

The background of the slide features a collection of laboratory glassware, including Erlenmeyer flasks and beakers, arranged on a dark surface. The glassware contains liquids of various colors: a bright yellow liquid in a flask on the left, a deep red liquid in a flask in the center, a clear liquid in a beaker on the right, and a dark blue liquid in a flask at the bottom right. The lighting is dramatic, with strong highlights and deep shadows, creating a scientific and somewhat mysterious atmosphere.

Тема: КОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ

1. Основні положення координаційної теорії

2. Хімічний зв'язок у молекулах комплексних сполук

3. Класифікація комплексних сполук

4. Номенклатура комплексних сполук

5. Ізомерія комплексних сполук

6. Стан комплексних сполук у розчині

7. Координаційні сполуки в хімії навколишнього середовища

ОСНОВНІ ПОЛОЖЕННЯ КООРДИНАЦІЙНОЇ ТЕОРІЇ

Комплексні сполуки називають речовини, що містять центральний атом (йон), який зв'язаний з певним числом інших частинок.

Основні принципи утворення комплексних сполук вперше були викладені у 1893 році швейцарським хіміком Вернером у вигляді так званої координаційної теорії. Основні положення координаційної теорії полягають у наступному.

1. У молекулі будь-якої комплексної сполуки один із іонів займає центральне місце і має назву комплексоутворювач, або центральний іон.

2. Навколо центрального йона розташовується або концентрується певна кількість протилежно заряджених йонів або нейтральних молекул, які називаються лігандами або адендами.

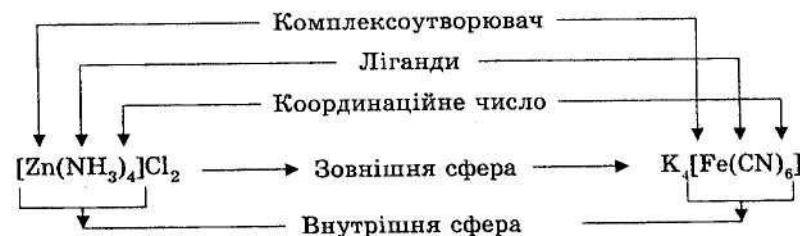
Центральний йон з розміщеними навколо нього лігандами утворює так звану внутрішню координаційну сферу сполуки.

3. Іони, що знаходяться на більш далекій відстані від центрального йона, складають зовнішню координаційну сферу комплексної сполуки.

4. Число, що показує, скільки лігандів розташовано навколо комплексоутворювача у внутрішній сфері, називається координаційним числом.



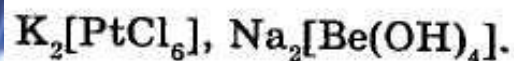
Альфред Вернер.



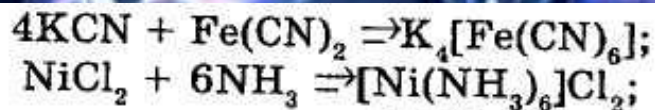
Для складання формул комплексних сполук необхідно знати заряд комплексоутворювача та його координаційне число. Заряд комплексного іона дорівнює алгебраїчній сумі зарядів комплексоутворювача і лігандів. При написанні хімічної формули внутрішня сфера комплексної сполуки береться у квадратні дужки.

Сумарний заряд іонів, що знаходяться у зовнішній сфері, рівний за абсолютною величиною і протилежний за знаком заряду внутрішньої координаційної сфери. Якщо комплексний іон має позитивний заряд, то зовнішня сфера складається із негативних іонів, і навпаки, якщо комплексний іон має негативний заряд, то іони зовнішньої сфери заряджені позитивно.

Приклади комплексних сполук



Їх можна розглядати як продукти взаємодії таких молекул:



У вказаних прикладах центральними іонами-комплексоутворювачами є Fe^{2+} , Ni^{2+} а лігандами – відповідно CN^- , NH_3^0 які разом з центральними іонами утворюють внутрішню координаційну сферу, обмежену квадратними дужками.

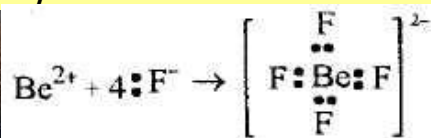
ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК У МОЛЕКУЛАХ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК

Будова, фізико-хімічні та біологічні характеристики координаційних сполук залежать від природи і міцності зв'язку комплексоутворювача і лігандів. Із властивостей центрального іона найбільш важливе значення в процесі комплексоутворення мають його електронна структура, ступінь окиснення, іонний радіус, поляризуюча дія. Важлива роль у будові комплексних сполук належить також властивостям лігандів.

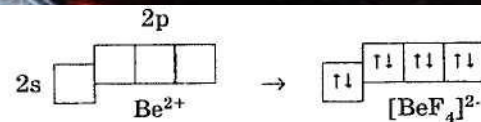
На основі квантово-механічних уявлень сучасна теоретична хімія пояснює утворення комплексних сполук за допомогою методу валентних зв'язків і методу молекулярних орбіталей.

МЕТОД ВАЛЕНТНИХ ЗВ'ЯЗКІВ.

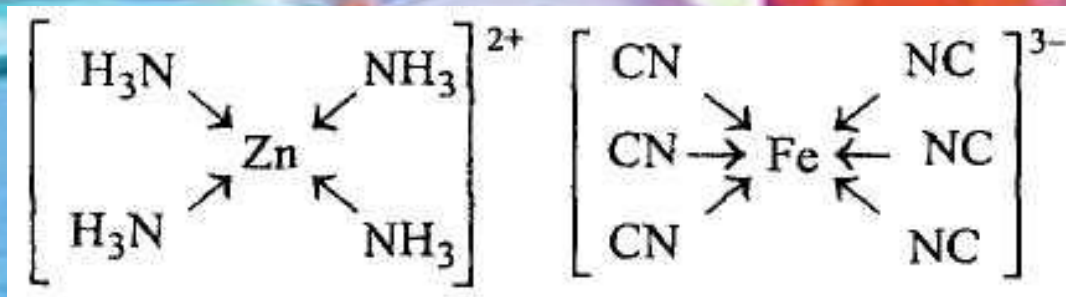
Згідно методу валентних зв'язків, утворення комплексних сполук відбувається за рахунок ковалентного зв'язку, утвореного по донорно-акцепторному механізму між комплексоутворювачем і лігандами. Функції донорів виконують атоми, що входять до складу лігандів, а роль акцептора відведено комплексоутворювачу, в якого є вільні орбіталі. Наприклад, утворення комплексного йона $[\text{BeF}_4]^{2-}$ відбувається за таким механізмом:



Іон Be^{2+} має вільні 2s- і 2p-орбіталі, в межах яких розміщуються електронні пари фтору:



В графічних формулах комплексних сполук донорно-акцепторний зв'язок позначається стрілкою, спрямованою від донора до акцептора:

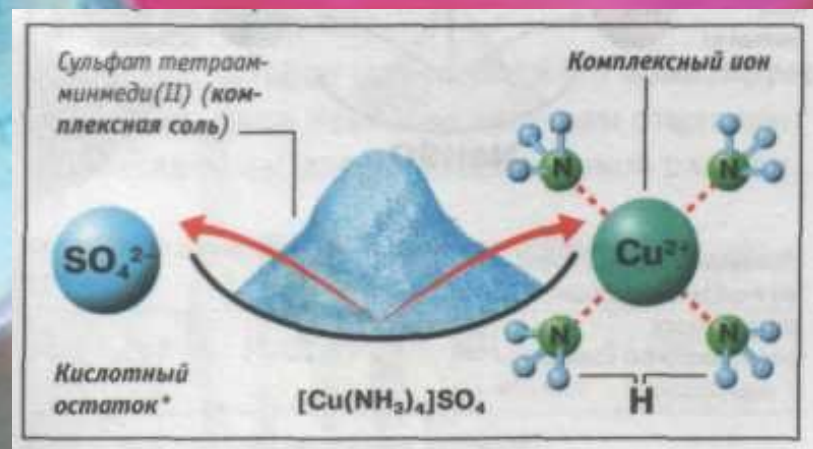


За допомогою методу валентних зв'язків можна наочно уявити структуру і магнітні властивості комплексів, але важко пояснити їх оптичні властивості, дати оцінку енергії зв'язку.

