутворювача виступають позитивно заряджені іони, нейтральні атоми d - та p -металів, інколи – лужноземельних і навіть лужних металів, а також неметалів (B, Si, P, As).

2. З центральним атомом безпосередньо сполучаються молекули чи іони, які називаються *координованими групами*, *адендами*, або *лігандами*.

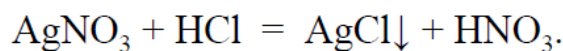
3. Комплексоутворювач разом із лігандами складає *внутрішню сферу комплексної сполуки*, або просто *комплекс*, який при написанні координаційної формули береться у квадратні дужки, щоб підкреслити монолітність внутрішньої сфери: $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Na}[\text{BF}_4]$.

4. Іони й молекули, що перебувають за межами внутрішньої сфери, називають зовнішньосферними. Так, наприклад, іони калію і молекули води, що входять до складу жовтої кров'яної солі $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, є зовнішньосферними, а $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ – внутрішня сфера.

Заряд комплексної частинки дорівнює алгебраїчній сумі зарядів усіх її складових частин. Так, для $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ залізо має заряд «+2», кожен із шести ціанід-іонів «-1», що в сумі становить «-4». Заряд комплексної частинки обов'язково компенсується протилежним зарядом зовнішньосферних іонів так, щоб загалом сполука була електронейтральною.

Здатність до координації виявляють майже всі елементи періодичної системи Д. І. Менделєєва. У деяких, переважно перехідних металів, вона виражена настільки сильно, що хімічні властивості їхніх сполук взагалі неможливо описати без урахування комплексоутворення.

З можливістю утворення координаційних сполук хіміку доводиться стикатися дуже часто, наприклад, при такій поширеній у хімічній практиці операції, як процес осадження. Розглянемо реакцію виділення в осад йонів срібла у вигляді хлориду:



Спочатку збільшення концентрації хлоридної кислоти сприяє повнішому осадженню хлориду аргентума, як це впливає з аналізу рівняння

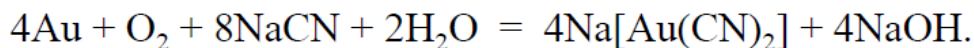
$$[\text{Ag}^+] = \frac{PP_{\text{AgCl}}}{[\text{Cl}^-]}.$$

Однак у міру збільшення концентрації HCl осадження припиняється, замінюється розчиненням, у результаті чого осад може навіть повністю перейти в розчин. Це пояснюється тим, що йон срібла приєднує додаткову кількість хлорид-іонів, утворюючи добре розчинні комплексні сполуки $\text{H}[\text{AgCl}_2]$, $\text{H}_2[\text{AgCl}_3]$ і $\text{H}_3[\text{AgCl}_4]$.

Аналогічне збільшення розчинності в надлишку осаджувача спостерігається для більшості сполук – саме це властиво аніонам ClO_4^- , потім NO_3^- і SO_4^{2-} .

Аргентум хлорид можна також розчинити при додаванні до системи амоніаку. У цьому випадку відбудеться утворення амоніачної комплексної сполуки $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$.

Комплексоутворення суттєво збагачує властивості елементів і їхніх сполук, зокрема окисно-відновні властивості. Так, золото, що є благородним металом і не здатне розчинятися навіть у концентрованій нітратній кислоті, розчиняється на повітрі під дією натрій ціаніду:



Ця реакція знаходить практичне використання при відділенні самородного золота від його породи.

Для комплексних сполук важливим поняттям є *координаційне число* (КЧ), яке відповідає кількості лігандів, взаємопов'язаних із комплексоутворювачем. КЧ комплексів зазвичай приймають значення від 2 до 6, хоча відомі сполуки і з більшим числом лігандів. Значення КЧ визначається цілою низкою чинників, з-поміж яких головними є природа і заряд центрального атома, а також його розміри й розміри лігандів. Значення КЧ залежить від:

- співвідношення орбітальних радіусів комплексоутворювача та лігандів ($R_{\text{ку}}$, $R_{\text{л}}$): при $R_{\text{ку}} / R_{\text{л}} \leq 0,15$ значення КЧ = 2; при 0,15–0,22 значення КЧ = 3; при 0,22–0,41 значення КЧ = 4 і при 0,41–0,76 значення КЧ = 6;

- ступеня окислення комплексоутворювача, зазвичай значення КЧ удвічі більше ступеня окислення комплексоутворювача, наприклад, $[\text{Cu}^{+2}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, $[\text{Cu}^{+1}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, $\text{K}_2[\text{Zn}^{+2}(\text{CN})_4]$ (винятками є *d*-елементи VIII групи – для них значення КЧ переважно дорівнює 6: $\text{K}_4[\text{Fe}^{+2}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_3[\text{Fe}^{+3}(\text{CN})_6]$, $\text{H}_2[\text{Pt}^{+4}\text{F}_6]$);

- заряду лігандів, чим він вищий, тим менше значення КЧ.

Залежність КЧ від заряду центрального атома (формального ступеня окислення) представлена в таблиці 1.1.1.

Залежність характерного КЧ комплексів від ступеня окиснення центрального атома (в дужках наведені КЧ, що реалізуються порівняно рідко)

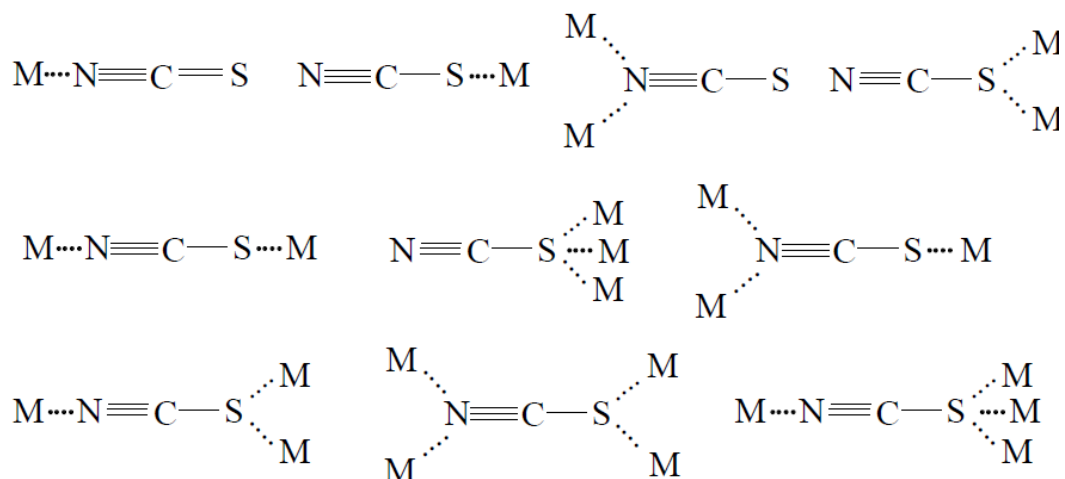
Заряд	КЧ	Приклади
1	2 (до 4)	[Ag(NH ₃) ₂]Cl, K ₂ [Cu(CN) ₃], K ₃ [TiCl ₄]
2	4 і 6	[Cu(NH ₃) ₄]SO ₄ , K ₄ [Fe(CN) ₆]
3	6 (4)	Na ₃ [Co(NO ₂) ₆], K ₃ [Fe(CN) ₆], NH ₄ [FeBr ₄]
4	6 (8)	K ₂ [PtCl ₆], H ₂ [SiF ₆], Cu ₂ [ZrF ₈]

Розмір центрального атома також впливає на КЧ: чим він більший, тим більша кількість тих же самих лігандів комплексоутворювач може координувати молекули і йони, наприклад: Na[BF₄] і Na₃[AlF₆], [TiF₆]²⁻ і [ZrF₈]⁴⁻.

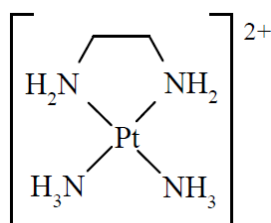
Вплив розміру лігандів можна проілюструвати на прикладі галогенідних комплексів елементів IV групи періодичної системи. Так, існує комплекс [SiF₆]²⁻, але немає [SiCl₆]²⁻. Для олова (IV) існують іони [SnF₆]²⁻, [SnCl₆]²⁻, [SnBr₆]²⁻ і [SnI₆]²⁻, але останній дуже нестійкий через просторові труднощі.

Деякі метали виявляють практично постійні КЧ (Додаток А). Здебільшого платина(II) і паладій(II) мають КЧ 4 (квадратна конфігурація), а платина(IV), паладій(IV), хром(III) і кобальт(III) – 6 (октаедричні конфігурації).

Для визначення КЧ центрального атома треба враховувати *дендатність* (координаційну ємність) ліганду (від латинського *dentis* – «зуб»). Ліганди, що займають у цього металу тільки одне координаційне місце, називаються *монодентатними* (H₂O, NH₃, галогенід-іони, CN⁻ та ін.). Деякі багатоеlementні ліганди здатні координуватись різними своїми атомами. Їх називають *амбідентатними лігандами*. Атом, яким координується ліганд, позначається валентним штрихом, наприклад: [Co(-NO₂)₆]³⁻, [Co(-ONO)₆]³⁻, [Fe(-CN)₆]⁴⁻, [Fe(-NC)₆]³⁻, [Co(-NCS)₄]²⁻, [Hg(-SCN)₄]²⁻, [Pd(-OSO₂)₄]⁶⁻, [Ir(H₂O)₃(-SO₃)₃]³⁻ тощо.



Ліганди, які можуть займати два і більше координаційних місця, називають *полідентатними*. Етилендіамін («en») NH₂-CH₂-CH₂-NH₂, наприклад, у комплексі [Pt(en)(NH₃)₂]Cl₂ займає два координаційних місця:



КЧ платини в цьому комплексі – 4, а кількість лігандів – 3. Це вимагає уточнення поняття КЧ: *координаційне число – кількість атомів лігандів, безпосередньо зв'язаних з комплексоутворювачем.*

Полідентатними ліганди часто можуть виступати і в ролі монодентатних. І навпаки, типові монодентатні ліганди іноді виконують функцію лігандів більшої дентатності (вода, нітрати, CN-, NCS-, CO та інші). Деякі типові органічні моно- і бідентатні ліганди наведені в Додатку Б.

Номенклатура координаційних сполук

Нині найбільш поширеною є номенклатура координаційних сполук, заснована на правилах Міжнародної спілки з чистої та прикладної хімії (IUPAC). Основний принцип номенклатурних правил IUPAC полягає в тому, щоб якомога повніше відобразити в назві склад (і навіть будову!) сполуки.

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

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

При складанні назви комплексної частинки діють навпаки: спочатку перераховують ліганди, потім центральний атом. З лігандів першими вказують аніони в алфавітному порядку, додаючи до кореня їх латинської назви суфікс «о»: Cl^- – «хлоро», OH^- – «гідроксо», CN^- – «ціано», SO_3^{2-} – «сульфіто», SO_4^{2-} – «сульфато» і т. ін. Наступними в дужках вказують нейтральні молекули в алфавітному порядку, причому вони зберігають свої назви і як ліганди: $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (позначення «ру») – «піридин», CH_3NH_2 – «метиламін». Виняток становлять: вода – «аква», амоніак – «амін», карбон (II) оксид CO – «карбоніл» і нітроген (II) оксид NO – «нітрозил».

Якщо у складі внутрішньої сфери комплексу присутній амбідентатний ліганд, то спосіб його координації позначається зазначенням донорного атома слідом за найменуванням ліганду через дефіс. Усе разом записують у дужках:

«(сульфітів-S)». Для амбидентатних нітритного і роданідного лігандів зберігся традиційний спосіб вказівки способу їх координації: «нітро» – якщо нітрит-іон NO_2^- координований до металу атомом Нітрогену (що на практиці зустрічається частіше), в іншому випадку «нітрито»; «ізоціанато» – якщо роданід-іон NCS^- координований до металу атомом Нітрогену, «тіоціанато» – якщо атомом Сульфуру.

За наявності декількох однакових лігандів у складі комплексу їх кількість вказується грецькими числівниками: 2 – «ди», 3 – «три», 4 – «тетра», 5 – «пента», 6 – «гекса» і т. д. Якщо ж при цьому назва ліганду складна, або в назві ліганду вже фігурує числівник, то таку назву беруть у дужки, вказуючи перед ним множний числівник: 2 – «біс», 3 – «тріс», 4 – «тетракіс», 5 – «пентакіс» і т. д. Наприклад, $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4]\text{PF}_6$ – «тетракіс(трифенілфосфін)срібло (I) гексафторфосфат», $[\text{Zn}(\text{en})_3](\text{NO}_3)_2$ – «тріс(етилендіамін)цинк нітрат».

Назва комплексу неелектролітного типу складається з одного слова. Складаючи його, спочатку перераховують у зазначеному порядку ліганди, а потім називають центральний атом, використовуючи український корінь його назви. Ступінь окиснення комплексоутворювача традиційно не вказують (її завжди при цьому можна обчислити). Наприклад, $[\text{Pt}(\text{py})_2\text{Cl}_2]$ – «дихлоробіс(піридин)платина», $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$ – «тринітротріамінкобальт».

Назва комплексів електролітного типу складається з двох слів. В українському варіанті номенклатури першим словом традиційно називають катіон у називному відмінку, а другим словом – аніон. У разі комплексного катіона використовують українську назву центрального атома. Називаючи комплексний аніон, використовують латинський корінь назви центрального атома і суфікс «-ат». Як у катіонах, так і в аніонах після назви центрального атома (без пробілу!) в круглих дужках вказують римськими цифрами ступінь його окиснення. Якщо ступінь окиснення центрального атома постійний, то його за традицією не вказують.

Наприклад: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ – «дихлоротетраамінплатина(IV) хлорид», $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ – «діамінміді(I) нітрат», $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{SO}_4)]\text{Br}$ – «сульфатопентамінкобальт(III) бромід», $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$ – «гексааквамагній перхлорат», $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ – «натрій тетрагідроксоалюмінат», $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – «калій гексаціаноферат(III)», $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{NCS})_4]$ – «амоній тетракіс(тіоціанато)-меркурат(II)», $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PdCl}_4]$ – «тетраамінпаладій(II) тетрахлопаладат (II)», $[\text{W}(\text{CO})_6]$ – «гексакарбонілвольфрам», $[\text{PtCl}_2\{\text{P}(\text{OCH}_3)_3\}_2]$ – «біс(триметоксофосфін)дихлороплатина(II)»; $[\{\text{Pt}(\text{SCN})_2[\text{P}(\text{C}_3\text{H}_7)_3]_2\}_2(-\text{SCN})_2]$ – «дитіоціанато-S-біс[тіоціанато(трипропілфосфін)платина(II)]»; $[\text{PtCl}_2\{\text{P}(\text{OCH}_3)_3\}_2]$ – «дихлоробіс(триметоксофосфін)платина(II)»; $\text{Na}[\text{PdBrCl}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)]$ – «натрій бромонітрохлороамінпаладат(II)»; $\text{H}_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$ – «тетракіс(тримолібдато)фосфатна кислота».

Але допускається і традиційний в українській мові запис назви: спочатку назва аніону в називному відмінку, а після назва катіона в родовому: (NaCl – хлорид натрію).

Наприклад: $[\text{PtCl}(\text{NH}_3)_2\text{Py}]\text{Cl}$ – за номенклатурою IUPAC діамініпіридинхлороплатина(II) хлорид, українською – 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, українською – нітратбіс(етилендіамін)нітроціаноплатини(IV).

Крім номенклатурних назв комплексних сполук, на практиці часто використовують і тривіальні назви, що історично склалися. Деякі комплекси називають за іменем вченого, який вперше синтезував речовину, наприклад, «сіль Чугаєва» – $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, «сіль Рейнеке» – $(\text{NH}_4)[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$, «сіль Цейзе» – $\text{K}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$, деякі – за кольором: «лутеохлорид» – $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ (від лат. *Luteos* – «жовтий»), «пурпуреохлорид» – $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, деякі – за походженням: «червона кров'яна сіль» – $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ і «жовта кров'яна сіль» – $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Класифікація координаційних сполук

Залежно від природи складових часток комплексний йон може мати позитивний, негативний або нульовий заряд: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^0$. У першому випадку формуються комплекси катіонного типу, у другому – аніонного типу, а в третьому – неелектролітного типу.

Залежно від йонів зовнішньої сфери координаційні сполуки електролітного типу можуть бути:

- кислотами, наприклад, $\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$;
- основами, наприклад, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_3$;
- солями, наприклад, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$, $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{FeF}_6]$.

В основу класифікації комплексних сполук запропоновану за В. Скопенком покладено такі ознаки:

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

Згідно з вищенаведеним 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 або більше центральні атоми, які зв'язані між собою містковими лігандами.

3. Циклічні комплексні сполуки (підрозділяються на підгрупи: внутрішньоконкомплексні, 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 π -зв'язками (так звані π -комплекси), а також сендвічеві 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 молекули H_2 , N_2 , O_2 .
8. Координаційні сполуки на поверхні твердого тіла (на так званих привитих на поверхні лігандах).
9. Іонні асоціати.

Одноядерні комплекси з позитивним ступенем окиснення центрального атома

Лігандами можуть бути різні іони й нейтральні молекули. Перші комплекси, з якими познайомилися хіміки, містили як ліганди кислотні залишки, гідроксид-іони, амоніак (і його органічні похідні – аміни), а також воду. У зв'язку з цим історично склався поділ на такі групи комплексних сполук:

- ацидокомплекси (від латинського *acidum* – «кислота»), в яких лігандами є кислотні залишки, наприклад, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $(\text{NH}_4)_2[\text{HgBr}_4]$, $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$;
- гідросокомплекси $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$, $\text{K}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$, $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$;
- аміакати $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$;
- аквакомплекси $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$.

У складі внутрішньої сфери комплексів можуть одночасно перебувати і кислотні залишки, і аміак, і вода. Існують серії сполук, що складають так звані перехідні ряди від одного типу комплексних сполук до інших. Наприклад: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Cl}$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, $\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]$, $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$.

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 (рис. 1.1.1, а), ребро (рис. 1.1.1, б) або грань (рис. 1.1.1, в).

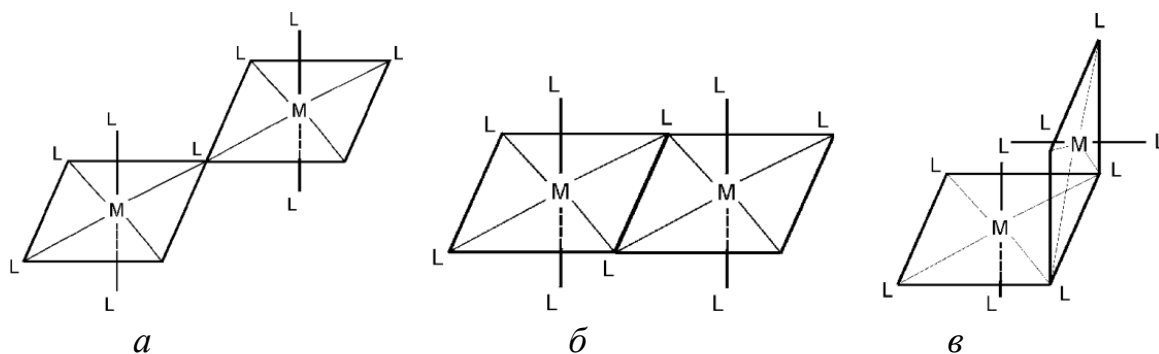
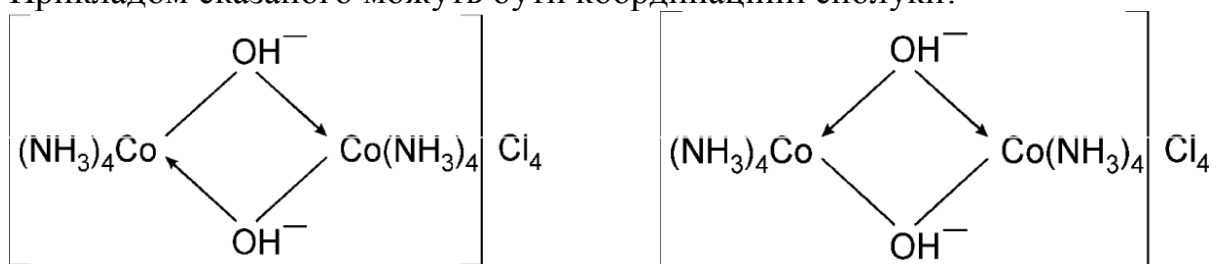


Рис. 1.1.1. Варіанти з'єднання в багатоядерних комплексах

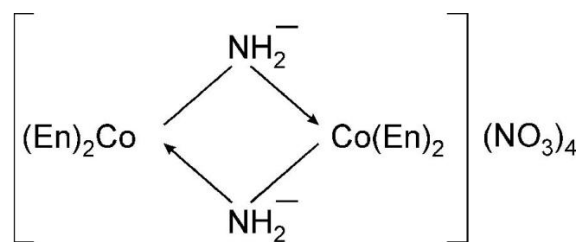
Стійкість таких сполук октаедричної будови зменшується в ряду: з'єднані вершинами більш стійкі за з'єднані ребрами, а ті, у свою чергу, більш стійкі за з'єднані гранями. Для комплексних сполук тетраедричної будови з'єднання поліедрів ребрами та гранями практично неможливе через сильне електростатичне відштовхування центральних атомів, а плоскочватратні комплексні сполуки можуть поєднуватись вершинами та сторонами.

Містковими лігандами найчастіше виступають такі ліганди як OH^- , NH_2^- , O^{2-} , гідразин N_2H_4 , галогеніди Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} , полідентатні органічні ліганди. Прикладом сказаного можуть бути координаційні сполуки:



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

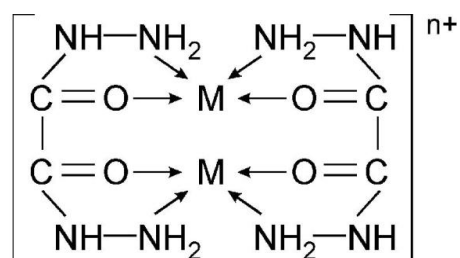
або,



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, дигідрозид щавлевої кислоти:



До групи поліядерних комплексних сполук можна віднести не тільки сполуки, в яких роль містків відіграють атоми Оксигену, а й сполуки з містками $-\text{OH}$ і $-\text{OR}$, це: поліядерні гідроксидні комплексні сполуки, зв'язані з ними ізо-, і гетерополікислоти, їхні солі тощо.

Циклічні комплексні сполуки

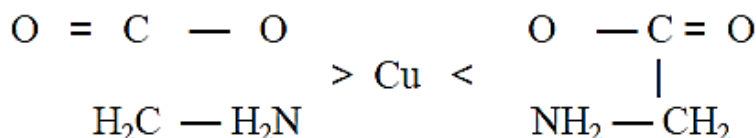
Полідентатні ліганди, будова яких дозволяє здійснювати зв'язок з тим самим металом одночасно за рахунок декількох донорних атомів, тобто з замиканням одного або декількох циклів, називають *хелатними* (від грец. *Χηλή* – «клешня»). Розглянутий вище етилендіамін – типовий хелатний ліганд. Хелатні комплекси відрізняються підвищеною міцністю.

Циклічні, або хелатні комплексні сполуки містять у своєму складі ди- чи полідентантний ліганд, який охоплює центральний атом як клешнями:



До типу хелатів належать і *внутрішньокмлексні сполуки*, в яких центральний атом входить до складу циклу, утворюючи з лігандами хімічні зв'язки різної природи.

Наприклад: мідна сіль амінооцтової кислоти

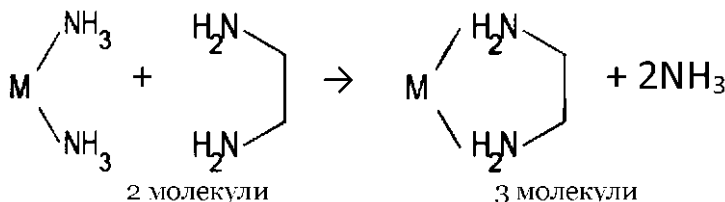


Cu-O – іонний зв'язок; Cu-N – ковалентний, за донорно-акцептним механізмом.

Хелатні сполуки відрізняються особливою стійкістю тому, що в них центральний атом повністю блокований лігандами.

Згідно зі спостереженнями Л. О. Чугаєва, найбільш міцними є цикли, що містять п'ять атомів. Досить стійкі шестичленні, набагато менш міцні чотирьох- і семичленні цикли.

Висока стабільність також забезпечується завдяки хелатному ефекту, який полягає у збільшенні ентропії системи.

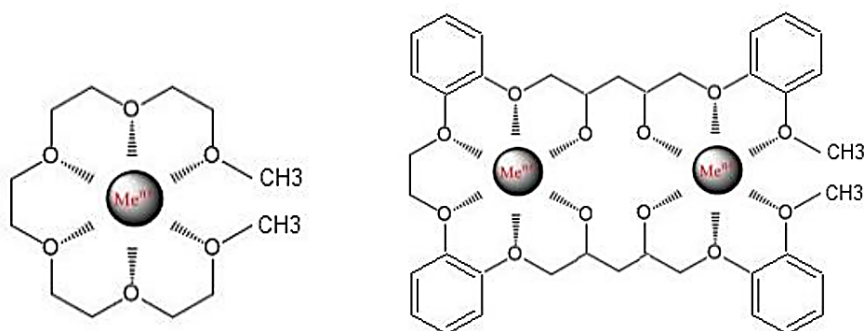


Ентропійний чинник збільшення кількості частинок у системі в результаті реакції. Чим більше молекул, тим більше хаосу в системі, тим більше ентропія L.

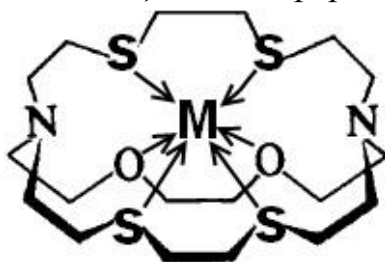
Серед хелатних сполук в окрему групу виділяють *комплексні сполуки з макроциклічними лігандами*. Такі сполуки є стійкішими за хелати зі звичайними хелатними лігандами.

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

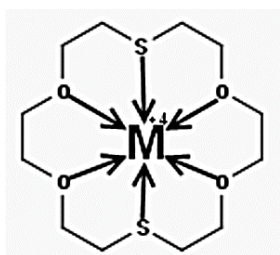
поданди – ациклічні сполуки



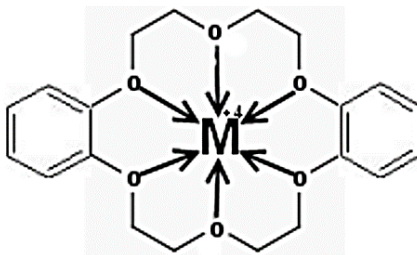
криптанди – олігоциклічні сферичні сполуки



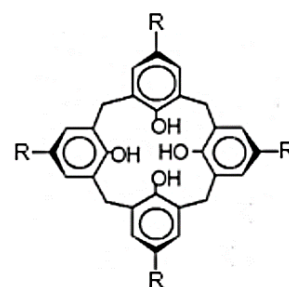
коронанди – моноциклічні сполуки



краун-сполука

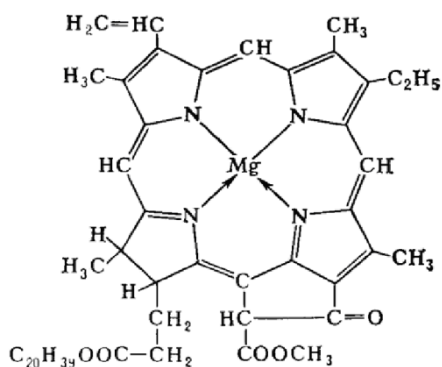


краунефір

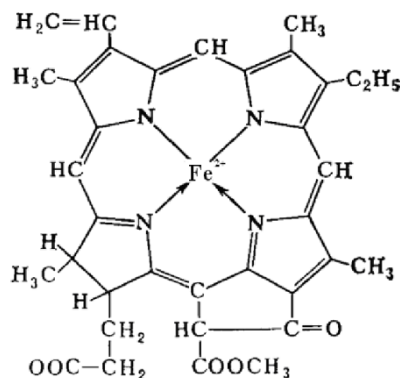


калікс[4]арен

До макроциклічних комплексних сполук належить багато важливих природних сполук: хлорофіл, гемоглобін, вітамін В12 та ін. У цих сполуках іон металу (Магній, Ферум(III), Кобальт) утворюють комплекси з порфірином із чотирма донорними атомами Нітрогену. Координаційна ненасиченість центрального атома дає можливість порфірину приєднувати молекулу O_2 та CO_2 і проявляти каталітичну активність.



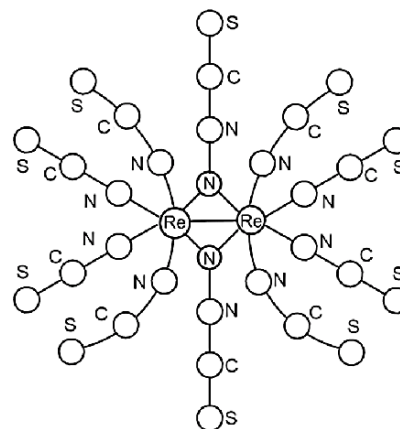
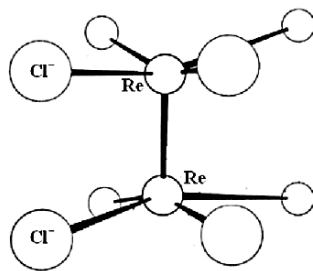
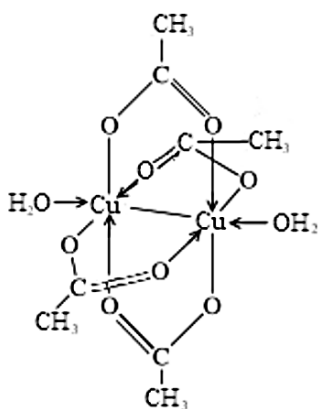
хлорофіл



гемоглобін

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 $[Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O]_2$, $[Re_2Cl_8]^{2-}$, $[Re_2(NCS)_{10}]^{4-}$. Їх просторова будова може бути представлена:

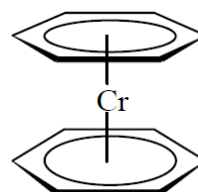
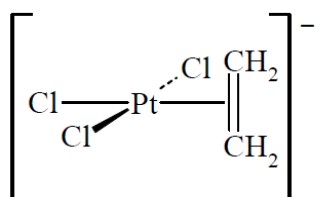


Якщо в утворенні зв'язків метал-метал беруть участь три атоми металів і більше, то такі сполуки називають *класстерними* (*cluster* – гроно, пучок).

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

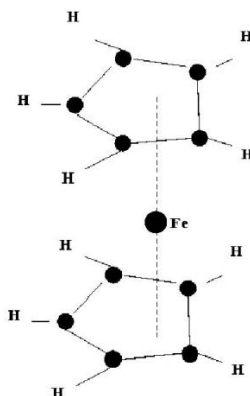
Сполуки, які містять π -зв'язки

Перехідні метали утворюють стійкі сполуки з ароматичними та олефіновими лігандами. Прикладом таких сполук є фероцен $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$, сіль Цейзе $\text{K}_2[\text{PtCl}_3(\text{CH}_2=\text{CH}_2)]$, ди(бензол)хром $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$, наприклад, де атом хрому знаходиться в просторі між площинами двох бензольних кілець:

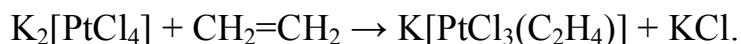


Будова таких сполук дуже різноманітна. Наприклад, фероцен має «сендвічеву» структуру.

У π -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 $K[PtCl_3(C_2H_4)]$ утворюється по реакції:



Сполуки з нульовим і негативним ступенем окиснення центрального атома

Дуже поширені карбоніли металів типу $[Ni(CO)_4]$, $[Cr(CO)_6]$. Слід звернути увагу на те, що в цих комплексах центральний атом має нульовий ступінь окиснення. Взагалі, комплексоутворення досить часто стабілізує нестійкі ступені окиснення металів. Так, у комплексах хрому $Li[Cr(dipy)_3]$ і $Na_3[Cr(dipy)_3]$ метал знаходиться в негативних ступенях окиснення «-1» і «-3» відповідно.

