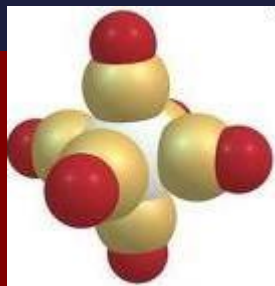


# КОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ



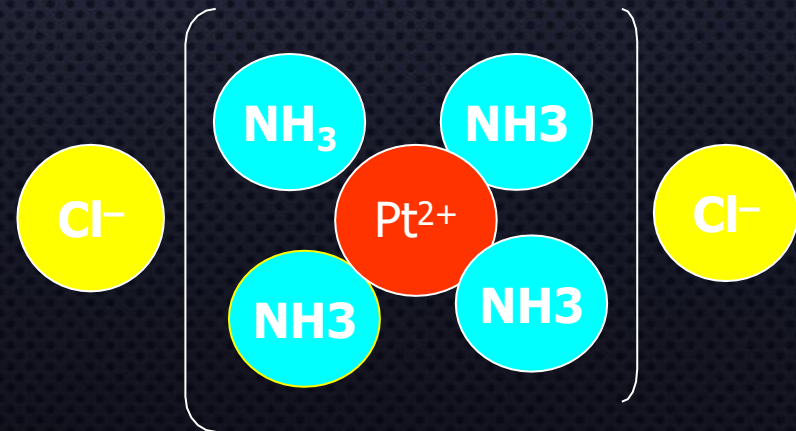
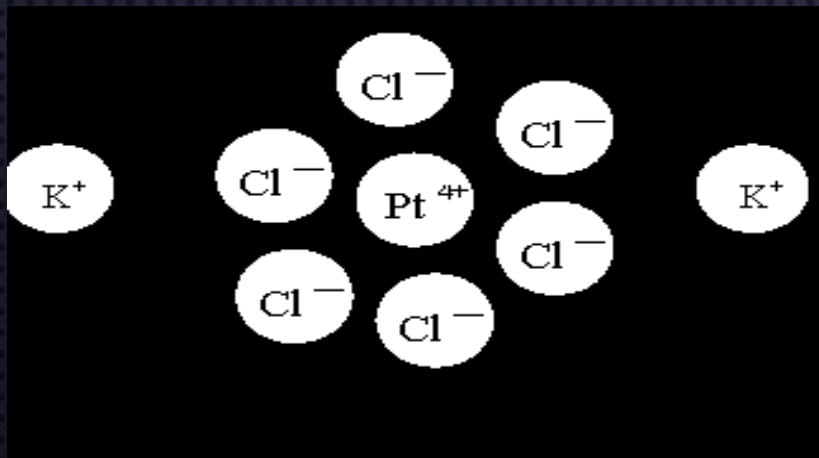


# ПЛАН

- Будова комплексних сполук.  
Координаційна теорія
- Класифікація та номенклатура  
комплексних сполук
- Стійкість комплексних сполук і їх  
застосування
- Координаційний зв'язок

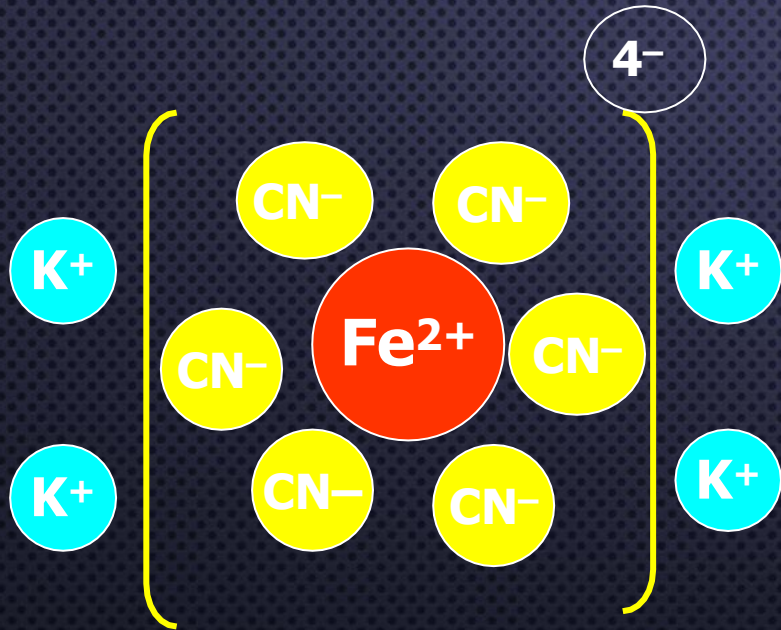
# КОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ

- Комплексними називаються сполуки, у вузлах кристалічних решіток яких містяться складні йони, утворені шляхом приєднання до центрального атома (йона) нейтральних молекул чи інших йонів протилежного знаку.





# КООРДИНАЦІЙНА ТЕОРІЯ А.ВЕРНЕР (1893 Р.)



- 1. Центральний атом, або **комплексоутворювач** – координує навколо себе певну кількість молекул чи іонів які називають **лігандами**.
- 2. Комплексоутворювач разом із лігандами складає **внутрішню сферу** комплексної сполуки.
- 3. Заряд внутрішньої сфери визначається алгебраїчною сумою ступеня окиснення комплексоутворювача і сумісних зарядів усіх лігандів.
- 4. Якщо ступінь окиснення комплексоутворювача за абсолютною величиною не дорівнює сумі зарядів усіх лігандів, то комплексна сполука містить **зовнішню сферу**.

# КООРДИНАЦІЙНА ТЕОРІЯ

- 5. Загальна кількість координаційних валентностей, за допомогою яких комплексоутворювач зв'язаний із лігандами, називається **координаційним числом** (к.ч.).
  - $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ ;
  - $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_2$ ;
  - $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$

# СКЛАДОВІ ЧАСТИНИ МОЛЕКУЛ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК

Комплексоутворювач

Ліганди

Йон зовнішньої  
сфери



Внутрішня сфера

зовнішня  
сфера

Координаційне  
число

# Характеристика КОМПЛЕКСОУТВОРЮВАЧА Ступінь окиснення

Позитивний



Негативний  
[N<sup>-3</sup>H<sub>4</sub>] Cl

Нульовий  
[Cl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]