Приклад комплексна сіль



Сіль, в якій один із йонів є комплексним йоном. Він складається із центрального катіону, зв'язаного за допомогою донорно-акцепторного ковалентного зв'язку з декількома невеликими молекулами (зазвичай полярними молекулами) або йонами.



МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНИХ ОРБІТАЛЕЙ

В основі методу лежить уявлення про утворення молекулярних орбіталей комплексоутворювача і лігандів. Метод молекулярних орбіталей дозволяє дати оцінку розподілу електронної густини в комплексних сполуках, з'ясувати, які молекулярні орбіталі містяться в них і який їх енергетичний рівень.

Молекулярні орбіталі поділяються на зв'язуючі, незв'язуючі та розпушуючі. Якщо енергія молекулярної орбіталі менша, ніж енергія вихідних атомних орбіталей, така орбіталь буде зв'язуючою.

Молекулярна орбіталь, яка за рівнем енергії практично не відрізняється від атомної орбіталі комплексоутворювача, називається незв'язуючою. Молекулярна орбіталь з високим рівнем енергії є розпушуючою і розміщення на ній електронів призводить до послаблення хімічного зв'язку.

В першу чергу електронами заповнюються зв'язуючі орбіталі; далі електрони, що залишилися, розподіляються між незв'язуючими і розпушуючими орбіталами.

При утворенні зв'язків комплексоутворювач може використати s-, p- і d- орбіталі, а ліганди – тільки s- або p-орбіталі. Комплекс утворюється за рахунок сигма (σ)-зв'язків.

Як приклад розглянемо розміщення електронів у високоспіновому $[\text{CoF}_6]^{3-}$ і низькоспіновому $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ комплексах. У високоспіновому комплексі дванадцять електронів розміщені на шести зв'язуючих орбіталах σ_s , σ_p , σ_d , чотири – на незв'язуючих d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} і два – на розпушуючих σ_d^* .

У низькоспіновому комплексі $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, як і у випадку $[\text{CoF}_6]^{3-}$, дванадцять електронів розміщені на шести зв'язуючих орбіталах, в той час як шість електронів, що залишилися, – на трьох незв'язуючих. Тому комплекс $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ більш стійкий, ніж $[\text{CoF}_6]^{3-}$.

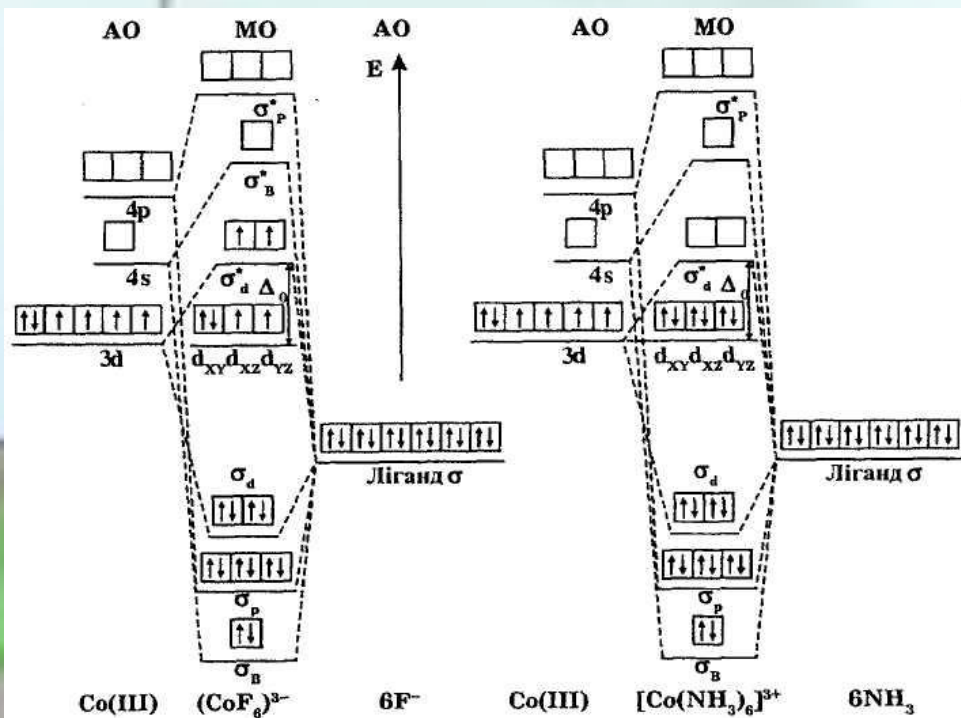


Рис. Схема рівнів енергії МО для октаедричних комплексів: високоспінового $[\text{CoF}_6]^{3-}$ та низькоспінового $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

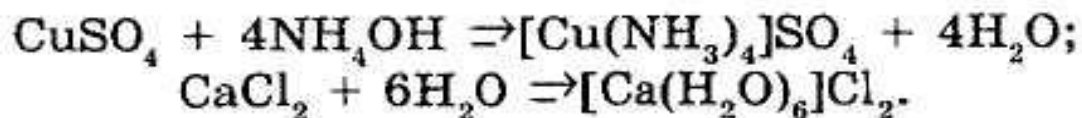
Різниця енергій між незв'язуючими і розпушуючими орбіталами позначається як Δ . Від величини Δ залежать властивості комплексних сполук. Якщо величина Δ значна, електрони не підіймаються на високі рівні, а спаровуються на нижчих. Комплексні сполуки з високою Δ — діамагнітні, як, наприклад,



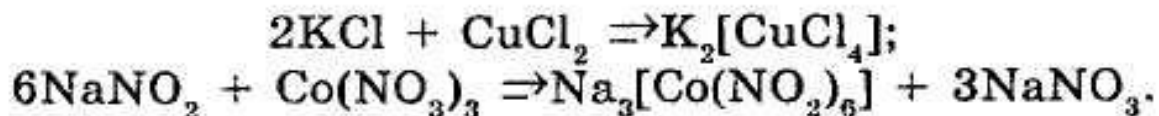
КЛАСИФІКАЦІЯ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК

В залежності від заряду внутрішньої сфери всі комплексні сполуки можна поділити на три категорії.