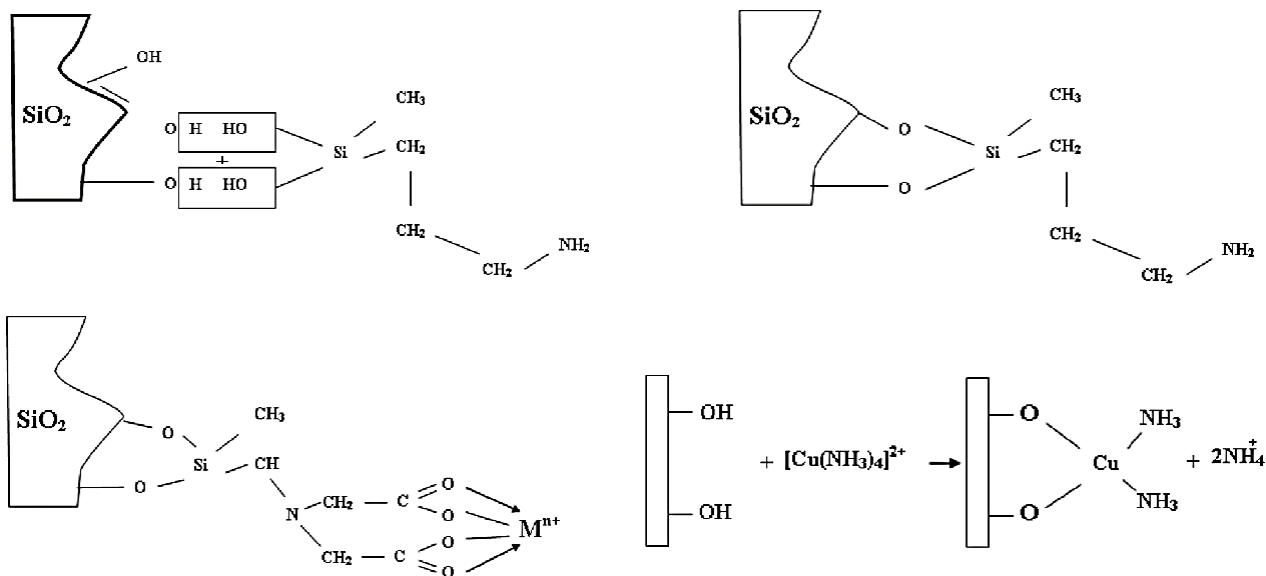
Координаційні сполуки, що містять координовані O_2 , N_2 , H_2

Крім розглянутих вище комплексних сполук, що містять як ліганди кислотні залишки, гідроксид-іони, аміак і воду, відомі також сполуки і з іншими лігандами. Наприклад, у комплексній сполуці складу $[Ir(CO)(O_2)(PPh_3)_2Cl]$ лігандами є трифенілфосфін PPh_3 і молекулярний кисень O_2 . У сполуці $[Pt(PPh_3)_2(H)Cl]$ лігандами виступають трифенілфосфін і гідрид-іон $-H$, у комплексі $[Cr(CO)_5(H_2)]$ – координований молекулярний водень H_2 , а в сполуці $[Ru(NH_3)_5(N_2)]Cl_2$ – молекулярний азот N_2 .

Комплексні сполуки на поверхні твердого тіла

Існує дуже багато природних, а особливо синтезованих матеріалів із 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 комплексні сполуки застосовуються як каталізatori, сорбенти для розділення металів у розчині, фотоперетворювачі енергії тощо.

Як тверді носії, на яких прививають частини комплексів, можуть бути використані силікагель, поліуретан та інші матеріали.



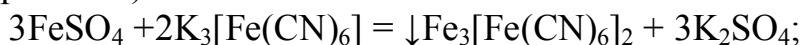
Застосування координаційних сполук (КС)

КС широко використовують у хімічному аналізі, в органічному синтезі, для добування деяких металів та в інших галузях техніки, а також вони відіграють важливу роль у живій природі.

У хімічному аналізі:

а) у практиці якісного аналізу – як реагенти для виявлення цілого ряду катіонів і аніонів, наприклад:

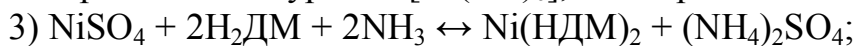
1) $3\text{Fe}^{2+} + 2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} = \downarrow \text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ (турнбулева синь; темно-синє забарвлення)



у разі надлишку червоної кров'яної солі $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ утворюється розчинна форма турнбулевої сині $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$;

2) $4\text{Fe}^{3+} + 3[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} = \downarrow \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ (берлінська лазур; синій колір)
 $4\text{FeCl}_3 + 3\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] = \downarrow \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 + 12\text{KCl}$;

при надлишку жовтої кров'яної солі $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ утворюється розчинна форма берлінської лазури $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, яка переходить в колоїд.

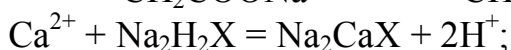
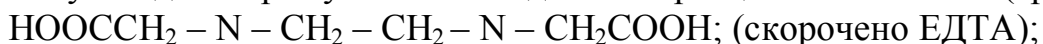


де $\text{H}_2\text{ДМ}$ - $\text{CH}_3 - \text{C} - \text{C} - \text{CH}_3$

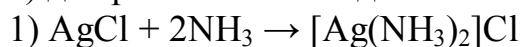


Цю реакцію запропонував Л. О. Чугаєв для якісного і кількісного визначення іонів Ni^{2+} у розчині; $\text{Ni}(\text{НДМ})_2$ має яскраво-червоне забарвлення.

б) для кількісного визначення багатьох іонів, таких як Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+} , CN^- , PO_4^{3-} . Наприклад, для визначення іонів Ca^{2+} застосовують двонатрієву сіль етилендіамінтетраацетатної кислоти (трилон Б):



в) для розчинення осадів:



г) для розділення іонів, наприклад: суміш іонів Cl^- , Br^- і I^- осаджують AgNO_3 у вигляді осадів AgCl , AgBr і AgI ; при дії на цю суміш 12%-вим розчином $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ у розчин переходить тільки AgCl , утворюючи комплекс $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, AgBr розчиняється в розчині амоніаку, а AgI розчиняється в розчині KCN з утворенням $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$;

д) для маскуванню іонів: це процес зв'язування іону, який заважає виявленню іншого іону, в міцний комплекс, наприклад: іон Fe^{3+} заважає виявленню катіонів Ca^{2+} і Ni^{2+} в присутності NH_4OH , для цього Fe^{3+} зв'язують у стійкий комплекс $[\text{FeF}_6]^{3-}$ або $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$; при виявленні іонів Ba^{2+} хроматом калію іони свинцю Pb^{2+} , які заважають цій реакції, зв'язують у комплекс етилендіамінтетраацетатною кислотою (ЕДТА).

У синтезі ароматичних сполук. Наприклад: $(C_2H_5)_3Al$ (триетилалюміній) використовують для синтезу олефінів, спиртів, карбонових кислот як каталізатор полімеризації; $(C_{10}H_{21})_3Al$ (тридеканіалюміній) – для синтезу вищих спиртів і вищих жирних кислот; $Li[AlH_4]$ – для відновлення альдегідів, кетонів і карбонових кислот до спиртів.

У металургії, для добування металів. Наприклад, ніобій, тантал, торій магній та інші добувають методом електропірометалургії з таких КС: $K_2[NbF_7]$, $K_2[TaF_7]$, $K[ThF_5]$, $K[MgCl_3]$; Ag і Au – із водних розчинів КС: $K[Ag(CN)_2]$, $K[Au(CN)_2]$ – методом гідрометалургії.

У гальванотехніці – для нанесення на поверхню металу плівки з іншого металу з метою захисту його від корозії. Наприклад, дуже часто наносять покриття, використовуючи ціанідні комплекси $Na_2[Zn(CN)_4]$, $K[Au(CN)_4]$, $K_2[Cu(CN)_3]$, при цьому утворюються щільні дрібнокристалічні покриття, які не осипаються, тому що мають міцне зчеплення з поверхнею металу, на який нанесено це покриття.

Для захисту металів від корозії. При внесенні інгібіторів до корозійного середовища вони значно зменшують корозію металів та сплавів. Однією з причин уповільнюючої дії інгібіторів на корозію металів є утворення захисної плівки з комплексних сполук, які утворюються внаслідок взаємодії інгібіторів із поверхнею металів.

У природі. КС відіграють важливу роль у житті рослин і тварин. В їхніх організмах вони виконують найрізноманітніші функції: накопичення і перенесення різних речовин і енергії; беруть участь в окисно-відновних реакціях; в утворенні й розриві хімічних зв'язків, обміні та блокуванні функціональних груп. Такі хелатні КС, як хлорофіл і гемоглобін, які мають близьку структуру, а відрізняються природою центрального атома (у хлорофілі комплексоутворювачем є магній, а в гемоглобіні – залізо), виконують важливу роль у біохімічних процесах живих організмів. Здатність гемоглобіну легко координувати кисень і віддавати його тканинам зумовлена легкістю зміни ступеня окиснення центрального атома $Fe + 2$ на $+3$, і навпаки. Більш міцно утримує залізо карбон (II) оксид, витісняючи з гемоглобіну кисень, спричиняючи цим отруйну дію CO на організм і цим зумовлена його поширена назва – чадний газ. У безхребетних тварин функцію перенесення кисню до тканин виконує гемоціанін. Ця КС також належить до хелатів, в якій центральним атомом є мідь.

Приклади розв'язання типових задач:

Приклад 1.

У комплексному іоні $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ визначте іон-комплексують, ліганди, координаційне число та ступінь окиснення центрального атома.

Розв'язання.

Комплексоутворювачем у комплексному іоні є Cu^{2+} , лігандами – NH_3 . Оскільки ліганди монодентатні, кожен утворює по одному зв'язку з центральним атомом, то координаційне число дорівнює 4. Ступінь окиснення

центрального атома визначаємо, зважаючи на те, що ліганди електронейтральні (в цьому випадку), тобто загальний заряд молекули амоніаку дорівнює нулю, а звідси ступінь окиснення центрального атома дорівнює +2.

Приклад 2.

Записати у вигляді комплексної сполуки заліза емпіричну формулу складу $3\text{KCN} \times \text{Fe}(\text{CN})_3$. Координаційне число заліза(III) дорівнює шести. Назвіть сполуку.

Розв'язання.

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – гексаціаноферат(III)калію.

Приклад 3.

Обчисліть заряди комплексних іонів (x), утворених платиною (IV):

1) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^x$; 2) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]^x$; 3) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]^x$.

Розв'язання:

Заряд комплексної частинки дорівнює алгебраїчній сумі зарядів усіх її складових: центрального іона і лігандів.

1) Ступінь окиснення атома Платини дорівнює +4, заряди молекул NH_3 дорівнюють нулю, а заряди двох хлорид-іонів дорівнюють -2; алгебраїчна сума зарядів: $x = +4 + (-2) = +2$. Це комплекс катіонного типу.

Міркуючи таким чином, знайдемо заряди інших іонів:

2) $x = +4 + (-5) = -1$ – це комплекс аніонного типу;

3) $x = +4 + (-4) = 0$ – це комплекс неелектролітного типу.

Завдання для самостійної роботи:

1. Назвіть основні складові частини координаційних сполук (КС): $\text{Na}_3[\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Br}_2]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{OH})_3]$, $\text{H}_3\text{O}[\text{SbF}_6]$, $[\text{Ru}(\text{py})_2(\text{CO})_2\text{Br}_2]$, $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$. Визначте заряди зовнішньої координаційної сфери (ЗКС), внутрішньої координаційної сфери (ВКС) та центрального атома (ц. а.).

2. Знайдіть ступінь окиснення комплексоутворювача (КУ) в таких комплексних іонах: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$, $[\text{HgI}_4]^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{ClF}_6]^+$, $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{CO}_3)]^{3-}$, $[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{CN})_2]^+$.

3. Обчисліть заряд (x) комплексних частинок і назвіть між ними аніони, катіони, неелектроліти: $[\text{Sc}(\text{CO}_3)_3]^x$, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]^x$, $[\text{Zn}(\text{en})_3]^x$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2]^x$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^x$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{PO}_4]^x$, $[\text{I}(\text{CN})_2]^x$, $[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]^x$.

Напишіть формули КС з цими комплексними частинками.

4. Визначте КЧ комплексоутворювачів у таких КС: $[\text{Zn}(\text{en})_3]\text{Cl}_2$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, $\text{K}_3[\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Br}_2]$, $\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$, якщо ліганди H_2O , Cl^- , Br^- , CN^- , NH_3 – монодентатні, а ліганди en, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ – дидентатні.

5. Складіть назви для КС: $\text{K}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$, $\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Li}[\text{Ti}(\text{bipy})_3]$, $\text{Rb}[\text{SeOF}_5]$, $\text{Xe}[\text{TaF}_6]_2$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Br}_2$, $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Br}_3$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{NO}_2](\text{NO}_2)_2$, $[\text{Co}(\text{SO}_4)(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$, $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_3\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_2$.

6. Складіть назви для комплексних катіонів: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$, $[\text{ICl}_2]^+$, $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_3]^+$, $[\text{BrF}_4]^+$, $[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{CN})_2]^+$, $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_4\text{I}_2]^+$.

7. Назвіть комплексні аніони: $[\text{Ni}(\text{NO}_2)_3\text{Br}_2\text{Cl}]^{4-}$, $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{CO}_3)_2]^{2-}$, $[\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_3)_2]^{3-}$, $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_4)_2]^-$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)(\text{CrO}_4)_2]^-$, $[\text{Cr}(\text{NO}_2)_4(\text{NCS})_2]^{3-}$.

8. Назвіть нейтральні комплекси: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$, $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)_2]$, $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{OH})_3]$, $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_2\text{F}_4]$, $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_2\text{Br}]$.

9. Складіть формули для таких КС: калій гексафторованадат(V); калій (диціано-С)аурат(I); алюміній тетрагідридоборат(III); калій тетрагідроксоаурат(III); натрій тетранітродіхлорородат(III); гексаціанофератна(III) кислота; тетракіс(тримолібдато)фосфорна кислота; гексаціанофератна(II) кислота; натрій амінбромонітрохлоропаладат(II); калій діакватетраціанохромат(III); калій тетрафтороборат(III); калій трихлородибромойодогафнат(IV); ферум гекса(ціано-N)ферат(III); тетраамінпаладій(II) тетрахлоропаладат(II); динітротетрапіридиніридій(III) динітроаргентат(I); оксоній трифторогідроксоборат (III).

10. Складіть формули для нейтральних комплексів: триамінтринітрокобальт; триакватрихлорохром; дибензолхром; діаміндіхлороплатина(II); пентакарбонілферум; дихлорокарбонілпіридинплатина; діацетатодіпіридинцинк; дигідроксотетрааквахром; тріоксофторохром; діамінтетрахлороплатина.

11. Складіть формули комплексних катіонів: пентааквахлорохром(III)-катіон; пентаамінніtratoкобальт(III)-катіон; біс(етилендіамін)оксалатохром (III)-катіон; трис(етилендіамін)мідь(II)-катіон; пентаамінперхлоратокобальт(III)-катіон; тріакватріамінкобальт(III)-катіон; тетрааміндіхлороплатина(IV)-катіон; тетрааквадибромоцирконій(IV)-катіон; гексааміннікол(II)-катіон; біс(етилендіамін)дихлороіридій(III)-катіон; пентаамінніtratoіридій(III)-катіон.

12. Складіть формули комплексних аніонів: ди(карбамід)трихлорокупрат (II)-іон; діамінтетратіоціанатохромат(III)-іон; тетрааквадикарбонатніколат(II)-іон; дигідроксодіоксалатохромат(III)-іон; тетранітромеркурат(II)-іон; гексагідроксоплюмбат(IV)-іон; дигідроксодіоксалатоманганат(IV)-іон; пентафторогідроксоарсенат(V)-іон; тетра(ціано-С)аурат(III)-іон; дигідроксотетрафторостибат(V)-іон.

1.2. Ізомерія координаційних сполук

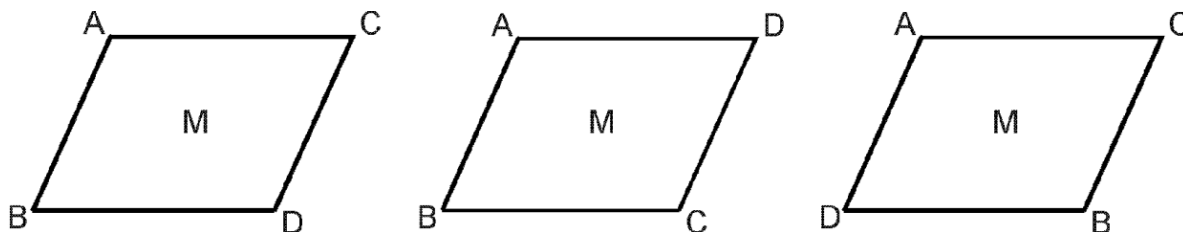
Явище ізомерії полягає в існуванні кількох сполук з однаковим елементним складом їхніх молекул (точніше, формульних одиниць), але вони розрізняються за хімічними та фізичними властивостями: кольором, формою кристалів, розчинністю, термічною стійкістю, спектральними характеристиками і т. ін.

Існують такі основні види ізомерії координаційних сполук: просторова, іонізаційна, координаційна, зв'язкова ізомерія лігандів (Додаток В).

Просторова ізомерія (або стереоізомерія) включає в себе два різновиди: *геометричну ізомерію* і *оптичну ізомерію*.

Геометрична ізомерія комплексних сполук зумовлена різним розташуванням лігандів щодо центрального атома. Число ізомерів залежить як від будови комплексної сполуки, так і від кількості неоднакових лігандів.

Якщо у внутрішній сфері площинного кола є чотири різних монодентитних ліганди, то кількість геометричних ізомерів зростає до трьох. Для комплексу складу [МАВСД], де М – комплексоутворювач, А, В, С та D – різні ліганди, існують ізомери:



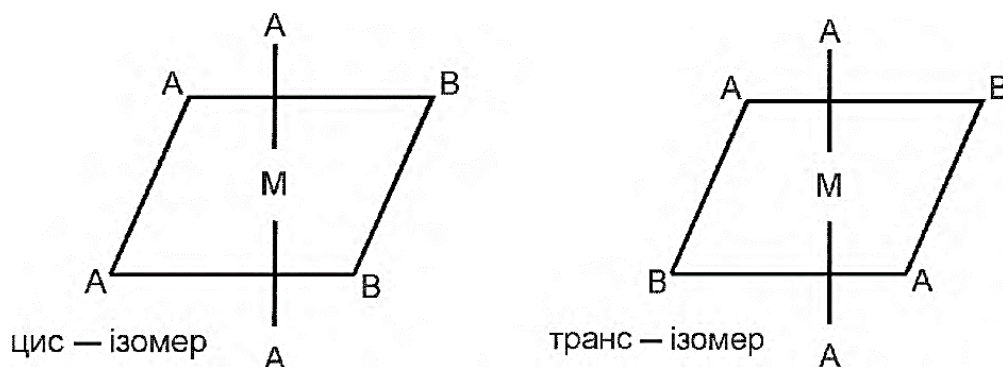
Квадратні комплекси типу $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ можуть мати два варіанти розташування лігандів у просторі:



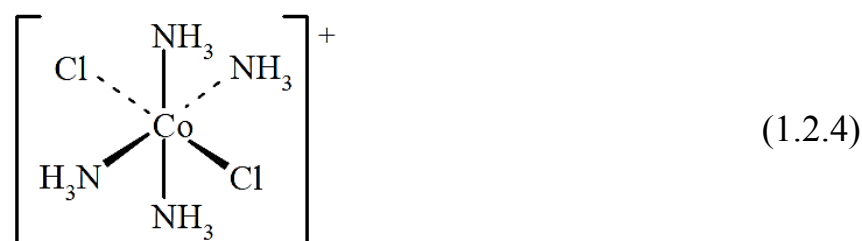
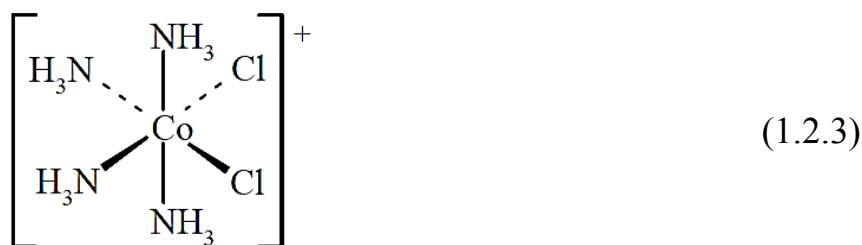
Якщо два однакових ліганди розташовані поруч (формула (1.2.1)), то така сполука називається *цис-ізомером*, якщо по різні сторони від комплексоутворювача, то – *транс-ізомером* (формула (1.2.2)). Відповідні префікси «цис-» і «транс-» додають до хімічних формул та назв комплексів: «цис- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ » – «цис-дихлородіамінплатина».

Здебільшого транс-ізомери термодинамічно більш стійкі й за сприятливих умов (наприклад, під час нагрівання) цис-сполуки переходять у транс-сполуки. Цікаво відзначити, що цис-дихлородіамінплатина виявляє протипухлинну активність (цитотоксичний препарат «цисплатин»), у той час як транс-ізомер цієї властивості не має.

Для октаедричних комплексів складу $[MA_4B_2]$ з координаційним числом 6 для центрального атома існують два геометричних ізомери:

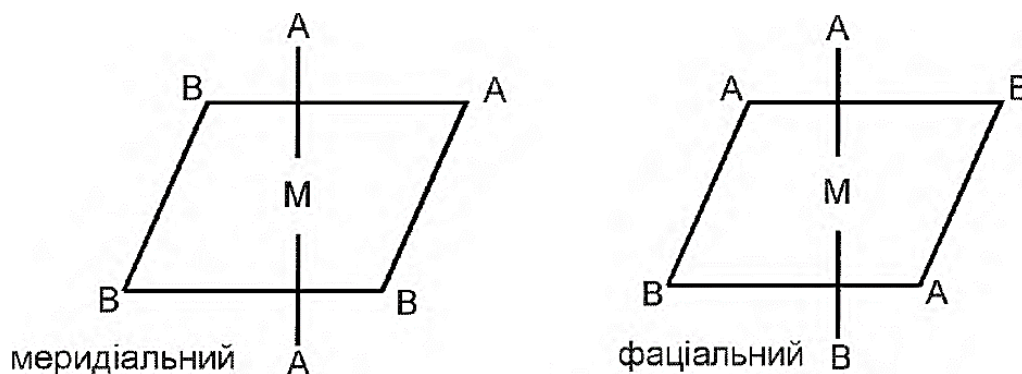


Наприклад, октаедричні комплекси $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$ можуть існувати у вигляді двох геометричних цис- (формула (1.2.3)) і транс- (формула (1.2.4)) ізомерів, оскільки в цьому випадку також можливі різні способи розташування лігандів:

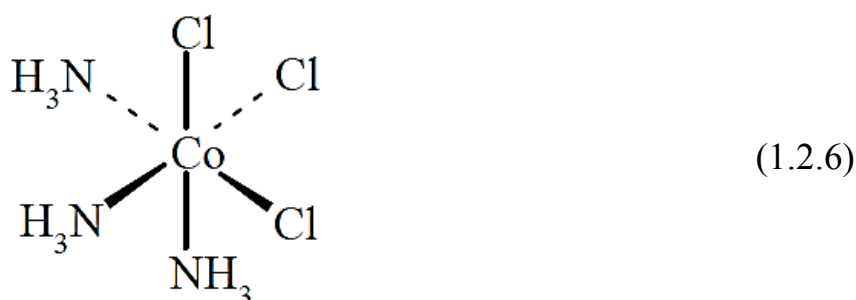
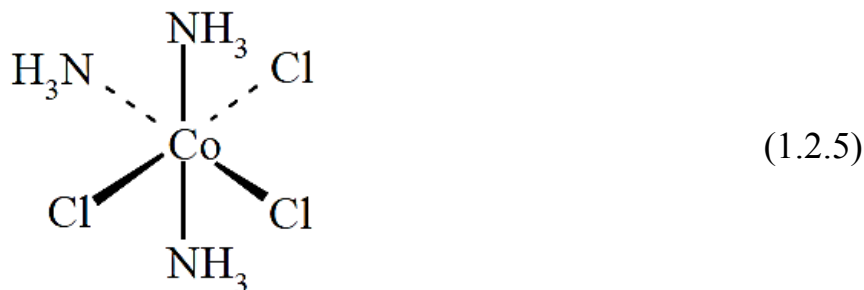


Зі збільшенням числа різних лігандів у внутрішній сфері зростає число геометричних ізомерів. Наприклад, якщо у внутрішній координаційній сфері октаедричного комплексу є 6 різних монодентатних лігандів, то октаедрична модель комплексу потребує існування 15 геометричних ізомерів.

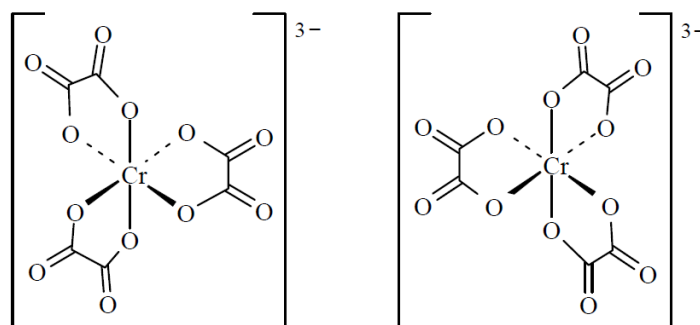
Геометричні ізомери октаедричних комплексів складу $[MA_3B_3]$ мають будову двох типів – *меридіального* та *фаціального* (мер- та фац-комплекси).



У меридіальному ізомері всі монодентатні ліганди якогось одного типу розташовані в екваторіальній площині. У фаціальному – у двох різних площинах. Наприклад, октаедричні комплекси $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ можуть існувати у вигляді двох геометричних ізомерів: *меридіальному* (формула (1.2.5)) і *фаціальному* (формула (1.2.6)) ізомерах.



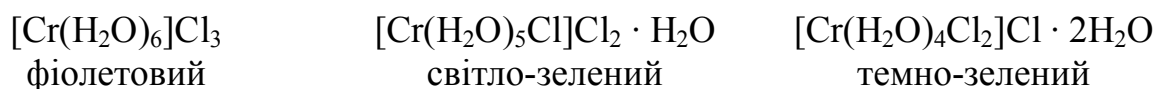
Оптична (або дзеркальна) ізомерія включає існування двох форм, що відносяться одна до одної як предмет і його дзеркальне відображення, причому структури цих форм не можуть бути поєднані одна з одною в результаті будь-яких поворотів. Така властивість несумісності називається хіральністю. Оптичні ізомери інакше називаються енантіомерами. Наприклад, існує два енантіомера оксалатного комплексу хрому (III) $[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$:



У молекулярній структурі енантіомерів не може бути площини симетрії і центру інверсії. Як наслідок, такі речовини мають оптичну активність: повертають площину поляризації світла. Оптичні ізомери, на відміну від геометричних, мають абсолютно однакові фізико-хімічні властивості, за винятком того, що обертають поляризоване світло в протилежних напрямках і можуть відрізнятися реакційною здатністю відносно інших оптично активних речовин.

Іонізаційна ізомерія полягає в неоднаковому розподілі кислотних залишків між внутрішньою і зовнішньою сферами, у результаті чого сполука по-різному дісоціює на іони. Так, червоно-фіолетовий $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$ у водному розчині відщеплює сульфат-іон, а червоний $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{SO}_4)]\text{Br}$ -бромід-іон.

Гідратна (у загальному випадку – сольватаційна) ізомерія є окремим випадком іонізаційної ізомерії і проявляється в неоднаковому розподілі молекул води між внутрішньою і зовнішньою сферами. Наприклад, гексагідрат хлориду хрому $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ здатний існувати у формі трьох модифікацій:

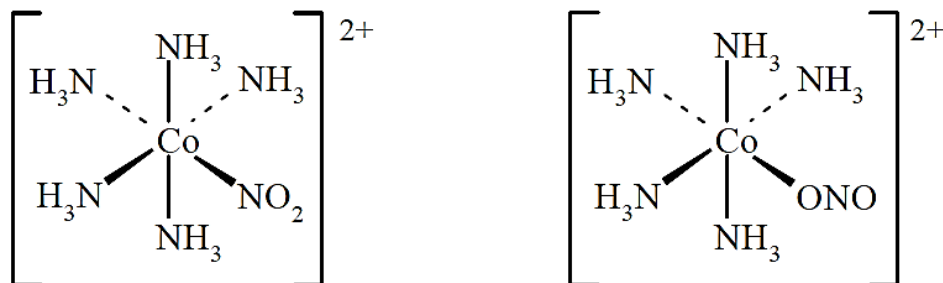


Координаційна ізомерія може виникнути в тому випадку, якщо обидва іони солі комплексні й ліганди по-різному розташовані між атомами-комплексуютьвачами. Прикладом може служити пара сполук: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$ і $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$.

Крім координаційної ізомерії, відомо також подібне явище так званої координаційної полімерії. Вона проявляється, наприклад, в існуванні такого ряду комплексів, як $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ і $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]_2[\text{PtCl}_4]$. Усі вони відповідають емпіричній формулі $\{\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\}_n$, де $n = 1, 2$ і 3 відповідно.

Сольова ізомерія (або *ізомерія зв'язку*) характеризується тим, що ліганди, які входять у внутрішню координаційну сферу, є неорганічні речовини-ізомери, можуть мати різну будову й по-різному координуватися щодо центрального атома, тобто коли амбідентатний ліганд у комплексах координується різними способами.

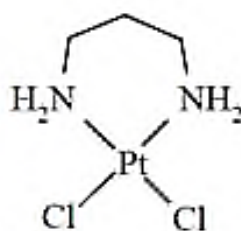
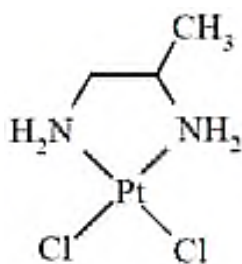
Типовим прикладом можуть служити ксантосолі Кобальту– $[\text{Co}^{3+}\text{NO}_2(\text{NH}_3)_5]\text{X}_2$ (ксантосіль) та $[\text{Co}^{3+}\text{ONO}(\text{NH}_3)_5]\text{X}_2$ (ізоксантосіль):



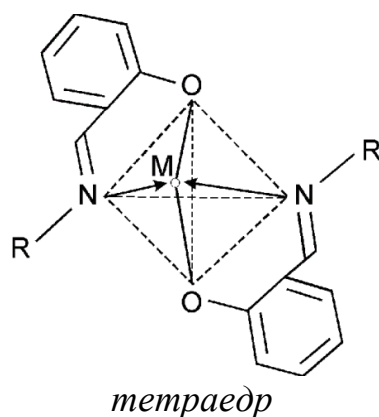
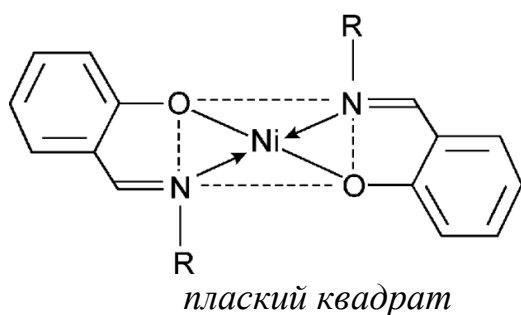
Ксантосолі мають жовте забарвлення і не розкладаються мінеральними кислотами, а ізоксантосолі мають світло-коричневе забарвлення і розкладаються мінеральними кислотами.

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 .

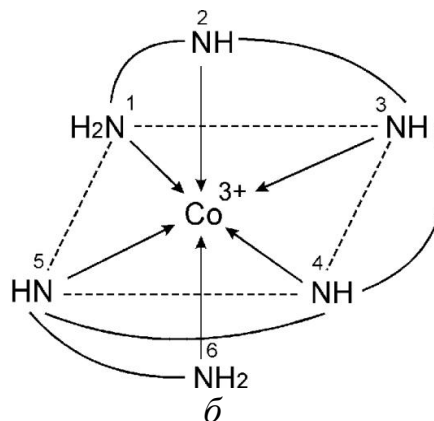
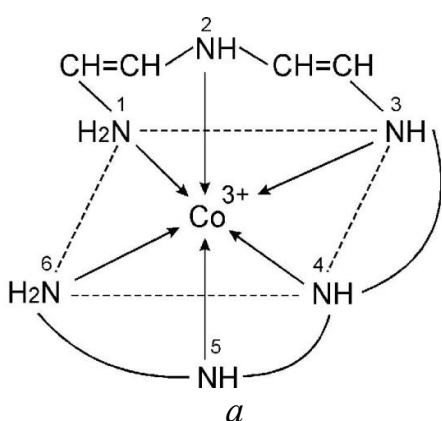
Координація ізомерних лігандів може привести до ізомерії лігандів:

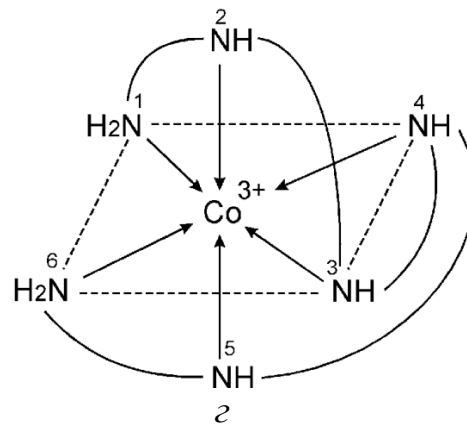
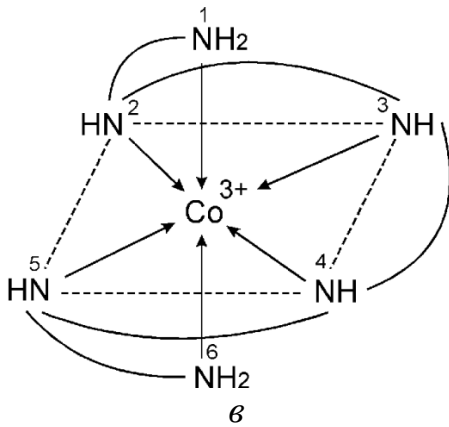


Аллогональна ізомерія полягає в тому, що внутрішні координаційні сфери комплексів-ізомерів розрізняються геометрією координаційного поліедра. Наприклад, комплекси Нікелю з N-алкіл-саліцальдімінами можуть існувати у вигляді як «тетраедра», так і «плоского квадрата», причому вони відрізняються за магнітними властивостями: «квадратні» комплекси є діаманітними, «тетраедричні» – парамагнітними.