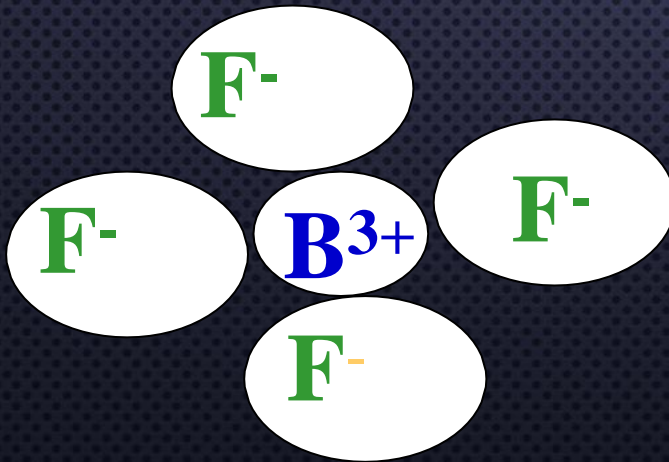


<b>Ступінь окиснення комплексотворювача</b>	<b>Координаційне число</b>	<b>Приклади</b>
<b>+1</b>	<b>2, 3</b>	<b><math>[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}</math></b>
<b>+2</b>	<b>3, 4, 6</b>	<b><math>[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2</math></b>
<b>+3</b>	<b>4, 5, 6</b>	<b><math>\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]</math></b>
<b>+4</b>	<b>6, 8</b>	<b><math>\text{H}_2[\text{SnCl}_6]</math></b>

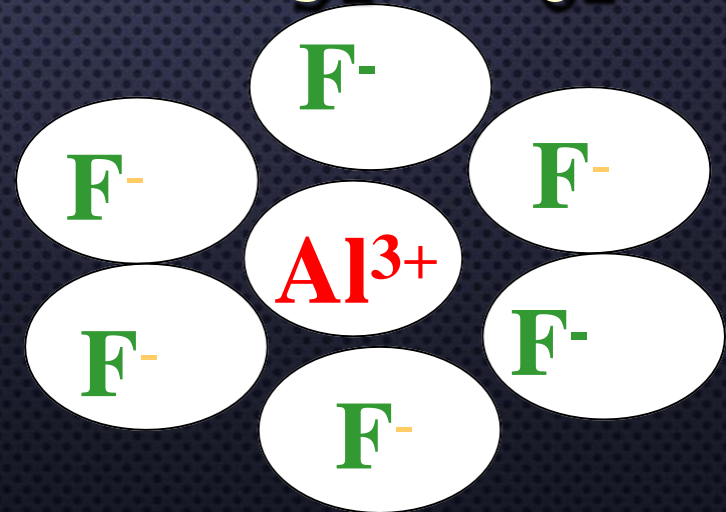
# Характеристика **комплексоутворювача**.

## Координаційне число

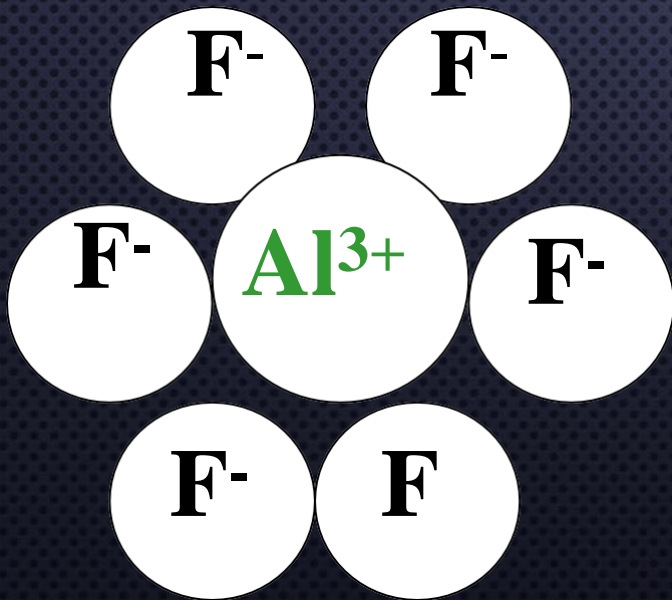
- Залежить від розмірів центрального атома та лігандів



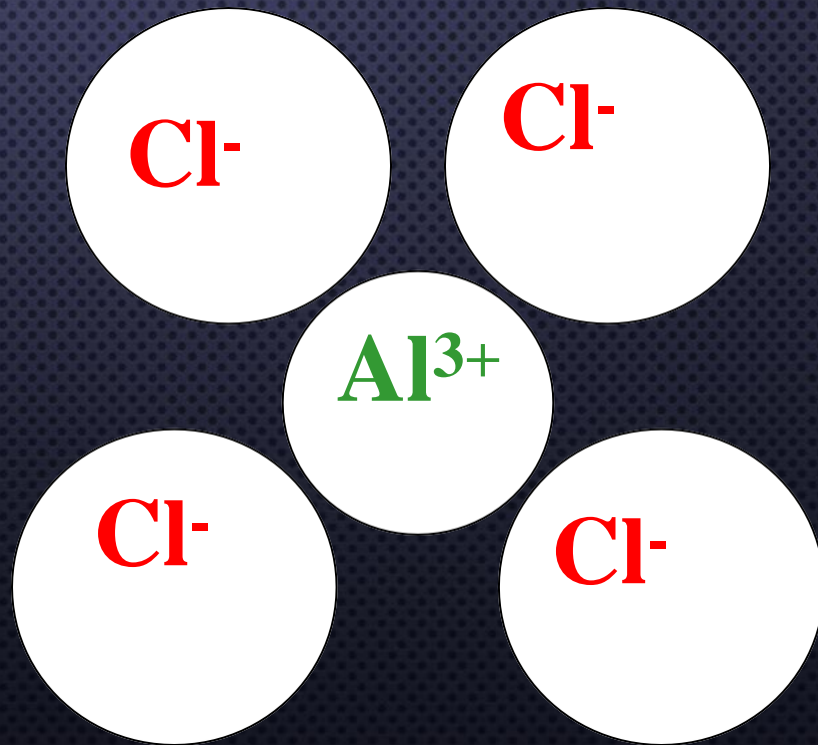
$$r_{\text{B}^{3+}} = 0,02 \text{ нм}$$



$$r_{\text{Al}^{3+}} = 0,057 \text{ нм}$$



$r_{\text{F}^-} = 0,133 \text{ HM}$



$r_{\text{Cl}^-} = 0,181 \text{ HM}$

# ЛІГАНДИ



Нейтральні  
молекули

$\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  
 $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$   
та ін.

Аніони

$\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  
 $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$   
та ін.