1. Комплексні сполуки катіонного характеру, в яких комплексний іон має позитивний заряд. Роль лігандів у цих випадках, як правило, виконують нейтральні молекули. Наприклад, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$; $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$. Їх можна розглядати як продукт взаємодії таких речовин:



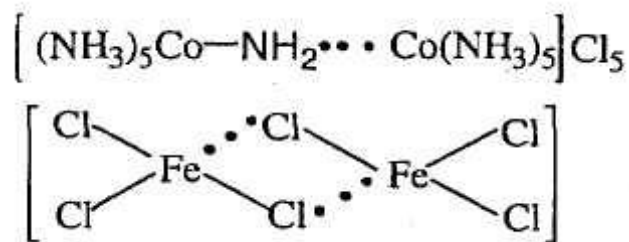
2. Комплексні сполуки аніонного характеру, комплексний іон яких має від'ємний заряд внаслідок координації навколо позитивно зарядженого комплексоутворювача від'ємних лігандів, сумарний заряд яких по абсолютній величині перевищує заряд комплексоутворювача. Наприклад, $\text{K}_2[\text{CuCl}_4]$; $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. Вони можуть бути одержані у такий спосіб:



3. Молекулярні комплексні сполуки, в яких абсолютні величини зарядів комплексоутворювачів і лігандів рівні. Такі комплексні сполуки нейтральні і водні розчини їх не є електролітами. Наприклад, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$.

сполуки, до складу яких входять два і більше центральних атоми – так звані *багатоядерні* координаційні сполуки. При цьому декілька центральних атомів, оточених координованими лігандами, зв'язуються між собою за допомогою місткових атомів або атомних угруповань. Роль містків можуть виконувати іони OH^- , NH_2^- , O_2^{2-} , S^{2-} , Cl^- , SO_4^{2-} .

Місткові ліганди координуються до двох центральних атомів (належать одночасно двом внутрішнім сферам), а тому вони характеризуються більш низькою реакційною здатністю у порівнянні із звичайними лігандами. Прикладом найпростіших багатоядерних комплексів можуть бути:



Таким чином, характер комплексних сполук визначається, з одного боку, властивостями комплексоутворювачів (наявність і характер вільних електронних орбіталей) і, з другого боку, хімічною природою лігандів (наявність електронних пар, загальний заряд).

ТИПИ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК

Амінокомплекси – це комплексні сполуки, лігандами яких є молекули аміаку. Такі комплекси можуть утворювати йони $Ag(II)$, $Cu(II)$, Cd , Zn , Ni , Co при взаємодії з водним розчином NH_3 . Вони досить стійкі.

Амінокомплекси можуть існувати в розчині у вигляді йонів: $[Ag(NH_3)_2]^+$;
 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$; $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ тощо.

Аквакомплекси – це комплексні сполуки, лігандами яких є молекули воли. До аквакомплексів належать: $[Al(H_2O)_6]Cl_3$; $[Co(H_2O)_6]Cl_2$; $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ тощо, які у розчині дисоціюють з утворенням комплексних катіонів: $[Al(H_2O)_6]^{3+}$;
 $[Co(H_2O)_6]^{2+}$; $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$.

Ацидокомплекси – це комплексні сполуки, лігандами яких є аніони. Наприклад: $K_3[Co(NO_2)_6]$; $K_2[PtCl_6]$; $K_4[Fe(CN)_6]$

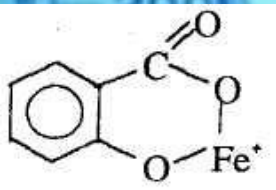
Ізополікислоти є дихромова $H_2Cr_2O_7$, дифосфорна $H_4P_2O_7$, тетраборна $H_2B_4O_7$. Вони утворюються внаслідок сполучення кількох кислотних залишків однієї і тієї самої оксигеновмісної кислоти оксигеновими містками.

Гетерополікислоти - це похідні оксигеновмісних кислот, в яких Оксисен частково або повністю заміщений на аніони інших кислот. До гетерополікислот належать: фосфорномолібдатна $H_3[P(Mo_3O_{10})_4] \cdot nH_2O$, силіціймолібдатна $H_4[Si(Mo_3O_{10})_4] \cdot nH_2O$, тощо.

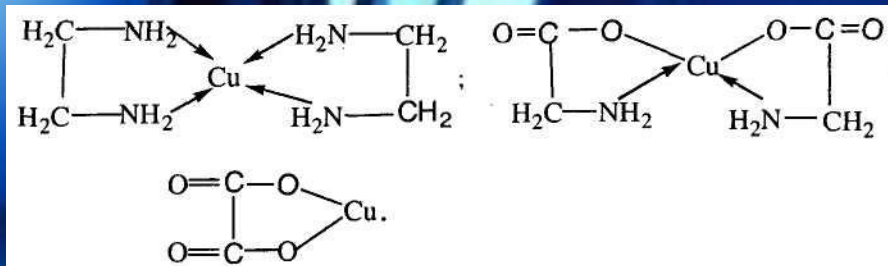
Ліганд, який дає центральному атому одну електронну пару, займає одне кординальне місце і є *монодентатним*. Прикладом монодентатних лігандів можуть бути H_2O , NH_3 , SCN^- , NO_2^- , CN^- та ін. Ліганди, в яких два і більше атомів здатні утворювати зв'язок з центральним атомом, займають відповідне число координаційних місць і є *полідентатними*.

Велике значення в хімічному аналізі мають комплексні сполуки, що містять органічні ліганди.

Типовим прикладом є комплексна сполука саліцілат феруму (III), А також сполуки металів комплексоутворювачів з етилендіаміном (H_2N-CH_2-COOH), щавелевою кислотою ($H_2C_2O_4$):



З цього прикладу видно, що молекула реактиву приєднується до центрального йона металу не одним, а кількома зв'язками, утворюючи конфігурацію подібну до клішні рака. Отже, ліганд разом з комплексоутворювачем утворює замкнуте і циклічне угруповання, тому такі комплексні сполуки називаються *циклічними*, або *хелатами*.

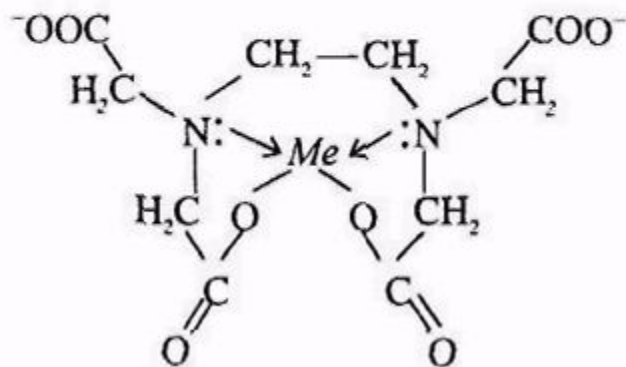


Внутрішньокмплексними сполуками називаються такі циклічні сполуки, в яких між йоном-кмплексоутворювачем і лігандами виникають ковалентні зв'язки як донорно-акцепторним механізмом, так і завдяки наявності неспарених електронів. Кмплексні сполуки такого типу характерні для амінокарбонових кислот.

Так, аміноацетатна кислота $\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{C} \begin{matrix} \text{=O} \\ \text{OH} \end{matrix}$ (гліцин) утворює з йонами Cu^{2+} (Pt^{2+}) внутрішньокмплексні сполуки.

Складніші амінокарбонові кислоти та їх аналоги можуть теж виступати у ролі полідентантних лігандів. Такі ліганди називаються кмплексонами.