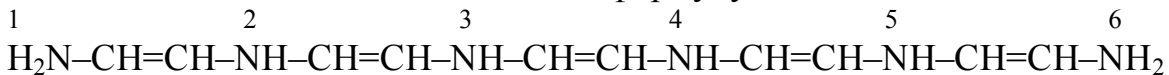


Топологічна ізомерія пов'язана з різним розташуванням у координаційному поліедрі донорних атомів полідентатного ліганду. Наприклад, пентаетиленгексамін (лінпен) з катіоном Co^{3+} утворює чотири топологічні ізомери, які було виділено з використанням хроматографії і встановлено їхню кристалічну структуру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





Ліганд пентаетиленгексамін має формулу:



Приклади розв'язання типових задач:

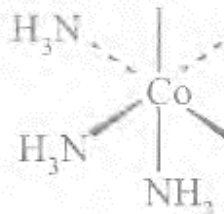
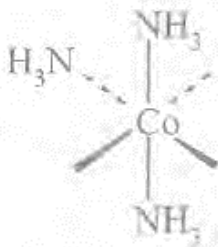
Приклад 1.

Скільки може бути просторових ізомерів у нижченаведених комплексах:

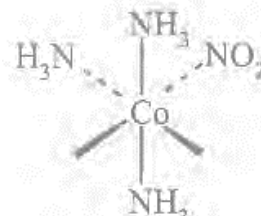
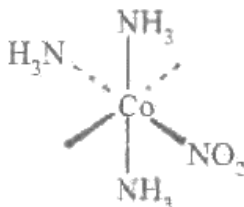
- 1) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)\text{Cl}_2]$;
- 2) $\text{NH}_4[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{ClBrI}]$; 3) $[\text{Ni}(\text{en})(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{ClO}_4$?

Розв'язання:

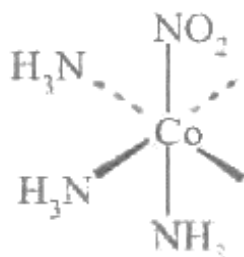
1) Розглянутий комплекс кобальту є октаедричним. Існує тільки два способи розташування трьох молекул амоніаку у вершинах октаедра – меридіональне і фаціальне розташування:



Для меридіонального розташування молекул амоніаку є ще два варіанти розташування нітритного ліганду: в одній площині з усіма трьома молекулами аміаку і поза цієї площини:

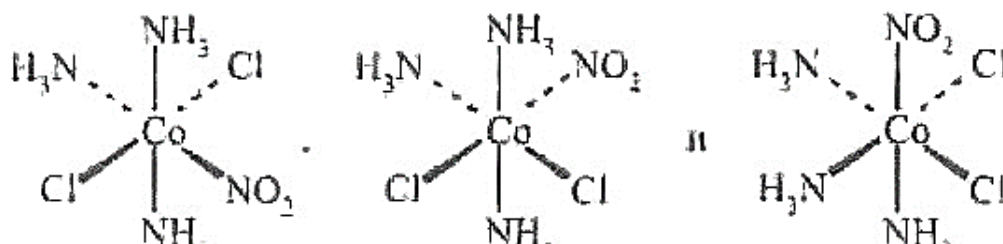


Для фаціального розташування молекул амоніаку варіацій немає: нітритний ліганд може бути розташований у транс-позиції до будь-якої з трьох рівноцінних молекул амоніаку:

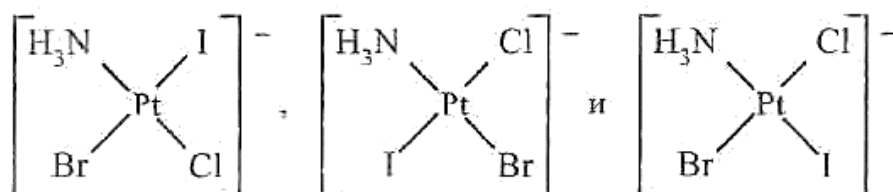


Інші позиції займуть хлоридні ліганди.

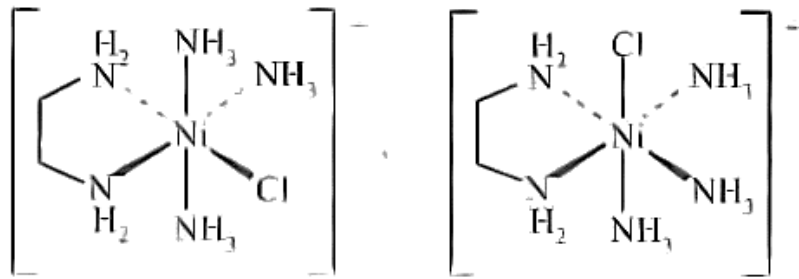
Отже, сполука складу $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)\text{Cl}_2]$ має такі три просторових ізомери:



2) Платина (II) з КЧ = 4 утворює комплекси з квадратною конфігурацією. Кількість можливих ізомерів буде визначатися відмінностями у відносному розташуванні чотирьох лігандів у внутрішній сфері: попарно ліганди можуть займати сусідні або протилежні позиції. До аміаку, наприклад, у транс-позиції можуть перебувати або хлорид-іон, або бромид-іон, або йодид-іон. Таким чином, можуть бути три ізомери цього комплексного аніона:



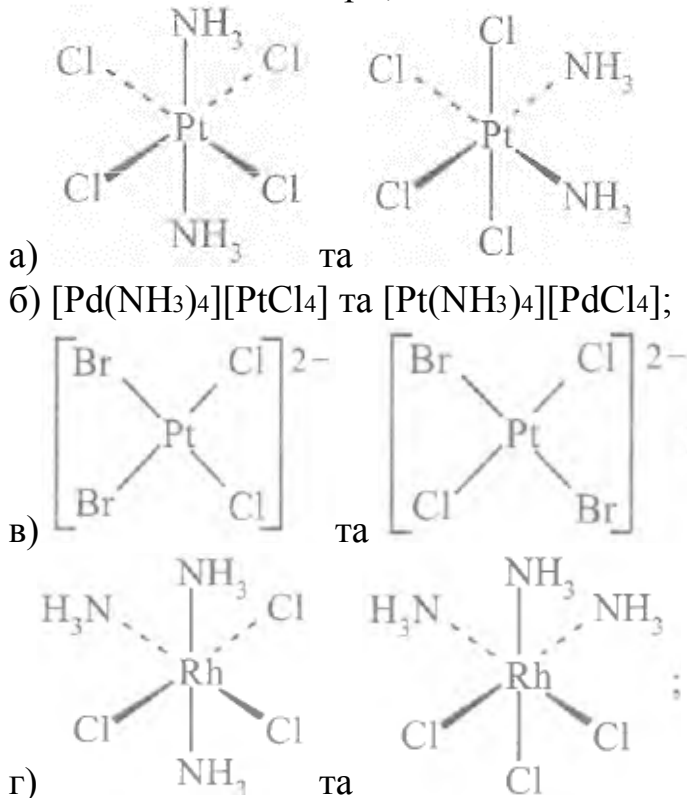
3) Етилендіамін – типовий бідентатний ліганд, який замикає п'ятичленний цикл при координації до іона металу. Отже, атоми Нітрогену етилендіаміна займають сусідні два координаційних місця у внутрішній сфері комплексу. Крім етилендіаміна, у внутрішній сфері знаходяться ще чотири монодентатних ліганди. Таким чином, КЧ іона нікелю дорівнює шести, і розглянутий комплекс є октаедричним. Серед решти чотирьох лігандів один хлорид-іон та три молекули амоніаку. Є тільки два способи розміщення хлоридного іона за рештою чотирьом координаційним місцям: або в площині атома Нікелю і двох атомів Нітрогену етилендіаміна, або поза цієї площини. Інші позиції займуть молекули амоніаку:



Отже, комплекс $[\text{Ni}(\text{en})(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{ClO}_4$ може мати два просторових ізомери.

Завдання для самостійної роботи:

1. Вкажіть вид ізомерії, який відповідає таким парам сполук:



д) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}][\text{Pt}(\text{NH}_3\text{Cl}_3)]$ та $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]_2[\text{PtCl}_4]$;

е) $[\text{Pt}(\text{py})_4][\text{PtCl}_6]$ та $[\text{Pt}(\text{py})_4\text{Cl}_2][\text{PtCl}_4]$;

ж) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Br}_2$ та $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{Cl}_2$.

2. Скільки просторових ізомерів може бути для таких координаційних сполук? Вкажіть ці ізомери.

- | | |
|--|--|
| 1) $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$; | 7) $[\text{Rh}(\text{dipy})_2(\text{NH}_3)\text{Cl}]\text{SO}_4$; |
| 2) $[\text{Co}(\text{en})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$; | 8) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Br}_2]$; |
| 3) $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{I}_2]$; | 9) $(\text{NH}_4)_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2]$; |
| 4) $\text{Na}[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{ClBr}_2]$; | 10) $[\text{Cr}(\text{dipy})_2(\text{NH}_3)_2](\text{NO}_3)_3$; |
| 5) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{ox})\text{Cl}]$; | 11) $[\text{Ir}(\text{phen})_3]\text{I}_3$; |
| 6) $[\text{Al}(\text{асас})_3]$; | 12) $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ |

3. Яка ізомерія називається іонізаційною? Складіть формули ізомерів для КС, до складу яких входять такі частинки: а) Co^{3+} , 4NH_3 , 2Br^- , NO_2^- ; б) Co^{3+} , 5NH_3 , Br^- , SO_4^{2-} . Назвіть ці сполуки.

4. Дайте визначення гідратній ізомерії (сольватній) та напишіть формули ізомерів для КС, до складу якої входять частинки: а) $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; б) $\text{VO}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; в) $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; г) $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{py}$. Назвіть ці сполуки.

5. Дайте визначення геометричній ізомерії та напишіть формули транс- і цис- ізомерів для комплексів: а) $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$; б) $[\text{PdCl}_2(\text{py})_2]^{2+}$.

6. Для яких КС характерна координаційна ізомерія? Складіть формули ізомерів для сполук складу: а) Co^{3+} , 6CN^- , Cr^{3+} , 6NH_3 ; б) Pt^{4+} , 4NH_3 , Pt^{2+} , 6Cl^- .

7. Складіть формули КС, які виникають при наявності амбідентатних лігандів: а) $[\text{CoX}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$, де X – $\text{NO}_2(\text{ONO})$; б) $\text{K}_2[\text{Co}(\text{X})_4]$, де X – NCS^- (SCN). Який вид ізомерії називають ізомерією зв'язку (сольовою)?

1.3. Хімічний зв'язок у координаційних сполуках

Щодо природи хімічного зв'язку в комплексних сполуках існує декілька сучасних теорій, які не містять протилежних тверджень, однак доповнюють одна одну, трактуючи ті самі питання з різних поглядів. Усі вони здебільшого приводять до ідентичних результатів.

Існує декілька підходів до квантово-механічного опису будови комплексних сполук:

- 1) електростатичну модель,
- 2) метод валентних зв'язків,
- 3) теорію кристалічного поля,
- 4) метод молекулярних орбіталей.

Електростатична модель Косселя і Магнуса розглядає хімічний зв'язок у комплексних сполуках, зважаючи на закон Кулона. При цьому припускається, що всі частинки в комплексному іоні є недеформованими кульками з певними зарядами й радіусами. Стійкий комплекс утворюється, коли сили тяжіння лігандів до комплексоутворювача врівноважують сили відштовхування між лігандами. При збільшенні кількості лігандів сили відштовхування між ними починають переважати, і комплекс втрачає свою стійкість.

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

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

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

$$K_{\left[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\right]^+} = 10^{-11} \quad i \quad K_{\left[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\right]^{+2}} = 10^{-12},$$

$$K_{\left[\text{Fe}(\text{CN})_6\right]^{4-}} = 10^{-24} \quad i \quad K_{\left[\text{Fe}(\text{CN})_6\right]^{3+}} = 10^{-31}.$$

Електростатична модель обґрунтувала значення координаційних чисел залежно від природи лігандів. Оскільки сили відштовхування між однойменно зарядженими іонами більші, ніж між нейтральними лігандами, *координаційне*

число у комплексі з нейтральними лігандами завжди вище, ніж у комплексі з аніонними лігандами, наприклад: $[\text{Co}(\text{CNS})_4]^{2-}$, однак $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

Незважаючи на простоту і наочність, електростатична теорія має певні недоліки і не може пояснити деякі факти:

- існування комплексів з комплексоутворювачем у нульовому ступені окиснення та нейтральними лігандами, наприклад $[\text{Fe}(\text{CO})_5]_0$, $[\text{Ca}(\text{NH})_0]$ та ін.;
- більшу стійкість комплексів $4d$ - і $5d$ -металів порівняно з комплексами $3d$ -металів;
- магнітні та оптичні властивості комплексних сполук тощо.

Метод валентних зв'язків (ВЗ), запропонований Полінгом і Слейтером (1934), у застосуванні до комплексних сполук ґрунтується на декількох основних положеннях:

1. Між комплексоутворювачем і лігандом у комплексі виникає донорно-акцепторний зв'язок, на утворення якого ліганди (донори) надають свої неподілені електронні пари, а комплексоутворювач (акцептор) – вакантні орбіталі. Міцність зв'язків залежить від величини області перекривання орбіталей: чим вона більша, тим стійкіший комплекс. Наприклад, при утворенні донорно-акцепторного зв'язку в катіоні NH_4^+ sp^3 -гібридизований атом Нітрогену ($1s^2 2s^2 2p^3$), який витрачає три одноелектронні орбіталі на сполучення з трьома атомами водню за обмінним механізмом, надає свою двоелектронну орбіталь (неподілену електронну пару), а іон H^+ – вакантну орбіталь. Подібно побудований і комплекс $[\text{BF}_4]^-$, в якому донором електронної пари є аніон F^- , а акцептором – атом бору (за рахунок вільної орбіталі на зовнішньому шарі).

2. Атомні орбіталі комплексоутворювача, що беруть участь в утворенні зв'язків, підлягають гібридизації, тип якої зумовлюється кількістю, природою та електронною структурою лігандів і яка, у свою чергу, зумовлює геометричну будову комплексу.

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

3. Додаткове зміцнення комплексу забезпечується виникненням поряд із σ -зв'язками і π -зв'язків. Це спостерігається, якщо зайнята електронами орбіталь комплексоутворювача перекривається з вакантною орбіталлю лігандів – так звана π -дативна взаємодія (рис. 1.3.1). Перерозподіл електронної густини внаслідок σ - і π -перекривання має протилежні напрямки: при σ -зв'язку електронна густина переноситься на комплексоутворювач, а при π -зв'язку – на ліганди.

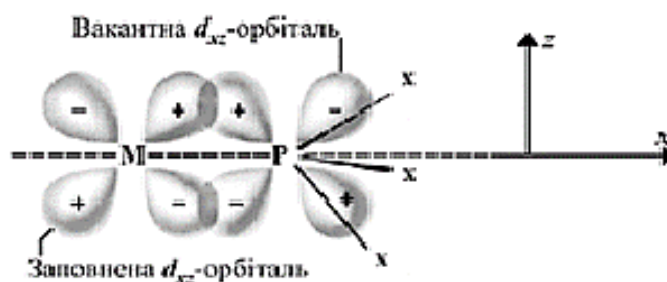
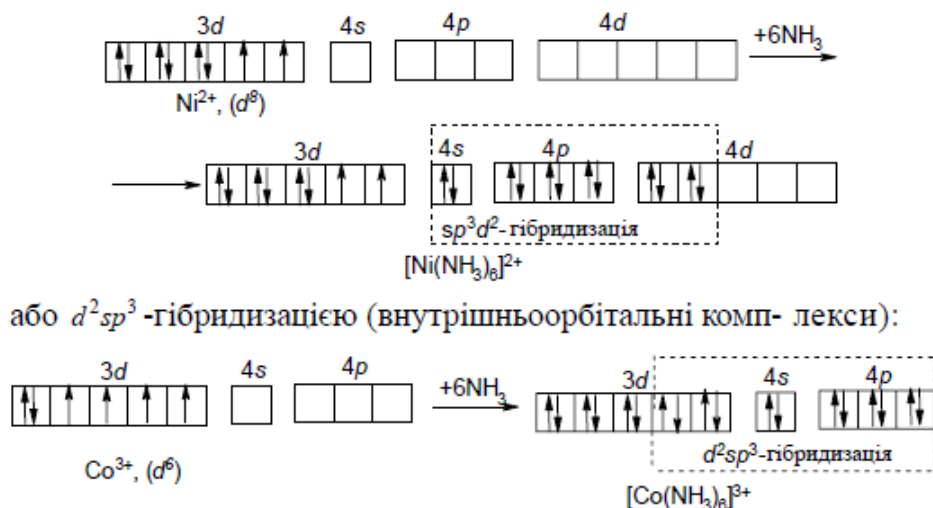


Рис. 1.3.1 Утворення π -дативного зв'язку між заповненою d -орбіталлю металу і вакантною $3d$ -орбіталлю фосфору у фосфінових комплексах

4. Міцність і властивості комплексів значною мірою залежать від ступеня перекривання орбіталей комплексоутворювача й лігандів. Зокрема, при утворенні октаедричних комплексів гібридизація може здійснюватися або з використанням зовнішніх d -орбіталей, або внутрішніх d -орбіталей. У першому випадку комплекси типу sp^3d^2 називають *зовнішніми*, або *високоспіновими*, а комплекси типу d^2sp^3 – *внутрішньоорбітальними*, або *низькоспіновими*. У високоспінових комплексах зв'язки утворюються більш віддаленими і з менш щільними орбіталями, тому зв'язок комплексоутворювача з лігандами слабший, ніж при внутрішньоорбітальній гібридизації. Наприклад, у комплексі $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ катіон Co^{3+} зазнає внутрішньоорбітальної гібридизації, а в комплексі $[\text{CoF}_6]^{3-}$ – зовнішньоорбітальної. З цієї причини $[\text{CoF}_6]^{3-}$ більш реакційноздатний, у ньому легко проходить заміщення F^- на інші ліганди.

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

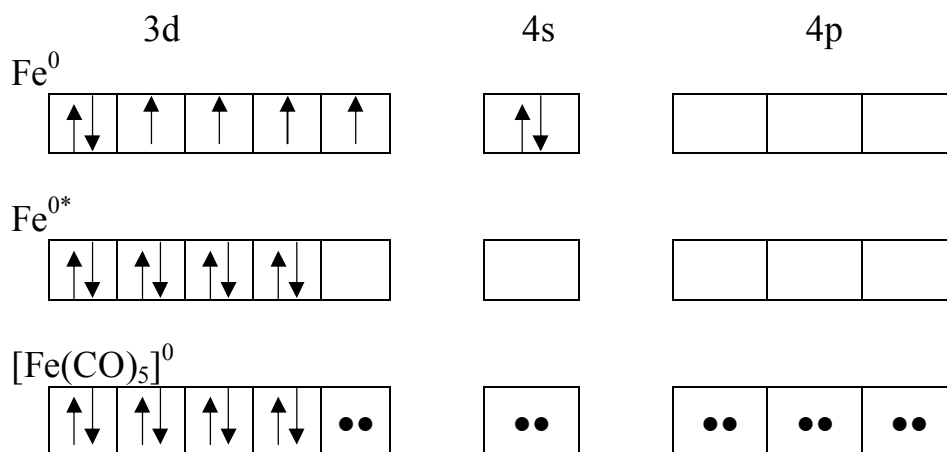
Розглянемо за допомогою методу валентних зв'язків електронну структуру комплексів, утворених деякими іонами $3d$ -металів з такими електронними конфігураціями:



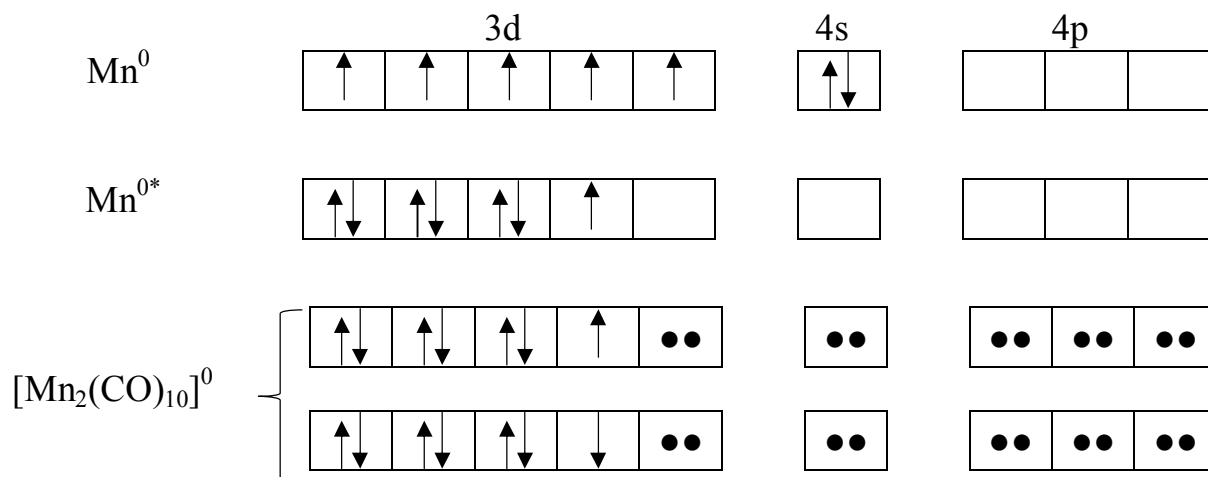
При утворенні комплексу розподіл електронів на $3d$ -орбіталях може змінюватися чи залишатися таким самим, як і в ізолюваному катіоні. Так, з порівняння розглянутих структур, деякі з них зберегли свою електронну структуру, тоді як в інших відбувається спарювання електронів. Звільнені при цьому орбіталі беруть участь в утворенні π -зв'язків з лігандами (Додаток Г).

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

Карбоніли металів є діамагнітними речовинами, оскільки всі електрони металів спарені:



якщо атом металу містить непарну кількість електронів, то виникає **кластер** зі зв'язком метал – метал. Наприклад, карбоніл марганцю $[Mn_2(CO)_{10}]^0$ належить до кластерів.



Недоліки:

- не розглядає комплексні сполуки з багатоцентровими зв'язками;
- не може передбачити оптичні властивості комплексних сполук, оскільки не враховує збуджений стан комплексоутворювача, тобто енергію переходів електронів з рівня на рівень;
- не може пояснити, чому комплекси деяких металів, побудовані у формі квадрата, мають достатню міцність і не переходять у більш симетричні тетраедричні комплекси.

Теорія кристалічного поля (ТКП).

Основні положення були сформовані Х. Бете (1929). Вона ґрунтується на уявленні про електростатичну природу взаємодії між центральним іоном та лігандами. Але на відміну від простої іонної теорії, тут враховується різне просторове розміщення d -орбіталей і зв'язана з цим різна зміна енергії d -електронів центрального атома, спричинена відштовхуванням їх від електронних хмар лігандів.

Основні положення цієї теорії можна сформулювати так:

1. Комплексні сполуки стійко існують через електростатичну взаємодію центрального іона з лігандами.

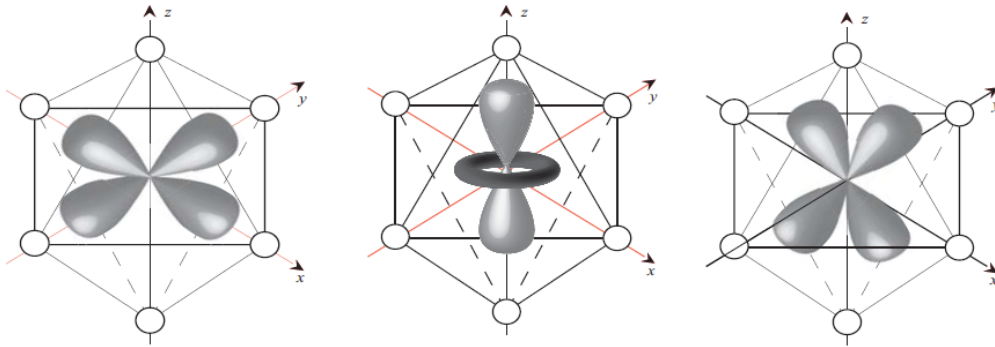
2. Центральний іон розглядають з врахуванням його електронної будови і тих змін, які спричиняють ліганди своїм електростатичним полем. Ліганди розглядають тільки як носії певного заряду, а їхню власну електронну структуру не враховують.

3. Взаємодія між центральним атомом і лігандами кількісно описують законами й математичним апаратом квантової механіки.

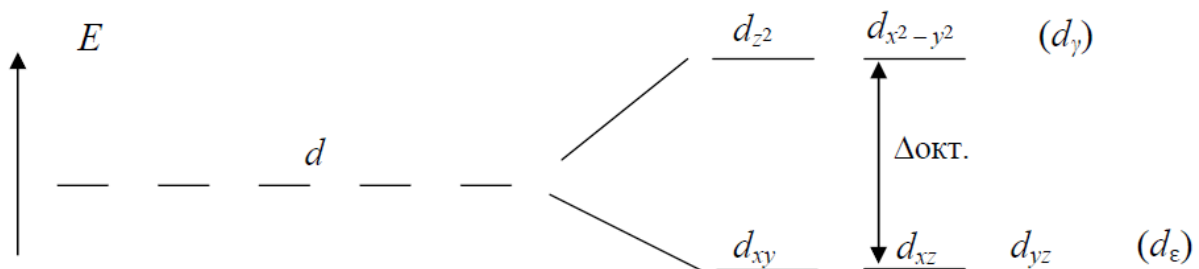
Ця теорія просто і наочно пояснює будову, магнітні властивості, забарвлення та інші властивості комплексів. ТКП часто застосовують для доповнення теорії ВЗ при поясненні будови комплексів, у яких центральний атом має незавершений внутрішній $(n-1)$ d -підрівень. У цій теорії враховується вплив електростатичного (кристалічного) поля лігандів на центральний атом. Застосовують цю теорію до моноядерних комплексів d - і f -елементів, відповідно до якої ці елементи утворюють стійкі комплекси завдяки електростатичній взаємодії між центральним катіоном та лігандами. У вільному іоні (атомі) всі п'ять d -орбіталей мають однакову енергію, тобто п'ятикратно вироджені, а d -електрони перебуває на одному енергетичному рівні. Ліганди, які координуються комплексоутворювачем, є або аніонами, або дипольними молекулами, спрямованими до комплексоутворювача своїм негативним зарядом, тобто вони утворюють негативне поле навколо центрального атома.

Між орбіталами d -електронів і лігандами діють сили відштовхування, що призводить до збільшення енергії d -електронів. Енергія d -електронів зростатиме на однакову величину тільки в сферичному симетричному полі і в цьому гіпотетичному випадку всі d -орбіталі залишились би енергетично рівноцінними. У реальному, менш симетричному полі лігандів, наприклад октаедричному, тетраедричному чи іншому, вплив лігандів на різні d -орбіталі буде різним. Енергія електронів на d -орбіталах, розміщених ближче до лігандів, зростатиме більше, а на d -орбіталах, віддалених від лігандів – менше. Тобто відбувається розщеплення енергетичного рівня d -електронів під дією поля лігандів. Характер цього розщеплення залежатиме від симетрії поля, яке створюють ліганди, тобто від просторової конфігурації лігандів у комплексі.

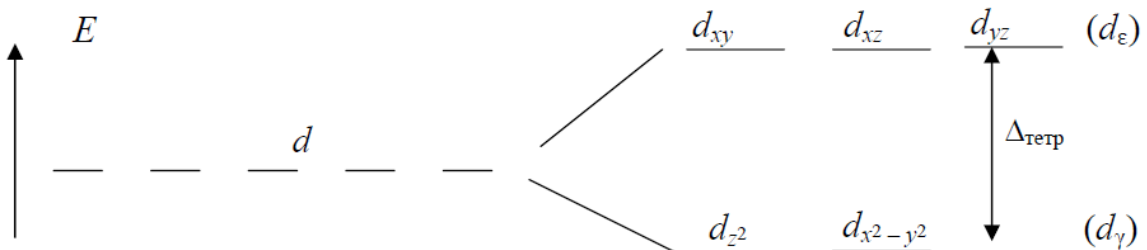
При октаедричному розташуванні лігандів навколо атома сильніше поле лігандів буде діяти на dz^2 - і dx^2-y^2 -орбіталі, тому що ці орбіталі знаходяться ближче до лігандів, тобто по осях ординат та безпосередньо направлені на ліганди по кутах октаедра.



Енергія електронів на цих орбіталях буде більшою, ніж енергія електронів на орбіталях d_{xy} , d_{xz} і d_{yz} . Тобто в октаедричному полі лігандів енергетичний рівень d -електронів розщеплюється на два енергетичні рівні: більш високий рівень, якому відповідають орбіталі d_{z^2} і $d_{x^2-y^2}$ (їх позначають d_γ або e_g), і більш низький рівень, йому відповідають орбіталі d_{xy} , d_{xz} і d_{yz} (їх позначають d_\square або t_{2g}). Розщеплення енергетичного рівня d -орбіталей в октаедричному полі лігандів дано на схемі:



У тетраедричному полі лігандів розщеплення енергетичного рівня d -орбіталей центрального атома буде протилежним. Тобто більша енергія буде в електронів на d_{xy} -, d_{xz} - і d_{yz} -орбіталях, тому що ці орбіталі знаходяться ближче до лігандів, а тому електрони зазнають більш сильного електростатичного відштовхування. А електрони на d_{z^2} - і $d_{x^2-y^2}$ -орбіталях матимуть меншу енергію, тому що ці орбіталі більш віддалені від лігандів. Схема розщеплення енергетичних рівнів d -електронів в тетраедричному полі буде такою:



Різницю в енергіях між d_γ і d_\square -орбіталями Δ_0 називають *енергією розщеплення*. Значення Δ_0 залежить від природи лігандів, природи комплексоутворювача та конфігурації комплексу.

Електрони центрального атома розміщуватимуться на d -орбіталях d_γ - і d_\square -підрівнів таким чином, щоб утворилась система з мінімальною енергією. Порядок розподілу електронів на d -орбіталях залежатиме від співвідношення між величиною енергії розщеплення Δ_0 і енергією відштовхування електронів один від одного. У сильному полі лігандів більше значення матиме енергія розщеплення Δ_0 , а в слабкому полі більшою буде енергія відштовхування електронів один від одного.

Так, в октаедричному полі лігандів, за наявності в центрального атома не більше трьох d -електронів, вони розміщуються на d -орбіталях нижчого енергетичного підрівня d_{\square} , незалежно від сили поля, відповідно до правила Гунда. Якщо d -електронів буде більше ніж три, то їх розподіл між d -орбіталями d_{\square} - і d_{γ} -підрівнями залежатиме від сили поля лігандів. У слабкому полі лігандів d -електрони будуть заповнювати всі п'ять d -орбіталей d_{\square} - і d_{γ} - підрівнів спочатку по одному, а потім по другому електрону, тобто за правилом Гунда, утворюючи при цьому високоспіновий парамагнітний комплекс. У сильному полі лігандів d -електрони спочатку повністю заповнюють d -орбіталі d_{\square} -підрівня, які мають меншу енергію, а потім d -орбіталі з більшою енергією d_{γ} -підрівня, у результаті утворюються низькоспінові діамагнітні комплекси.

Характер розщеплення орбіталей у полях нижчої симетрії можна визначити на основі теорії груп; на рис. 1.3.2 показано розщеплення орбіталей для тетраедра, витягнутої біпіраміди і плоского квадрата.