## КООРДИНАЦІЙНА ЄМНІСТЬ ЛІГАНДІВ

- Кількість місць, що займає навколо комплексоутворювача окрема координувана група, називається **координаційною ємністю ліганду**

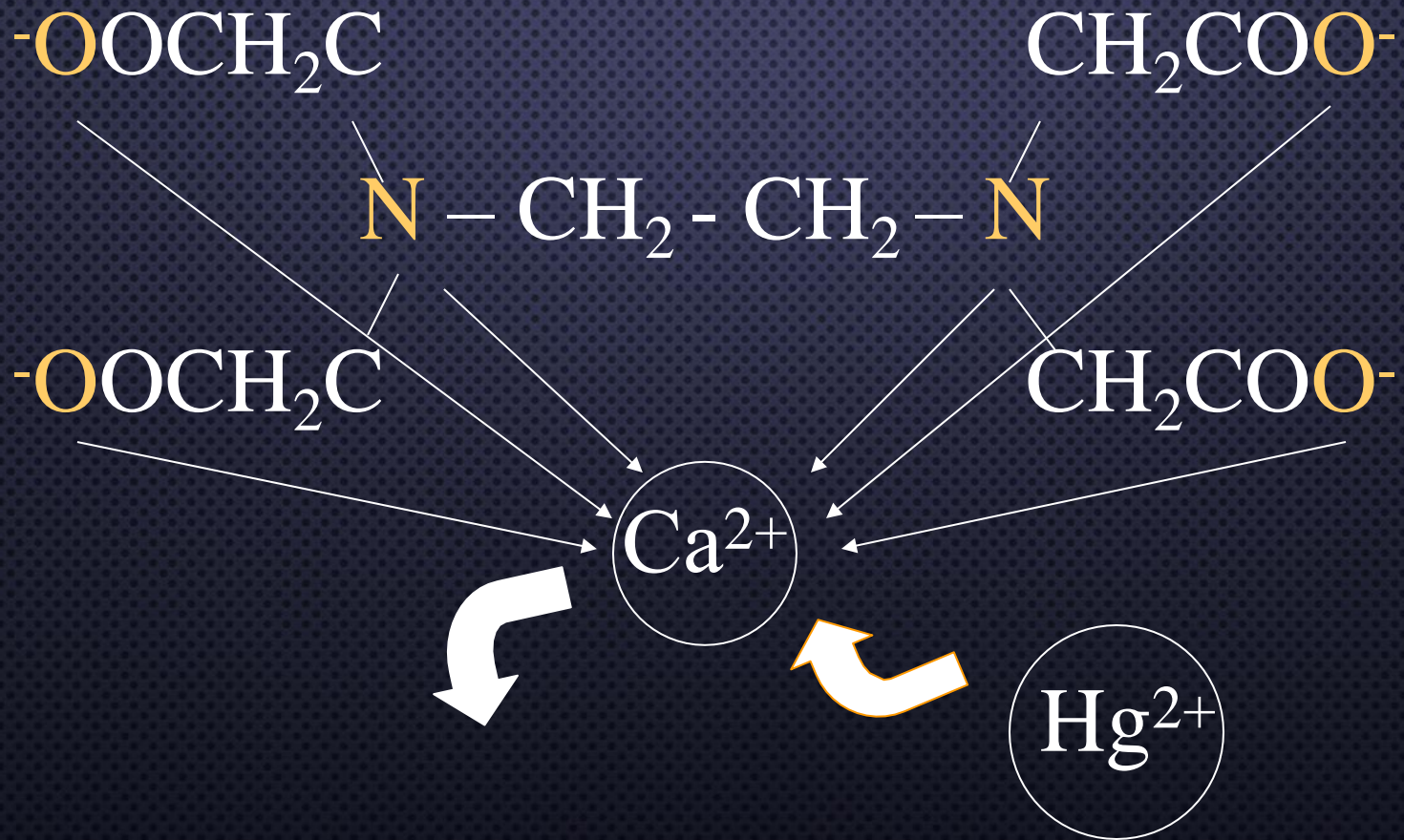
Монодентатні	Бідентатні
$\text{Cl}^-$ , $\text{CN}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{F}^-$ , $\text{I}^-$ ; молекули $\text{H}_2\text{O}$ , $\text{NH}_3$ , $\text{CO}$ .	$\text{NH}_2\text{-NH}_2$ $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

ЕДТА (ЕТИЛЕНДИАМІНТЕТРААЦЕТАТ  
–АНІОН) – ПОЛІДЕНТАТНИЙ ЛІГАНД  
(ХЕЛАТНИЙ)