двонатрієва сіль етилендіамінтетраацетатної кислоти (трилон Б, або кмплексон III) здатна утворювати міцні хелатні кмплексні сполуки з великою кількістю катіонів (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Th^{4+} тощо):



Координаційні числа деяких комплексоутворювачів

Координаційне число	Комплексоутворювач	Приклади комплексних сполук
2	Ag ⁺ Cu ⁺ Au ⁺	[Ag(NH ₃) ₂]NO ₃ , Na ₃ [Ag(S ₂ O ₃) ₂] [Cu(NH ₃) ₂]Cl, Na[Cu(CN) ₂] K[Au(CN) ₂]
4	Cu ²⁺ Hg ²⁺ V ³⁺ Pt ²⁺ Co ²⁺ Zn ²⁺	H ₂ [CuCl ₄], [Cu(NH ₃) ₄]SO ₄ K ₂ [HgI ₄], [Hg(NH ₃) ₄](NO ₃) ₂ H[BF ₄] K ₂ [PtCl ₄], [Pt(NH ₃) ₂ Cl ₂] (NH ₄) ₂ [Co(SCN) ₄] [Zn(NH ₃) ₄]SO ₄ , K ₂ [Zn(OH) ₄]
6	Cr ³⁺ Co ³⁺ Al ³⁺ Pt ⁴⁺ Si ⁴⁺ Fe ²⁺ Fe ³⁺	[Cr(H ₂ O) ₆]Cl ₃ , K ₃ [Cr(SCN) ₆] [Co(NH ₃) ₆]Br ₃ , K ₃ [Co(CN) ₆] Na ₃ [AlF ₆], K ₃ [Al(OH) ₆] H ₂ [PtCl ₆] Na ₂ [SiF ₆] K ₄ [Fe(CN) ₆] K ₃ [Fe(CN) ₆]

Найбільш розповсюдженими координаційними числами є 2, 4, 6, однак можливі й інші їх значення. Для кожного комплексоутворювача характерне певне значення координаційного числа, однак іноді один і той же центральний іон може мати різне значення координаційних чисел, наприклад: (NH₄)₂[Co²⁺(SCN)₄]; [Co²⁺(NH₃)₆]Cl₂. В цих випадках Co²⁺ має значення координаційних чисел 4 і 6.

Здатність лігандів до координації залежить від наявності в них атомів або груп з неподіленими парами електронів, через які здійснюється зв'язок з центральним атомом. Найбільш поширеними донорними атомами вважаються N, O, C, Cl, Br, I. Кількість донорних атомів у ліганді може бути різною. Вона визначає координаційну ємність ліганда, або його дентатність.

НОМЕНКЛАТУРА КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК

Основні положення сучасної номенклатури комплексних сполук можна звести до таких правил.

1. У назві будь-яких типів комплексних сполук спочатку називають аніон, а потім у родовому відмінку катіон:

- а) назву катіонних комплексів починають з характеристики зовнішньої сфери комплексної сполуки;
- б) для аніонних комплексів після характеристики складу внутрішньої сфери вказують назву йонів зовнішньої сфери.

2. Для всіх типів комплексних сполук (катіонних, аніонних, молекулярних) подається повна характеристика внутрішньої сфери. В першу чергу вказують у алфавітному порядку назви аніонів-лігандів, додаючи до них закінчення – о (F⁻-фторо, Cl⁻-хлоро, CN⁻-ціано, OH⁻-гідроксо, SO₃²⁻-сульфіто, SCN⁻-тіоціанато, SO₄²⁻-сульфато, C₂O₄²⁻-оксалато, P₂O₇⁴⁻-дифосфато тощо). Число лігандів позначається грецькими числівниковими префіксами: 1-моно, 2-ди, 3-три, 4-тетра, 5-пента, 6-гекса та ін. (числівник моно- як правило опускається).

Далі називають ліганди – нейтральні молекули. У першу чергу аміак та його похідні, воду і т. д. При цьому користуються такими поширеними термінами: NH₃ – амін, H₂O – аква, NO – нітрозил, CO – карбоніл. Інші ліганди зберігають свої звичайні назви.

3. Останнім називають центральний атом (комплексоутворювач):

- а) якщо центральний атом входить до складу катіона або молекули, то використовують українську назву цього елемента і в дужках після нього римськими цифрами зазначають ступінь його окиснення;
- б) якщо центральний атом входить до складу аніона, використовують латинську назву елемента, додаючи закінчення -ат, а в дужках після нього римськими цифрами зазначають ступінь його окиснення;
- в) у випадку молекулярних комплексів вказують українську назву комплексоутворювача, а заряд його не зазначається.

Нижче подано формули та назви комплексних сполук різної хімічної природи.

З комплексним катіоном:

- $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2](\text{NO}_3)$ – нітрат діамінсрібла (I);
 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Br}_3$ – бромід гексааквакобальту (III);
 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ – гідроксид тетрамінміді (II);
 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ – хлорид гексаміннікелю (II);
 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ – хлорид гексаміннікелю (III).

З комплексним аніоном:

- $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – гексаціаноферат (III) калію;
 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – гексаціаноферат (II) калію;
 $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ – гексафторосилікат (IV) водню;
 $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ – тетрагідроксоцинкат (II) натрію.

Молекулярний комплекс:

- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ – дихлородіамінплатина;
 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3\text{Br}_3]$ – трибромотриамінхром;
 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NO}_2)_2]$ – динітротетрааквакобальт.

ІЗОМЕРІЯ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК

Ізомерами називаються хімічні сполуки, які мають однаковий якісний і кількісний склад, однакову молекулярну масу, але відрізняються за хімічними і фізичними властивостями внаслідок різної будови молекул.

Для комплексних сполук характерними є декілька типів ізомерії, які розглядаються нижче.

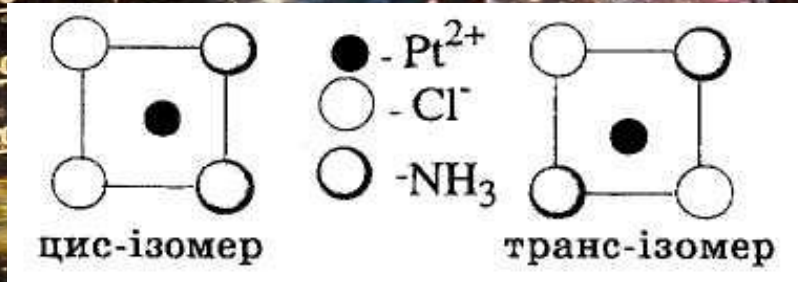
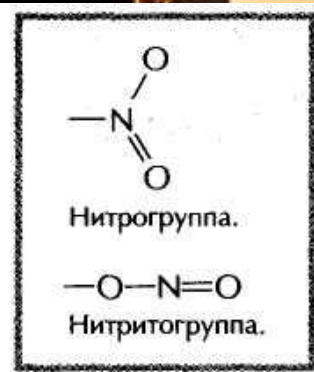
Відомі декілька видів ізомерії координаційних сполук:

а) гідратна; б) йонізаційна; в) координаційна; г) геометрична; д) дзеркальна.

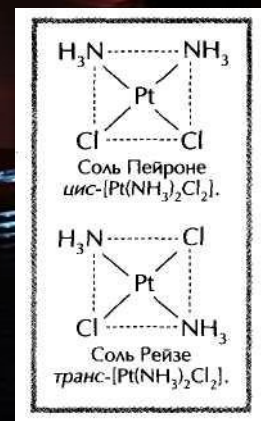
Геометрична ізомерія. Цей вид ізомерії обумовлений різним просторовим розташуванням неоднакових лігандів у внутрішній сфері комплексної сполуки.

Крім цього геометричну ізомерію називають просторовою або цис-транс-ізомерією (префікс "цис-" означає "поряд", "транс" - "через").