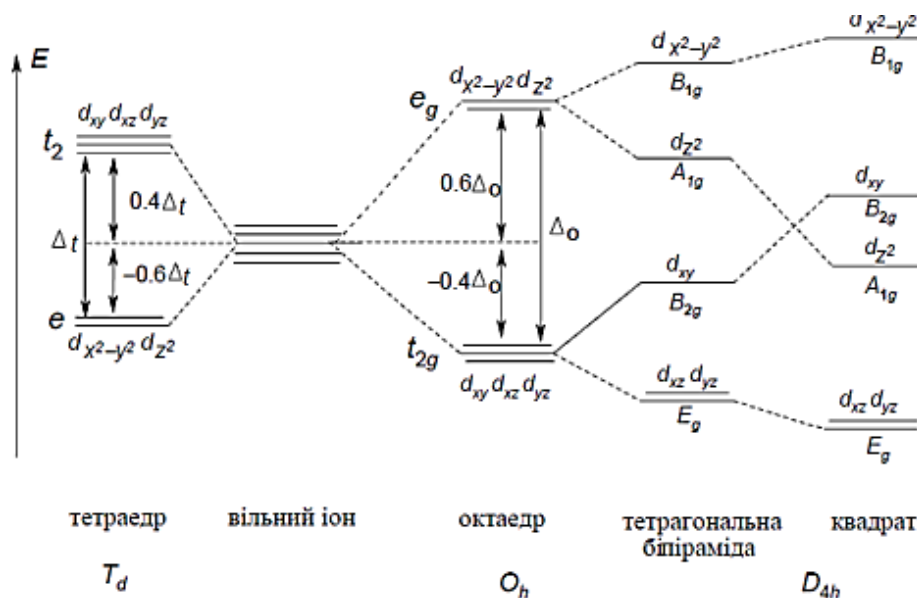
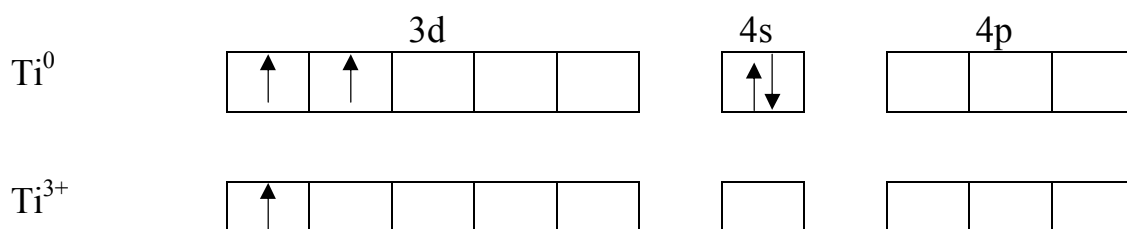


Рис. 1.3.2. Розщеплення d -орбіталей у комплексах різної симетрії

У кубічному полі 8 лігандів; розщеплення d -термів буде за аналогією до тетраедричного, але чисельне значення розщеплення в кубічному полі більше, ніж у тетраедричному. Причина цього полягає в тому, що кубічна симетрія розміщення лігандів є граничним випадком тетраедричної конфігурації, тому перехід від тетраедра до куба містить уже існуючий ефект розщеплення.

У підгрупах d -елементів при переході від 4 до 5, особливо 6-го періоду d однотипних комплексів помітно зростає. Це пояснюється тим, що $4d$ і $5d$ -орбіталі віддалені в просторі від ядра більше, ніж $3d$ -орбіталі. Це відповідає більш сильному відштовхуванню електронів і лігандів та відповідно більшому розщепленню $4d$ - і $5d$ -рівнів у порівнянні з $3d$ - рівнем. Тому комплекси $4d$ і $5d$ електронів низькоспінові.

На основі теорії кристалічного поля вдається пояснити не тільки магнітні властивості комплексних сполук, а і їхнє специфічне забарвлення: так, у комплексі $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ іон Ti^{3+} має тільки $1d$ -електрон.



Одне з основних досягнень теорії кристалічного поля (ТКП) полягає в тому, що вона пояснила походження спектрів поглинання координаційних сполук перехідних металів у видимій області, тобто пояснила колір цих комплексів. Виявилось, що енергія розщеплення Δ_0 у октаедричних комплексах d -металів приблизно дорівнює енергії електромагнітного випромінювання близького УФ, ІЧ або видимого світла. Тому, поглинаючи світловий квант з енергією $h\nu$, електрон із нижньої t_{2g} -орбіталі переходить на верхню e_g -орбіталь, і в електронному спектрі ми спостерігаємо смугу поглинання, яка відповідає переходу $e_g \leftarrow t_{2g}$. Такі переходи називаються $d-d$ -переходами і саме вони в більшості випадків визначають забарвлення сполук перехідних металів. Наприклад, у спектрі комплексу $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ переходу $e_g \leftarrow t_{2g}$ відповідає смуга поглинання у видимій області при $20\ 300\text{ см}^{-1}$, яка обумовлює червоно-фіалкове забарвлення розчинів, які містять цей комплекс. У цьому випадку величину Δ_0 можна встановити спектроскопічним методом, визначивши положення смуги поглинання в електронному спектрі комплексу $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$. Як видно з рис. 1.3.3, величина $\Delta_0 = 20\ 300\text{ см}^{-1}$.

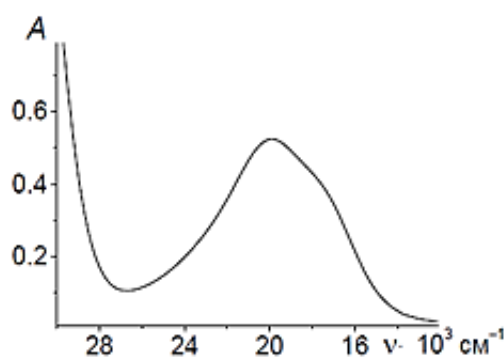
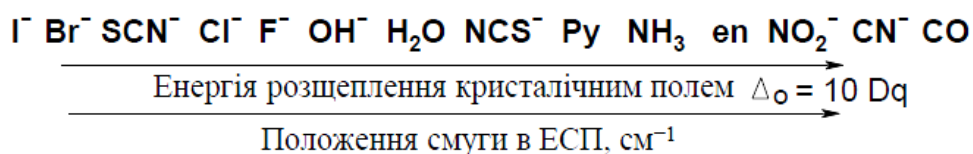


Рис. 1.3.3. Електронний спектр поглинання $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$

Такий підхід є справедливим лише для комплексів, у яких комплексоутворювач має конфігурацію d^1 . Якщо центральний іон має два або більше електронів, спектр ускладнюється, тому що енергія орбіталей залежить не лише від симетрії поля, але і від енергії міжелектронного відштовхування.

Величина розщеплення d -орбіталей у кристалічному полі залежить від природи лігандів. Дослідження електронних спектрів поглинання дозволили розмістити ліганди за силою кристалічного поля, яке вони створюють, у ряд, який називається *спектрохімічним рядом*:



Отже, заміна ліганду слабого поля в координаційній сфері комплексу лігандом більш сильного поля буде приводити до зсуву смуги поглинання у високочастотну (короткохвильову) область. Так, наприклад, при підвищенні концентрації піридину в системі $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-Py-H}_2\text{O}$ в електронних спектрах поглинання (ЕСП) спостерігається високочастотний (короткохвильовий) зсув смуги поглинання (рис. 1.3.4), що свідчить про поступову заміну молекул води в аквакомплексі на молекули піридину, який створює більш сильне поле лігандів, а тому енергія розщеплення e_g - і t_{2g} -орбіталей у комплексах із піридином більша, ніж в аквакомплексах.

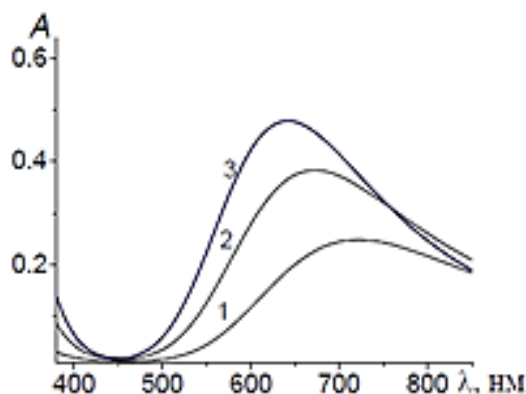
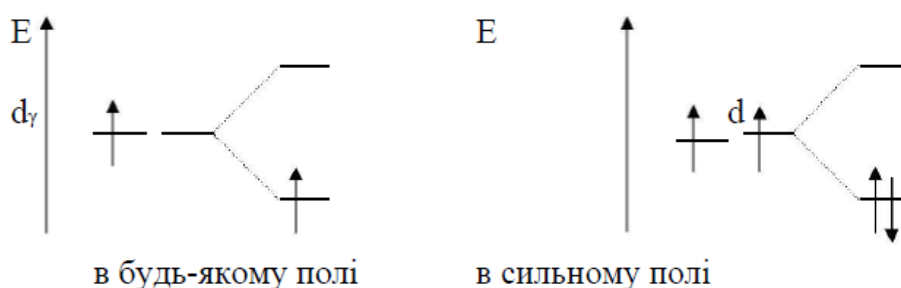


Рис. 1.3.4. Електронні спектри поглинання розчинів $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (1) і його сумішей із піридином при мольному співвідношенні $\text{Cu:Py} = 1:4$ (2) і $1:8$ (3)

Значення енергії розщеплення Δ_0 залежить також від заряду центрального атома та його положення в періодичній системі: енергія розщеплення збільшується приблизно на 50 % при збільшенні заряду центрального іона на одиницю, а також при переході від $3d$ - до $4d$ -металів. Так, наприклад, смуги поглинання в електронних спектрах аквакомплексів $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ і $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ знаходяться відповідно в діапазоні $14\,000\text{ см}^{-1}$ і $20\,000\text{ см}^{-1}$, хоча ці іони мають однакову електронну конфігурацію d^4 . Збільшення енергії розщеплення для металів $4d$ - і $5d$ -ряду приводить до зміщення смуг поглинання d - d -переходів із видимої в ультрафіолетову область, тому більшість сполук цих металів, на відміну від $3d$ -металів, безбарвні або мають жовте забарвлення.

Розподіл d -електронів на $3d$ -орбіталах d_{xy} - і d_{yz} -підрівнів наведений у додатку Д.

Для атомів із конфігурацією $d^3d\gamma^1$ в слабкому полі і $d^3d\gamma^1$, $d^3d\gamma^2$ в сильному полі характерний ефект Яна-Теллера, відповідно до якого двічі вироджений дублет d_γ розщеплюється на два невироджені синглети:



У результаті цього в октаедричному комплексі відбувається dsp^3d -гібридизація орбіталей центрального атома. Для $4d$ -, $5d$ - і $6d$ -елементів параметр розщеплення Δ_0 значно зростає, а тому можна вважати, що всі ліганди створюють сильне поле, а комплекси є низькоспіновими.

Недоліки:

- не враховує участі електронів лігандів в утворенні хімічних зв'язків із центральним іоном і тому застосовується переважно для комплексних сполук із переважно іонним характером зв'язку між центральним атомом і лігандами.

Метод молекулярних орбіталей (МО)

Найбільш загальний підхід до розгляду електронної структури комплексів пов'язаний із розрахунками повних хвильових функцій комплексу як єдиного цілого, а не тільки центрального іона за методом МО. В області координаційних сполук узагальнення, отримані на основі методу МО, названі *теорією поля лігандів*.

МО комплексу утворюються при перекриванні атомних орбіталей (АО) металу і відповідних за симетрією лінійних комбінацій АО ліганду. МО мають вигляд $\psi = c_M \phi_M \pm c_L \phi_L$. Квадрат коефіцієнта c_M^2 характеризує вірогідність знаходження електрона на АО металу, а c_L^2 – на орбіталях ліганду. Схему МО для октаедричного комплексу, утвореного лише за рахунок σ -зв'язків, зображено на рис. 1.3.5.

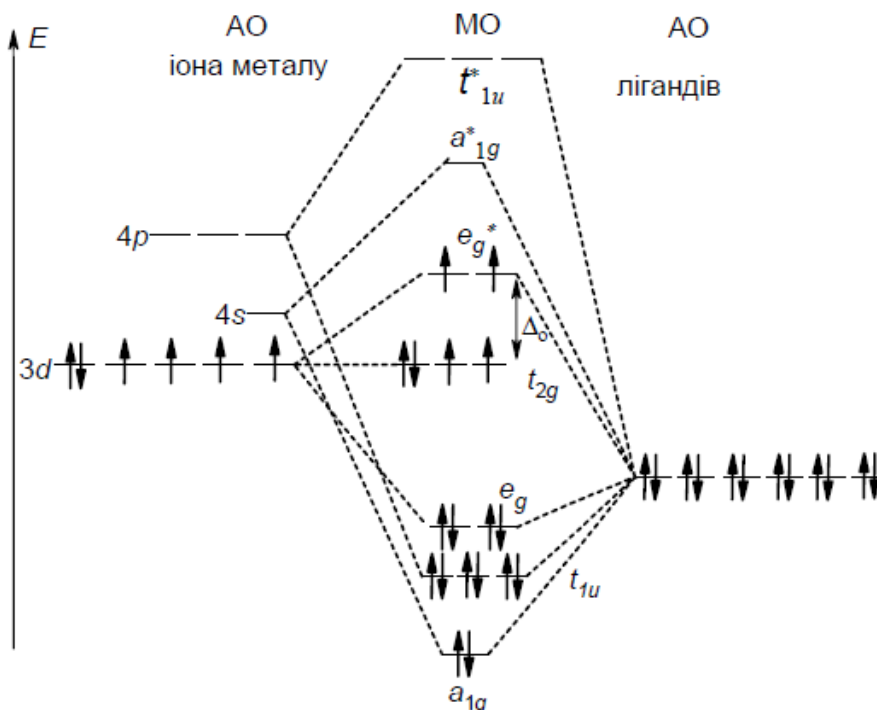
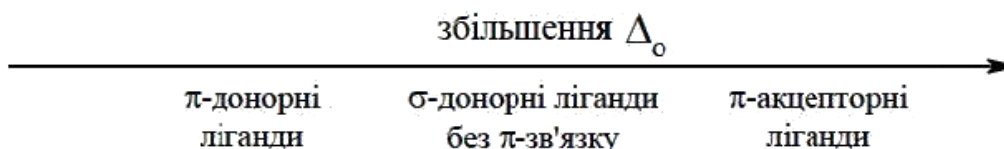


Рис. 1.3.5. МО в октаедричному комплексі без π -зв'язків

Оскільки заповнені АО лігандів нижчі за енергією, то вони вносять значно більший внесок у шість зв'язуючих МО комплексу ($c_L^2 > c_M^2$); 12 електронів лігандів заселяють саме ці орбіталі. В антизв'язуючі орбіталі, навпаки, більший внесок вносять АО металу ($c_M^2 > c_L^2$). Тому при електронних переходах зі

зв'язуючих на антизв'язуючі орбіталі фактично відбувається перенесення електронів з ліганду на метал. Спектри, які при цьому спостерігаються, називаються *спектрами перенесення заряду*.

Параметр розщеплення у кристалічному полі Δ_o в ТКП відповідає різниці в енергії між вищою зайнятою молекулярною орбіталлю (ВЗМО) і нижчою вакантною МО. Енергія розщеплення Δ_o і положення лігандів у спектрохімічному ряді залежить від ковалентності σ -зв'язків М–L: чим більш ковалентні σ -зв'язки, тим більша енергія розщеплення орбіталей і тим правіше ліганд знаходиться в спектрохімічному ряді.



Якщо ліганд, крім σ -зв'язків, утворює π -зв'язки донорно-акцепторного типу, то це призводить до зменшення Δ_o (рис. 1.3.6, а). Утворення π -дативного зв'язку веде до збільшення параметра розщеплення кристалічним полем (рис. 1.3.6, б). Тому ліганди, які можуть бути акцепторами електронів і утворювати π -дативні зв'язки є лігандами сильного поля. Таким чином, положення лігандів у спектрохімічному ряді визначається їхньою здатністю до утворення π -зв'язків того чи іншого типу:

Типовими представниками π -донорних лігандів є галогенід-іони, а також ліганди, у яких донорним атомом є кисень. До лігандів π -акцепторного типу належать ціанід-іон, СО, етен і його гомологи. Характерною особливістю π -акцепторних лігандів є утворення низькоспінових комплексів, а також стабілізація низьких ступеней окиснення металів.

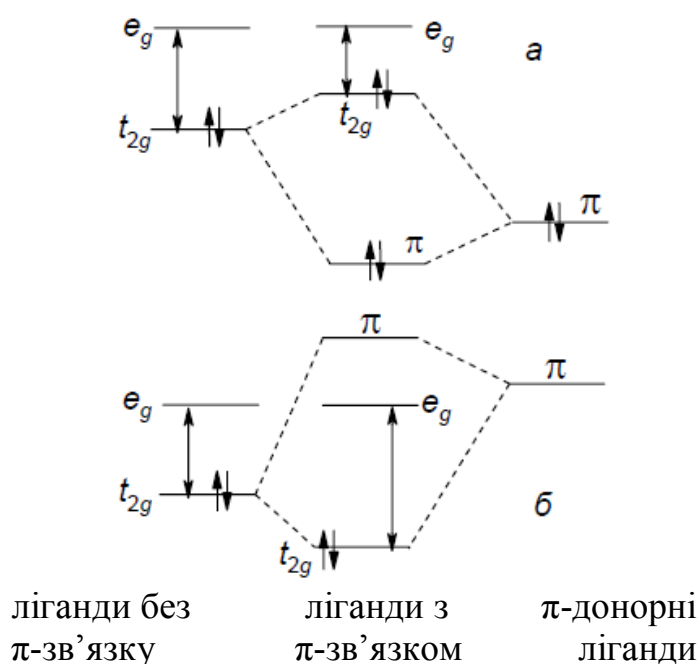
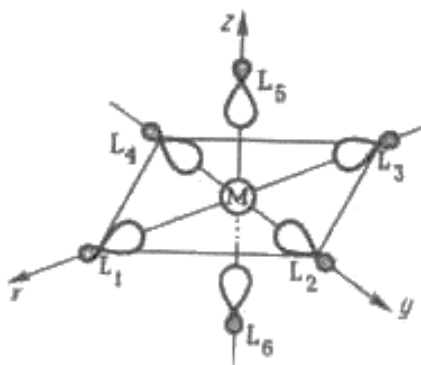
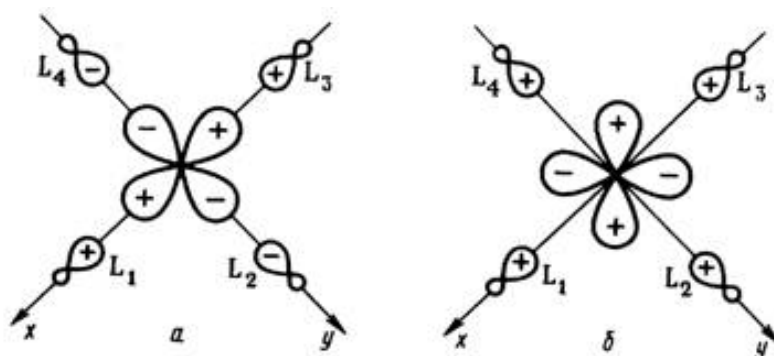


Рис. 1.3.6. Вплив π -зв'язків на енергію розщеплення Δ_o :

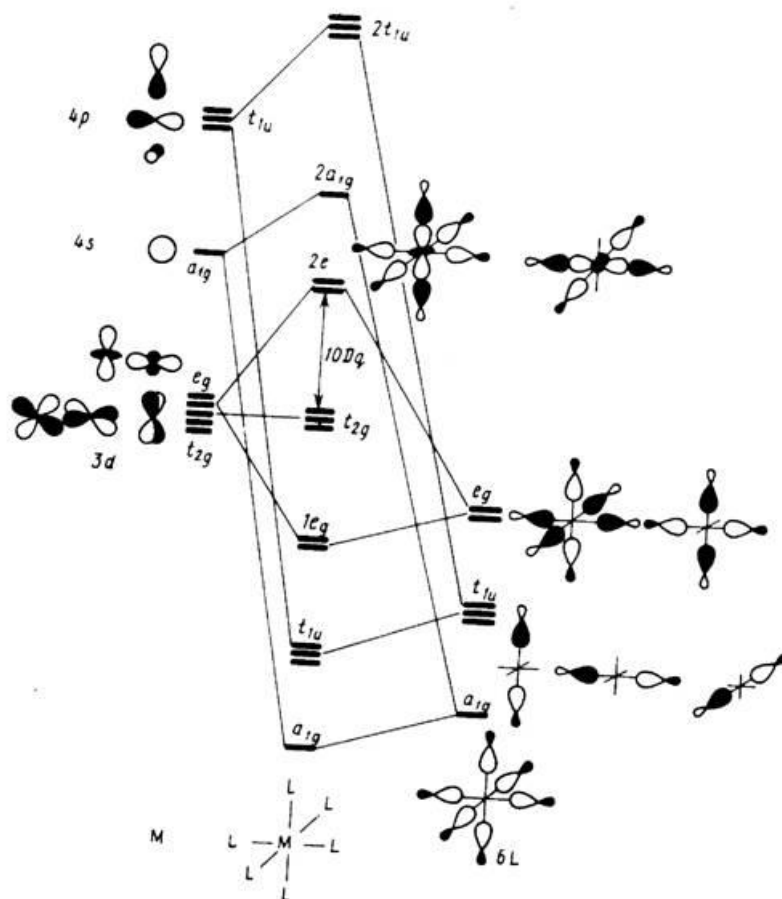
а – π -донорний ліганд зменшує розщеплення;
б – π -акцепторний ліганд збільшує розщеплення



Повний базис валентних АО складається з 15 орбіталей: дев'яти – металу, шести – лігандів. Тільки такі комбінації лігандних АО узагальнюватимуться у формі МО з різними орбіталями металу, які перетворюються за однаковими уявленнями симетрії. Неважко підібрати відповідні комбінації σ -АО лігандів (звані груповими орбіталями). Рисунок *a*, ілюструє вибір групової орбіталі e_g -симетрії, комбінуючої з dx^2-y^2 – орбіталлю металу. З рис. *b* зрозуміло, чому будь-яка комбінація σ -АО лігандів дає нульове перекриття з rf -орбіталями металу типу t_{2g} .



Далі подана кореляційна діаграма МО октаедричного комплексу. Вона будується відповідно до правил якісної теорії МО. Є також численні прямі розрахунки електронної будови різноманітних комплексів ML_6^{k+} , виконані в різних варіантах наближень, які дають чітку картину енергетичних рівнів, що узгоджується з діаграмою. З діаграми випливає, що в комплексі, утвореному σ -лігандами та центральним атомом перехідного металу, є шість зв'язуючих (a_{1g} , t_{1u} , 1_{eg}) і три незв'язуючих (t_{2g}) валентних електронних рівнів, на яких можна розмістити 18 електронів. Якщо кожен із шести лігандів октаедричного комплексу вносить по 2 σ -електрони, це означає, що стійкою конфігурацією центрального іона або атома буде 6-електронна.



Завдання для самостійної роботи:

1. Визначте тип гібридизації атомних орбіталей центрального атома та геометричну конфігурацію комплексів із монодентатними лігандами:

а) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$; б) $[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$; в) $[\text{Sb}(\text{OH})_6]^-$, $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{TiF}_6]^{2-}$, $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$.

2. Визначте тип гібридизації в комплексах із монодентатними лігандами та їх просторову будову: а) $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{As}(\text{Cl})\text{F}_3]^-$, $[\text{ClO}_2\text{F}_2]^+$, $[\text{AsS}_4]^{3-}$, $[\text{BrO}_2\text{F}_2]^-$; б) $[\text{SOF}_5]^-$, $[\text{IOF}_4]^-$, $[\text{IO}_3\text{F}_2]^-$, $[\text{ClOF}_4]^-$, $[\text{As}(\text{OH})\text{F}_5]^-$.

3. Визначте тип гібридизації центрального атома в КС із дидентатними лігандами та їх просторову будову: $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{en})_3]^{2+}$, $[\text{Zn}(\text{en})_3]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$, $[\text{Zn}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2]$. Яке в цих комплексах співвідношення між числом лігандів та значенням КЧ?

4. Як метод ВЗ пояснює октаедричну будову карбонілу хрому (о)? Яке значення КЧ центрального атома в цій сполуці?

5. Як метод ВЗ пояснює тригонально-біпірамідальну будову карбонілу заліза? Визначте КЧ комплексоутворювача в цій сполуці.

6. Як метод ВЗ пояснює тетраедричну будову карбонілу нікелю (о)? Яке значення КЧ має комплексоутворювач у цій сполуці?

7. Як метод ВЗ пояснює тетраедричну будову іонів: NH_4^+ , BH_4^+ , $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{HgI}_4]^{2-}$?

8. Як метод ВЗ пояснює октаедричну будову комплексних іонів: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]^-$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$, $[\text{Fe}(\text{NH}_3)(\text{CN})_5]^{3-}$, $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]^-$, $[\text{Ni}(\text{NO}_2)_6]^{4-}$, $[\text{TeOF}_5]^-$?

9. Як метод ВЗ пояснює лінійну будову комплексних іонів: $[\text{Ag}(\text{en})]^+$, $[\text{I}(\text{I})_2]^-$, $[\text{ClF}_2]^+$, $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$?

10. Поясніть парамагнітні властивості комплексних іонів: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{NiCl}_4]^{2-}$, $[\text{CoF}_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{en})_3]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{MnF}_6]^{2-}$. Укажіть, які атомні орбіталі центрального атома гібридизуються, та геометричну конфігурацію комплексів.

11. Поясніть діамагнітні властивості комплексних іонів: $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{HgI}_4]^{2-}$. Укажіть, які атомні орбіталі центрального атома гібридизуються, та геометричну конфігурацію комплексних іонів.

12. Які комплекси називають внутрішньоорбітальними, низькоспіновими, діамагнітними? Наведіть конкретні приклади.

13. Які комплекси називають зовнішньоорбітальними, високоспіновими, парамагнітними? Наведіть конкретні приклади.

14. З якими центральними атомами комплекси будуть парамагнітними незалежно від сили поля лігандів? Відповідь мотивуйте конкретними прикладами.

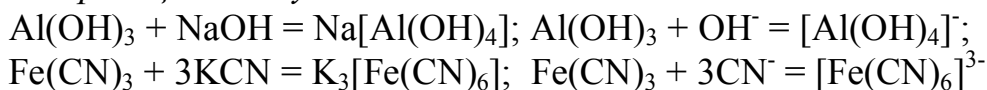
15. З якими центральними атомами комплекси є діамагнітними незалежно від сили поля лігандів? Відповідь мотивуйте конкретними прикладами?

16. Наведіть приклади комплексів, які можуть бути парамагнітними або діамагнітними залежно від сили поля лігандів.

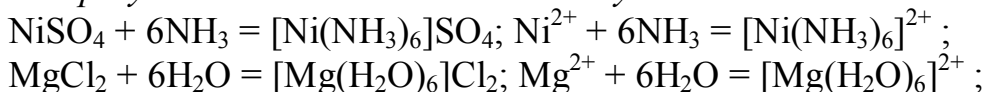
1.4. Методи добування координаційних сполук

Координаційні сполуки утворюються внаслідок взаємодії речовин у водних розчинах. Для добування нестійких у воді КС використовують неводні середовища або проводять реакції між речовинами у твердому чи газовому станах. Найбільш часто КС добувають такими методами:

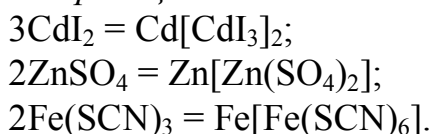
1. У реакціях сполучення:



2. У результаті втілення одних молекул в інші:



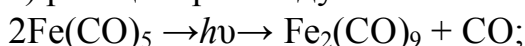
3. У реакціях автокомплексоутворення:



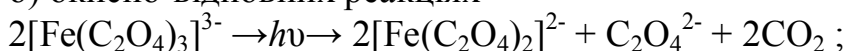
У результаті самодовільного проходження таких реакцій у розчині сильно знижується концентрація відповідних катіонів металу.

4. У фотохімічних реакціях, наприклад:

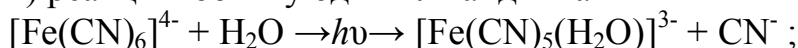
а) реакціях розкладу



б) окисно-відновних реакціях

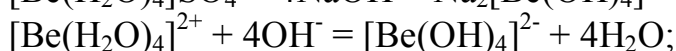
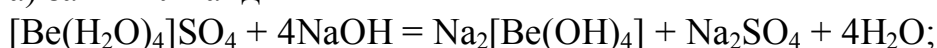


в) реакціях обміну одних лігандів на інші



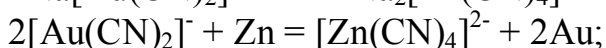
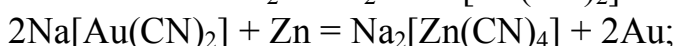
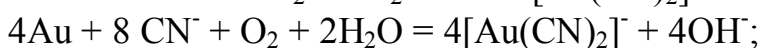
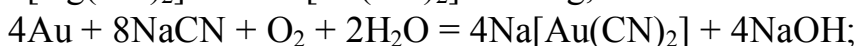
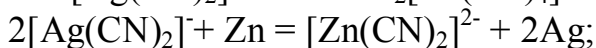
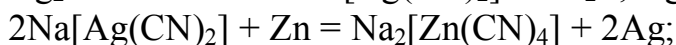
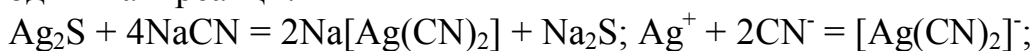
5. У реакціях перетворення одних комплексів в інші шляхом:

а) заміни лігандів

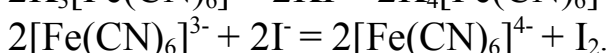
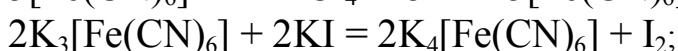
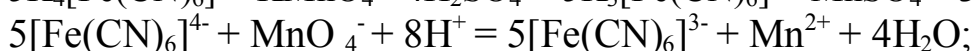


б) заміни комплексоутворювача, наприклад, при добуванні срібла й золота

проводять такі реакції:



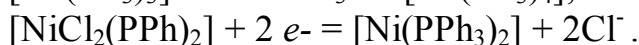
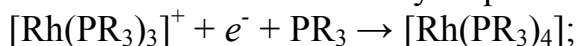
в) зміни ступеня окиснення комплексоутворювача окисненням до більш високого, або відновленням до більш низького:



6. У реакціях, що відбуваються при електрохімічних процесах, наприклад:

а) при анодному розчиненні металів у присутності речовин, які відіграють роль лігандів: анод: $Me - ne^- \rightarrow Me^{n+}$, де Me: Co, Ni, Pt, Fe, Mn та інші. Так, у розчині в присутності амоніаку утворюються $[Co(NH_3)_6]^{2+}$, $[Pt(NH_3)_6]^{4+}$; етилендіаміну – $[Ni(NH_2-CH_2-CH_2-NH_2)_2]^{2+}$; циклопентадієну – $Fe(C_5H_5)_2$, $Mn(C_5H_5)_2$, $Ni(C_5H_5)_2$, це сендвічеві сполуки;

б) при проведенні окисно-відновних процесів на електродах для зміни ступеня окиснення комплексоутворювача:



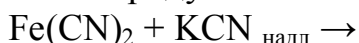
Завдання для самостійної роботи:

1. Закінчити рівняння реакцій:



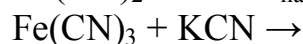
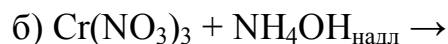
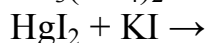
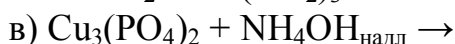
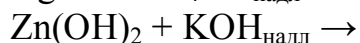
2. Завдяки чому нерозчинний у воді фосфат цинку розчиняється в надлишку амоніаку? Написати реакцію, розставити коефіцієнти.

3. Які продукти виникнуть при взаємодії:



Дати назви одержаним сполукам.

4. Написати молекулярні та іонні рівняння реакцій, які реалізуються з утворенням координаційних сполук:

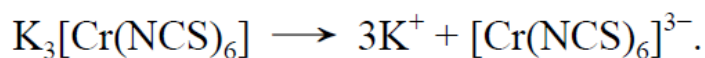


Дати назви координаційним сполукам, що утворюються.

1.5. Хімічні властивості координаційних сполук

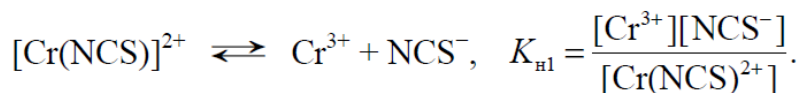
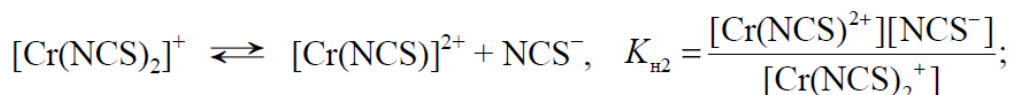
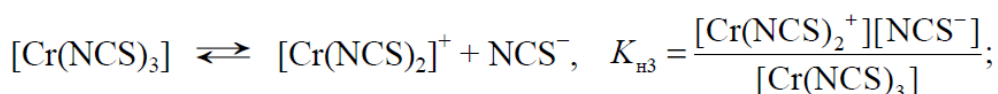
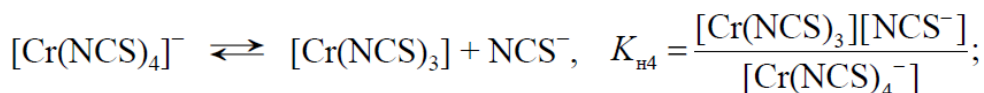
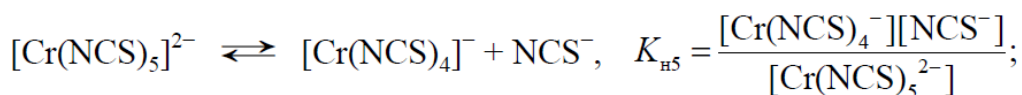
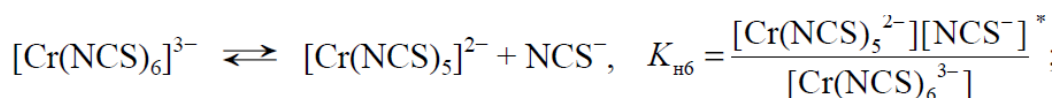
Дисоціація комплексних сполук

Комплексні сполуки електролітного типу в розчинах поведуться як типові сильні електроліти, тобто практично необоротно дисоціюють:



Цей процес протікає миттєво й незворотно, оскільки зв'язок між комплексним іоном і зовнішньосферними протіонами носить чисто іонний характер. У результаті процесу електролітичної дисоціації зовнішньосферні й комплексні іони вивільняються, що дозволяє їм проявляти всі свої характерні властивості.

