

ЛЕКЦІЯ КОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ

План лекції

1. Характеристика комплексних сполук. Хімічний зв'язок у комплексних сполуках.
2. Властивості комплексних сполук.

Характеристика комплексних сполук

Комплексні сполуки належать до найбільшого й найрізноманітнішого класу неорганічних речовин, який має важливе значення в багатьох галузях. Зокрема, вони широко застосовуються при проведенні аналізів для встановлення хімічного складу металургійної сировини, металевих сплавів, шлаків, які утворюються під час проходження плавки.

Склад і будову комплексних сполук неможливо зрозуміти з позицій звичайних уявлень про валентність. Для пояснення їхньої будови та властивостей було розроблено *координаційну теорію* (Вернер, 1893 р.), в основі якої – положення стереохімії та теорії електролітичної дисоціації. Було зроблено припущення про те, що більшість елементів, крім звичайної, або головної, валентності здатні виявляти ще й додаткову – *побічну*, або *координаційну*. Саме за рахунок неї й відбувається утворення сполук вищого порядку. Найбільш стійкі з них дістали назву *комплексних*.

Головним у теорії є визнання центричної будови координаційних сполук. При насиченні елементом головної та побічної валентності утворюється *координаційна сфера*, або *комплекс* – стале угруповання атомів, що виникло внаслідок розміщення в просторі навколо центрального атома (*комплексоутворювача*) інших атомів, іонів чи молекул (*лігандів*), й яке у хімічних реакціях поводить себе індивідуально. Щоб підкреслити монолітність комплексів, їх формули записують у квадратних дужках, а заряд позначають відповідною цифрою зі знаком плюс або мінус угорі біля правої дужки. Заряд комплексу визначають алгебричною сумою зарядів його складових

частин. При цьому ступінь окиснення центрального атома приймають за заряд іона. Для лігандів – нейтральних молекул – заряд прирівнюють до нуля, а для аніонних лігандів беруть такий же заряд, як і у відповідного аніона. Комплекс матиме характер катіона або аніона, якщо сумарний заряд координованих груп не дорівнює заряду центрального іона. У цьому разі координаційна сполука має *зовнішню сферу*, або позасферні іони.

Комплекси можуть існувати в розчині, кристалі, а інколи й у газовому стані. Для характеристики просторового розміщення атомів, іонів і молекул у кристалічних ґратках і в комплексних сполуках застосовують поняття координаційного числа (КЧ).

Координаційне число в кристалохімії – це кількість атомів, іонів або молекул, найближчих сусідів даного атома, іона чи молекули у кристалічній ґратці. У комплексній сполуці – це кількість лігандів, безпосередньо зв'язаних з центральним атомом. КЧ звичайно є більшим, ніж ступінь окиснення центрального атома, і може змінюватись від 2 до 12. КЧ здебільшого величина змінна й залежить від природи, ступеня окиснення та розмірів центрального атома, природи лігандів, кратності зв'язку, стеричного ефекту, температури, а при утворенні комплексів у розчині – від концентрації та природи розчинника. На КЧ можуть впливати також позасферні іони.

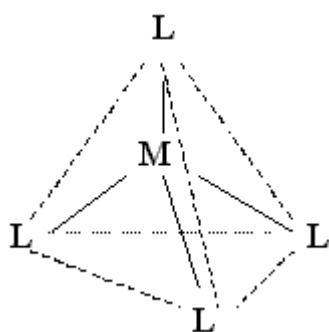
КЧ, як правило, дорівнює подвійному значенню ступеня окиснення центрального атома, але є й винятки з цього правила (табл. 1.1).

Досить поширеними є сполуки з $KЧ = 4$, в яких розміщення чотирьох лігандів навколо центрального атома реалізується двома геометричними конфігураціями – тетраедром та плоским квадратом (рис. 1.1 *a, б*). У численних сполуках з $KЧ = 6$ усі шість лігандів розміщуються у вершинах октаедра, в центрі якого перебуває комплексоутворювач (рис. 1.1 *г*). У деяких комплексах $KЧ = 6$ реалізується у вигляді тригональної призми чи тетрагональної дипіраміди (рис. 1.1 *д, е*). Для сполук з $KЧ = 2$ можливі лінійна та кутова структури. Найбільш характерною для сполук з $KЧ = 3$ є конфігурація трикутника та тригональної піраміди.