Геометрична ізомерія зустрічається головним чином у плоских квадратних та в октаедричних комплексах. Наприклад, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ існує у вигляді двох ізомерних форм, що відрізняються забарвленням, реакційними властивостями та дипольними моментами



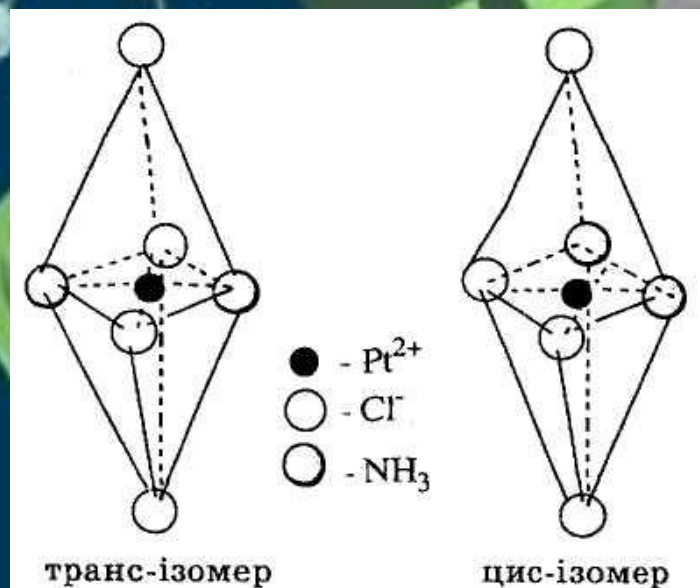
Просторова будова ізомерів $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$



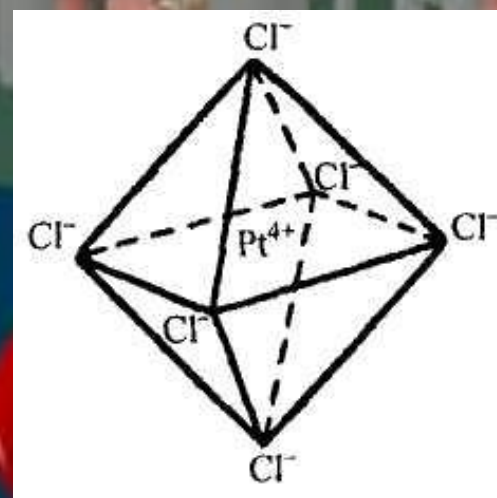
Цис-транс-ізомерія належить до просторової ізомерії, вона характеризується різним просторовим розміщенням одних і тих самих лігандів навколо центрального атома. Якщо всі ліганди однакові, то перестановка одного з них на місце іншого не змінює структуру комплексної сполуки. Якщо ліганди неоднакові, то можуть утворитися ізомери внаслідок різного розміщення лігандів.

Наприклад просторова будова комплексного йона $[\text{PtCl}_6]^{2-}$

Наприклад, сполука $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ існує в двох ізомерних формах. В одній ізомерній формі молекули NH_3 розміщуються біля протилежних вершин октаедра (*транс-ізомер*), в іншій — біля сусідніх (*цис-ізомер*). Ці два ізомери відрізняються один від одного забарвленням, реакційною здатністю та іншими властивостями.

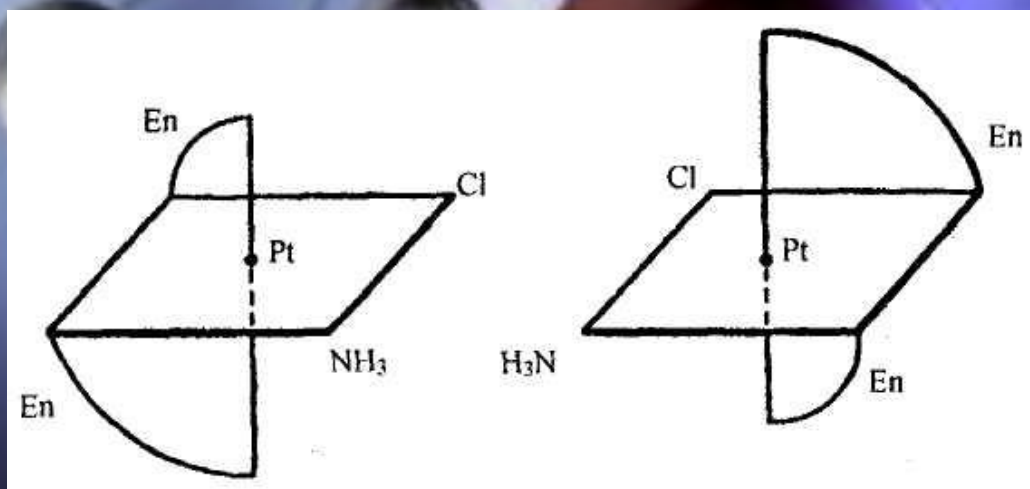


Просторова будова ізомерів $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$



Просторова будова комплексного йона $[\text{PtCl}_6]^{2-}$

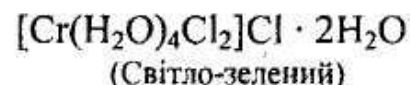
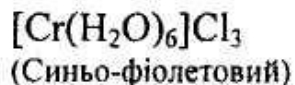
У випадку *цис-транс*-ізомерії міцність зв'язку ліганда з центральним атомом залежить від природи іншого ліганда, що перебуває в *транс*-положенні відносно першого. Відомий вчений І. І. Черняєв експериментально визначив, що в ряду NO_2^- , Br^- , Cl^- , NH_3 , H_2O при *транс*-положенні одного відносно іншого двох лігандів той, що розміщений зліва, сприяє виходу з внутрішньої сфери комплексної сполуки ліганда, який розміщений справа (*правило транс-впливу Черняєва*). Теоретично правило Черняєва ще недостатньо обгрунтовано, але воно має велике значення для здійснення направленої синтезу координаційних сполук. Згідно з цим правилом, можна передбачити, що під дією аміаку на $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ утворюється *цис*-ізомер $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$, а під дією хлорид-іонів на $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ — *транс*-ізомер.



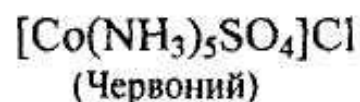
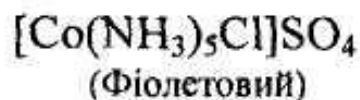
Дзеркальні ізомери $[\text{Pt}(\text{En})_2\text{ClNH}_3]^{3+}$

ДЗЕРКАЛЬНА ІЗОМЕТРИЯ

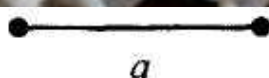
Гідратна (сольватна) ізомерія простежується в разі переходу молекул води (розчинника) з внутрішньої сфери в зовнішню. Цей вид ізомерії найкраще виявляється у комплексних гідратах хрому(III). Наприклад:



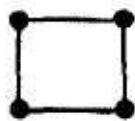
Йонізаційна ізомерія визначається різним розподілом йонів у зовнішній і внутрішній сферах. Наприклад:



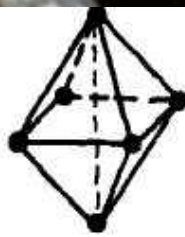
Координаційна ізомерія зумовлена переходом лігандів від одного комплексоутворювача до іншого. Здебільшого вона характерна для координаційних сполук, що містять комплексний катіон і комплексний аніон:



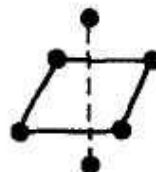
a



б



в

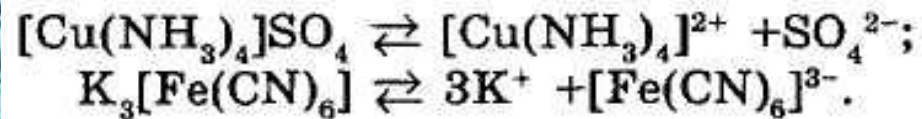


г

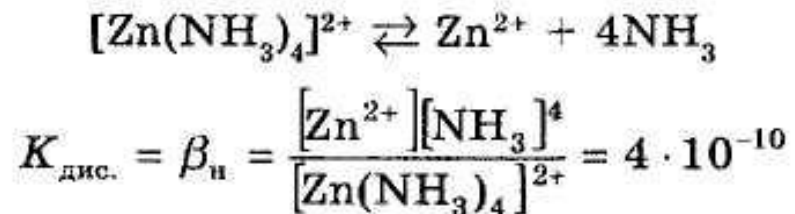
Геометричні конфігурації комплексних сполук з координаційними числами 2, 4, 6:
a — лінійна; *б* — плоска квадратна; *в* — октаедрична та її схематичне зображення;
г — тетраедрична

СТАН КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК У РОЗЧИНІ

Більшість координаційних сполук у розчинах виявляють властивості сильних електролітів внаслідок дисоціації їх на комплексні йони та йони, що складають зовнішню сферу:



Дисоціація комплексних іонів відбувається в незначній мірі (ступені) подібно слабким електролітам і підпорядковується закону діючих мас. Кількісно охарактеризувати цей процес можна за допомогою константи дисоціації комплексного йона. Для рівноваги:



Константа рівноваги процесу дисоціації комплексних іонів одержала назву *константи нестійкості* β_n .

Замість значень констант нестійкості все частіше використовують їх обернені величини, що мають назву *констант стійкості* β_c . Ці дві константи зв'язані між собою простим співвідношенням:

$$\beta_c = \frac{1}{\beta_n}.$$

Для наведеної рівноваги:

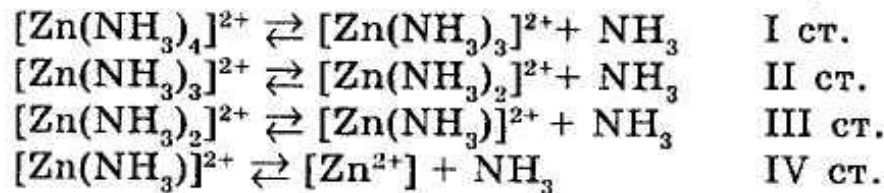
$$\beta_c = \frac{1}{\beta_n} = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}{[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]^4} = 2,5 \cdot 10^9.$$

Для зручності оцінки стійкості комплексних йонів користуються не абсолютними значеннями констант, а їх логарифмічними показниками:

$$p\beta_n = \lg \beta_n;$$

$$p\beta_c = \lg \beta_c.$$

Вторинна дисоціація комплексних іонів відбувається ступінчасто:



Процеси вторинної дисоціації визначаються стійкістю комплексних йонів. Чим стійкішим є комплексний йон, тим більше рівновага дисоціації зміщується вліво.

Кожний ступінь дисоціації комплексного іона кількісно характеризується константою рівноваги, яка одержала назву *ступінчастої константи стійкості*. Для $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ таких констант буде чотири:

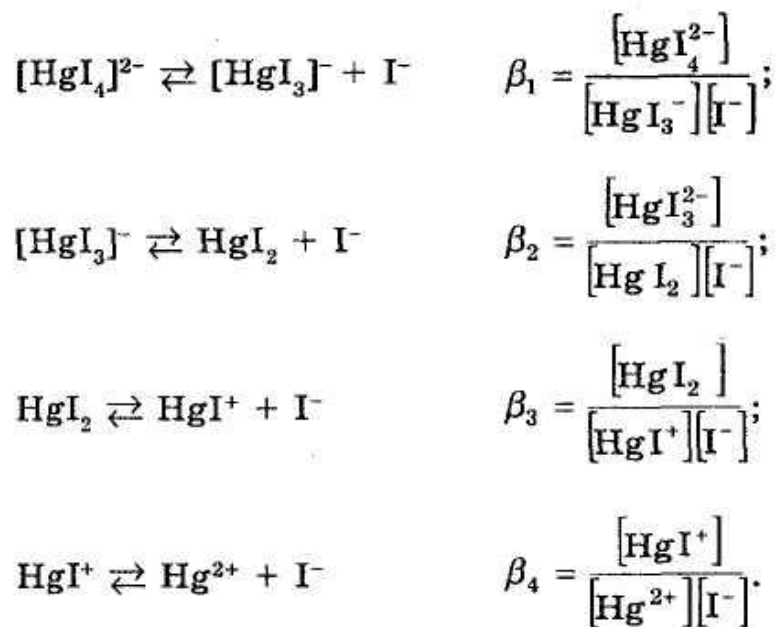
$$\beta_1 = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}][\text{NH}_3]}; \quad \beta_2 = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}]}{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}][\text{NH}_3]};$$
$$\beta_3 = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}]}{[\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}][\text{NH}_3]}; \quad \beta_4 = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]},$$

де $\beta_1 < \beta_2 < \beta_3 < \beta_4$ – перша молекула аміаку відщеплюється від комплексного іона найлегше, друга – важче, остання – найважче.

Добуток ступінчастих констант стійкості призводить до виразу загальної константи стійкості комплексного іона:

$$\beta_c = \beta_1 \cdot \beta_2 \cdot \beta_3 \cdot \beta_4 = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]^4}.$$

Так само ступінчасто дисоціюють і комплексні аніони:



Значення констант стійкості (нестійкості) наводяться в довідниках з хімії; за їх величинами можна кількісно порівнювати різні комплексні сполуки, передбачати перебіг хімічних реакцій, в яких відбувається комплексоутворення.

Із математичного виразу константи стійкості випливає висновок: чим менш рівноважні концентрації продуктів дисоціації комплексних йонів, тим більше значення константи стійкості (β_c) і тим стійкіший комплексний йон.

На підставі констант стійкості можна дати порівняльну характеристику комплексоутворюючої здатності різних комплексоутворювачів. Прикладом, що ілюструє зміну стійкості комплексних сполук залежно від властивостей комплексоутворювачів, можуть бути комплекси двовалентних біометалів з етилендіаміном (En):

$$[\text{Cu}(\text{En})_2]^{2+}; \quad \beta_c = \frac{[\text{Cu}(\text{En})_2^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{En}]^2} = 1,35 \cdot 10^{20};$$

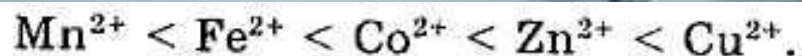
$$[\text{Zn}(\text{En})_2]^{2+}; \quad \beta_c = \frac{[\text{Zn}(\text{En})_2^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{En}]^2} = 1,17 \cdot 10^{11};$$

$$[\text{Co}(\text{En})_2]^{2+}; \quad \beta_c = \frac{[\text{Co}(\text{En})_2^{2+}]}{[\text{Co}^{2+}][\text{En}]^2} = 4,57 \cdot 10^{10};$$

$$[\text{Fe}(\text{En})_2]^{2+}; \quad \beta_c = \frac{[\text{Fe}(\text{En})_2^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{En}]^2} = 3,40 \cdot 10^7;$$

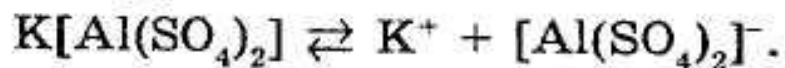
$$[\text{Mn}(\text{En})_2]^{2+}; \quad \beta_c = \frac{[\text{Mn}(\text{En})_2^{2+}]}{[\text{Mn}^{2+}][\text{En}]^2} = 6,17 \cdot 10^4.$$