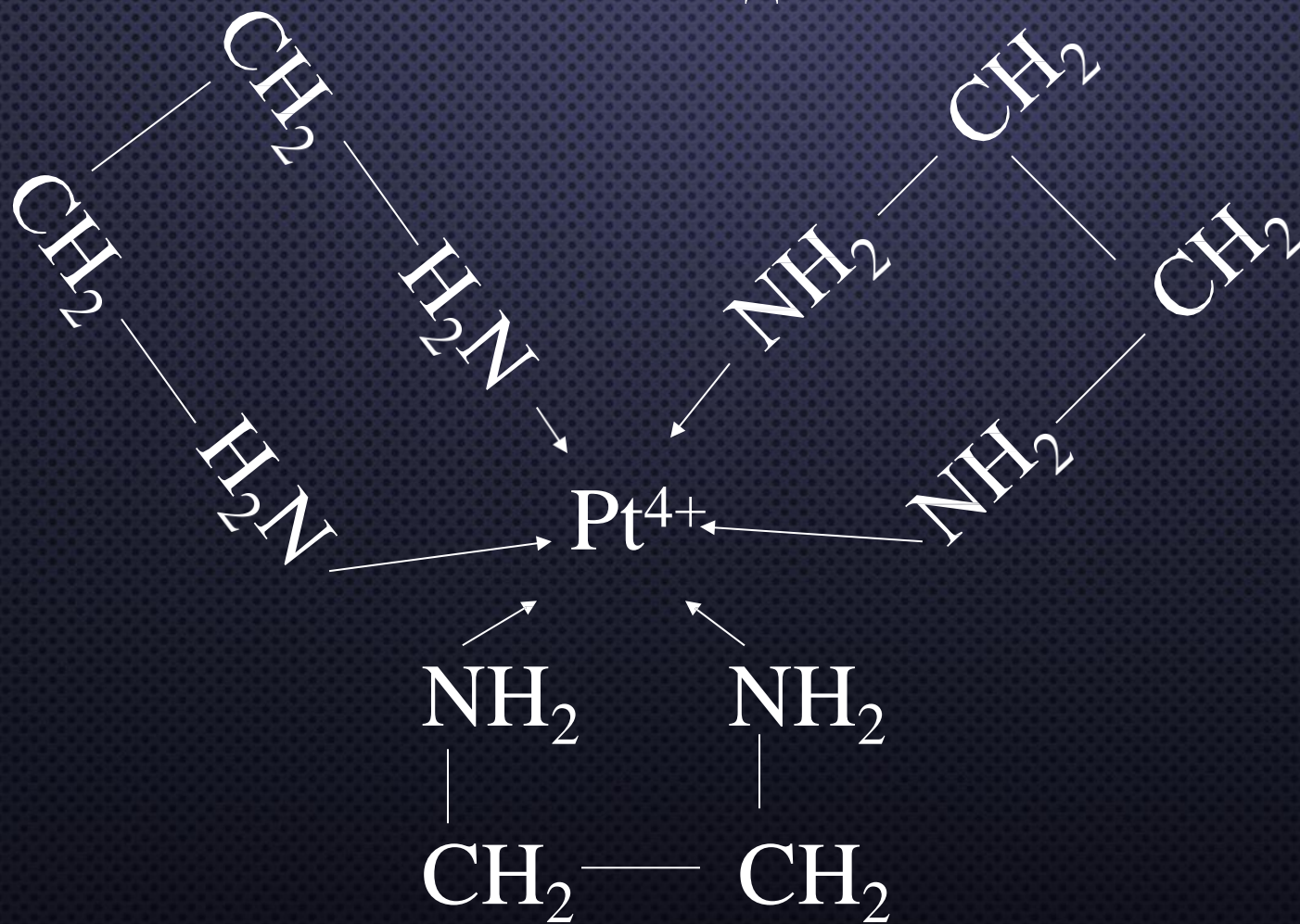
СНЕЛА (ГРЕЧ.) - КЛЕШНЯ



# -КОМПЛЕКСОНИ: (ТЕТАЦИН)

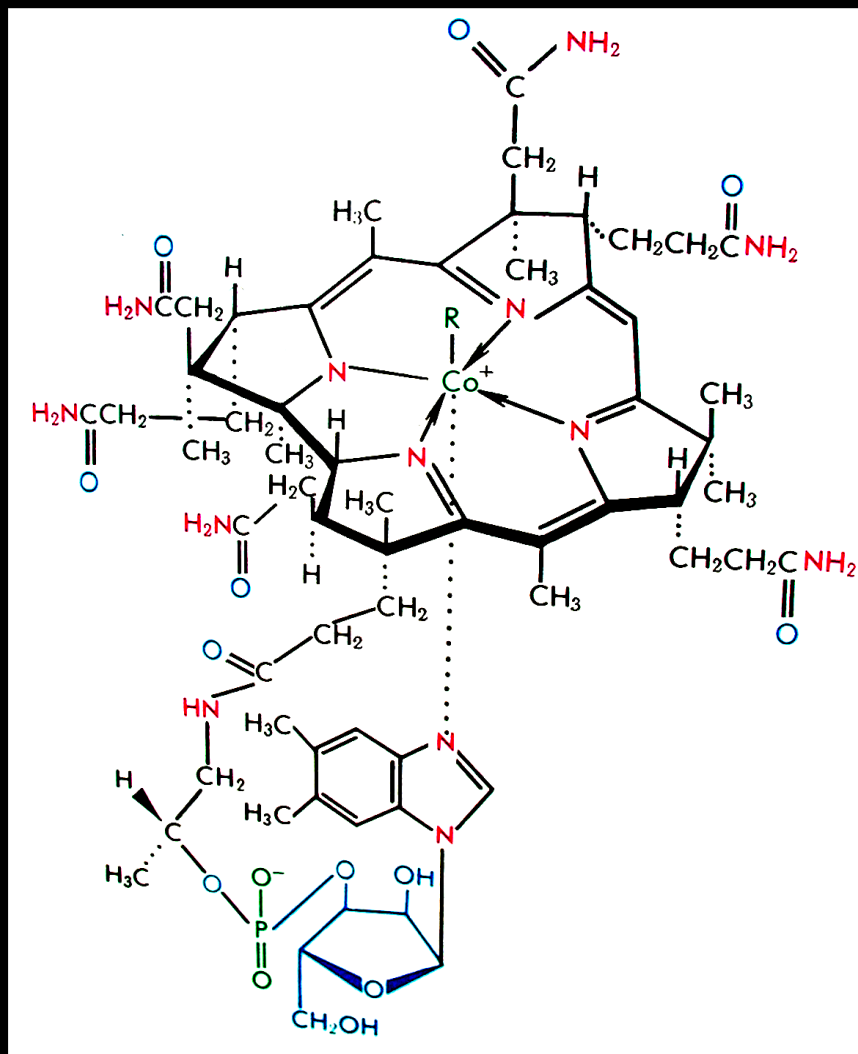


**«Хелатний ефект»** - збільшення стійкості комплексів з полідентатними лігандами порівняно з комплексами з монодентатними лігандами



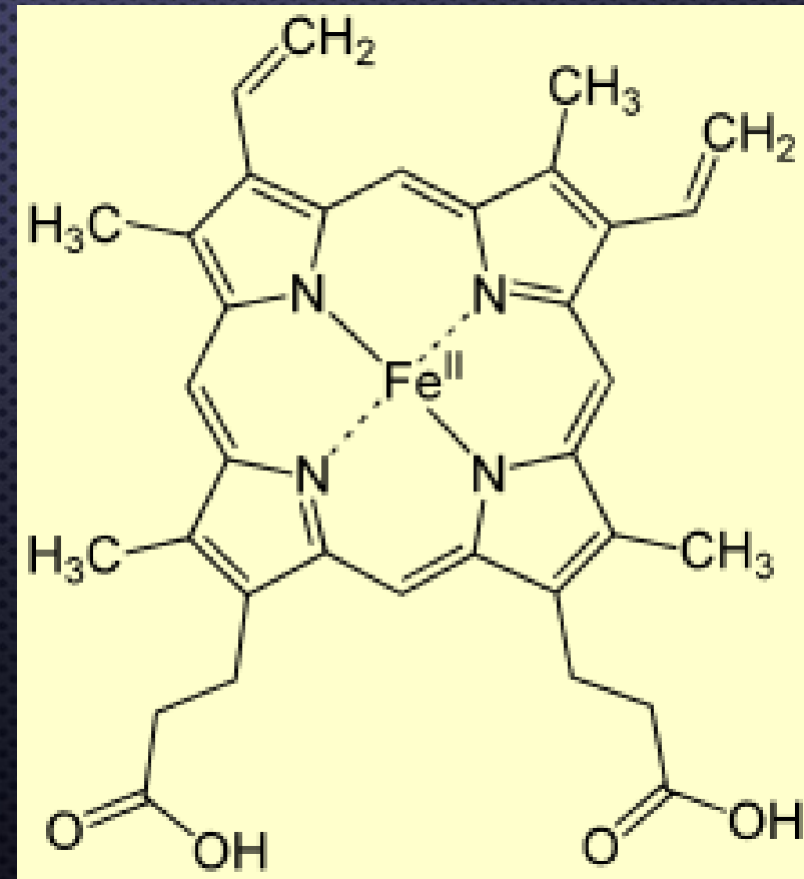
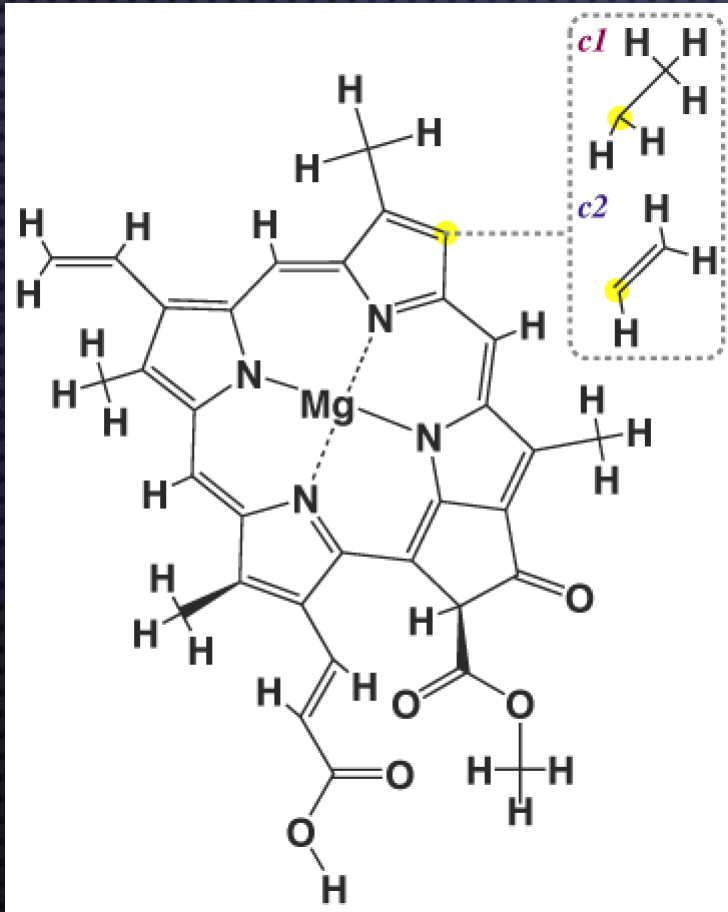


# КОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ В ПРИРОДНИХ ОБ'ЄКТАХ



**Вітамін B<sub>12</sub>**

# ХЛОРОФІЛ І ГЕМОГЛОБІН

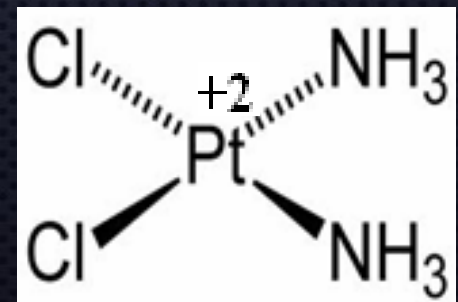
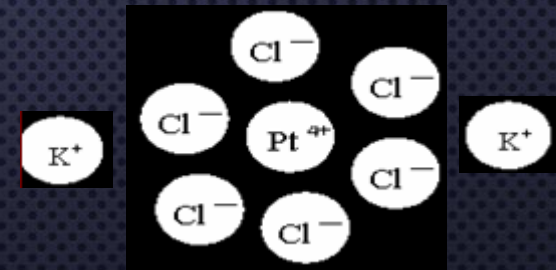
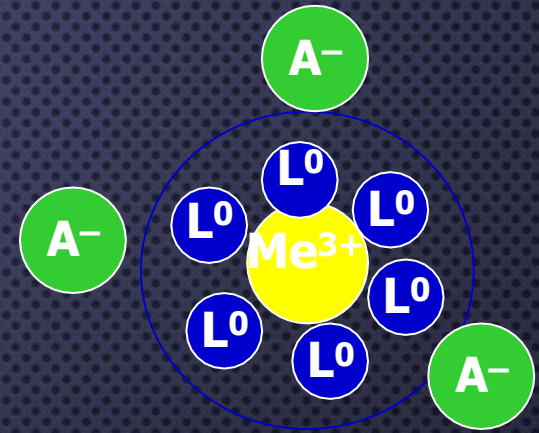


# ЛІГАНДИ

$\text{H}^-$	<i>гідридо</i>	$\text{NO}_3^-$	<i>нітрато</i>
$\text{O}^{2-}$	<i>оксо</i>	$\text{NO}_2^-$	<i>нітрито</i>
$\text{OH}^-$	<i>гідроксо</i>	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	<i>оксалато</i>
$\text{Br}^- \text{ I}^- \text{ Cl}^-$	<i>бромо, йодо..</i>	$\text{SO}_4^{2-}$	<i>сульфато</i>
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	<i>тіосульфато</i>	$\text{NH}_3$	<i>амін</i>
$\text{PO}_4^{3-}$	<i>фосфато</i>	$\text{CO}$	<i>карбоніл</i>
$\text{CN}^-$	<i>ціано</i>	$\text{NO}_2$	<i>нітро</i>
$\text{H}_2\text{O}$	<i>аква</i>	$\text{En}$ $\text{EDTA}$	<i>Етилендіамін</i> <i>Етилендіамін</i> <i>тетраацетато</i>

# КЛАСИФІКАЦІЯ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК

- **1. За знаком заряду** розрізняють такі комплексні сполуки:
- **катіонні**, які містять позитивно заряджену внутрішню сферу, наприклад:  $[\text{Ag}^+(\text{NH}_3)_2]^+$   
 $[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
- **аніонні** - з негативно зарядженою внутрішньою сферою наприклад:  $[\text{Ag}^+(\text{CN})_2]^-$ ,  $[\text{Cr}^{3+}(\text{OH})_6]^{3-}$
- **нейтральні**, які позбавлені зовнішньої сфери:  $[\text{Ni}^0(\text{CO})_4]^0$   
 $[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]^0$



# КЛАСИФІКАЦІЯ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК

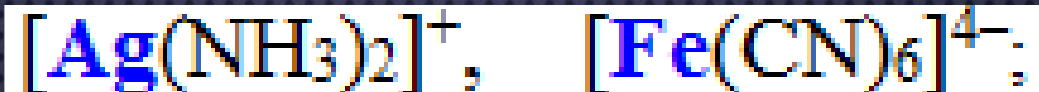
## ■ 2. Залежно від природи лігандів виділяють:

- *аквакомплекси;*
- *аміакати:*  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ;
- *карбоніли*, що мають за ліганди молекули оксиду Карбону (II):  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ ;
- *гідроксокомплекси:*  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ ;
- *ацидокомплекси*, в яких лігандами є аніони різних кислот;
- *змішані комплекси*, у внутрішній сфері яких містяться ліганди різної природи:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$ .

# КЛАСИФІКАЦІЯ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК

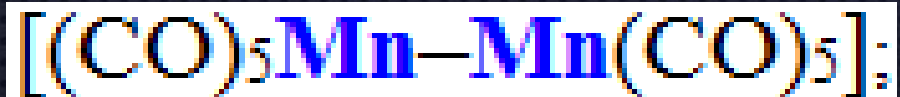
- 4. ЗА КІЛЬКІСТЮ ЯДЕР КОМПЛЕКСИ БУВАЮТЬ:

- **МОНОЯДЕРНІ КОМПЛЕКСИ**

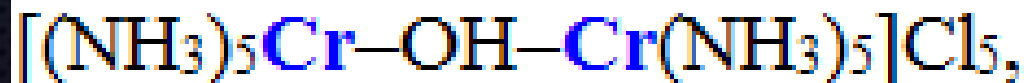


- **ПОЛІЯДЕРНІ КОМПЛЕКСИ,**

- **КЛАСТЕРИ,**



- **МІСТКОВІ КОМПЛЕКСИ,**



# НОМЕНКЛАТУРА КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК

- Згідно з Міжнародною номенклатурою IUPAC :
- У назві аніонної комплексної сполуки після назви катіону у називному відмінку окремим словом подається перелік лігандів і зазначається корінь латинської назви комплексоутворювача з додаванням закінчення **-ат** та його ступеня окиснення (римською цифрою у дужках) .