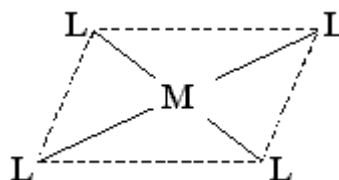
Таблиця 11.1

Координаційні числа деяких іонів

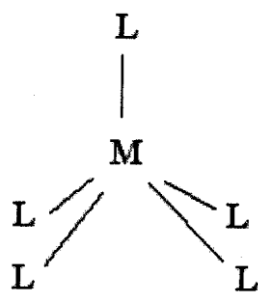
Іон-комплексотворювач	КЧ
Ag^+	2
Cu^+	2
Cu^{2+}	4
Cr^{3+}	6
Hg^{2+}	4
Fe^{2+}	6
Co^{2+}	6
Ni^{2+}	6
Al^{3+}	6
Au^{3+}	6
W^{6+}	8



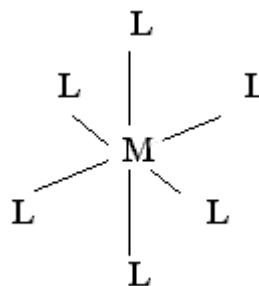
а



б



в



г

Рис. 11.1. Найхарактерніші форми розміщення лігандів: а) тетраедрична; б) квадратно-площинна; в) тетрагонально-пірамідальна; г) октаедрична;

М – комплексотворювач; L – ліганди

Лігандами можуть бути нейтральні молекули (H_2O , NH_3 , CO), одноатомні аніони (F^- , Cl^- , Br^-) та складні кислотні залишки (CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , CN^- , NO_2^-). Кількість місць, які займає кожний ліганд у координаційній сфері, називають *координаційною ємністю* цього ліганду або *дентатністю*. Більшість лігандів у координаційній сполуці займають одне місце і називаються *монодентатними*. Але можливі випадки, коли ліганди мають кілька функціональних груп і завдяки цьому можуть з'єднуватись з центральним атомом через два або більше атомів. Такі ліганди займають навколо комплексоутворювача два, три або більше місць і називаються *бі-, три- та полідентатними*.

З лігандами різної ємності центральний атом утворює комплекси різного виду. Наприклад, для Феруму (+3) існують сполуки $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, у яких ціанід-іони займають по одному координаційному місцю, а оксалат-іони – по два.

Згідно з розглянутими правилами *комплексними*, або *координаційними*, називають сполуки, кристалічні ґратки яких складаються з поліатомних угруповань (*комплексів*), здатних існувати самостійно. Реакції, в результаті яких одержують комплекси, називають *реакціями комплексоутворення*.

Роль центрів координації найчастіше виконують катіони *d*-металів, інколи аніони або нейтральні атоми. Здатність до комплексоутворення найліпше виявляють метали VIII В, I В та II В груп. Комплексоутворювальна спроможність елементів однієї й тієї ж підгрупи зростає зі зменшенням активності металу та збільшенням його ступеня окиснення.

Хімічний зв'язок у комплексних сполуках

Формування уявлень про природу комплексних сполук пов'язане з розвитком загальної теорії хімічного зв'язку. В основу досліджень Косселя й Магнуса (1916 – 1922 рр.) були покладені електростатичні уявлення, а застосування ідеї про парно електронний зв'язок розробив Сиджвік (1923 р.). Головні валентності Вернера були інтерпретовані як іонні зв'язки, а побічні – як ковалентні. Відзначено, що лігандами обов'язково мають бути атоми або молекули з неподіленими парами електронів.