Комплексні іони, у свою чергу, дисоціюють як слабкі електроліти:



* Рівноважні концентрації позначають записом формули відповідної частки в квадратні дужки. При цьому квадратні дужки, що символізують внутрішню сферу, опускають: « $[Cr(NCS)_5]^{2-}$ » замість « $[[Cr(NCS)_5]_2]$ ».

Такий характер дисоціації комплексних іонів зумовлений значною часткою ковалентної складової в хімічному зв'язку, що реалізується між іоном-комплексоутворювачем та лігандами. Через малий ступінь дисоціації часто буває важко експериментально виявити в розчині частинки, що входять до складу комплексних іонів.

Кожна ступінь дисоціації підкоряється закону діючих мас, тобто кількісно описується константою рівноваги, званою ступінчастою (або послідовною) константою нестійкості K_n .

Мірою термодинамічної стійкості комплексної сполуки є загальна (сумарна) константа нестійкості $K_{н(1-n)}$, що дорівнює добутку ступінчастих констант (Π):

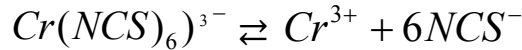
$$K_{n(1-n)} = \prod_{i=1}^n K_{ni} \quad (1.5.1)$$

У цій формулі n – кількість лігандів у складі внутрішньої сфери.

Так, для розглянутого комплексного іона $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$ вираз загальної константи нестійкості має такий вигляд:

$$K_{n(1-6)} = K_{n1} \cdot K_{n2} \cdot K_{n3} \cdot K_{n4} \cdot K_{n5} \cdot K_{n6} = \frac{[\text{Cr}^{3+}][\text{NCS}^-]^6}{[\text{Cr}(\text{NCS})_6^{3-}]}$$

Однак слід пам'ятати, що відповідно цього виразу рівновага



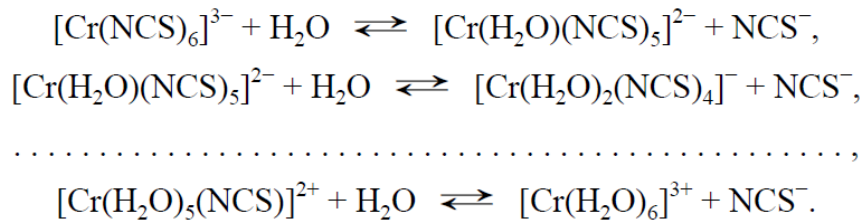
не є одностадійною, оскільки, як показано вище, процеси дисоціації комплексних частинок відбуваються поступово.

Для практичних цілей формулу (1) узагальнюють таким чином:

$$K_{n(l-m)} = \prod_{i=1}^m K_{ni}, \quad (1.5.2)$$

при цьому величини l і m відповідають умові $1 \leq l < m \leq n$.

При розгляді наведених вище рівнянь процесів дисоціації комплексу $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$ можна зробити неправильний висновок про поступове зниження КЧ хрому з шести до нуля. Річ у тому, що ці рівняння умовні. Насправді в розчині відбуваються процеси заміщення лігандів на молекули розчинника («сольватна дисоціація»), і продукти дисоціації залишаються координаційно насиченими:



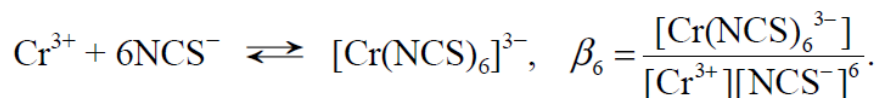
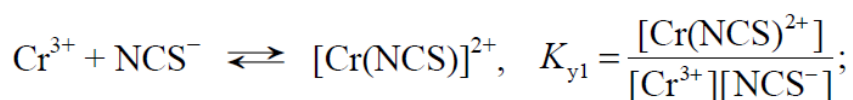
і в цьому прикладі КЧ хрому зберігається незмінним.

Отже, розглянуті процеси «дисоціацією» називаються умовно, а формули проміжних комплексних іонів записують спрощено: без координованих молекул води, які маються на увазі.

Поряд із константами нестійкості (ступінчастими й загальними) часто використовують і зворотні їм величини – відповідні константи стійкості (або утворення): K_{ci} – ступінчаста константа стійкості, β_n – загальна константа стійкості. Усі вони пов'язані одна з одною співвідношеннями:

$$K_{ci} = \frac{1}{K_{ni}}; \beta_n = \prod_{i=1}^n K_{ci} = \frac{1}{\prod_{i=1}^n K_{ni}} = \frac{1}{K_{n(1-n)}}$$

Очевидно, що константи стійкості описують протилежні процеси – процеси утворення комплексних сполук, наприклад:



Як і будь-який ступінчастий процес, утворення комплексних сполук підпорядковується загальним закономірностям: кожна наступний ступінь йде меншою мірою, ніж попередній і в більшості випадків значення констант, що їх характеризують, зменшуються. Наприклад, для розглянутого процесу утворення $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$:

$$K_{c1} = 1200, K_{c2} = 52, K_{c3} = 10, K_{c4} = 2,0, K_{c5} = 0,20, K_{c6} = 0,025,$$

тобто в загальному вигляді:

$$K_{ci+1} < K_{ci}.$$

Відповідно, ступінчасті константи нестійкості змінюються протилежним чином:

$$K_{ni+1} > K_{ni}. \quad (1.5.3)$$

Основними причинами систематичної зміни констант є:

- у процесі дисоціації КЧ може і змінитися. Наприклад, кінцевим продуктом дисоціації іона $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ є $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Але в будь-якому випадку продукти дисоціації координаційно насичені;

- зростання просторових ускладнень при збільшенні числа лігандів, якщо вони мають великі розміри, ніж молекули води;

- електростатичне розштовхування для заряджених лігандів.

Значення констант дуже важливі й зібрані у спеціальні таблиці. У довідниках часто наводяться значення не самих констант, а їхніх показників, тобто значення негативних логарифмів констант нестійкості (Додаток Е та Ж):

$$pK_{n(l-m)} = -\lg K_{n(l-m)}. \quad (1.5.4)$$

Звідки

$$K_{n(l-m)} = 10^{-pK_{n(l-m)}}. \quad (1.5.5)$$

Формулу (1.5.5) можна переписати:

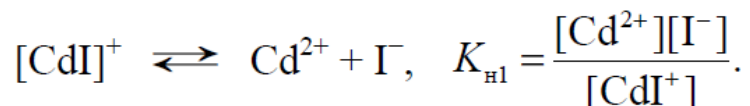
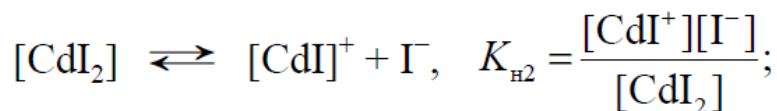
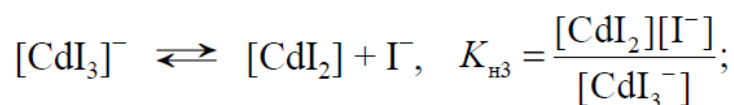
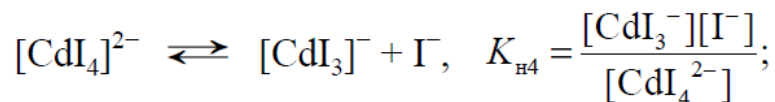
$$pK_{n(l-m)} = \sum_{i=1}^m pK_{ni}. \quad (1.5.6)$$

Як було зазначено вище, константи нестійкості характеризують термодинамічну стійкість комплексних сполук. *Стойкими називають сполуки з малими значеннями констант нестійкості й навпаки нестійкими – комплекси, що мають великі константи нестійкості. Чим вище стійкість комплексу, тим менше буде в розчині вільних іонів-комплексоутворювачів.*

Стійкість змінюється в дуже широких межах. Хлоридний комплекс міді $[\text{CuCl}_4]^{2-}$, наприклад, практично повністю дисоціює у водному розчині, а константа нестійкості червоної кров'яної солі $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ становить $\sim 10^{44}$, тобто внутрішня сфера комплексу практично не дисоціює.

Ступінчасті константи нестійкості дозволяють розрахувати концентрацію кожної з комплексних форм, що містяться в розчині координаційної сполуки: вихідного комплексного іона, проміжних комплексних іонів і вільного іона-комплексоутворювача.

Як приклад розглянемо йодидний комплекс кадмію $[\text{CdI}_4]^{2-}$. Як було показано вище, у розчині встановлюються такі рівноваги:



Загальна концентрація металу в розчині може бути представлена наступною сумою («матеріальний баланс»):

$$c = [\text{CdI}_4^{2-}] + [\text{CdI}_3^-] + [\text{CdI}_2] + [\text{CdI}^+] + [\text{Cd}^{2+}]. \quad (1.5.7)$$

Молярну частку α_i комплексної частинки розраховують як відношення її рівноважної концентрації до загальної концентрації:

$$\alpha_4 = \frac{[\text{CdI}_4^{2-}]}{c}, \quad \alpha_3 = \frac{[\text{CdI}_3^-]}{c}, \quad \alpha_2 = \frac{[\text{CdI}_2]}{c}, \quad \alpha_1 = \frac{[\text{CdI}^+]}{c}, \quad \alpha_0 = \frac{[\text{Cd}^{2+}]}{c}. \quad (1.5.8)$$

З урахуванням формул (1.5.8) матеріальний баланс (1.5.7) можна переписати простіше:

$$1 = \alpha_4 + \alpha_3 + \alpha_2 + \alpha_1 + \alpha_0.$$

Якщо замість загальної концентрації c в формулі (1.5.8) підставити її значення (праву частину рівняння (1.5.7)), а потім послідовно замінити в отриманих рівняннях рівноважні концентрації виразами, в які входять відповідні ступінчасті константи нестійкості, то неважко отримати такі вирази для молярних часток (з урахуванням формули (1.5.2)).

$$\left. \begin{aligned}
 \alpha_4 &= \frac{[I^-]^4}{[I^-]^4 + K_{H4}[I^-]^3 + K_{H(3-4)}[I^-]^2 + K_{H(2-4)}[I^-] + K_{H(1-4)}}; \\
 \alpha_3 &= \frac{K_{H4}[I^-]^3}{[I^-]^4 + K_{H4}[I^-]^3 + K_{H(3-4)}[I^-]^2 + K_{H(2-4)}[I^-] + K_{H(1-4)}}; \\
 \alpha_2 &= \frac{K_{H(3-4)}[I^-]^2}{[I^-]^4 + K_{H4}[I^-]^3 + K_{H(3-4)}[I^-]^2 + K_{H(2-4)}[I^-] + K_{H(1-4)}}; \\
 \alpha_1 &= \frac{K_{H(2-4)}[I^-]}{[I^-]^4 + K_{H4}[I^-]^3 + K_{H(3-4)}[I^-]^2 + K_{H(2-4)}[I^-] + K_{H(1-4)}}; \\
 \alpha_0 &= \frac{K_{H(1-4)}}{[I^-]^4 + K_{H4}[I^-]^3 + K_{H(3-4)}[I^-]^2 + K_{H(2-4)}[I^-] + K_{H(1-4)}};
 \end{aligned} \right\} \quad (1.5.9)$$

Визначивши значення молярних часток, за формулами (1.5.8) можна обчислити рівноважні концентрації всіх комплексних форм.

На рис. 1.5.1 представлені залежності молярних часток комплексних форм, що утворюються при дисоціації комплексу $[CdI_4]^{2-}$, від логарифма концентрації вільного ліганду (йодид-іонів).

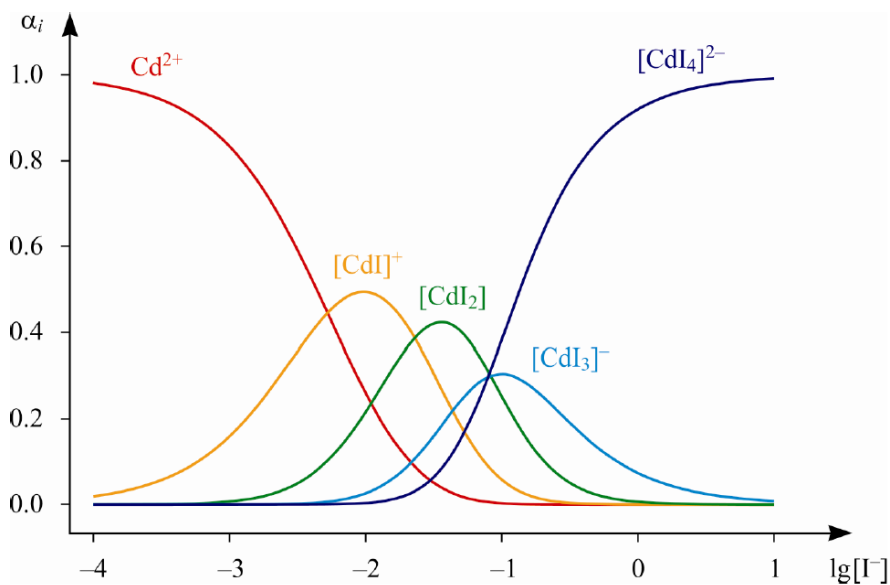


Рис. 1.5.1. Молярні частки α_i окремих форм комплексів $[CdI_i]_{(2-i)}$ ($i = 0, 1, 2, 3$ і 4) залежно від $\lg[I^-]$.

Аналізуючи ці залежності, можна зробити такі загальні висновки:

- зі збільшенням концентрації вільного ліганду концентрація вільного іона-комплексоутворювача знижується, а концентрація комплексу з максимальною кількістю координованих лігандів збільшується;

- під час зміни концентрації вільного ліганду концентрація кожної з проміжних форм спочатку збільшується, потім, досягнувши максимуму, зменшується;

- чим більше координованих лігандів міститься в складі комплексної форми, тим більше в розчині повинно бути вільного ліганду для досягнення її максимальної концентрації.

Якщо комплекс досить міцний і концентрація вільного ліганду досить висока, то розрахунок рівноважних концентрацій комплексних форм суттєво спрощується. Справді, якщо в нашому прикладі з йодидним комплексом кадмію виконується умова $[I^-] \gg K_{n4}$, то з урахуванням нерівності (1.5.3) у формулах (1.5.9) можна знехтувати всіма складовими знаменника, крім першого. У результаті отримуємо такі формули для обчислення молярних часток:

$$\alpha_4 \approx 1, \alpha_3 \approx \frac{K_{n4}}{[I^-]}, \alpha_2 \approx \frac{K_{n(3-4)}}{[I^-]^2}, \alpha_1 \approx \frac{K_{n(2-4)}}{[I^-]^3}, \alpha_0 \approx \frac{K_{n(1-4)}}{[I^-]^4}. \quad (1.5.10)$$

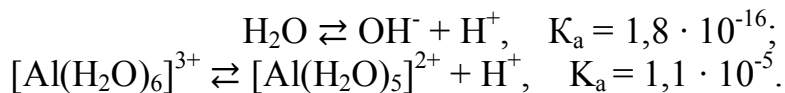
Кислотно-основні властивості

При координації лігандів відбувається перерозподіл їх електронної густини, а в багатоатомних лігандів до того ж тією чи іншою мірою змінюється структура (тобто вони деформуються). Як наслідок, результатом комплексоутворення часто є зміна властивостей ліганду в порівнянні з властивостями, які він виявляє у вільному стані.

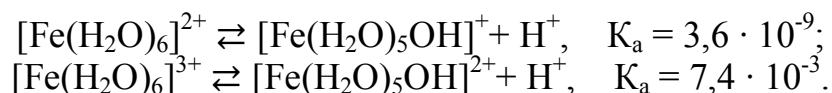
Найбільш характерний приклад такого ефекту – посилення кислотних властивостей протонмістких лігандів у внутрішній сфері координаційних сполук. У ролі таких лігандів можуть виступати H_2O , NH_3 , NH_2OH , CH_3NH_2 і ін. Встановлено, що кислотні властивості здебільшого визначаються такими факторами:

- кислотними властивостями ліганду у вільному стані;
- зарядом центрального іона;
- зарядом комплексного іона.

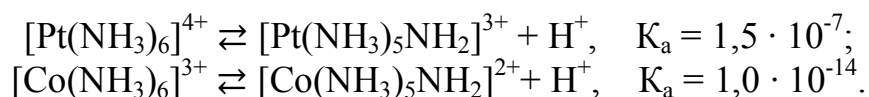
Як приклад розглянемо випадок координації молекули води. Потрапляючи у внутрішню сферу комплексу, молекула води виявляється в електростатичному полі позитивно зарядженого іона-комплексоутворювача, що призводить до її додаткової поляризації (понад ту, яка спостерігається у вільній молекулі і яка обумовлена різницею в електронегативності атомів кисню і водню). Додаткова поляризація виражається в тому, що ступінь іонного характеру зв'язків О-Н посилюється, а це сприяє легшому їх розриву за гетеролітичним механізмом. У результаті координувана молекула води стає сильнішою кислотою, ніж вільна молекула води:



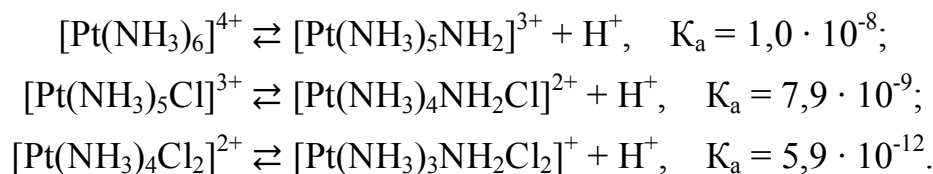
Залежність кислотних властивостей від заряду центрального атома можна бачити на прикладі аквакомплексів заліза



Чим вище заряд центрального іона, тим сильніше відштовхування протона і сильніше кислотні властивості. Те ж саме спостерігається і в разі амоніачних комплексів (аміакатів):

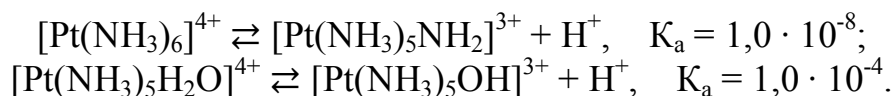


Чим вище заряд комплексного іона, тим сильніше виражені його кислотні властивості:

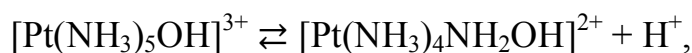


Це стає зрозумілим, якщо врахувати, що при більш високому заряді посилюється відштовхування протона й ускладнюється його зворотне приєднання.

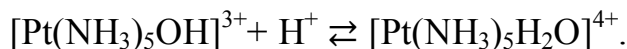
Якщо до одного й того ж центрального атома координовані різні ліганди, то протон буде відщеплятися від тієї молекули, кислотні властивості якої у вільному стані сильніше. Це видно з такого прикладу:



Окремо слід відзначити комплексні сполуки, що містять у внутрішній сфері одночасно протонмісткий ліганд і депротоновану форму ліганду. Вони є амфолітами, тобто сполуками, які виявляють одночасно і кислотні, і основні властивості. Прикладом таких сполук є $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]\text{Cl}_3$, кислотні властивості якого обумовлені дисоціацією амоніаку:

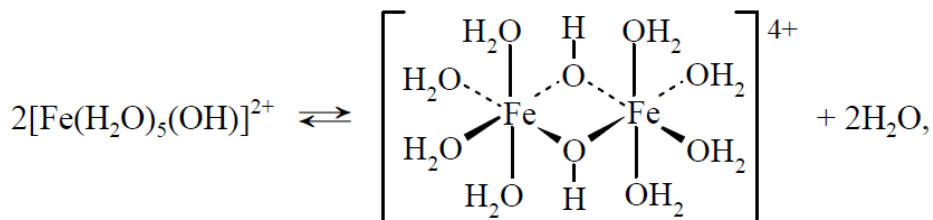


а основні – приєднанням протона до внутрісферного гідроксилу:



Описані вище процеси кислотної дисоціації аквакомплексів металів – не що інше, як початкові стадії процесів гідролізу відповідних солей. Загалом процеси гідролізу значно складніші.

Наприклад, при гідролізі солей заліза (III) утворюються біядерні комплексні катіони з гідроксидними містковими лігандами (комплекси з містковими гідроксидними лігандами називаються оловими сполуками, а процес їх утворення називається оляція):

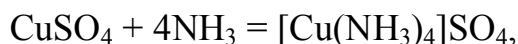


які потім утворюють ще складніші олігоядерні форми. У разі посилення гідролізу (при збільшенні рН, або при нагріванні) ці олігоядерні форми перетворюються в полімерний агрегат складу $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, що виділяється з розчину у вигляді осаду, тобто гідроліз стає незворотним.

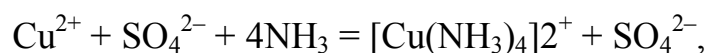
Якщо ж гідроліз протікає оборотно і він штучно не посилений, то часто можна обмежитися розглядом його першої стадії – дисоціації аквакомплексу, нехтуючи наступними процесами.

Реакції обміну

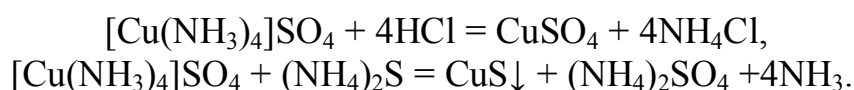
Реакції обмінної взаємодії з участю комплексних сполук підкорюються загальним закономірностям, а саме, протікають у напрямку більш повного зв'язування іонів. Зв'язування іонів відбувається в разі утворення слабкого електроліту або малорозчинної сполуки. Комплексні іони, як було зазначено вище, належать до слабких електролітів, що і є причиною комплексоутворення:



або в молекулярно-іонній формі:

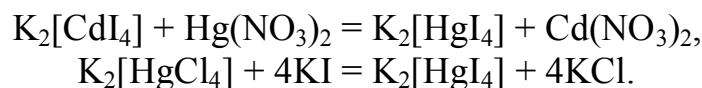


Але комплексні сполуки можуть також і розкладатися в ході реакцій іонного обміну. Це відбувається, якщо складові частки внутрішньої сфери зв'язуються більш повно, ніж вони пов'язані у вихідному комплексі:



У першій реакції більш повно зв'язаними стають ліганди, у другій – центральний іон-комплексоутворювач.

Іон-комплексоутворювач та ліганди можуть виявитися більш повно зв'язаними в складі нових комплексів, наприклад:



Передбачити напрям таких реакцій можна за допомогою величин $pK_{n(1-n)}$: при сильній відмінності констант нестійкості, що беруть участь у реакції обміну комплексів, процес піде в бік утворення менш стійкого комплексу (тобто з більшим показником константи нестійкості).

Розрізняють кінетичну й термодинамічну стійкість комплексів.

Кінетична стійкість визначається швидкістю обміну лігандів у внутрішній сфері комплексу.

Швидкості процесів обмінної взаємодії комплексних сполук змінюються в дуже широких межах. Існує досить грубий, але практично корисний поділ комплексів на лабільні й інертні залежно від їх реакційної здатності. *Якщо комплекс обмінюється лігандами з такою швидкістю, що половина його початкової кількості вступає в реакцію (так званий час напівобміну, $\tau^{1/2}$) менш ніж за одну хвилину, то такий комплекс називають лабільним. Якщо ж час напівобміну більше за одну хвилину, то комплекс називають інертним.*

Наприклад, швидкість обміну



настільки мала, що час напівобміну становить 25 годин. Подібні ж реакції для Ni (II), Cu (II), Ag (I) і більшості інших металів протікають дуже швидко: $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ – 25 годин – інертний; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ – 11 годин – інертний; $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ – 30 с – лабільний; $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ – 20 с – лабільний; $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_6]^+$ – 3 с – лабільний.

Інертних комплексів порівняно небагато. До них відносяться багато сполук платинових металів, Со (III), Сг (III).

Поняття «інертний» і «лабільний» характеризують кінетичні властивості комплексних сполук і їх не можна плутати з поняттями «стійкий» і «нестійкий», які визначають термодинамічну стійкість. Комплексний іон $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, наприклад, є термодинамічно стійким: його константа нестійкості $K_{н(1-4)} = 10^{-31}$. Водночас координовані ліганди обмінюються з вільними ціанід-іонами розчину досить швидко. Будучи термодинамічно стійким, цей іон кінетично лабільний.

Термодинамічна стійкість визначається енергією зв'язку іона-комплексоутворювача з лігандом і виражається константою рівноваги реакції комплексоутворення (константа стійкості β).

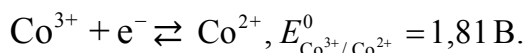
За значенням константи стійкості за допомогою рівняння ізотерми реакції неважко розрахувати стандартну енергію Гіббса утворення комплексу:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \beta.$$

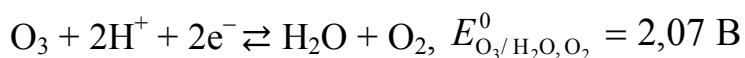
Ця величина є енергетичною характеристикою реакції утворення комплексних сполук. Утворення стійких комплексів пов'язане зі значною (за абсолютною величиною) зміною вільної енергії. Для малостійких комплексів ця зміна невелика.

Окисно-відновні реакції

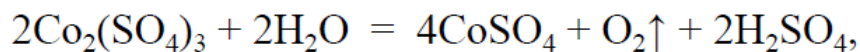
Як уже було зазначено, комплексоутворення змінює окислювально-відновні властивості сполук. Яскравим прикладом, який ілюструє цей ефект, є електродне перетворення



Через високе значення потенціалу цієї електродної напівреакції кобальт у «простих» сполуках трапляється практично тільки у двовалентному стані. Окислити Co^{2+} до Co^{3+} можна тільки лише найенергійнішими окиснювачами, наприклад, озоном:



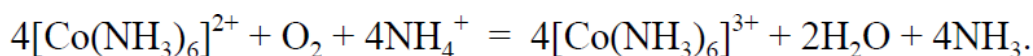
творені при цьому солі Co^{3+} окислюють навіть воду:



оскільки $E_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}}^0$ позитивніше потенціалу кисневого електрода:



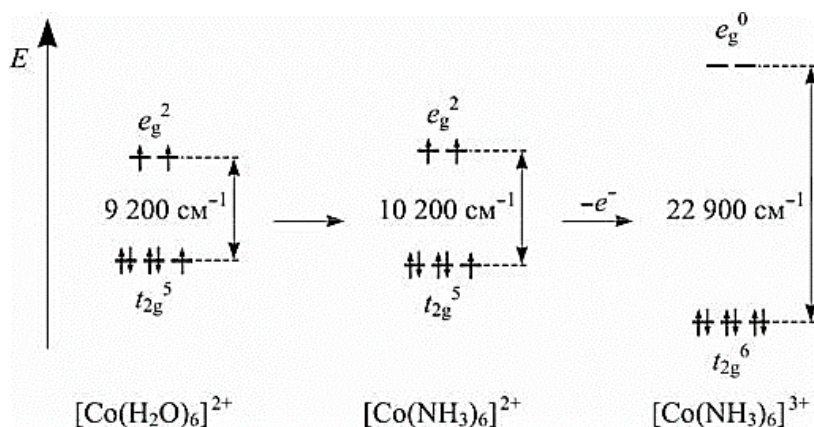
Якщо до розчину солі Co^{2+} додати амоніак, то через кілька годин весь метал окисниться киснем повітря до тривалентного:



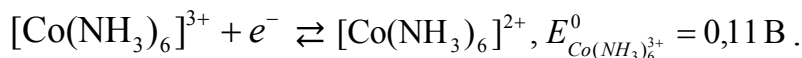
Відновлювальні властивості аміаката кобальту (II) легко пояснюються при розгляді електронної структури катіону металу в межах теорії кристалічного поля.

Конфігурація іона Co^{2+} в разі слабого поля $-t_{2g}^5 e_g^2$. Амоніак – ліганд сильнішого поля, ніж вода, проте конфігурація Co^{2+} в аміачному комплексі залишається відповідною слабкому полю через невеликий заряд катіона металу. При координації амоніаку лише незначно збільшується параметр розщеплення Oh .

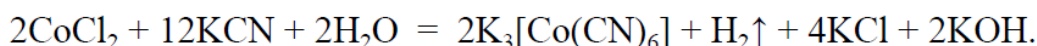
Процесу окиснення сприяють значні збільшення параметрів розщеплення Oh , що пов'язані зі зростанням заряду металу до $+3$, і реалізацією у Co^{3+} конфігурації t_{2g}^6 , що відповідає максимально можливої енергії стабілізації кристалічним полем:



Отже, координація амоніаку призводить до стабілізації стану Co^{3+} (параметр розщеплення аміачного комплексу $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} \text{Oh} = 22\,900 \text{ cm}^{-1}$ проти $18\,200 \text{ cm}^{-1}$ у аквакомплексі $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$), що підсилює відновні властивості Co^{2+} :



Якщо ж замість амоніаку до солі Co^{2+} додати ціанід – ліганд дуже сильного поля, то відновні властивості Co^{2+} посиляться настільки, що він стане відновлювати воду:



Окислювально-відновлювальні властивості комплексних сполук безпосередньо пов'язані з їх константами нестійкості: чим вище стійкість комплексу, що є продуктом окиснення, тим негативніше потенціал відповідної електродної напівреакції і, отже, тим легше (повніше) протікає окиснення. І навпаки, чим вище стійкість комплексу, що є продуктом відновлення, тим позитивніше потенціал відповідної електродної напівреакції і легше протікає відновлення.

Як приклад розглянемо, як комплексоутворення при взаємодії іонів заліза з ціанід-іонами впливає на окислювально-відновні властивості пари $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$.

Для електродної напівреакції



запишемо рівняння Нернста:

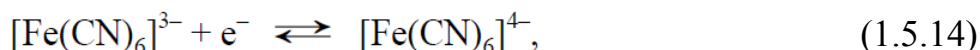
$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}} \right], \quad (1.5.12)$$

де $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,77 \text{ В}$.

Відповідно до значень загальних констант нестійкості:

$$\left. \begin{aligned} K_{\text{H}(1-6)\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}} &= \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{CN}^-]^6}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]} = 10^{-pK_{\text{H}(1-6)\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}}} = 10^{-43,9} = 1,3 \cdot 10^{-44}, \\ K_{\text{H}(1-6)\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}} &= \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{CN}^-]^6}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]} = 10^{-pK_{\text{H}(1-6)\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}}} = 10^{-36,9} = 1,3 \cdot 10^{-37}, \end{aligned} \right\} \quad (1.5.13)$$

ціанід-іони утворюють з катіонами Fe^{2+} і Fe^{3+} настільки міцні комплекси, що навіть якщо до розчину, який містить Fe^{2+} і Fe^{3+} , додати ціанід-іони без надлишку, то залізо все одно виявиться практично повністю закомплексованим. У результаті комплексоутворення форма учасників електродного процесу змінюється:



а рівняння Нернста для нової пари $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ буде

$$E_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}} = E^0_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}} + \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]} \right] \quad (1.5.15)$$

Рівноважний потенціал $E_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}}$ можна визначити за рівнянням (12).

Тоді в його праву частину потрібно підставити концентрації іонів Fe^{3+} та Fe^{2+} , що знаходяться в стані рівноваги з комплексами $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ та $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Відношення цих концентрацій виразимо з формули (13):

$$\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = \frac{K_{\text{H}(1-6)\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}} [\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}{K_{\text{H}(1-6)\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}} [\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]}$$

та підставимо в рівняння:

$$\begin{aligned} E_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}} &= E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{K_{\text{H}(1-6)\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}} [\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}{K_{\text{H}(1-6)\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}} [\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]} = \\ &= E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{K_{\text{H}(1-6)\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}}}{K_{\text{H}(1-6)\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]}. \end{aligned}$$

Порівнюючи виведену формулу з рівнянням (1.5.15), знаходимо зв'язок між стандартними потенціалами електродних процесів (1.5.11) та (1.5.14):

$$\begin{aligned} E^0_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}} &= E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{K_{\text{H}(1-6)\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}}}{K_{\text{H}(1-6)\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}}} = E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + \frac{2.30RT}{F} \lg \frac{K_{\text{H}(1-6)\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}}}{K_{\text{H}(1-6)\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}}} = \\ &= E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + \frac{2.30RT}{F} (pK_{\text{H}(1-6)\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}} - pK_{\text{H}(1-6)\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}}) = \\ &= 0.77 \text{ V} + 0.059(36.9 - 43.9) \text{ V} = (0.77 - 0.41) \text{ V} = 0.36 \text{ V}. \end{aligned}$$

Таким чином, комплексоутворення при взаємодії іонів Fe^{2+} і Fe^{3+} з ціанід-іонами призводить до зсуву рівноважного потенціалу у від'ємну сторону. Це визвано більш міцним зв'язуванням лігандами Fe^{3+} в порівнянні зі зв'язуванням Fe^{2+} . Звідки зрозуміло, чому йодна вода ($E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^{\circ} = 0,53 \text{ В}$) не може окислити заліза (II) хлорид, але легко окислює жовту кров'яну сіль до червоної: $2\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{I}_2 = 2\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 2\text{KI}$.