Аналогічна закономірність у зміні констант стійкості спостерігається для цих же біометалів-комплексоутворювачів у складі комплексів з іншими лігандами. Таким чином, стійкість комплексів двовалентних біометалів, незалежно від природи координованих лігандів, змінюється у такому порядку:

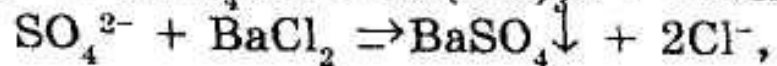
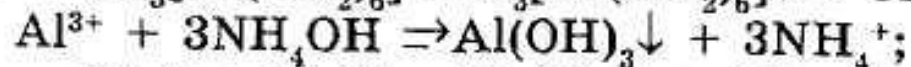
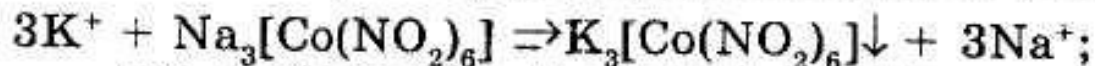


У розчинах комплексних сполук з низьким значенням β_c можна легко встановити наявність всіх компонентів, що входять до складу комплексної сполуки. В зв'язку з цим деякі подвійні солі можна розглядати як комплексні сполуки з низькими значеннями констант стійкості.

Наприклад, алюмокалієві галуни можна уявляти як комплексну сполуку $K[Al(SO_4)_2]$, що дисоціює за схемою:



Але якщо виконати характерні реакції на іони K^+ , Al^{3+} , SO_4^{2-} :



то всі вони вказують на існування індивідуальних йонів у розчині. Тому дисоціацію такої подвійної солі слід уявляти так:



Чіткої межі між комплексними сполуками і подвійними солями не існує. Якщо $\beta_c < 10$, то такі сполуки умовно вважають подвійними солями, а всі сполуки з $\beta_c > 10$ відносять до комплексних.

Комплексні сполуки у житті тварин та людей. До числа найбільш важливих природних хелатуючих агентів відносяться похідні порфіну, молекулу якого схематично зображено на рис 2.

Порфін може утворювати координаційні зв'язки з йонами металу; роль донорів при цьому виконують чотири атоми азоту. Комплекси, які одержують за участю похідних порфіну, мають назву порфірини. Різні порфірини відрізняються один від одного типом комплексоутворювача і групами замісників, що приєднані до атомів вуглецю на периферії ліганда.

Один із найважливіших порфіринів — гем гемоглобіну (Hb), який є комплексом гему та білка і входить до складу крові людини і тварин. Особливість гемоглобіну полягає в тому, що атом заліза в ньому знаходиться у центрі площини координованих навколо нього чотирьох атомів нітрогену (рис. 3).

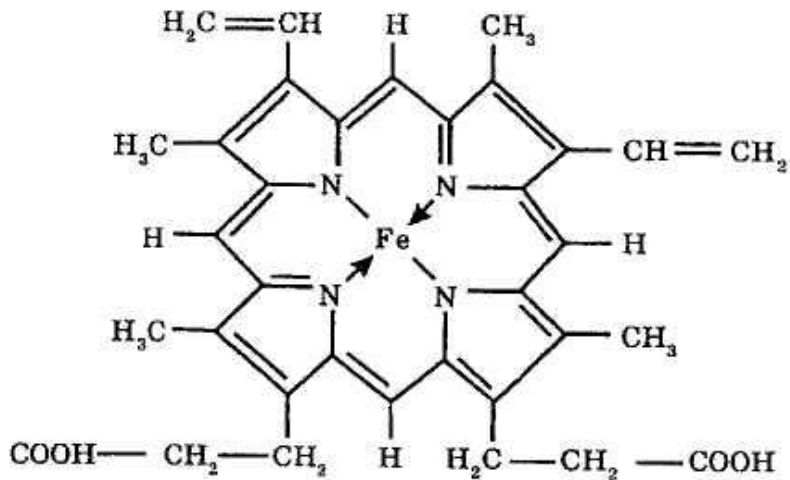


Рис. 3. Будова гему крові феропротопорфірину

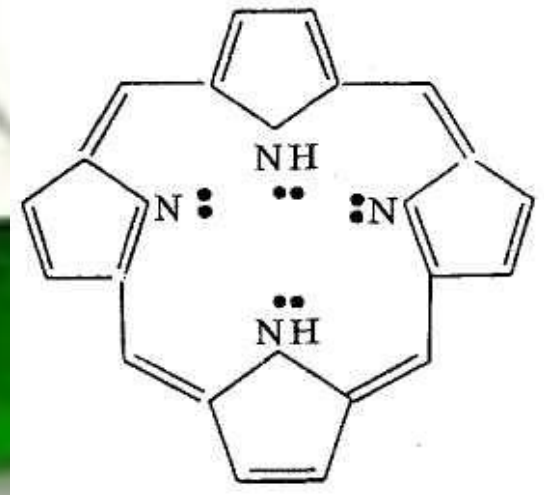
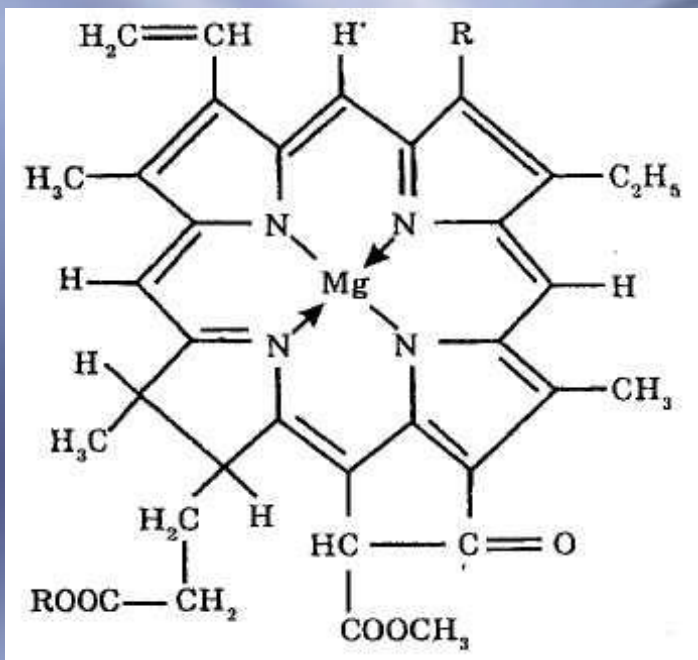