Згідно з *електростатичною моделлю* (Ван Аркель і Де Бур, 1928 р.; Геррік, 1930 р.), взаємодія частинок – недеформованих сфер з певним зарядом і радіусом – при утворенні комплексу відбувається за законом Кулона. Іон-комплексоутворювач притягує до себе як іони протилежного знаку, так і полярні молекули. Стійкість комплексу визначає рівновага між силами притягання лігандів до ядра та силами відштовхування між лігандами. При значному збільшенні числа лігандів сили відштовхування між ними настільки зростають, що комплекс втрачає стабільність. Ця модель дала змогу оцінити стійкість комплексів, визначити залежність КЧ від заряду центрального іона та просторове розміщення лігандів низки комплексів.

Електростатична модель може пояснити існування комплексів з неполярними лігандами та комплексоутворювачем з нульовим ступенем окиснення; підвищену стійкість комплексів *d*-металів 5-го та 6-го періодів; причину плоскої, а не тетраедричної будови деяких комплексів з КЧ = 4; особливості реакційної здатності комплексів, їхні магнітні та оптичні властивості.

Згодом було розроблено три квантово-механічні підходи: метод ВЗ, *теорію кристалічного поля* (ТКП) і метод МО ЛКАО). Останній метод є найбільш універсальним й охоплює всі випадки взаємодій.

Метод ВЗ виходить з того, що під час утворення комплексів виникає *донорно-акцепторна взаємодія* за рахунок неподілених електронних пар лігандів, які надходять у спільне користування ліганду й центрального іона, займаючи вільні орбіталі комплексоутворювача. Мірою міцності зв'язку є ступінь перекривання орбіталей. Орбіталі центрального атома, що беруть участь в утворенні зв'язку, зазнають гібридизації. Тип гібридизації та структура комплексу здебільшого визначаються електронною конфігурацією комплексоутворювача.

ТКП розглядає комплекс як стійку багатоатомну систему, що складається з центрального іона-комплексоутворювача та нерухомих точкових зарядів або точкових диполів, що його оточують. Вона вивчає електронний стан тільки центрального позитивного іона. Під час комплексоутворення за участю катіонів *d*-металів у координаційній сфері змінюється енергетичний стан валентних *d*- або *f*- електронів катіона в електричному (кристалічному) полі, що створюють ліганди. Основний ефект впливу лігандів на стан

центрального іона полягає в розщепленні його *термів* – сукупності станів з однаковими значеннями повного орбітального моменту та повного спіну.

Метод МО враховує, що електрони перебувають у полі, яке створюють ліганди та центральний атом. Комплекс розглядають як єдину квантово-механічну систему, складові якої втратили свою індивідуальність. Електрони характеризуються новими порівняно з окремо взятими атомами хвильовими функціями, тобто займають не атомні, а молекулярні орбіталі. Щоб визначити, які комбінації АО можуть утворювати МО, їхню енергію, а також те, як вони заповнюються електронами, найчастіше вдаються до спрощеного обчислення – лінійної комбінації атомних орбіталей. При цьому допускають, що МО формуються за участю валентних АО. Більшість же електронних орбіталей, які є в комплексі, вважають локалізованими поблизу ядер атомів і непричетними до утворення МО. Для побудови МО використовують АО комплексоутворювача та лігандів, які задовольняють певні вимоги.

Властивості комплексних сполук

За належністю до певного класу хімічних сполук розрізняють *комплексні кислоти* (наприклад, $\text{H}[\text{AuCl}_4]$), *комплексні основи* (наприклад, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$), *комплексні солі* (наприклад, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$). За природою лігандів відрізняють *аквакомплекси* (лігандами є молекули H_2O), *амінокомплекси* (лігандами є молекули NH_3), *ацидокомплекси* (лігандами є кислотні залишки), *гідроксокомплекси* (лігандами є групи OH^-). Між цими типами є перехідні ряди, які містять комплекси з різними лігандами.

За характером сумарного електростатичного заряду розрізняють комплекси трьох типів: *катіонні* (наприклад, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+\text{Cl}^-$), *аніонні* (наприклад, $\text{K}_2^+[\text{PtCl}_6]^{2-}$) та *нейтральні* (наприклад, $[\text{Ni}^0(\text{CO})_4]^0$).