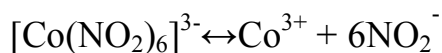
Приклади розв'язання типових задач:

Приклад 1.

Написати вираз константи нестійкості для сполуки $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^-$

Розв'язання

Вторинній дисоціації відповідає рівняння:



Константа нестійкості описує вторинну дисоціацію та має вираз:

$$K_{\text{нест}} = \frac{[\text{Co}^{3+}][\text{NO}_2^-]^6}{[[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}]}$$

Приклад 2.

Розрахуйте концентрацію іонів Cd^{2+} в 1 л 0,01 М розчину $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$, що містить у надлишку 1 моль Калій ціаніду ($K_{\text{нест}} = 1,4 \cdot 10^{-9}$).

Розв'язання.

Як сильний електроліт $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$ дисоціює за першою стадією повністю: $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4] \leftrightarrow 2\text{K}^+ + [\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$.

Тому концентрація іонів $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ в розчині дорівнює концентрації самої солі (0,01 моль). Вторинна дисоціація характеризується константою нестійкості та протікає дуже незначною мірою, тому концентрацію іонів CN^- у розчині можна прийняти рівною концентрації ціанід-іонів, що обумовлена присутністю в розчині солі KCN , тобто 1 моль. Тоді:

$$K_{\text{нест}} = \frac{[\text{Cd}^{2+}][\text{CN}^-]^6}{[[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}]}, \quad 1,4 \times 10^{-9} = \frac{[\text{Cd}^{2+}] \times 1^6}{0,01},$$

звідси $[\text{Cd}^{2+}] = 1,4 \cdot 10^{-21}$ моль/л.

Приклад 3.

При дії аргентум нітрату на розчин комплексної солі $\text{PtCl}_4 \times 3\text{NH}_3$ осаджується $\frac{1}{4}$ хлорид-іонів. Написати координаційну формулу комплексної солі.

Розв'язання.

Оскільки AgNO_3 може осаджувати тільки хлорид-іони зовнішньої сфери, то до зовнішньої сфери входить тільки $\frac{1}{4}$ хлорид-іонів. Комплексна сполука має формулу $-\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3\text{Cl}$.

Приклад 4.

Визначити можливість самочинного проходження дисоціації комплексного іона залежно від характеру зміни енергії Гіббса.

Розв'язання.

Характер зміни енергії Гіббса пов'язаний із константою нестійкості співвідношенням $\Delta G_{298}^0 = -2,303 \cdot R \cdot T \cdot \lg K_{\text{нест}} = -2,303 \cdot 8,314 \cdot 298 \cdot \lg 5 \cdot 10^{-28} = -5706 \cdot (-28 + \lg 5) = -5706 \cdot (-28 + 0,7) = +155770$ Дж/моль = 155,8 кДж/моль.

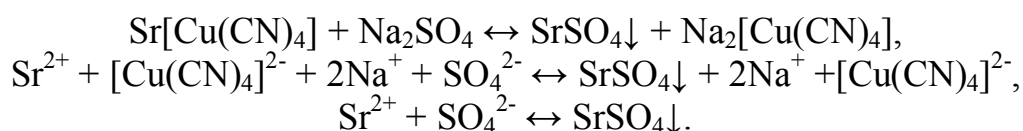
Позитивне значення енергії Гіббса ($\Delta G_{298}^0 > 0$) свідчить про те, що самочинне проходження дисоціації комплексного іона практично неможливе.

Приклад 5.

Написати рівняння реакції обміну комплексної сполуки $\text{Sr}[\text{Cu}(\text{CN})_4]$ з розчином речовини Na_2SO_4 об'ємом 0,4 л і концентрацією 0,5 моль/л. Розрахувати масу і молярну концентрацію комплексної сполуки, а також концентрацію комплексоутворювача (моль/л) у вихідному розчині.

Розв'язання.

Рівняння реакції обміну



Визначимо кількість речовини Na_2SO_4 , що реагує з комплексною сполукою:

$$n \text{Na}_2\text{SO}_4 = C_m \cdot V = 0,4 \cdot 0,5 = 0,2 \text{ моль.}$$

З рівняння реакції бачимо, що $n(\text{Sr}[\text{Cu}(\text{CN})_4]) = n([\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}) = n(\text{Na}_2\text{SO}_4)$.

Отже, маса комплексної сполуки

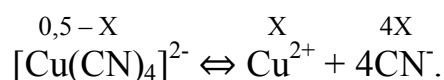
$m(\text{Sr}[\text{Cu}(\text{CN})_4]) = n \cdot M = 0,2 \cdot 256 = 51,2$ г, а її молярна концентрація

$$C_m = \frac{n}{V} = \frac{0,2}{0,4} = 0,5 \text{ моль/л.}$$

Для визначення молярної концентрації Cu^{2+} скористаємося рівнянням дисоціації комплексної сполуки $\text{Sr}[\text{Cu}(\text{CN})_4]$. Оскільки первинна дисоціація проходить повністю, можна вважати, що молярна концентрація комплексного іона дорівнює молярній концентрації всієї сполуки:

$$[[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}] = [\text{Sr}[\text{Cu}(\text{CN})_4]] = 0,5 \text{ моль/л.}$$

Нехай концентрація тієї частини $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$, що піддається вторинній дисоціації, дорівнює X , тоді згідно з рівнянням дисоціації рівноважна концентрація комплексоутворювача Cu^{2+} теж дорівнює X , а концентрації лігандів CN^- – $4X$. Концентрація недисоційованої частини комплексного іона: $0,5-X$:



Підставимо ці значення у вираз константи нестійкості $X(4X)^4/(0,5 - X) = 5 \cdot 10^{-28}$, звідки $X = 6,25 \cdot 10^{-8}$ моль/л.

Отже, рівноважна концентрація комплексоутворювача $[Cu^{2+}] = 6,25 \cdot 10^{-8}$ моль/л.

Приклад 6.

Обчислити зміну концентрації комплексоутворювача при додаванні розчину NaCN об'ємом 0,85 л з концентрацією 0,30 моль/л до вихідного розчину комплексної сполуки $Sr[Cu(CN)_4]$ об'ємом 0,40 л.

Розв'язання.

Введення в розчин комплексної речовини NaCN приводить до збільшення загального об'єму розчину і до зменшення концентрацій комплексного іона і речовини NaCN.

$$V_{\text{заг}} = V_{\text{р-ну компл. спол}} + V_{\text{р-ну NaCN}} = 0,40 + 0,85 = 1,25 \text{ л.}$$

$$C_{\text{м}} [Cu(CN)_4]^{2-} = \frac{n}{V} = \frac{0,2}{1,25} = 0,16 \text{ моль/л.}$$

Кількість речовини NaCN (а отже, і CN^-) у її розчині

$$n_{\text{NaCN}} = n_{\text{CN}^-} = C_{\text{м}} \cdot V = 0,30 \cdot 0,85 = 0,255 \text{ моль.}$$

Концентрація CN^- у розчині після змішування

$$[CN^-] = \frac{0,255}{1,25} = 0,204 \text{ моль/л.}$$

Надмірна кількість іонів CN^- , що утворюються при дисоціації



сильно зміщує рівновагу комплексу $[Cu(CN)_4]^{2-}$ у бік зворотної реакції (згідно з принципом Ле Шательє), тому концентрацією іонів CN^- , що утворилися внаслідок дисоціації комплексу, можна знехтувати і вважати, що загальна концентрація $[CN^-] = 0,204$ моль/л.

Підставивши ці значення у вираз $K_{\text{нест}}$, одержимо концентрацію Cu^{2+} в умовах надлишку іонів CN^- :

$$\frac{[Cu^{2+}] \cdot (0,204)^4}{0,16} = 5 \cdot 10^{-28},$$
$$[Cu^{2+}] = \frac{0,16 \cdot 5 \cdot 10^{-28}}{0,204^4} = \frac{0,8 \cdot 10^{-28}}{1,73 \cdot 10^{-3}} = 4,6 \cdot 10^{-26} \text{ моль/л.}$$

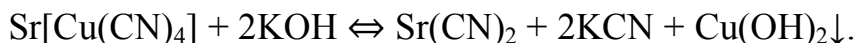
Таким чином, при додаванні до 0,4 л 0,5 М розчину $Sr[Cu(CN)_4]$ (в якому концентрація Cu^{2+} становила $6,25 \cdot 10^{-8}$ моль/л) 0,85 л 0,3 М розчину NaCN концентрація Cu^{2+} набула значення $4,6 \cdot 10^{-26}$, тобто зменшилася у $6,25 \cdot 10^{-8} / 4,6 \cdot 10^{-26} = 1,4 \cdot 10^{18}$ разів.

Приклад 7.

Написати рівняння можливого руйнування комплексної сполуки $\text{Sr}[\text{Cu}(\text{CN})_4]$ об'ємом 0,4 л під дією розчину KOH об'ємом 0,6 л і концентрацією 0,40 моль/л за рахунок утворення більш стійкої речовини $\text{Cu}(\text{OH})_2$, що має добуток розчинності $6,3 \cdot 10^{-20}$.

Розв'язання.

Рівняння реакції можливого руйнування комплексу



При зливанні розчинів загальний об'єм утвореного розчину дорівнюватиме $0,4 + 0,6 = 1$ л.

Тому концентрації обох речовин зміняться:

$$C_{\text{м}}(\text{Sr}[\text{Cu}(\text{CN})_4]) = C_{\text{м}}[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-} = \frac{n}{V} = \frac{0,2}{1} = 0,2 \text{ моль/л.}$$

Концентрація Cu^{2+} у розчині після зливання позначимо X і розрахуємо за допомогою виразу константи нестійкості:

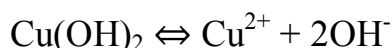
$$\frac{X \cdot (4X)^4}{(0,2 - X)} = 5 \cdot 10^{-28}, \text{ звідки } X = [\text{Cu}^{2+}] = 1,95 \cdot 10^{-6} \cdot \text{моль/л.}$$

Кількість речовини KOH у його розчині $n(\text{KOH}) = C_{\text{м}} \cdot V = 0,6 \cdot 0,4 = 0,24$ моль.

Концентрація OH^- після зливання розчинів

$$[\text{OH}^-] = \frac{n}{V} = \frac{0,24}{1} = 0,24 \text{ моль/л.}$$

Руйнування комплексної сполуки внаслідок її взаємодії з KOH можливе, якщо добуток концентрації іонів $[\text{Cu}^{2+}]$ і $[\text{OH}^-]^2$ буде більшим за добуток розчинності $\text{DPCu}(\text{OH})_2$.



$$\text{DPCu}(\text{OH})_2 = [\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = 6,3 \cdot 10^{-2}.$$

Добуток концентрації іонів у одержаному розчині

$$1,95 \cdot 10^{-6} \cdot 0,242 = 1,12 \cdot 10^{-7} > \text{DPCu}(\text{OH})_2.$$

Оскільки добуток концентрацій Cu^{2+} і OH^- в одержаному розчині буде більшим за значення $\text{DPCu}(\text{OH})_2$, то утворюється осад $\text{Cu}(\text{OH})_2$ і комплексний іон руйнується.

Приклад 8.

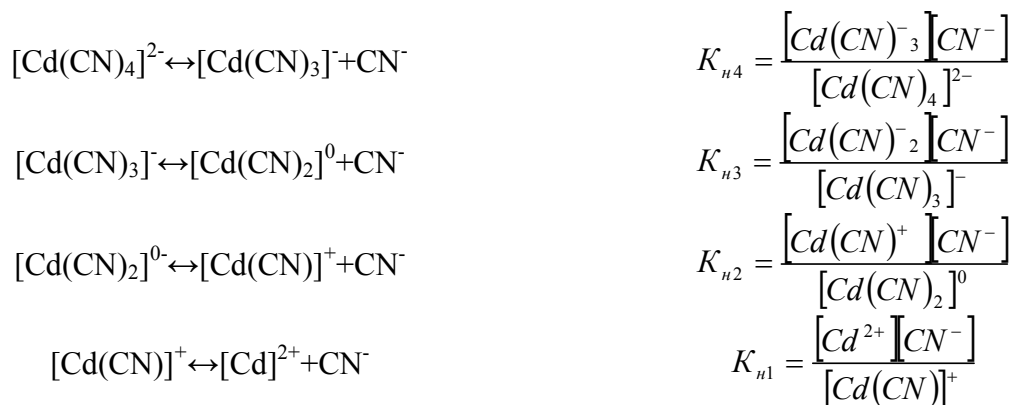
Розрахуйте концентрації всіх частинок, що містяться в розчині $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$ із загальною концентрацією кадмію 0,01 М, що містить 0,1 М KCN .

Розв'язання.

Комплексна сіль і ціанід калію є сильними електролітами, тому дисоціюють повністю:



Звідси, концентрація катіону K^+ становить $(2 \cdot 0,01 + 0,1) M = 0,12 M$. Комплексний аніон далі дисоціює як слабкий електроліт:



Константи K_{n4} й $K_{n(1-4)}$ знайдемо за формулами (1.5.8) та (1.5.9) з використанням показників констант нестійкості pK_{n1} й $pK_{n(1-m)}$ (додаток Е):

$$pK_{n(2-4)} = pK_{n(1-4)} - pK_{n1} = 17,11 - 5,18 = 11,93,$$

$$pK_{n(3-4)} = pK_{n(1-4)} - pK_{n(1-2)} = 17,11 - 9,60 = 7,51,$$

$$pK_{n4} = pK_{n(1-4)} - pK_{n(1-3)} = 17,11 - 13,92 = 3,19,$$

$$K_{n(1-4)} = 10^{-pK_{n(1-4)}} = 10^{-17,11} = 7,8 \cdot 10^{-18};$$

$$K_{n(2-4)} = 10^{-pK_{n(2-4)}} = 10^{-11,93} = 1,2 \cdot 10^{-12};$$

$$K_{n(3-4)} = 10^{-pK_{n(3-4)}} = 10^{-7,51} = 3,1 \cdot 10^{-8};$$

$$pK_{n4} = 10^{-pK_{n4}} = 10^{-3,19} = 6,5 \cdot 10^{-4}.$$

Концентрація вільного ціаніду $[CN^-] > 0,1 M$, звідси, у цьому прикладі виконується умова $[CN^-] \gg K_{n4} = 6,5 \cdot 10^{-4}$. Молярні частки в такому випадку можна визначити таким чином (див. формули (1.5.13)):

$$\alpha_4 \approx 1; \quad \alpha_3 \approx \frac{K_{n4}}{[CN^-]}; \quad \alpha_2 \approx \frac{K_{n(3-4)}}{[CN^-]^2}; \quad \alpha_1 \approx \frac{K_{n(2-4)}}{[CN^-]^3}; \quad \alpha_0 \approx \frac{K_{n(1-4)}}{[CN^-]^4},$$

причому, оскільки комплекс достатньо міцний, вкладом ціанід-іонів, що утворюються в ході процесів дисоціації комплексу, концентрацією вільного ціаніду $[CN^-]$ можна знехтувати, $[CN^-] \approx 0,1 M$.

Концентрації комплексних форм обчислимо за формулами:

$$[Cd(CN)_4]^{2-} = \alpha_4 \cdot c \approx c = 0,01 M;$$

$$[Cd(CN)_3]^- = \alpha_3 \cdot c \approx \frac{K_{n4}}{[CN^-]} c = \frac{6,5 \cdot 10^{-4}}{0,1} \cdot 0,01 M = 6,5 \cdot 10^{-5} M;$$

$$[Cd(CN)_2]^0 = \alpha_2 \cdot c \approx \frac{K_{n(3-4)}}{[CN^-]^2} c = \frac{3,1 \cdot 10^{-8}}{0,01} \cdot 0,01 M = 3,1 \cdot 10^{-8} M;$$

$$[\text{Cd}(\text{CN})^+] = \alpha_1 \cdot c \approx \frac{K_{n(2-4)}}{[\text{CN}^-]^3} c = \frac{1,2 \cdot 10^{-12}}{0,001} 0,01M = 1,2 \cdot 10^{-11} M;$$

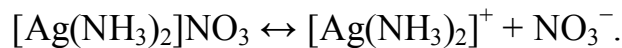
$$[\text{Cd}^{2+}] = \alpha_0 \cdot c \approx \frac{K_{n(1-4)}}{[\text{CN}^-]^4} c = \frac{7,8 \cdot 10^{-18}}{0,0001} 0,01M = 7,8 \cdot 10^{-16} M.$$

Приклад 9.

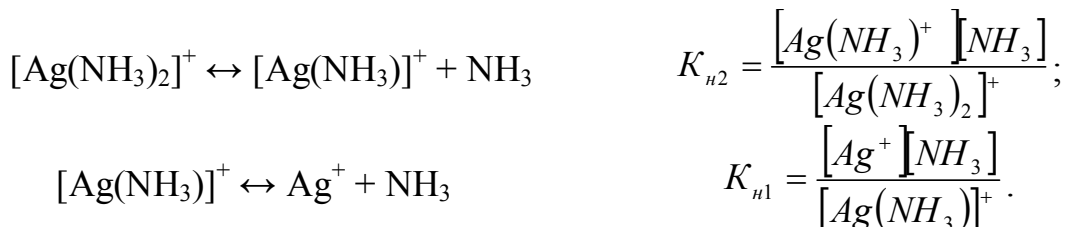
Розрахуйте концентрацію іонів Ag^+ в 0,1 моль/л розчині $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$, що містить у надлишку 1,0 моль/л амоніаку. Чи випаде осад у присутності 0,01 моль/л KCl ($\text{DPAgCl} = 1,8 \cdot 10^{-10}$)?

Розв'язання.

Сіль, що розглядається, – сильний електроліт, відповідно дисоціює практично повністю:



Комплексний катіон дисоціює за типом слабкого електроліту:



Визначимо значення констант K_{n2} й $K_{n(1-2)}$ за формулами (1.5.8) і (1.5.9) (необхідні для цього показники констант нестійкості pK_{n1} й $pK_{n(1-2)}$ – у додатку Е):

$$pK_{n2} = pK_{n(1-2)} - pK_{n1} = 7,24 - 3,32 = 3,92;$$

$$K_{n(1-2)} = 10^{-pK_{n(1-2)}} = 10^{-7,24} = 5,8 \cdot 10^{-8};$$

$$K_{n2} = 10^{-pK_{n2}} = 10^{-3,92} = 1,2 \cdot 10^{-4}.$$

Концентрація амоніаку в розчині $[\text{NH}_3]$ не менше ніж 1 моль/л, тому умова $[\text{NH}_3] \square\square K_{n2} = 1,2 \cdot 10^{-4}$ виконується. У цьому випадку $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+ \approx c$ (оскільки $\alpha_2 \approx 1$), концентрацію іонів срібла $[\text{Ag}^+]$ можна розрахувати за такою формулою:

$$[\text{Ag}^+] = \alpha_0 \cdot c \approx \frac{K_{n(1-2)}}{[\text{NH}_3]^2} c = \frac{5,8 \cdot 10^{-8}}{(1,0)^2} 0,1M = 5,8 \cdot 10^{-9} M.$$

Розрахуємо іонний добуток в присутності 0,01 моль/л Cl^- :

$$\text{ІД} = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = 5,8 \cdot 10^{-9} \cdot 0,01 = 5,8 \cdot 10^{-11}.$$

Звідси, $\text{DPAgCl} = 1,8 \cdot 10^{-10}$, $\text{ІД} < \text{DPAgCl}$, тобто осад не випаде.

Приклад 10.

Визначте потенціал окисно-відновної пари Ag^+/Ag у 1 л насиченого розчину аргентум йодиду, а також після додавання в розчин 3,32 г/л калій йодиду. Поясніть причини зміни потенціалу. $\text{DPAgI} = 8,3 \cdot 10^{-17}$; $\varphi^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,799 \text{ В}$.

Розв'язання.

Потенціал срібного електрода, зануреного в насичений розчин Аргентум йодиду, розрахуємо за рівнянням Нернста:

$$\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = \varphi^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,059 \lg [\text{Ag}^+].$$

Концентрацію іонів Ag^+ у розчині розраховуємо, зважаючи на добуток розчинності AgJ .

$\text{DP}_{\text{AgJ}} = [\text{Ag}^+][\text{J}^-]$, оскільки $[\text{Ag}^+] = [\text{J}^-]$, то $[\text{Ag}^+] = \sqrt{\text{DP}_{\text{AgJ}}} = \sqrt{8,3 \cdot 10^{-17}} = 9,1 \cdot 10^{-9}$ моль/л.

Тоді, $\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,799 + 0,059 \lg 9,1 \cdot 10^{-9} = 0,325$ В.

Після додавання в розчин солі КІ концентрація йодид-іонів буде дорівнювати концентрації розчиненої солі з однойменним аніоном, що становитиме

$$v_{\text{KJ}} = \frac{m_{\text{KJ}}}{M_{\text{KJ}}} = \frac{3,32}{166} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ моль}$$

З добутку розчинності AgJ знайдемо концентрацію $[\text{Ag}^+]$:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{\text{DP}_{\text{AgJ}}}{[\text{J}^-]} = \frac{8,3 \cdot 10^{-17}}{2 \cdot 10^{-2}} = 4,15 \cdot 10^{-15} \text{ моль/л}$$

Тоді, $\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,799 + 0,059 \lg 4,15 \cdot 10^{-15} = -0,0495$ В.

Потенціал електрода різко зменшується, переходячи в негативну область, за рахунок зменшення ступеня дисоціації малорозчинної сполуки завдяки додаванню солі з однойменним іоном.

Завдання для самостійної роботи:

1. Для наступних координаційних сполук:

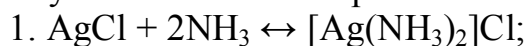
1. $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, $(\text{NH}_4)_3[\text{FeF}_6]$;	7. $\text{Na}_2[\text{BeF}_4]$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$;
2. $\text{K}_3[\text{AgI}_4]$, $\text{Na}_3[\text{AgBr}_4]$;	8. $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$;
3. $(\text{NH}_4)_2[\text{HgCl}_4]$, $\text{Na}_5[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]$;	9. $\text{K}_3[\text{BiCl}_6]$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$;
4. $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$, $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$;	10. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$, $\text{Na}_4[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]$;
5. $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$, $\text{H}[\text{SnCl}_3]$;	11. $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, $\text{K}_2[\text{Hg}(\text{CN})_4]$;
6. $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Br}_2$, $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{NCS})_4]$;	12. $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, $(\text{NH}_4)_2[\text{HgBr}_4]$

а) напишіть рівняння дисоціації й відповідний вираз для ступінчастих констант нестійкості;

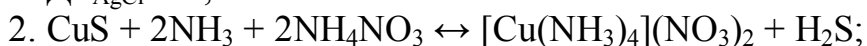
б) користуючись довідниковими даними (додаток Е), розрахуйте значення ступінчастих констант нестійкості;

в) розрахуйте концентрації всіх комплексних частинок, що знаходяться в розчині вказаних сполук із загальною концентрацією металу 0,01 М у присутності 1,0 М вільного ліганду.

2. Визначте константу рівноваги такого процесу й зробіть висновок щодо напрямку та повноти його протікання.



$$\text{DP}_{\text{AgCl}} = 1,8 \cdot 10^{-10}$$



$$K_{\text{bNH}_3} = 1,76 \cdot 10^{-5}, K_{\text{aI H}_2\text{S}} = 8,9 \cdot 10^{-8}, K_{\text{aII H}_2\text{S}} = 1,3 \cdot 10^{-13}, \text{DP}_{\text{CuS}} = 3,9 \cdot 10^{-35}$$

3. $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4 + 6\text{HCl} \leftrightarrow \text{NiSO}_4 + 6\text{NH}_4\text{Cl}$;
 $K_{\text{b NH}_3} = 1,76 \cdot 10^{-5}$.
4. $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2 + 4\text{NaCN} \leftrightarrow \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4] + 2\text{NaNO}_3$.
5. $(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}(\text{NCS})_6] + 6\text{NH}_4\text{F} \leftrightarrow (\text{NH}_4)_3[\text{FeF}_6] + 6\text{NH}_4\text{NCS}$.
6. $\text{AgBr} + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \leftrightarrow \text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] + \text{NaBr}$;
 $\text{ДР}_{\text{AgBr}} = 5,1 \cdot 10^{-13}$.
7. $\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4] + \text{NH}_4\text{Cl} \leftrightarrow \text{KCl} + \text{Al}(\text{OH})_3 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$;
 $K_{\text{b NH}_3} = 1,76 \cdot 10^{-5}$, $\text{ДР}_{\text{Al}(\text{OH})_3} = 2,6 \cdot 10^{-34}$.
8. $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{K}_2\text{Si} \leftrightarrow 6\text{KCN} + \text{FeS}$;
 $\text{ДР}_{\text{FeS}} = 1,6 \cdot 10^{-19}$.
9. $\text{K}_2[\text{Hg}(\text{CN})_4] + \text{K}_2\text{S} \leftrightarrow 4\text{KCN} + \text{HgS}$;
 $\text{ДР}_{\text{HgS}} = 1,6 \cdot 10^{-52}$.
10. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{SO}_4 \leftrightarrow 6(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{Co}_2(\text{SO}_4)_3$;
 $K_{\text{b NH}_3} = 1,76 \cdot 10^{-5}$.
11. $\text{Ag}_2\text{S} + 2\text{NH}_3 + 2\text{NH}_4\text{NO}_3 \leftrightarrow 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{S}$;
 $K_{\text{b NH}_3} = 1,76 \cdot 10^{-5}$, $K_{\text{aI H}_2\text{S}} = 8,9 \cdot 10^{-8}$, $K_{\text{aII H}_2\text{S}} = 1,3 \cdot 10^{-13}$, $\text{ДР}_{\text{Ag}_2\text{S}} = 7,9 \cdot 10^{-51}$.
12. $\text{K}_2[\text{HgI}_4] + 4\text{AgNO}_3 \leftrightarrow 4\text{AgI} + 2\text{KNO}_3 + \text{Hg}(\text{NO}_3)_2$;
 $\text{ДР}_{\text{AgI}} = 8,3 \cdot 10^{-17}$.

3. Розрахункові задачі

1. Розрахуйте розчинність CdS ($\text{ДР}_{\text{CdS}} = 6,3 \cdot 10^{-29}$, $K_{\text{aI H}_2\text{S}} = 8,9 \cdot 10^{-8}$, $K_{\text{aII H}_2\text{S}} = 1,3 \cdot 10^{-13}$) у 0,05 М розчині KCN ($K_{\text{a HCN}} = 6,2 \cdot 10^{-10}$).
2. Розрахуйте розчинність FePO_4 ($\text{ДР}_{\text{FePO}_4} = 4,8 \cdot 10^{-30}$, $K_{\text{aI H}_3\text{PO}_4} = 7,6 \cdot 10^{-3}$, $K_{\text{aII H}_3\text{PO}_4} = 6,2 \cdot 10^{-8}$, $K_{\text{aIII H}_3\text{PO}_4} = 4,4 \cdot 10^{-13}$) в 0,1 М розчині NaF ($K_{\text{a HF}} = 6,8 \cdot 10^{-4}$).
3. При якій концентрації сульфід-іонів почнеться осадження CdS ($\text{ДР}_{\text{CdS}} = 6,3 \cdot 10^{-29}$) з 0,05 М розчину $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$, що містить 0,1 М KCN ?
4. Розрахуйте значення стандартного рівноважного потенціалу електродної реакції $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+} + e^- \leftrightarrow [\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}$, якщо $E^\circ_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}} = 1,81 \text{ В}$.
5. При якій концентрації іонів Br^- почнеться осадження AgBr ($\text{ДР}_{\text{AgBr}} = 5,1 \cdot 10^{-13}$) з 0,005 М розчину $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$, що містить 1 М амоніаку?
6. При якій концентрації іонів PO_4^{3-} почнеться осадження FePO_4 ($\text{ДР}_{\text{FePO}_4} = 4,8 \cdot 10^{-30}$) з 0,01 М розчину $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, що містить 0,1 М $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ($K_{\text{aI H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 5,6 \cdot 10^{-2}$, $K_{\text{aII H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 5,4 \cdot 10^{-5}$)?
7. Чи випаде осад при внесенні 0,01 г фосфату натрію в 1,0 л 0,01 М розчину $\text{Na}_3[\text{BiI}_6]$, що містить 0,5 моль NaI ($\text{ДР}_{\text{BiPO}_4} = 1,3 \cdot 10^{-23}$, $K_{\text{aI H}_3\text{PO}_4} = 7,6 \cdot 10^{-3}$, $K_{\text{aII H}_3\text{PO}_4} = 6,2 \cdot 10^{-8}$, $K_{\text{aIII H}_3\text{PO}_4} = 4,4 \cdot 10^{-13}$)?
8. Чи відбудеться осадження при додаванні 0,01 моль фосфату калію до 1,0 л 0,01 М розчину $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ за $\text{pH} = 12$ ($\text{ДР}_{\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2} = 9,1 \cdot 10^{-33}$, $K_{\text{aI H}_3\text{PO}_4} = 7,6 \cdot 10^{-3}$, $K_{\text{aII H}_3\text{PO}_4} = 6,2 \cdot 10^{-8}$, $K_{\text{aIII H}_3\text{PO}_4} = 4,4 \cdot 10^{-13}$)?
9. Визначте рівноважний потенціал золотого електрода в розчині, що містить 0,1 М $\text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ і 0,01 М NaCN (процес на електроді:
 $[\text{Au}(\text{CN})_2]^- + e^- \leftrightarrow \text{Au}^+ + 2\text{CN}^-$). $E^\circ_{\text{Au}^+/\text{Au}} = 1,69 \text{ В}$.
10. При якій концентрації йодид-іонів рівноважний потенціал ртутного електрода (процес $[\text{HgI}_4]^{2-} + 2e^- \leftrightarrow \text{Hg} + 4\text{I}^-$, $[\text{HgI}_4^{2-}] = 1,0 \text{ М}$) набуде значення стандартного рівноважного потенціалу водневого електрода ($E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0,00 \text{ В}$)? $E^\circ_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}} = 0,85 \text{ В}$.

11. Визначте загальну константу нестійкості комплексу $[\text{Hg}(\text{en})_3]^{2+}$, якщо стандартний рівноважний потенціал ртутного електрода $E^\circ_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}} = 0,85 \text{ В}$, а рівноважний потенціал цього електрода в розчині, що містить $0,2 \text{ М}$ етилендіаміна (процес $[\text{Hg}(\text{en})_3]^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Hg} + 3\text{en}$, $[\text{Hg}(\text{en})_3]^{2+} = 1,0 \text{ М}$) становить $0,20 \text{ В}$.

12. Розрахуйте розчинність NiS ($\text{ДР}_{\text{NiS}} = 6,3 \cdot 10^{-29}$, $K_{\text{aI H}_2\text{S}} = 8,9 \cdot 10^{-8}$, $K_{\text{aII H}_2\text{S}} = 1,3 \cdot 10^{-13}$) в $0,5 \text{ М}$ розчині NH_3 .

13. У розчині якої комплексної сполуки – $\text{K}_2[\text{CdI}_4]$ чи $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$, що мають однакову концентрацію $0,1 \text{ моль/л}$, міститься більша кількість іонів Cd^{2+} , якщо $K_{\text{нест}}[\text{CdI}_4]^{2-} = 8 \cdot 10^{-7}$ і $K_{\text{нест}}[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-} = 1 \cdot 10^{-17}$. Відповідь підтвердіть розрахунками.

14. Чи буде випадати осад CdCO_3 , якщо до 500 мл $0,01 \text{ М}$ розчину $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ додати однаковий об'єм $0,0001 \text{ М}$ розчину Na_2CO_3 ? $\text{ДР}_{\text{CdCO}_3} = 2,5 \cdot 10^{-14}$; $K_{\text{нест}}[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = 8 \cdot 10^{-8}$.

15. При додаванні KCN до розчину тетраамінцинку утворюється розчинний тетраціаноцинкат калію. Напишіть молекулярні та іонні рівняння, вирази $K_{\text{нест}}$ відповідних комплексів і визначте, який з них має менше значення константи нестійкості.

16. У якому розчині міститься більша кількість іонів CN^- : у 200 мл $0,1 \text{ М}$ розчину $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ чи у $0,5 \text{ л}$ $0,01 \text{ М}$ розчину $\text{K}_2[\text{Hg}(\text{CN})_4]$? $K[\text{Au}(\text{CN})_2]^- = 5 \cdot 10^{-39}$, $K[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-} = 3 \cdot 10^{-42}$.