Калій

гекса

ціано

феррат

(III)

# НОМЕНКЛАТУРА КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК

- При називанні *катіонної* комплексної сполуки спочатку окремим словом перелічують ліганди, додаючи назву комплексоутворювача у називному відмінку та його ступінь окиснення, далі наводять назву аніона:



тетраамін меркурій (II)

хлорид



гекса аква ферум (III)

сульфат



# НОМЕНКЛАТУРА КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК

У назві нейтрального комплексу після переліку лігандів подають назву комплексоутворювача у **називному** відмінку та його ступінь окиснення:



□ **Перелік лігандів** відбувається у послідовності: аніонні, нейтральні, катіонні

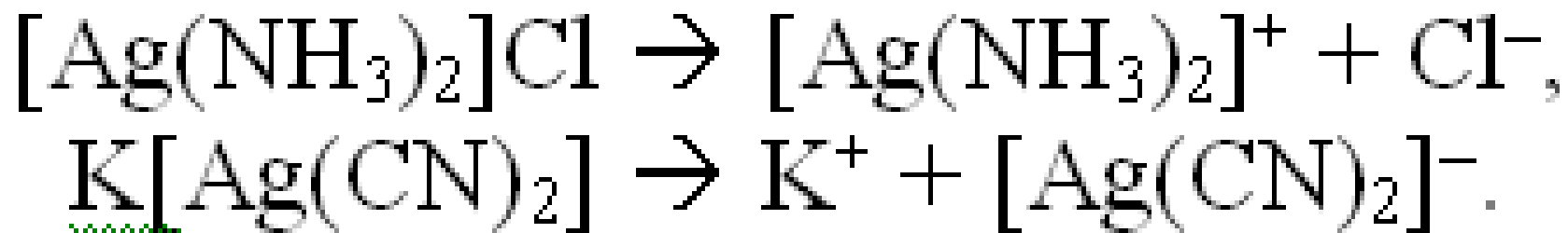
КОВАЛЕНТНИЙ  
ЗВ'ЯЗОК (ДИСОЦІАЦІЯ  
ПО ТИПУ СЛАБКОГО  
ЕЛЕКТРОЛІТУ)



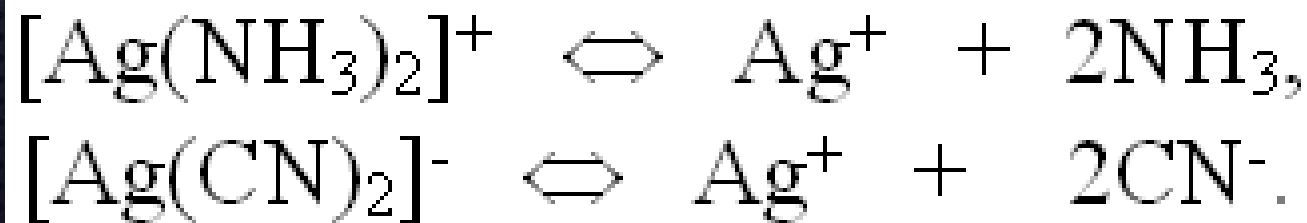
Йоний зв'язок  
(дисоціація по типу сильного  
електроліту)

# СТІЙКІСТЬ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК

- Первинна дисоціація:



- Вторинна дисоціація

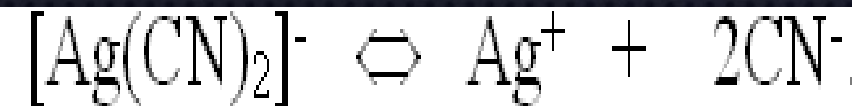


# КОНСТАНТА НЕСТІЙКОСТІ

- Константа нестійкості комплексного йона – це константа рівноваги процесу вторинної дисоціації комплексного йону. Наприклад:



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



$$K_{\text{нест.}} [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{CN}^-]^2}{[[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-]} = 10^{-22}$$

# РІВНОВАГИ У РОЗЧИНАХ КОМПЛЕКСІВ

- Руйнування комплексів обумовлено конкуренцією за ліганд або комплексотвірник:



$$K_{\text{ч}}=4.6 \cdot 10^{-14} < \text{ДР}=1.7 \cdot 10^{-21}$$



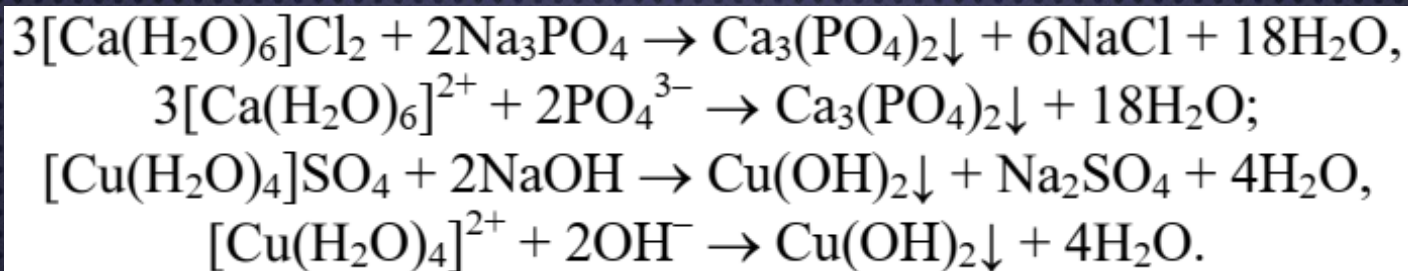
$$K_{\text{ч}}=4.6 \cdot 10^{-14} > K_{\text{ч}}=3.6 \cdot 10^{-17}$$



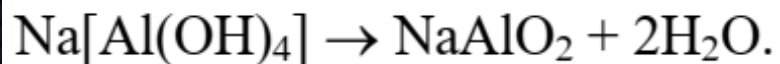
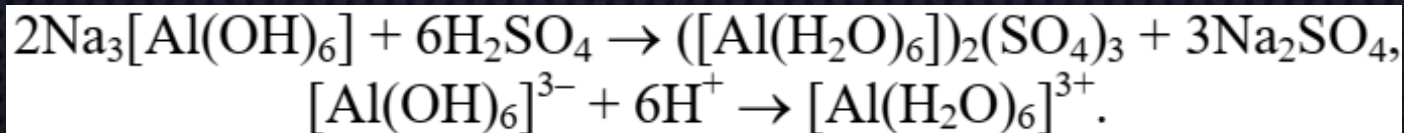
$$K_{\text{ч}}=4.6 \cdot 10^{-14} > K_{\text{ч}}=5 \cdot 10^{-20}$$