Якщо брати до уваги природу центрального атома та характер його зв'язку з лігандами, то за цим принципом комплексні сполуки поділяють на *моноядерні сполуки* з позитивним ступенем окиснення центрального атома; *поліядерні сполуки*, які містять два або кілька центральних атомів того самого або різних елементів з позитивним ступенем окиснення; *сполуки з*

негативним ступенем окиснення центрального атома; хелатні та внутрішньокомплексні сполуки та ін.

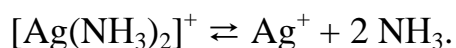
Координація лігандів центральним атомом, яка визначає форму комплексу, залежить від багатьох факторів і, в першу чергу, від електронної структури комплексоутворювача, розмірів і взаємовпливу лігандів, ефекту упаковки кристалів.

Комплекси можуть утворюватись при взаємодії розчиненої речовини з розчинником, при сполученні різних іонів, іонів і молекул або кількох молекул у розчині або у газовій фазі. Комплексоутворення супроводжується різноманітними змінами властивостей вихідних речовин. Ознаками утворення комплексів є зміна забарвлення, зменшення дисоціації та гідролізу, зміна кислотно-основних функцій, зміна розчинності, розширення валентних можливостей елементів, стабілізація малостійких або нехарактерних ступенів окиснення центральних атомів.

Реакції комплексоутворення, як реакції оборотні, залежать від термодинамічних можливостей відповідних систем і від кінетичних факторів. Стійкість комплексів зручно характеризувати за допомогою констант їх утворення або дисоціації. У розчині комплексні сполуки поведуться, як сильні електроліти, тобто значною мірою дисоціюють на катіони та аніони $[Ag(NH_3)_2]Cl \rightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$.

Дисоціацію за таким типом називають *первинною*.

Комплексний іон виступає у розчині як єдине ціле, оскільки ліганди, які він містить, зв'язані з центральним атомом значно міцніше й відщеплюються незначною мірою



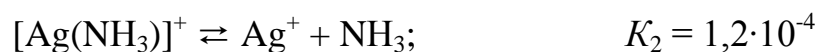
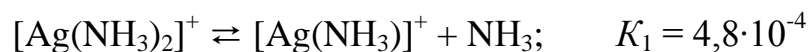
Оборотний розпад комплексного іона називають *вторинною дисоціацією*. Вираз для *константи дисоціації (константи нестійкості)* наведеного вище комплексного іона матиме вигляд

$$K_{дис} = \frac{[Ag^+] \cdot [NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2]^+} = 5,8 \cdot 10^{-8}$$

Очевидно, що чим менша константа дисоціації, тим стійкішим є комплексний іон і тим більшою є його концентрація при рівновазі. Для стійких комплексів

$K_{\text{дис}} < 10^{-5}$, для малостійких $K_{\text{дис}} > 10^{-1}$. Знаючи константу дисоціації комплексу, можна передбачити умови, що сприяють його існуванню й способи його руйнування.

Вторинна дисоціація відбувається ступінчасто. Зокрема, при дисоціації іона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ встановлюються такі рівноваги:



Загальна константа дисоціації дорівнює добутку всіх констант $K_{\text{дис}} = K_1 \cdot K_2 \dots K_n$. Отже $K_{1-2} = 5,8 \cdot 10^{-8}$.

ЛІТЕРАТУРА

1. Коровін Н.В. Общая химия.–М.: Высшая школа. 1998. – 541с.
2. Глинка Н.Л. Общая химия: учебное пособие [для вузов] / под ред. А.И. Ермакова. – [30-е изд., исправл.] – М.: Интеграл-Пресс. 2009. – 752с.
3. Суворов А.В., Никольский А.Б. Общая химия. – Санкт-Петербург. Химия. 1997. – 597 с.
4. Корчинський Г.А. Хімія. Вінниця, 2002 . – 525с.
5. Рейтер А.Г., Степаненко О.М., Басов В.П. Теоретичні розділи загальної хімії. Київ: 2003. – 350с.
6. Телегус В.С., Бодак О.І., Кінжибало В.В. Основи загальної хімії. Львів: Світ, 2000. – 423с.
7. Карапетьянц М.Х., Дракин С.Д. Неорганическая химия. М.: Химия, 1981 – 632 с.