17. Із розчину комплексної солі $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ нітрат срібла осаджує весь хлор, а із розчину $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ – лише $2/3$ хлору. Напишіть координаційні формули цих сполук, рівняння їх дисоціації в молекулярній та іонній формах, а також вираз константи нестійкості.

18. Чи буде випадати осад CdS , якщо до 1 л $0,05 \text{ М}$ розчину тетраціанокадмату калію додати 1 л розчину K_2S концентрації $0,1 \text{ моль/л}$? $\text{ДР}_{\text{CdS}} = 1 \cdot 10^{-29}$; $K_{\text{нест}}[\text{Cd}(\text{CN})_2]^{2-} = 1 \cdot 10^{-17}$.

19. Яка кількість іонів Hg^{2+} міститься в $0,2 \text{ л}$ розчину $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ концентрації $0,1 \text{ моль/л}$? Чи буде змінюватися кількість іонів Hg^{2+} при додаванні до цього розчину $0,585 \text{ г}$ NaCl ? $K_{\text{нест}}[\text{HgI}_4]^{2-} = 8 \cdot 10^{-16}$.

20. Обчисліть концентрацію іонів Ag^+ у $0,1 \text{ М}$ розчині $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, якщо у цьому розчині міститься $5,1 \text{ г/л}$ NH_3 . $K_{\text{нест}}[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 7 \cdot 10^{-8}$.

21. Яка маса Hg^{2+} міститься у 100 мл $0,01 \text{ М}$ розчину $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$? Як зміниться концентрація іонів Hg^{2+} (та їх маса), якщо до розчину додати $0,45 \text{ г}$ NaI ? $K_{\text{нест}}[\text{HgI}_4]^{2-} = 1 \cdot 10^{-30}$.

22. Яка кількість Zn^{2+} міститься в $0,5 \text{ л}$ $0,05 \text{ М}$ розчину $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$? Як зміниться концентрація Zn^{2+} , якщо в цей розчин додати $0,05 \text{ моль}$ KCN ?

$\alpha_{\text{дис. KCN}} = 85\%$, $K_{\text{нест}}[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-} = 1 \cdot 10^{-16}$.

23. Розрахуйте масу Cd^{2+} в 1 л $0,1 \text{ М}$ розчину $\text{K}_2[\text{CdI}_4]$. Як зміниться концентрація Cd^{2+} , якщо в цей розчин додати $1,66 \text{ г}$ KI ?

$K_{\text{нест}}[\text{CdI}_4]^{2-} = 7,9 \cdot 10^{-7}$.

24. На осадження іонів Br^- з розчину комплексної солі $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Br}_3$ витрачено $0,025 \text{ дм}^3$ 10% розчину AgNO_3 ($\rho = 1,088 \text{ кг/м}^3$). Скільки комплексної солі містилось у розчині? Назвати цю комплексну сполуку та навести вираз константи дисоціації.

РОЗДІЛ 2 СТЕРЕОХІМІЯ

Сtereохімія (від грец. Stereos – просторовий) – це «хімія в трьох вимірах». Більшість молекул тривимірні (three-dimensional, скорочено 3D). Структурні формули відображають двовимірну (2D) будову молекули, що включає в себе число, тип і послідовність зв'язування атомів. Нагадаємо, що сполуки, що мають однаковий склад, але різну хімічну будову, називаються структурними ізомерами. Більш широке поняття структури молекули (іноді образно так званої молекулярної архітектури) поряд із поняттям хімічної будови включає стереохімічні компоненти – конфігурацію і конформацію, що відображають просторову будову, тобто тривимірність молекули.

По суті, стереохімія не ізольована наука, а концепція, вибір якої визначається проблемою, що вирішують, та доступним інструментарієм. Традиційно в межах стереохімії виділяють статичний і динамічний аспекти. *Статична стереохімія* (яку можна краще назвати стереохімією молекул) має діло з числом стереоізомерів, їх структурою (тобто молекулярною архітектурою), енергією, фізичними та спектральними властивостями. *Динамічна стереохімія* (або стереохімія реакцій) має справу зі стереохімічними вимогами та стереохімічними наслідками хімічних реакцій; цей розділ тісно пов'язаний із дослідженнями механізмів реакцій. Як і більшість класифікацій, цей розподіл не можна визначати строгим і обов'язковим, оскільки багато ідей та концепцій важко віднести до однієї області.

Оптична ізомерія (або стереоізомерія) – явище існування пар молекул, які є оптичними антиподами. Оптичні антиподи також є просторовими ізомерами, однак накладається ще одна умова: однакове відносне розташування атомів у просторі може приводити до несумісності молекули і її дзеркального відображення.

Оптична ізомерія, у свою чергу, поділяється на два види: конформаційну і конфігураційну.

а) *Конформаційна стереоізомерія* виникає завдяки можливості вільного обертання атомних груп навколо σ -зв'язків С–С у карбоновому ланцюгу, що зумовлює різне просторове розташування атомів і атомних груп у молекулах ізомерів.

Різні геометричні форми молекули, які можуть перетворюватися одна в одну внаслідок обертання окремих атомів і атомних груп навколо σ -зв'язків С–С, називаються конформації (від лат. *conformatio* – форма, розміщення).

При обертанні навколо σ -зв'язків С–С молекула прагне набути найвигіднішої конформації з найменшою внутрішньою енергією. Варіантів таких конформацій дуже багато, але частіше зустрічаються дві:

- *загальмована конформація*, в якій атоми Гідрогену двох сусідніх метильних груп (-СН₃) віддалені на максимальну відстань; при цьому електронна взаємодія зв'язків С–Н і потенціальна енергія молекули будуть найменшими (рис. 2.1);

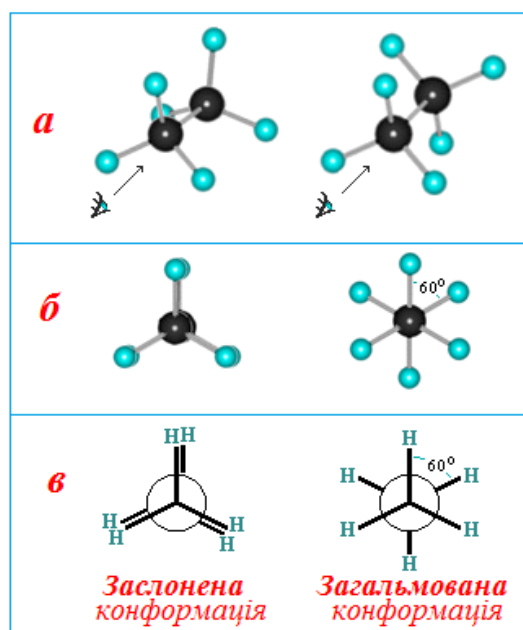


Рис. 2.1. Конформації молекули етану:

а – кульково-стрижньова модель; *б* – вигляд вздовж зв'язку С–С; *в* – проєкційні формули

- *заслонена конформація*, в якій відстань між атомами Гідрогену двох сусідніх метильних груп (СН₃) найменша, тому зв'язки С–Н у них взаємно відштовхуються; це приводить до збільшення потенційної енергії молекули і, отже, до зменшення міцності молекули (рис. 2.1).

По мірі збільшення довжини карбонового ланцюга зростає кількість конформацій, тому молекули алканів можуть набувати різних форм. Якщо всі атоми Карбону в ланцюгу перебувають в енергетично вигідній загальмованій конформації, то ланцюг має *зигзагоподібну* будову (рис. 2.2, *а*). Карбоновий ланцюг може мати і *клевшевидну* структуру (рис. 2.2, *б*), менш вигідну порівняно із зигзагоподібною. Однак клевида конформація спрощує замикання ланцюгу в цикл і утворення нових зв'язків, а це в кінцевому підсумку дає вираш в енергії.

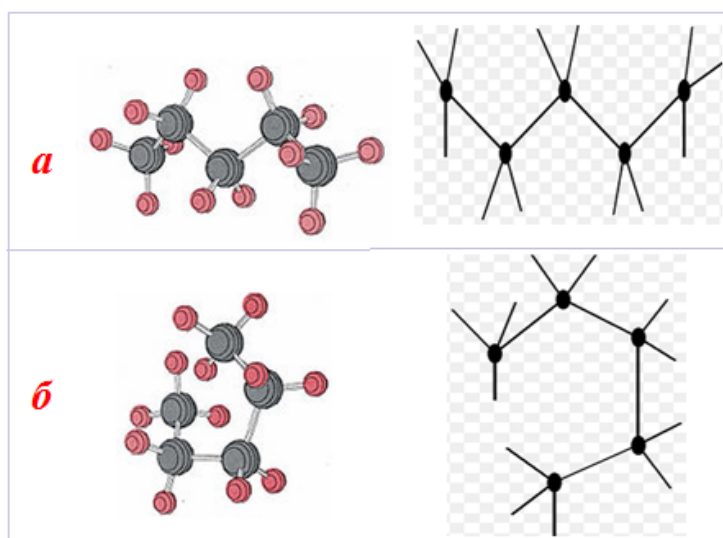


Рис. 2.2. Конформації молекули пентану С₅Н₁₂:
а – зигзагоподібна; *б* – клевида

б) Конфігураційна стереоізомерія зумовлюється наявністю в молекулі асиметричних атомів Карбону (в структурних формулах він позначається зірочкою: C*). Конфігураційні стереоізомери, на відміну від конформаційних, не здатні перетворюватися одне в одного без розриву хімічних зв'язків (такий перехід може відбуватися тільки внаслідок хімічної реакції).

Асиметричний атом C* – це sp^3 -гібридизований атом Карбону, сполучений з чотирма різними за складом і будовою замісниками. Асиметричний атом має й іншу назву – хіральний центр, що наголошує на відсутності симетрії відносно лівого і правого боків (наприклад, хіральним є відображення об'єкта в ідеально пласкому дзеркалі, яке відрізняється від самого об'єкта).

З погляду уявлень симетрії молекула може бути або хіральною, або ахіральною.

Хіральність – це властивість не поєднуватися зі своїм дзеркальним відображенням. Під дзеркалом у такому випадку розуміють площину, що лежить поза молекули, відображення в якій дає дзеркальне зображення всієї молекули. Походження слова грецьке: *ceir* – означає «рука». Кисті правої і лівої рук не поєднуються в просторі. Цей термін вперше використав лорд Кельвін у 1893 р., згодом він утвердився в хімічній номенклатурі завдяки Міслоу, Кану, Інгольду і Прелогу.

Існує тільки два варіанти тетраедричного розміщення чотирьох замісників навколо sp^3 -гібридизованого асиметричного атома C*, які складають пару конфігураційних ізомерів – їх зазвичай називають оптичні антиподи, або енантиомери. Енантиомери подібно до співвідношення між правою та лівою рукавичками являють собою дзеркальні відображення одне одного (рис. 2.3).

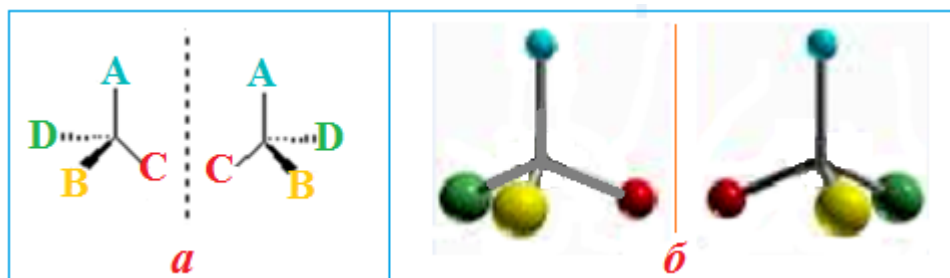


Рис. 2.3. Дзеркальні зображення sp^3 -гібридизованого асиметричного (хірального) атома Карбону з чотирма різними замісниками A, B, C і D:
а – графічна формула; б – кульково-стрижньова модель

Для умовного зображення асиметричного атома Карбону на площині використовують **проекційні формули Фішера**, які одержують шляхом проектування на площину замісників – A, B, C і D, сполучених з асиметричним атомом C* (рис. 2.4, а). При цьому керуються такими правилами:

- карбоновий скелет розміщують вертикально;
- зверху записують старшу функціональну групу A;
- хімічний символ самого асиметричного атома C* не записують, а лише позначають його у вигляді перехрещених ліній;

- тетраедр орієнтують так, щоб хіральний центр знаходився на площині, причому вважається, що лівий (D) і правий (C) замісники розміщуються попереду від площини проєкції, а верхній (A) та нижній (B) – по вертикалі за площиною креслення;

- інколи верхній та нижній замісники сполучають пунктирною лінією, щоб підкреслити їх віддаленість від спостерігача (рис. 2.4, б), але частіше цього не роблять (рис. 2.4, в).

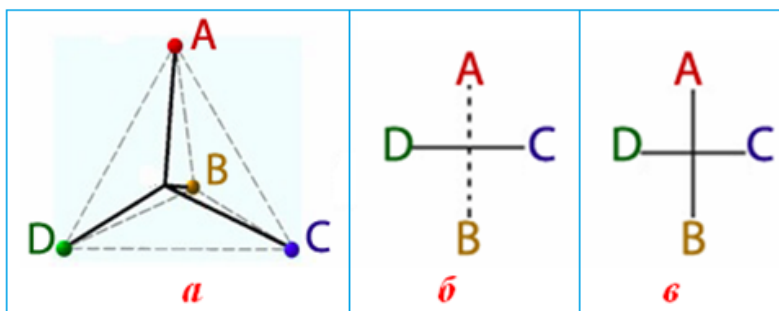


Рис. 2.4. Графічне зображення асиметричного атома C^* , сполученого з різними замісниками A, B, C і D:

a – об'ємне зображення; б – формула Фішера, в якій пунктирною лінією показано розміщення верхнього A і нижнього B замісників за площиною креслення;
в – звичайна формула Фішера

Енантіомери за звичайних умов не відрізняються між собою ні за фізичними, ні за хімічними властивостями. Їхньою головною ознакою вважається оптична активність – здатність *обертати площину поляризації світла*, яка вперше була знайдена Луї Пастером.

Визначення конфігурації оптичних антиподів проводять експериментально, пропускаючи через розчин оптично активної речовини промінь плоскополяризованого світла, фіксуючи його напрямок і кут відхилення (рис. 2.5). *Лівообертаючий енантіомер позначають знаком «-»*, а *правообертаючий* – знаком «+». Наприклад, якщо один з енантіомерів має кут питомого обертання -20° , то його оптичний антипод – $+20^\circ$.

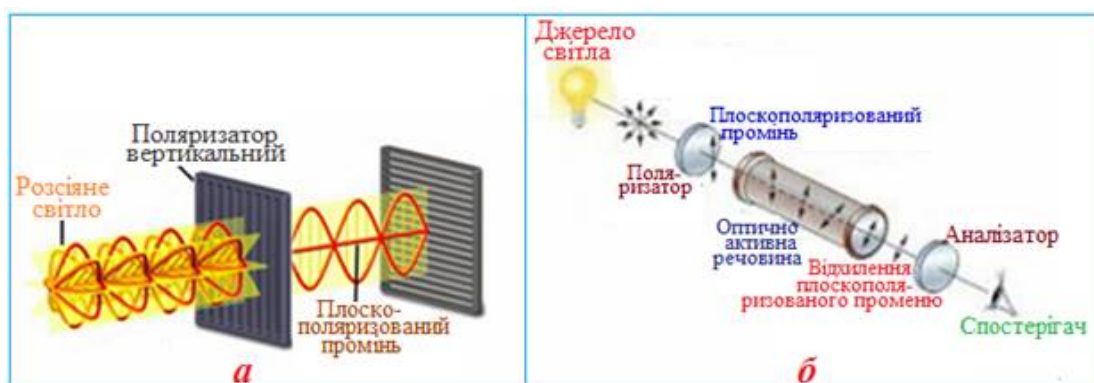


Рис. 2.5. Визначення конфігурації оптичних антиподів:

a – утворення плоскополяризованого світла; б – змінення напрямку руху плоскополяризованого променя світла при проходженні його через розчин оптично активної речовини

Енантіомери (оптичні антиподи, дзеркальні ізомери) – це пара оптично активних ізомерів, які відрізняються конфігурацією асиметричного атома Карбону і мають протилежні за знаком, але однакові за величиною кути обертання площини поляризації світла (при ідентичності всіх інших фізичних і хімічних властивостей, за винятком реакцій з іншими оптично активними речовинами).

Явище енантіомерії характерне для спіральних конформацій білків, нуклеїнових кислот та інших біополімерів.

Сполуки, до складу яких входять декілька асиметричних атомів Карбону, відрізняються своїми особливостями від уже розглянутих оптично активних речовин – енантіомерів. Такі сполуки правильно називати *σ -діастереізомерами*, або просто *σ -діастереомерами* (від грецьких *diá* – через, *stereos* – об’ємний), однак зазвичай символом σ нехтують – його наводять тільки за необхідності розрізнити σ -діастереомери від π -діастереомерів (тобто геометричних ізомерів).

σ -Діастереомери – просторові ізомери, що не належать до оптичних антиподів і містять декілька асиметричних атомів Карбону, для частини з яких конфігурації центрів хіральності збігаються, а для решти асиметричних атомів є протилежними.

σ -Діастереомерними вважаються будь-які комбінації просторових ізомерів, що не складають пару оптичних антиподів – енантіомерів, як це видно з порівняння проєкційних формул Фішера, що зображують будову просторових ізомерів одного складу (рис. 2.6). Ізомери I і II з одного боку та III і IV – з іншого виглядають як дзеркальне відображення один одного, тому являють собою дві пари енантіомерів. І навпаки, в ізомерах I і III збігається тільки один центр хіральності, утворений третім атомом Карбону в ланцюгу – отже, вони є діастереомерами один щодо іншого. До аналогічного висновку можна дійти, розглядаючи пари діастереомерів I і IV, II і III, II і IV.

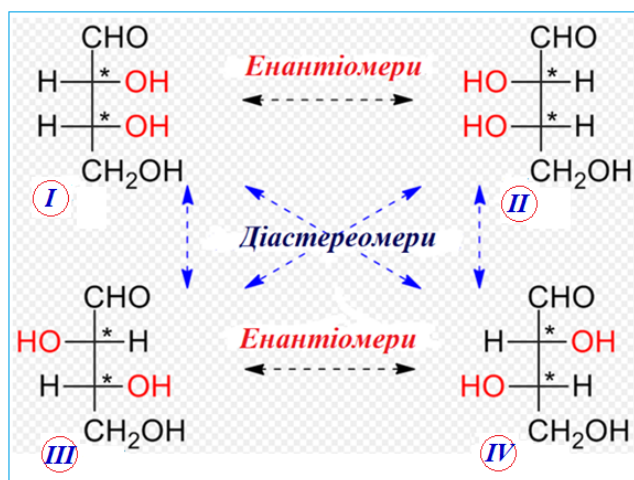
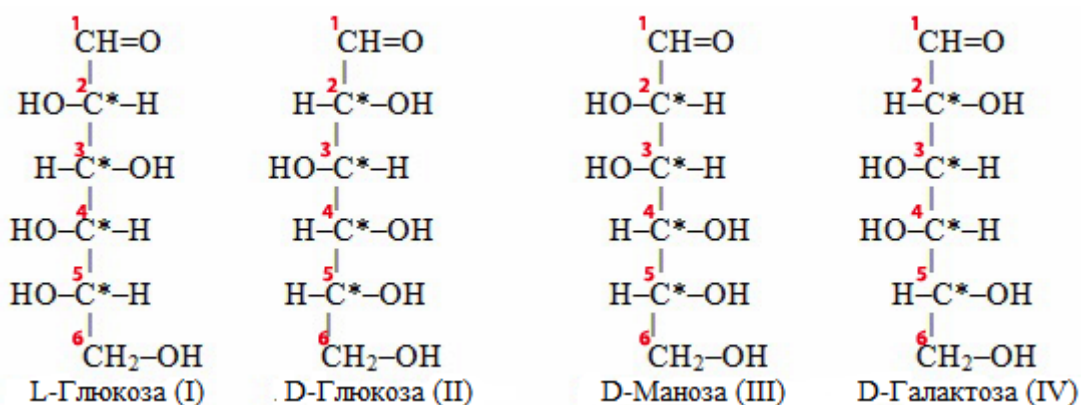


Рис. 2.6. Проекційні формули енантіомерів і діастереомерів одного складу

Діастереомери відрізняються один від одного за своїми фізичними і хімічними властивостями. Для прикладу розглянемо будову декількох моносахаридів складу C₆H₁₂O₆, зображену за допомогою проєкційних формул Фішера:



Як бачимо, стереоізомери L-глюкози (I) і D-глюкози (II) відрізняються конфігураціями чотирьох асиметричних атомів Карбону (C^*_2 , C^*_3 , C^*_4 , C^*_5), тому L-глюкоза (I) і D-глюкоза (II) – це енантіомери, дзеркальні антиподи. У структурах D-глюкози (II), D-манози (III) і D-галактози (IV) різну конфігурацію мають атоми C^*_2 , C^*_3 , C^*_4 , тому ці сполуки належать до діастеремерів. Якщо порівняти між собою окремо будови сполук D-глюкози (II) і D-манози (III), то видно, що вони відрізняються конфігураціями тільки атомів C^*_2 , а сполуки D-глюкози (II) і D-галактози (IV), у свою чергу, – конфігураціями C^*_4 . Вони є епімерами.

Епімери – це діастереомери, які відрізняються один від одного конфігурацією тільки одного асиметричного атома Карбону.

Наявність у складі молекули асиметричного атома ще не є достатньою умовою оптичної активності речовини. У тому випадку, коли асиметричний центр виникає внаслідок реакції (наприклад, заміщення атомів Гідрогену в метиленовій групі $-CH_2-$ головного ланцюгу чи приєднання до подвійного зв'язку двох різних атомних груп), то ймовірність утворення обох антиподних конфігурацій є однаковою, тому продукт реакції виявляється оптично неактивним, незважаючи на асиметрію кожної окремої молекули.

Оптично неактивна модифікація речовини, що містить асиметричні атоми і складається з однакових кількостей обох оптичних антиподів, називається рацемат. Інакше кажучи, рацемат – це суміш однакових кількостей оптичних ізомерів, яка поводить себе як індивідуальна хімічна сполука, що позбавлена оптичної активності й відрізняється за фізичними властивостями від кожного з антиподів.

На відміну від енантіомерів, у яких конфігурація відповідних асиметричних центрів є протилежною (антиподною) і які відрізняються між собою тільки оптичними властивостями при повному збігу всіх інших властивостей, діастереомери відрізняються не тільки величиною кута обертання плоскополяризованого світла, але і фізичними та хімічними особливостями, наприклад, температурами кипіння та плавлення, розчинністю, швидкостями перебігу реакцій тощо. До речі, на відмінності властивостей діастереомерів базується метод розщеплення рацематів на окремі оптичні антиподи.

Стереохімічна номенклатура забезпечує однозначний зв'язок назв і формул, що виражають будова і структуру молекул. *Стереохімічна номенклатура*, згідно з правилами IUPAC, спирається на такі принципи:

- просторова будова, пов'язана з розташуванням функціональних груп або замісників, уточнюється в префіксах, які додаються до систематичних назв; ці префікси не змінюють самих назв і нумерації в них;

- стереохімічні особливості можуть визначати вибір між можливими альтернативами головного ланцюга або нумерації;

- для визначення старшинства замісників у стереохімічній номенклатурі використовують правило послідовності.

Правило послідовності запропоновано Р. Каном, К. Інгольдом і В. Прелогом, тому правило визначення старшинства замісників називають правилом Кана-Інгольда-Прелога.

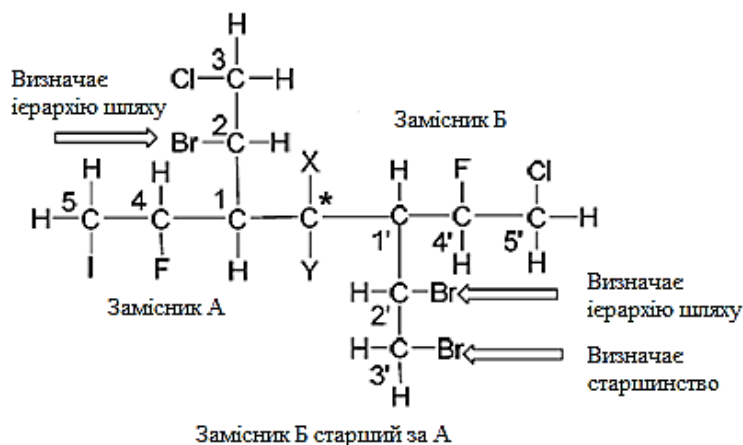
В основі визначення старшинства груп і замісників лежить простий і об'єктивний критерій – атомні номери в періодичній таблиці елементів:

- атом із великим порядковим номером є старшим;

- неподілена електронна пара (НЕП) поступається по старшинству атому Гідрогена (H), вважається замісником-фантомом із нульовим номером; для ізотопів більше масове число має перевагу перед меншим;

- якщо два ліганди розрізняються тільки конфігурацією, то R старше за S, а цис старше за транс;

- для багатоатомних замісників, складних функціональних груп вирішальним завжди є перша відмінність, що зустрілася. Наступні в ланцюзі зв'язаних атомів відмінності вже не мають значення. Більш «складний» замісник може виявитися молодшим. Для порівняння багатоатомних замісників, особливо, що містять кратні зв'язки, рекомендується використовувати «розверстку».



Для зображення тривимірного об'єкта (молекули) на площині з демонстрацією відносного розташування зв'язків і замісників у просторі використовують проєкції Фішера. Усього можна зобразити 12 проєкцій для структури з одним асиметричним центром – по 6 проєкцій для кожного антипода.

Побудова проєкції Фішера

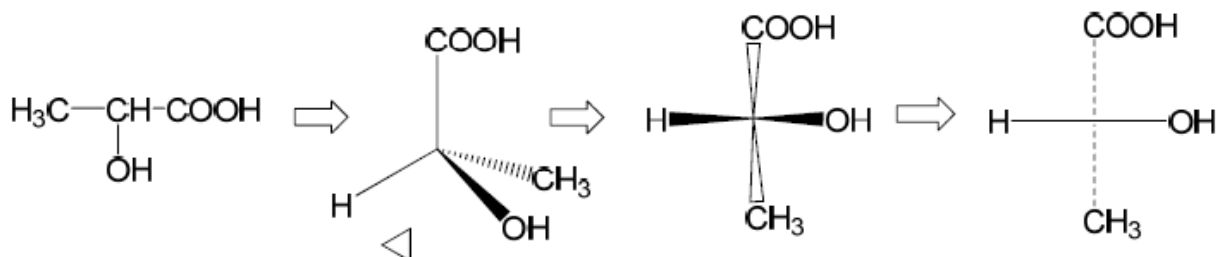
1. Вертикальна пряма зображується пунктиром і відображає проєкції зв'язків, спрямованих від спостерігача.

2. Горизонтальна пряма відображає проєкції зв'язків, спрямованих до спостерігача.

3. Хіральність центра (найчастіше, асиметричний атом вуглецю C) припадати на центр – перетин двох прямих під прямим кутом.

4. Асиметричний атом вуглецю на проєкції НЕ малюється. Якщо асиметричний центр не Карбон – його потрібно зображати в місці перетину прямих.

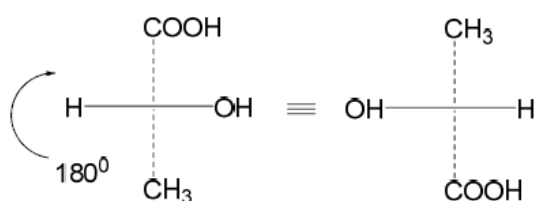
5. Замісники розставляють на кінцях зв'язків чітко відповідно до їх просторового розташування.



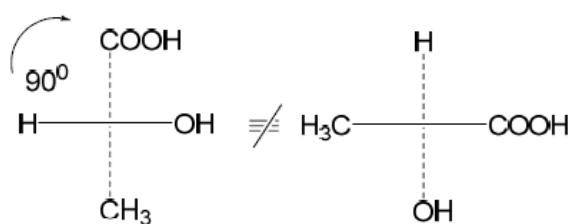
Маніпуляції з проєкціями Фішера

Щоб порівнювати між собою розташування замісників у кількох структурах, можуть знадобитися деякі маніпуляції з проєкціями Фішера. Для того щоб конфігурація структури з асиметричним центром не змінилася на протилежну, необхідно дотримуватися таких вимог:

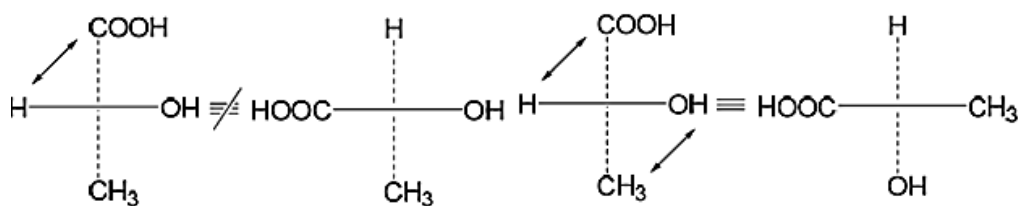
1. Поворот проєкції на 180° градусів не призводить до обернення конфігурації:



2. Поворот проєкції на 90° градусів призводить до обернення конфігурації:



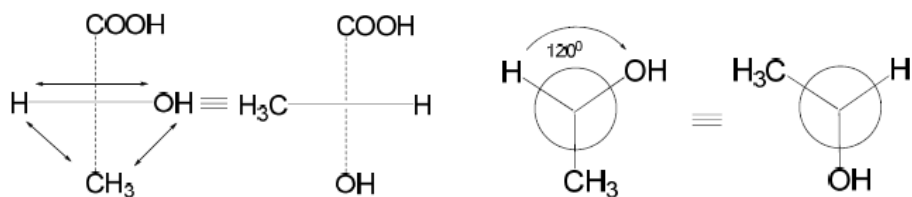
3. Парна перестановка замісників, що передбачає 2, 4, 6 і т. д. переміщення замісників у парі між собою, не призводить до обернення конфігурації. Непарна перестановка замісників призводить до обернення конфігурації.



Одна перестановка є непарна.
Конфігурація обернена

Дві перестановки є парні.
Конфігурація зберігеться.

4. Поворот на 120° градусів трьох замісників щодо четвертого не змінює конфігурації і еквівалентний конформаційному обертанню відносно простого зв'язку на 120° градусів.



Повернемося до визначень відносної і абсолютної конфігурацій стереоізомерів. Проекція Фішера демонструє абсолютну конфігурацію: дозволяє побачити розташування всіх замісників у просторі при асиметричному центрі. Відносна конфігурація відображає спільність у розташуванні трьох загальних замісників, які орієнтовані однаково щодо четвертого, для деякого ряду стереоізомерів.

Як відомо, знак оптичного обертання, який визначається для речовини за допомогою поляриметра, не виражає абсолютну конфігурацію. Тобто за записом (+) - гліцеринний альдегід (правообертаючий гліцеринний альдегід), неможливо відновити просторову будову й однозначно зобразити проекцію Фішера. Тільки в 1951 р. вперше була встановлена абсолютна конфігурація хіральної сполуки – солі винної кислоти. До цього Е. Фішер довільно приписав (+) - гліцеринному альдегіду назву, що позначає D-конфігурацію (dextro), розташувавши замісники при асиметричному центрі в певному порядку. Лівообертаючий дзеркальний антипод отримав позначення L-конфігурації (laevo). Він інтуїтивно вибрав правильне рішення для стереоізомерів гліцеринного альдегіду.

D, L-позначення стереоізомерів

Ці позначення використовуються для виразу відносного розташування замісників у рядах деяких класів сполук: альдегідів, вуглеводів, окси- і амінокислот. Проекції Фішера використовують у назвах стереоізомерів. Складання цих назв ґрунтується на загальних принципах стереохімічної номенклатури.

Для позначення конфігурації стереоізомерів із відомим просторовим розташуванням замісників за допомогою D, L-номенклатури виконують такі дії:

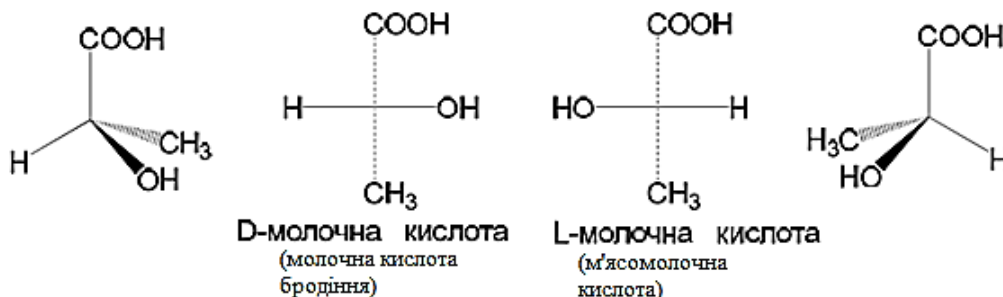
1. За допомогою вищеописаних маніпуляцій найбільш окиснений атом Карбону (переважно у складі карбоксильної або карбоміольної груп) розміщують у верхнє положення проекції Фішера.