# РУЙНУВАННЯ КОМПЛЕКСІВ

**Аквакомплекси:** при додаванні розчинів таких сполук, іони яких утворюють з центральним атомом комплексу нерозчинний осад



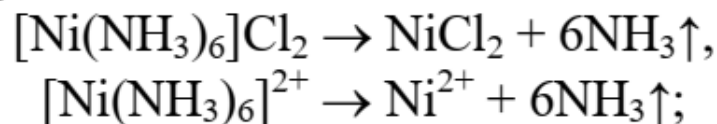
**Гідроксокомплекси:** існують тільки у лужному середовищі, здебільшого нестійкі до нагрівання, у нейтральному, тим більше у кислому середовищі швидко руйнуються



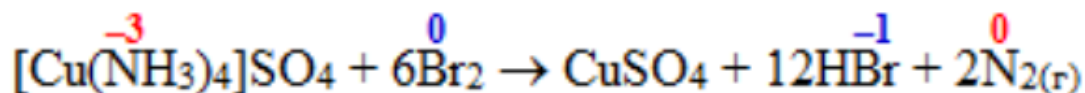
# РУЙНУВАННЯ КОМПЛЕКСІВ

## Руйнуватися аміакати можуть різними способами

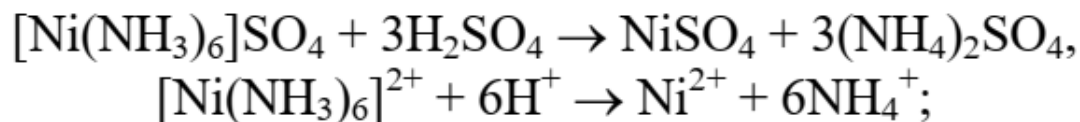
- при нагріванні, наприклад:



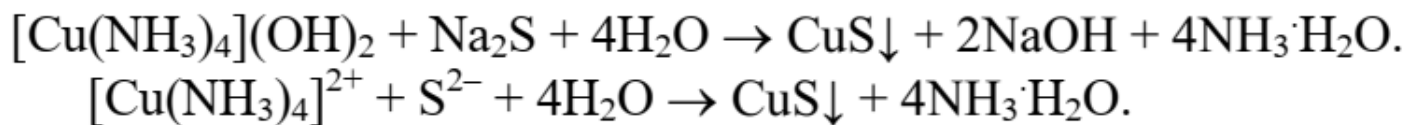
- при окисненні:



- при дії речовин, здатних переводити молекулу  $\text{NH}_3$  в стійкий комплексний іон  $\text{NH}_4^+$  (який не містить неподілених електронних пар і тому не може виконувати функцію ліганду):



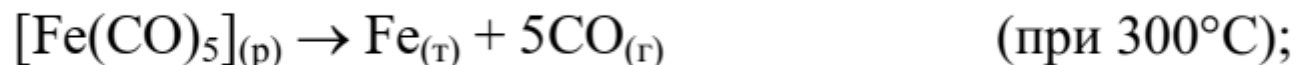
- при зв'язуванні центрального атома у вигляді малорозчинного осаду:



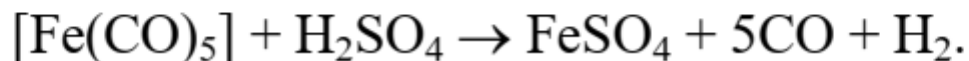
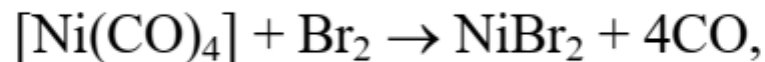
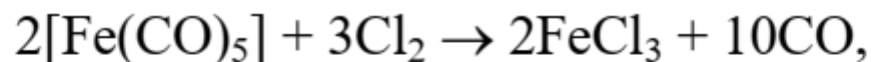
# РУЙНУВАННЯ КОМПЛЕКСІВ

## Карбоніли

Руйнуються карбоніли при нагріванні:



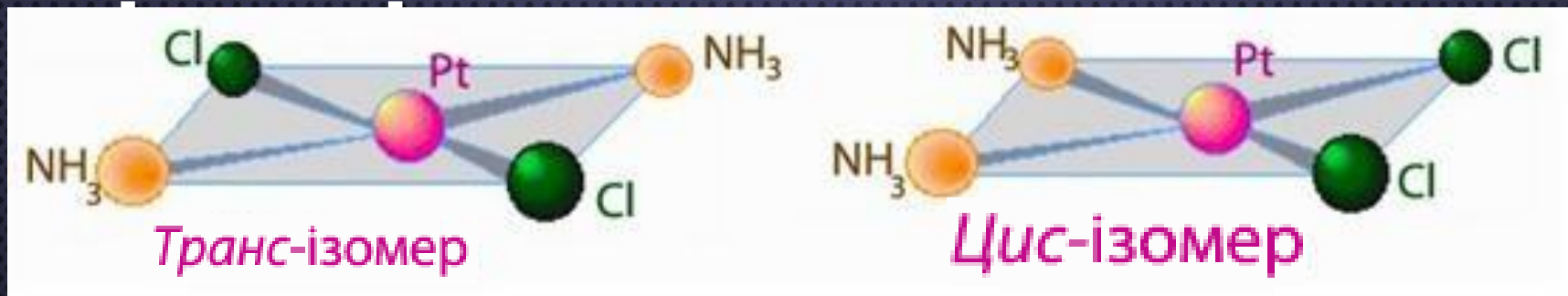
при взаємодії з галогенами і кислотами, яка проходить достатньо енергійно:



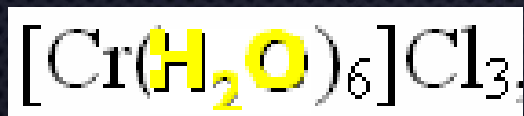


# ІЗОМЕРІЯ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК

## ■ 1. Просторова, або геометрична



## 2. Сольватна ізомерія



фіолетовий



зелений

# ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК У КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУКАХ

## **Метод валентних зв'язків (Полінг, Слейтер, 1934р.)**

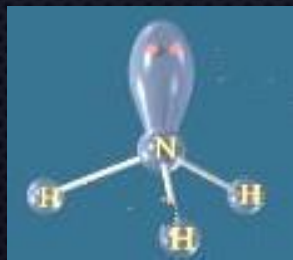
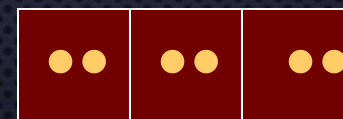
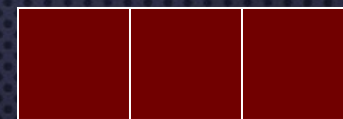
- Між комплексоутворювачем і лігандом виникає донорно-акцепторний зв'язок, на утворення якого ліганди (донори) надають свої неподілені електронні пари, а комплексоутворювач (акцептор) – вакантні орбіталі
- Атомні орбіталі, що беруть участь в утворенні зв'язків, піддаються гібридизації, тип якої зумовлюється кількістю, природою та електронною структурою лігандів і яка, в свою чергу, зумовлює геометричну форму комплексу.