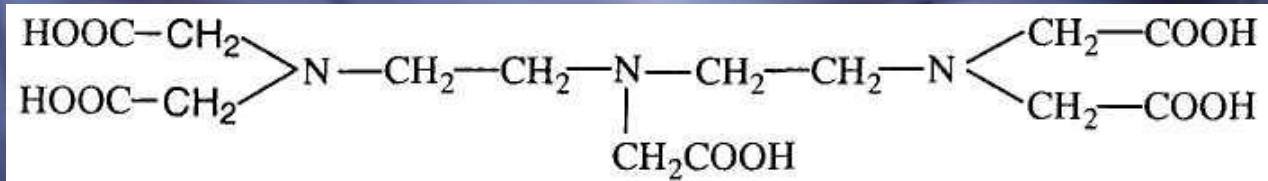
Рис. 2. Структура молекули порфіну



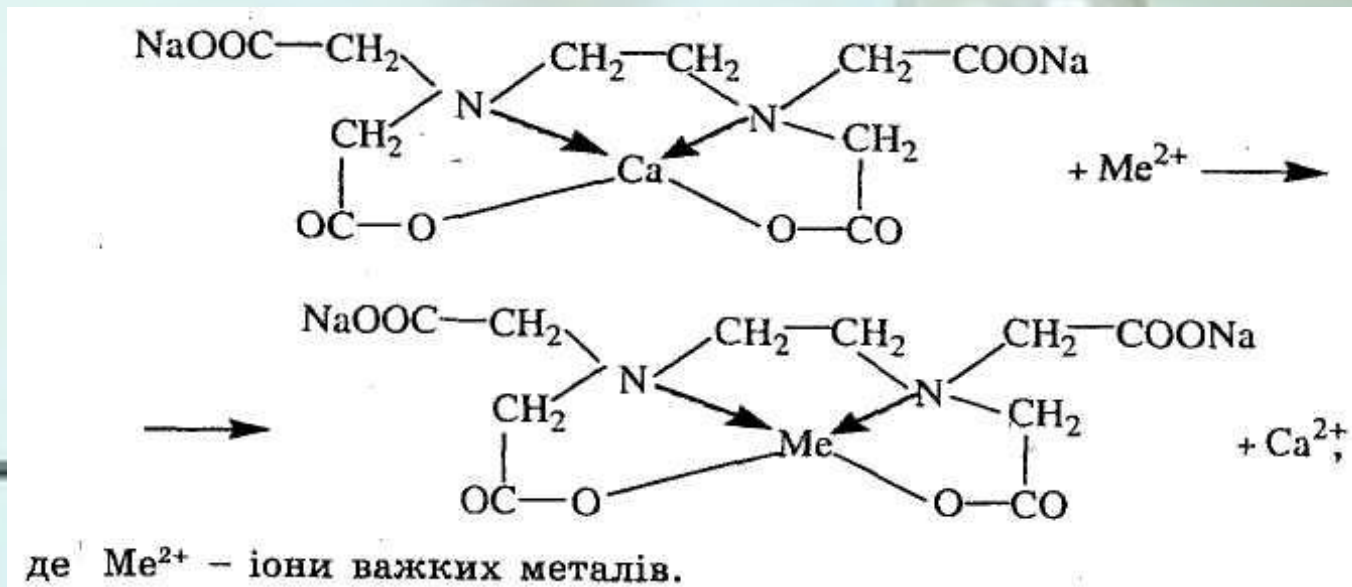
Хлорофіл являє собою координаційну сполуку типу металпорфіринів - принциповий аналог гему крові. Він містить іон Mg^{2+} у складі порфіринового циклу. Слід звернути увагу на те, що Mg^{2+} у циклі оточують групи з подвійними зв'язками, які чергуються з групами із простими, одинарними зв'язками (рис. 4). Завдяки такій системі чергування зв'язків хлорофіл інтенсивно поглинає видимі промені. Зелений колір хлорофілу обумовлений тим, що він здатний поглинати червоне і синє випромінювання і відбиває зелене світло.

Рис. Будова хлорофілу:
 R - CH_3 або CHO ; R' - $C_{20}H_{39}$.

Найпоширенішими прикладами комплексонів є етилендіамінтетраоцтова кислота (ЕДТА) або її солі та диетилентриамінпентаоцтова кислота або її солі (ДТПА):



Широке застосування для лікування свинцевих та ртутних отруєнь знайшов препарат тетрацінинатрієвокальцієва сіль ЕДТА, механізм дії якого наведено на схемі:



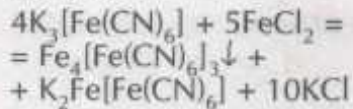
При отруєнні організмів радіоактивними металами комплексони використовують як їх дезактиватори. Так, ЕДТА є одним з не багатьох засобів боротьби при отруєнні плутонієм. Плутоній взаємодіє з цією кислотою "раніше" (активніше), ніж солі кальцію, а тому останній не буде витіснятися з крові і кісток.

Використання комплексних сполук у якісних реакціях на визначення іонів феруму (II) та феруму (III)

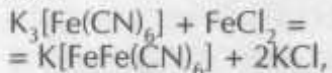


Качественные реакции на ионы железа.

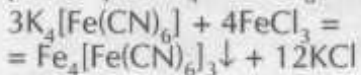
Слева: $K_3[Fe(CN)_6]$ позволяет обнаружить в растворе ионы Fe^{2+} :



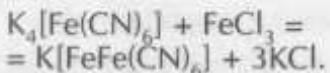
или



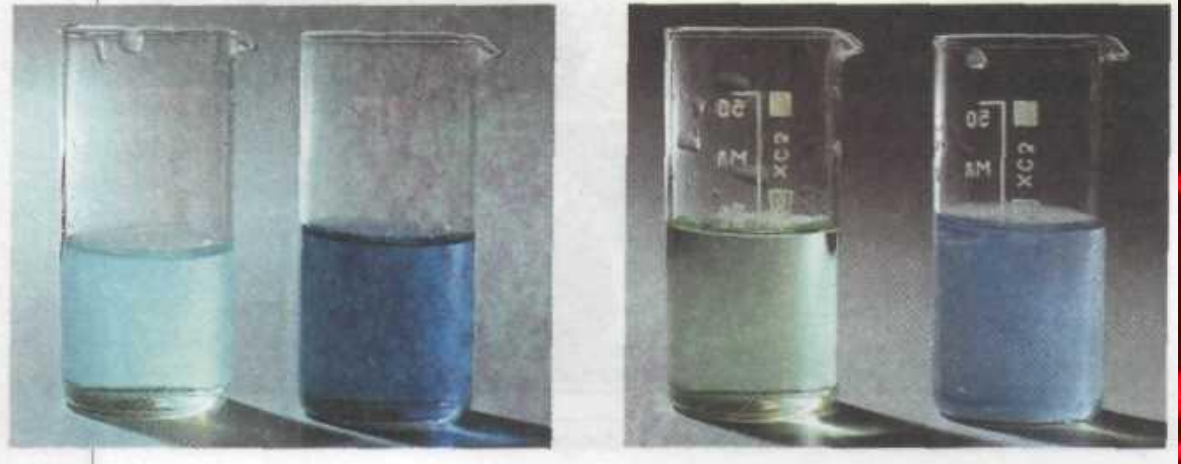
а ионы Fe^{3+} обнаруживают раствором $K_4[Fe(CN)_6]$:



или



Справа: присутствие в растворе ионов Fe^{3+} легко обнаружить с помощью роданид-ионов SCN^- , образующих комплекс $[Fe(SCN)_3]$, который имеет ярко-красную окраску.



Растворы сульфата меди(II) $CuSO_4$ и сульфата тетраамминдиаквамеди $[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]SO_4$.

Растворы сульфата никеля $NiSO_4$ и сульфата гексаамминникеля $[Ni(NH_3)_6]SO_4$.

ЛІТЕРАТУРА

1. Григор'єва В.В., Самійленко В.М., Сич А.М. Загальна хімія – К.: Вища школа, 1991. – 431 с.

2. Степаненко О.М., Рейтер Л.Г., Ледовських В.М., Іванов С.В. Загальна та неорганічна хімія. Ч. 1, 2 – К.: Педагогічна преса, 2002. – 580 с., 784 с.

3. Романова Н.В. Загальна та неорганічна хімія: - Київ, Ірпінь: ВТФ «Перун», 1998. – 480 с.