Увага! У процесі маніпуляцій конфігурація для цього стереоізомера не повинна змінюватися.

2. Серед трьох, що залишилися замісників потрібно зробити таку парну перестановку (або поворот на 120°), яка призведе до розташування двох функціональних груп – атома Гідрогена -H і гідроксильної або аміногрупи -OH (-NH₂), загальних для цього класу сполук, уздовж горизонтальної суцільної лінії.

Увага! У процесі маніпуляцій конфігурація для цього стереоізомера не повинна змінюватися.

3. Якщо атом Гідрогену -H виявився зліва, а гідроксильна або аміногрупа -OH (-NH₂) праворуч – ця конфігурація буде називатися D-конфігурацією. Якщо атом Гідрогену -H виявився праворуч, а гідроксильна або аміногрупа – OH (-NH₂) зліва – ця конфігурація буде називатися L-конфігурацією.



Систематична R, S-номенклатура

Попередній спосіб позначення конфігурації історично закріпився для певних класів органічних сполук. Щоб позначити конфігурацію будь-якої іншої сполуки, яка не обов'язково буде містити атоми Гідрогену і гідрокси- або аміногрупи при асиметричному центрі, потрібно більш універсальний спосіб. Для позначення конфігурації стереоізомерів з будь-якими різними замісниками і відомим їх просторовим розташуванням користуються R, S-номенклатурою.

Найбільш наочним поданням розташування чотирьох замісників при асиметричному центрі є подання у вигляді тетраедра, у якого замісники займають положення вершин, а асиметричний Карбон прихований у центрі тетраедра. Перейдемо послідовно від просторової будови молекули до тетраедра і виконаємо операції стандартної орієнтації такого тетраедра в просторі.

Для позначення конфігурації за допомогою R, S-номенклатури виконують такі послідовні дії.

АЛГОРИТМ I

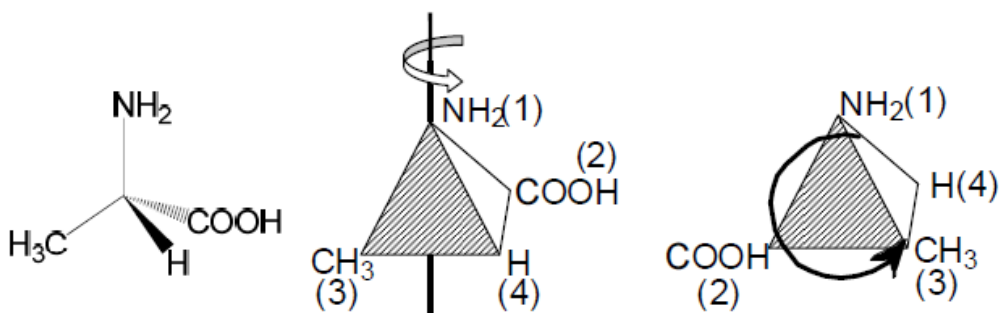
Позначення конфігурації по R, S-номенклатурі за допомогою зображення просторової будови:

1. Ранжують замісники за старшинством при асиметричному центрі. Для цього використовують правило послідовності Кана-Інгольд-Прелога.

2. Простим обертанням орієнтують тетраедр в просторі таким чином, щоб «молодший» замісник був віддалений від спостерігача.

3. Решта три вершини, в яких розташовані замісники будуть належати загальної межі, ближньої до спостерігача. Вершини з'єднують круговим рухом у напрямку зменшення старшинства.

Якщо спостерігається напрямок зменшення старшинства замісників за годинниковою стрілкою – це R-конфігурація, якщо проти годинникової стрілки – S-конфігурація.



Ці ж дії можна зробити, користуючись проєкціями Фішера. Для цього використовують наступний алгоритм.

АЛГОРИТМ II

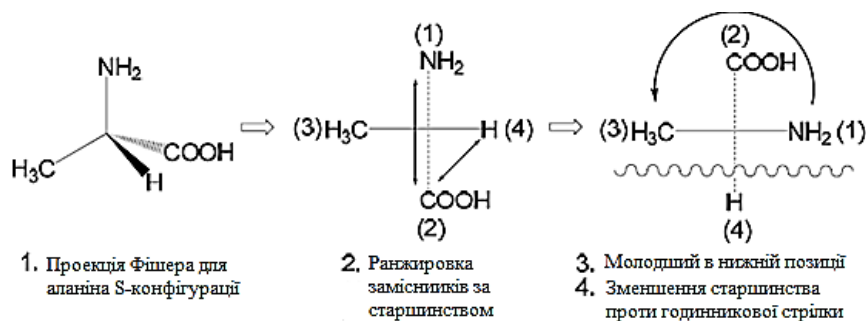
Позначення конфігурації по R, S-номенклатурі за допомогою маніпуляцій з проєкціями Фішера.

1. Зображують структуру у вигляді проєкції Фішера.

2. Ранжують замісники за старшинством при асиметричному центрі. Для цього використовують правило послідовності Кана-Інгольда-Прелога.

3. За допомогою маніпуляцій над проєкцією Фішера молодший замісник поміщають у нижню позицію, що відповідає максимальному віддаленню від спостерігача.

4. Решта три позиції замісників з'єднують круговим рухом у напрямку зменшення старшинства. Ця операція виконується однозначно для трьох позицій (без четвертої нижньої). Круговий рух може мати тільки два напрямки: за годинниковою і проти годинникової стрілки.



Мнемонічний прийом на малюнку дозволяє запам'ятати позначення встановленої конфігурації.

Конфігураційна стереоізомерія найбільш поширена серед сполук природного походження: амінокислот, вуглеводів, алкалоїдів тощо. Наприклад, для моносахаридів складу $C_6H_{12}O_6$ відомо 16 стереоізомерів. Загалом кількість стереоізомерів для сполуки визначається за формулою 2^n , де n – кількість асиметричних центрів. Однак дійсна кількість стереоізомерів може зменшуватися завдяки частковій симетрії, коли два асиметричних центри мають формально однакові конфігурації.

Стереοізомерія має велике значення в реакціях біологічно активних речовин. З урахуванням того, що діастереомери відрізняються за своїми властивостями, можна зрозуміти, чому енантіомери однаково реагують із симетричними молекулами, але різним чином поводять себе з хіральними молекулами, до яких, наприклад, належать ферменти. Якщо два енантіомери взаємодіють з тим самим хіральним реагентом, то продукти, що утворюються, вже втрачають ознаки оптичних антиподів, а набувають ознак діастереοмерів і, як наслідок, відрізняються між собою за енергетичними характеристиками і властивостями. Так, молочна кислота, вилучена з м'яса, під дією ферменту молочнокислої дегідрогенази дегідується (втрачає два атоми Н) до пірвіноградної кислоти, у той час як для іншого енантіомеру – молочної кислоти, отриманої при бродінні, цей самий фермент не спроможний забезпечити дегідування.

Завдання для самостійної роботи:

1. Вкажіть сполуку, що існує у вигляді пари π-діастереοмерів:

- | | |
|-------------------|--------------------------|
| 1) пентен-2; | 2) пропанол-1 |
| 3) пентадієн-1,4; | 4) гліцериновий альдегід |
| 5) пропен. | |

2. Вкажіть сполуку, що існує у вигляді пари енантіοмерів:

- | | |
|-----------------------|------------------|
| 1) пропантріол-1,2,3; | 2) етандіол-1,2 |
| 3) бутен-2; | 4) 3-метилгексан |
| 5) 2,2-диметилпропан. | |

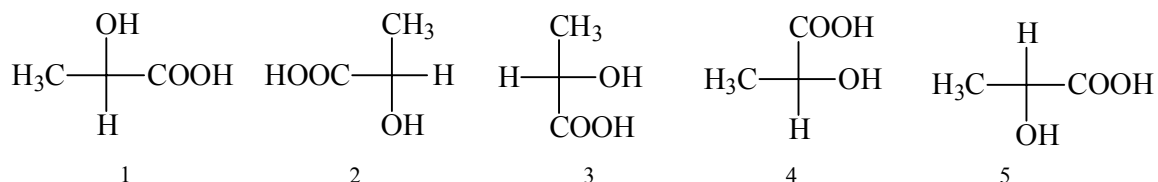
3. Вкажіть сполуку, що містить один хіральний центр:

- | | |
|----------------------------|---------------------------|
| 1) метилциклопентан; | 2) циклопентанон |
| 3) 2-метилциклогексанон-1; | 4) 4-метилциклогексанон-1 |
| 5) пропандіол-1,3. | |

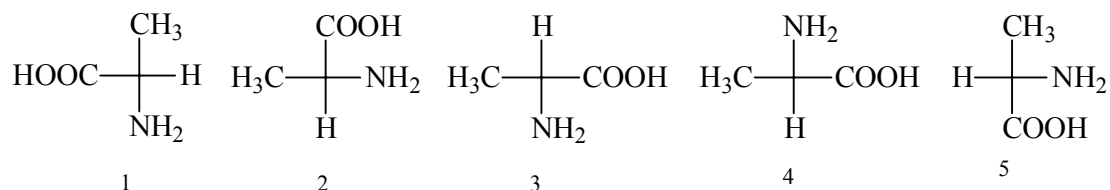
4. Вкажіть сполуку, що містить два хіральних центри:

- | | |
|--------------------------|---------------------------|
| 1) бутанол-2; | 2) 2-метилциклопентанол-1 |
| 3) 2-метилбутандіол-2,3; | 4) 2-метилциклогексанон-1 |
| 5) 2-аміноетанол-1. | |

5. Вкажіть проєкційні формули Фішера, що відповідають L-молочній кислоті:



6. Вкажіть проєкційну формулу Фішера, що відповідають L-аланіну:



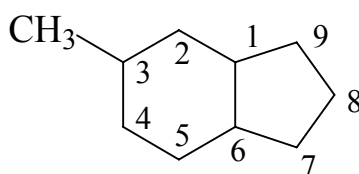
7. Вкажіть сполуку, яка існує у вигляді 3 стереоізомерів:

- 1) 2-аміно-3-гідроксибутанова кислота
- 2) 2,3-дихлорбутанова кислота
- 3) 2-аміно-3-гідроксипропанова кислота
- 4) 2,3-дихлорбутандіова кислота
- 5) етилгексан.

8. Вкажіть сполуку, яка може існувати у вигляді 4 стереоізомерів:

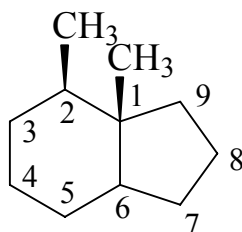
- 1) 2-аміно-3-гідроксибутанова кислота
- 2) 2,2-дихлорбутанова кислота
- 3) 2-аміно-3-гідроксипропанова кислота
- 4) 2,3-дигідроксибутандіова кислота
- 5) метилгексан.

9. Виберіть правильне твердження. 3-Метилбіцикло[4,3,0]нонан (формула наведена нижче):



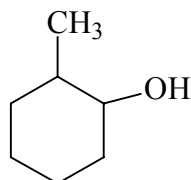
- 1) містить один хіральний центр;
- 2) містить два хіральних центри;
- 3) містить три хіральних центри;
- 4) має площину симетрії;
- 5) має центр симетрії.

10. Виберіть правильне твердження. 1,2-диметилбіцикло[4,3,0]нонан



- 1) містить один хіральний центр;
- 2) містить два хіральних центри;
- 3) містить три хіральних центри;
- 4) має площину симетрії;
- 5) має центр симетрії.

11. Для молекули 2-метилциклогексанолу справедливо твердження:

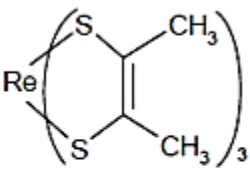


- 1) не має хіральних центрів;
- 2) має один хіральний центр;
- 3) має два хіральних центри;
- 4) має площину симетрії;
- 5) не має оптичної активності.

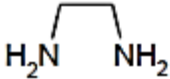
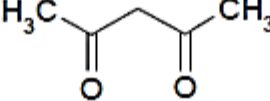
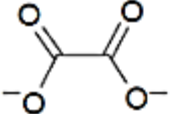
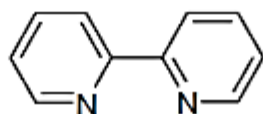
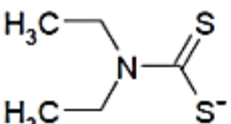
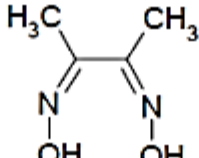
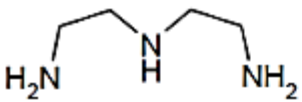
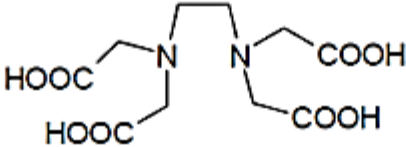
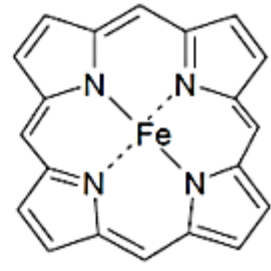
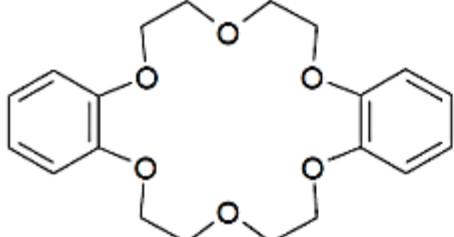
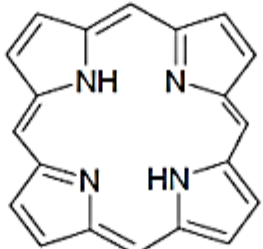
12. Суміш енантіомерів може утворюватися в результаті реакції між:

- 1) етенем і хлороводнем;
- 2) пропаном і хлором;
- 3) бутаном і бромом;
- 4) бутеном-1 і бромоводнем;
- 5) пропенем і хлороводнем.

Координаційне число і форма координаційного поліедра

Координаційне число	Форма поліедра	Приклади
2	Лінійна	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{CuCl}_2]^-$, $[\text{AuCl}_2]^-$
3	Трикутник	$(\text{CH}_3)_3\text{S}[\text{HgI}_3]$, $[\text{Ti}\{\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3\}_3]^{3+}$
4	Плоский квадрат	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, $\text{Ni}(\text{dmg})_2$, $\text{Pd}(\text{acac})_2$
4	Тетраедр	$[\text{CdCl}_4]^{2-}$, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$
5	Квадратна піраміда	$[\text{Cu}(\text{acac})_2\text{Py}]$, $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$, $[\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})]$
5	Тригональна біпіраміда	$[\text{CuCl}_5]^{3-}$, $[\text{Cu}(\text{dipy})_2\text{I}]^+$, $[\text{TiCl}_3(\text{NMe}_3)_2]$
6	Октаедр Тетрагональна біпіраміда	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$, $[\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_4]$
6	Тригональна призма	$[\text{Mo}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3]$, 
7	Пентагональна біпіраміда	$[\text{UF}_7]^{3-}$, $[\text{ZrF}_7]^{3-}$, $[\text{V}(\text{CN})_7]^{4-}$, $[\text{UO}_2(\text{NCS})_5]^{3-}$
7	Одношарковий октаедр	$[\text{NbOF}_6]^{3-}$
7	Одношаркова тригональна призма	$[\text{NbF}_7]^{2-}$, $[\text{TaF}_7]^{2-}$, $[\text{Mo}(\text{tret-BuNC})_6\text{Br}]^+$
8	Куб	$(\text{Et}_4\text{N})_4[\text{U}(\text{NCS})_8]$
8	Квадратна антипризма	$[\text{Zr}(\text{acac})_4]$, $\text{La}(\text{acac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Деякі найпоширеніші ліганди

Ліганди		Комплекси
<i>Монодентатні</i>		
H ₂ O вода	F ⁻ фторид-іон	[Cr(H ₂ O) ₆] ³⁺ , [AlF ₆] ³⁻ ,
Cl ⁻ хлорид-іон	Γ йодид-іон	[Pt(SCN) ₄] ²⁻ ,
NH ₃ амоніак	[O=N=O] ⁻ нітрид-іон	[Co(NCS) ₄] ²⁻ ,
(CH ₃) ₂ SO диметилсульфоксид (ДМСО)	[O-H] ⁻ гідроксид-іон	[Co(NO ₂) ₆] ³⁻ , [Ni(NH ₃) ₆] ²⁺
<i>Бідентатні</i>		
Етилендіамін (en)	Ацетилацетон (Насас)	Fe(acac) ₃
		[Ni(en) ₃] ²⁺
Оксалат-іон	2.2'-дипіридил (dipy)	[Cu(dtc) ₂]
		[Ni(dmg) ₂]
Діетилдітіокарбамат-іон (dtc ⁻)	Диметилглюксим (Hdmg)	[Fe(dipy) ₃] ²⁺
		[Cr(C ₂ O ₄) ₃] ³⁻
<i>Полідентатні</i>		
Діетилентриамін (dien)	Етилендіамінтетраоцтова кислота (edta)	[Mg(edta)] ²⁻
		[Ni(dien) ₂] ²⁺
<i>Макроциклічні</i>		
Дибензо-18-краун-6	Порфірин	
		

Основні типи ізомерії координаційних сполук

Структурна ізомерія	
Сольватна ізомерія (неоднаковий розподіл молекул розчинника між внутрішньою і зовнішньою координаційною сферою)	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ і $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $[\text{PtCl}_4\text{Py}_2] \cdot 2\text{Py}$ і $[\text{PtCl}_2\text{Py}_4]\text{Cl}_2$ $[\text{Co}(\text{NO}_3)(\text{NH}_3)_5](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ і $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5](\text{NO}_3)_3$
Координаційна ізомерія (центральні атоми двох комплексних іонів "мінюються" лігандами)	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ і $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{CuCl}_4]$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$ і $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ і $[\text{PtCl}(\text{NH}_3)_3][\text{PtCl}_3(\text{NH}_3)]$
Ізомерія зв'язку (зв'язок ліганду із центральним атомом здійснюється через різні донорні атоми)	$[\text{CoNO}_2(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ і $[\text{CoONO}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ $[\text{Pt}(\text{NCS})_2(\text{PPh}_3)_2]$ і $[\text{Pt}(\text{SCN})_2(\text{PPh}_3)_2]$
Сtereoізомерія	
Геометрична ізомерія Ліганди по-різному розташовані у просторі навколо центрального атома. Для плоскочватратних комплексів типу MA_2B_2 й октаедричних комплексів типу MA_4B_2 геометричні ізомери називають <i>цис</i> - і <i>транс</i> -ізомерами; для октаедричних комплексів типу	<p><i>цис</i>-ізомер <i>транс</i>-ізомер</p>

Комплекс	Забудова орбіталей комплексоутворювача					Тип гібридизації орбіталей	Геометрична структура комплексу					
1	2					3	4					
	3d	4s	4p			4d						
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	●●	●●								sp	Лінійна
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	●●	●●	●●	●●						sp ³	Тетраедрична
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ●●	●●	●●	●●							dsp ²	Квадратна
$[\text{NiCl}_4]^{2-}$	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑	●●	●●	●●							sp ³	Тетраедрична
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	↑↓ ↑↓ ↑↓ ●● ●●	●●	●●	●●	●●						d ² sp ³	Октаедрична
$[\text{CoF}_6]^{3-}$	↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑	●●	●●	●●		●●	●●				sp ³ d ²	Октаедрична
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	↑↓ ↑↓ ↑↓ ●● ●●	●●	●●	●●	●●	●●	●●				d ² sp ³	Октаедрична
$[\text{FeF}_6]^{4-}$	↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑	●●	●●	●●		●●	●●				sp ³ d ²	Октаедрична
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	↑↓ ↑↓ ↑↓ ●● ●●	●●	●●	●●	●●	●●	●●				d ² sp ³	Октаедрична

Електронні конфігурації *d*-елементів в основному стані

Елемент	Конфігурація	Примітка	
Sc	[Ar]4s23d1	Наполовину заповнений <i>d</i> -рівень	
Ti	[Ar]4s23d2		
V	[Ar]4s23d3		
Cr	[Ar]4s13d5		
Mn	[Ar]4s23d5		
Fe	[Ar]4s23d6		
Co	[Ar]4s23d7		
Ni	[Ar]4s23d8		
Cu	[Ar]4s13d10		Заповнений <i>d</i> -рівень
Zn	[Ar]4s23d10		
Y	[Kr]5s24d1	Нестандартна конфігурація Наполовину заповнений <i>d</i> -рівень	
Zr	[Kr]5s24d2		
Nb	[Kr]5s14d4		
Mo	[Kr]5s14d5		
Tc	[Kr]5s24d5		
Ru	[Kr]5s14d7		
Rh	[Kr]5s14d8		
Pd	[Kr]5s04d10		Заповнений <i>d</i> -рівень
Ag	[Kr]5s14d10		
Cd	[Kr]5s24d10		
La	[Xe]6s25d1	Нестандартна конфігурація Заповнений <i>d</i> -рівень	
Hf	[Xe]4f 146s25d2		
Ta	[Xe]4f 146s25d3		
W	[Xe]4f 146s25d4		
Re	[Xe]4f 146s25d5		
Os	[Xe]4f 146s25d6		
Ir	[Xe]4f 146s25d7		
Pt	[Xe]4f 146s15d9		
Au	[Xe]4f 146s15d10		
Hg	[Xe]4f 146s25d10		

Показники констант нестійкості комплексних іонів при 25 °С

Іон	pK _{н1}	pK _{н(1-2)}	pK _{н(1-3)}	pK _{н(1-4)}	pK _{н(1-5)}	pK _{н(1-6)}
Аміачні комплекси L = NH ₃						
Ag ⁺	3,32	7,24	–	–	–	–
Cd ²⁺	2,51	4,47	5,77	6,56	–	–
Co ²⁺	2,99	3,50	4,43	5,07	5,13	4,39
Co ³⁺	7,30	14,00	20,10	25,70	30,80	35,21
Cu ⁺	5,93	10,86	–	–	–	–
Cu ²⁺	3,99	7,33	10,06	12,03	11,43	8,90
Hg ²⁺	8,8	17,5	18,5	19,3	–	–
Ni ²⁺	2,68	4,80	6,40	7,47	7,99	7,91
Zn ²⁺	2,18	4,43	6,74	8,70	–	–
Бромідні комплекси L = Br [–]						
Ag ⁺	4,38	7,34	8,00	8,73	–	–
Bi ³⁺	2,26	4,45	6,33	7,84	9,42	9,52
Hg ²⁺	9,05	17,33	19,74	21,0	–	–
Pb ²⁺	1,77	1,92	3,30	3,00	–	–
Гідроксикомплекси L = OH [–]						
Al ³⁺	9,04	?	?	33,0	–	–
Be ²⁺	7,48	?	15,21	15,0	–	–
Cd ²⁺	4,17	8,33	9,02	8,60	–	–
Co ²⁺	4,40	4,60	10,05	–	–	–
Cr ³⁺	10,10	17,80	?	29,90	–	–
Cu ²⁺	7,00	13,68	17,00	18,50	–	–
Pb ²⁺	6,90	10,80	13,30	–	–	–
Sb ³⁺	?	24,30	36,70	38,30	–	–
Sn ²⁺	11,86	20,64	25,13	–	–	–
Zn ²⁺	4,40	11,30	13,14	14,66	–	–

77

Іон	pK _{н1}	pK _{н(1-2)}	pK _{н(1-3)}	pK _{н(1-4)}	pK _{н(1-5)}	pK _{н(1-6)}
Йодидні комплекси L = I [–]						
Ag ⁺	8,13	15,74	14,10	14,50	–	–
Bi ³⁺	2,89	?	?	14,95	16,80	19,10
Cd ²⁺	2,28	3,92	5,00	6,10	–	–
Hg ²⁺	12,87	23,82	27,60	29,83	–	–
Pb ²⁺	2,30	3,68	5,44	6,20	–	–
Нітритні комплекси L = NO ₂ [–]						
Ag ⁺	1,88	2,83	–	–	–	–
Cd ²⁺	1,80	3,01	3,81	3,10	–	–
Cu ²⁺	1,26	1,56	1,16	–	–	–
Hg ²⁺	?	?	?	13,54	–	–

Іон	pK _{н1}	pK _{н(1-2)}			pK _{н(1-3)}	pK _{н(1-4)}
Оксалатні комплекси L = C ₂ O ₄ ²⁻						
Al ³⁺	7,3	13,0	16,3	–	–	–
Be ²⁺	4,08	5,91	–	–	–	–
Cr ³⁺	5,34	10,51	15,44	–	–	–
Cu ²⁺	6,7	10,3	–	–	–	–
Fe ³⁺	9,4	16,2	20,2	–	–	–
Zn ²⁺	4,85	7,55	8,34	–	–	–
Сульфідні комплекси L = SO ₃ ²⁻						
Ag ⁺	5,60	8,68	9,00	–	–	–
Cu ⁺	7,85	8,70	9,36	–	–	–
Hg ²⁺	?	24,07	24,96	–	–	–
Tl ³⁺	?	?	?	34,0	–	–
Тіосульфатні комплекси L = S ₂ O ₃ ²⁻						
Ag ⁺	8,82	13,46	14,15	–	–	–
Cd ²⁺	3,94	6,48	–	–	–	–
Cu ²⁺	10,27	12,22	13,84	–	–	–
Тіоціанатні комплекси L = NCS ⁻						
Ag ⁺	4,75	8,23	9,45	9,67	–	–
Co ²⁺	3,0	3,0	2,3	2,2	–	–
Cr ³⁺	3,08	4,80	5,80	6,10	5,40	3,80
Cu ⁺	?	12,11	?	?	–	–
Cu ²⁺	2,30	3,65	5,19	6,52	–	–
Fe ³⁺	3,03	4,33	4,63	4,53	4,23	3,23
Hg ²⁺	?	17,47	19,15	19,77	–	–
Фторидні комплекси L = F ⁻						
Al ³⁺	7,10	11,98	15,83	18,53	20,20	20,67
Be ²⁺	5,89	10,83	14,39	16,38	–	–
Fe ³⁺	6,04	10,74	13,74	15,74	16,10	16,10
Хлоридні комплекси L = Cl ⁻						
Ag ⁺	3,04	5,04	5,04	5,30	–	–
Au ⁺	?	9,42	–	–	–	–
Au ³⁺	?	?	16,96	21,3	–	–
Bi ³⁺	2,43	4,70	5,00	5,60	6,10	6,42
Cd ²⁺	2,05	2,60	2,4	1,7	–	–
Cu ⁺	?	5,35	5,63	–	–	–
Fe ³⁺	1,45	2,13	1,13	-0,85	–	–
Hg ²⁺	6,74	13,22	14,07	15,07	–	–
Pb ²⁺	1,60	1,78	1,70	1,40	–	–
Pt ²⁺	?	11,5	14,5	16,0	–	–
Sn ²⁺	1,51	2,24	2,03	–	–	–
Tl ³⁺	7,72	13,5	16,5	18,3	–	–

Йон	pK _{н1}	pK _{н(1-2)}	pK _{н(1-3)}	pK _{н(1-4)}	pK _{н(1-5)}	pK _{н(1-6)}
Ціанідні комплекси L = CN ⁻						
Ag ⁺	?	19,85	20,55	19,42	—	—
Au ⁺	?	38,3	—	—	—	—
Au ³⁺	?	?	?	56	—	—
Cd ²⁺	5,18	9,60	13,92	17,11	—	—
Co ³⁺	?	?	?	?	?	64
Cu ⁺	?	24,0	28,6	30,3	—	—
Fe ²⁺	?	?	?	?	?	36,9
Fe ³⁺	?	?	?	?	?	43,9
Hg ²⁺	18,00	34,70	38,53	41,51	—	—
Ni ²⁺	?	?	22,2	31	—	—
Zn ²⁺	?	11,07	16,05	19,62	—	—
Етилендіамінові комплекси L = H ₂ N-CH ₂ -CH ₂ -NH ₂						
Ag ⁺	4,70	7,70	—	—	—	—
Cd ²⁺	5,63	10,22	12,29	—	—	—
Co ²⁺	5,93	10,66	13,96	—	—	—
Co ³⁺	?	?	48,69	—	—	—
Cu ²⁺	10,76	20,13	—	—	—	—
Fe ²⁺	4,34	7,65	9,70	—	—	—
Ni ²⁺	7,60	14,08	19,11	—	—	—
Zn ²⁺	5,92	11,07	12,93	—	—	—

Додаток Ж

Константи дисоціації аквакомплексів за 25 °С*

Йон	K _a	Йон	K _a
Ag ⁺	2.0·10 ⁻¹²	Hg ²⁺	2.0·10 ⁻⁴
Al ³⁺	1.1·10 ⁻⁵	In ³⁺	2.0·10 ⁻⁴
Be ²⁺	3.0·10 ⁻⁷	Mg ²⁺	3.8·10 ⁻¹²
Bi ³⁺	2.5·10 ⁻²	Mn ²⁺	8.0·10 ⁻¹¹
Cd ²⁺	1.5·10 ⁻¹⁰	Ni ²⁺	1.0·10 ⁻⁹
Co ²⁺	2.5·10 ⁻¹⁰	Pb ²⁺	8.0·10 ⁻⁸
Cr ³⁺	1.3·10 ⁻⁴	Sc ³⁺	1.6·10 ⁻⁶
Cu ²⁺	1.0·10 ⁻⁷	Sn ²⁺	7.2·10 ⁻³
Fe ²⁺	3.6·10 ⁻⁹	Tl ⁺	6.3·10 ⁻¹⁴
Fe ³⁺	7.4·10 ⁻³	Tl ³⁺	8.0·10 ⁻²
Ga ³⁺	4.0·10 ⁻³	Zn ²⁺	2.5·10 ⁻¹⁰

* Кислотна дисоціація аквакомплексів: [M(H₂O)_n]^{z+} і [M(H₂O)_{n-1}(OH)]^{(z-1)+} + H⁺ (n = 6, крім Ag⁺ і Be²⁺, у яких n = 4, та Sn²⁺, у якого n = 3).

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Суворов А. В., Никольский А. Б. Общая химия : учебник для вузов. Санкт-Петербург : Химиздат, 2007. 624 с.
2. Тамм М. Е., Третьяков Ю. Д. Неорганическая химия : в 3 т. Т. 1. Физико-химические основы неорганической химии / под ред. акад. Ю. Д. Третьякова. Москва : Академия, 2004. 240 с.
3. Дроздов А. А., Зломанов В. П., Мазо Г. Н., Спиридонов Ф. М. Неорганическая химия : в 3 т. Т. 2. Химия непереходных элементов / под ред. акад. Ю. Д. Третьякова. Москва : Академия, 2004. 368 с.
4. Дроздов А. А., Зломанов В. П., Мазо Г. Н., Спиридонов Ф. М. Неорганическая химия : в 3 т. Т. 3. Химия переходных элементов / под ред. акад. Ю. Д. Третьякова. Москва : Академия, 2007. 352 с.
5. Скопенко В. В., Цивадзе А. Ю., Савранский Л. И., Гарновский А. Д. Координационная химия. Москва : ИКЦ «Академкнига», 2007. 487 с.
6. Киселев Ю. М., Добрынина Н. А. Химия координационных соединений. Москва : Академия, 2007. 352 с.
7. Илиел Э., Вайлен С., Дойл М. Основы органической стереохимии. Москва : Бином, 2007. 703 с.
8. Реутов О. А., Курц А. Л., Бутин К. П. Органическая химия : в 4 т. Москва : Бином, 2004. Т. 2. 622 с.
9. Бакстон Ш., Робертс С. Введение в стереохимию органических соединений. Москва : Мир, 2005. 311 с.
10. Скопенко В. В., Зуб В. Я. Координаційна хімія. Київ : Київський університет, 2002. 332 с.
11. Стародуб В. А. Общая химия. Харьков : Фолио, 2007. 378 с.
12. Алексеев С. О. Хімія координаційних сполук. Київ : ВПЦ Київський університет, 2010. 159 с.
13. Скопенко В. В., Савранський Л. І. Координаційна хімія. Київ : Либідь, 2004. 423 с.
14. Беляев А. Н., Еремин А. В., Рузанов Д. О., Степанова М. А., Фишер А. И. Химия координационных соединений: учебное пособие / под ред. А. Н. Беляева. Санкт-Петербург : СПбГТИ (ТУ) 2015. 85 с.
15. Чундак С. Ю., Барчій І. Є. Основи хімії комплексних сполук : навчальний посібник. Ужгород : Вид-во УжНУ «Говерла», 2019. 133 с.

Навчально-методичне видання

Купчик Олена Юріївна

**ВИБРАНІ ПИТАННЯ ХІМІЇ
(Координаційна хімія. Стереохімія)**

НАВЧАЛЬНО-МЕТОДИЧНИЙ ПОСІБНИК

Підписано до друку 01.10.2020. Формат 60×84/16.
Ум. друк. арк. – 5,23. Тираж 300 пр. Зам. № 527/20.

Редакційно-видавничий відділ Чернігівського національного технологічного університету
14035, Україна, м. Чернігів, вул. Шевченка, 95.

Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи до Державного реєстру видавців,
виготівників і розповсюджувачів видавничої продукції
серія ДК № 7128 від 18.08.2020 р.