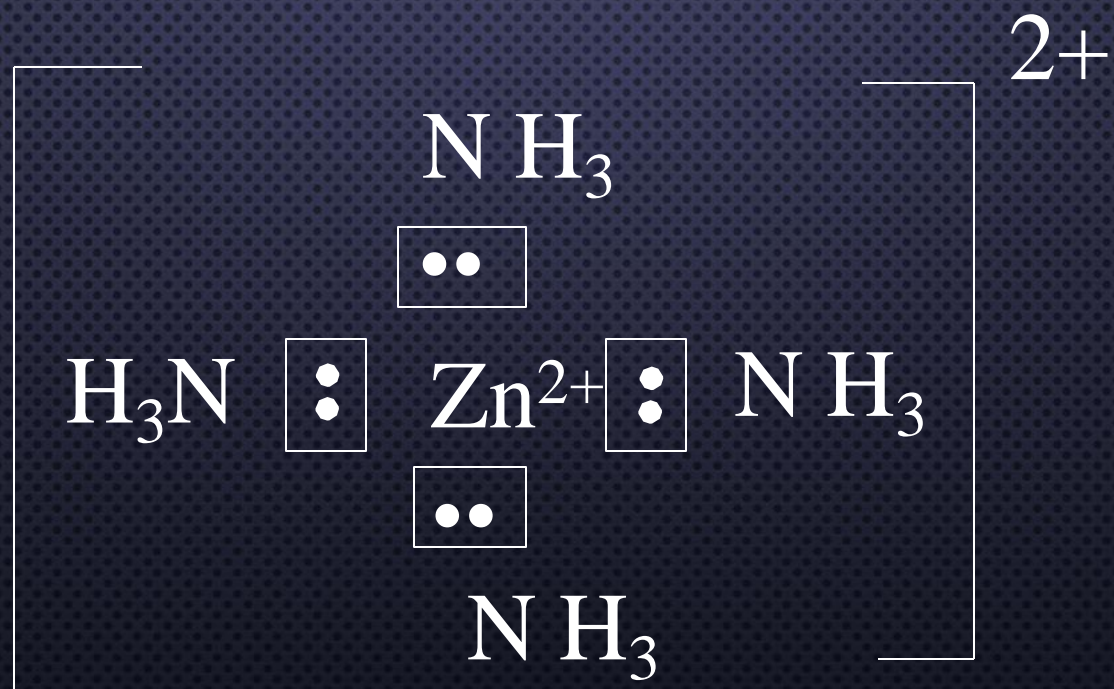
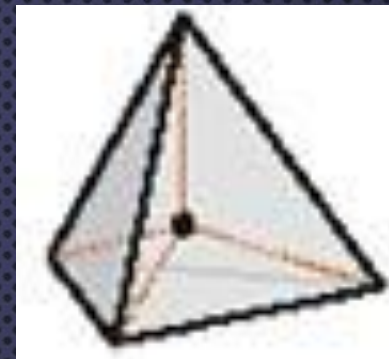
3d

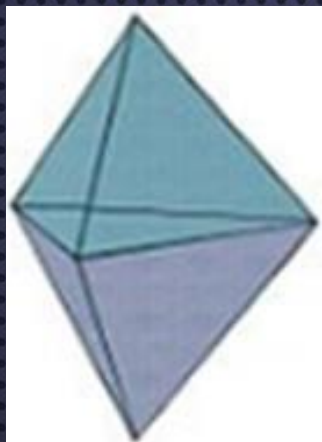
4s

4p

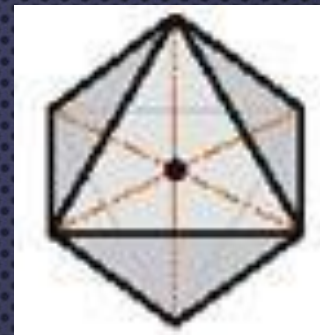


$sp^3$





$d^2sp^3$

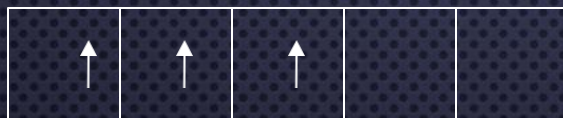


3d

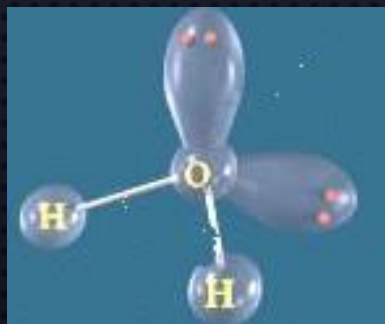
4s

4p



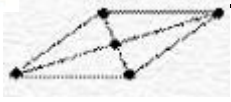



$\text{Cr}^{3+}$ :



$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$



# ТИП ГІБРИДИЗАЦІЇ ТА ФОРМА ЙОНУ

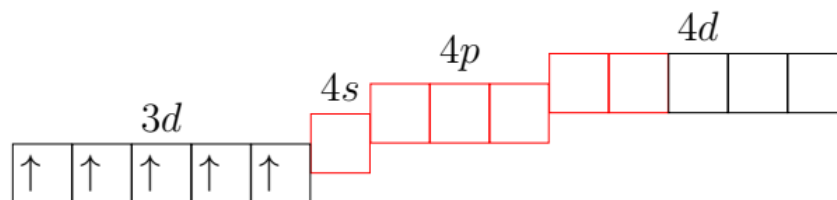
конфігурація іона	Тип гібридизації
лінійна 	$sp$
Плоский трикутник 	$sp^2, sd^2$
Тетраедр 	$sp^3, sd^3$
Плоский квадрат 	$sp^2d,$
Тригональна біпіраміда 	$sp^3d$
октаедр 	$sp^3d^2$

# ВЛАСТИВОСТІ КОМПЛЕКСНИХ ЙОНІВ

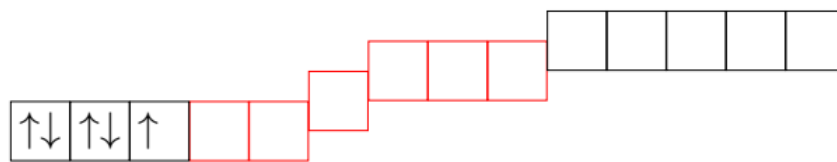
- **Магнітні властивості** комплексу залежать від наявності неспарених електронів. Комплекс виявляє парамагнітні властивості якщо є неспарені електрони, а якщо всі електрони спарені, то комплекс діамагнітний.

## Порівняння властивостей комплексів Fe (III)

- Порівняємо комплекси  $[\text{FeF}_6]^{3-}$  і  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$
- Центральний атом –  $\text{Fe}^{3+}$  з конфігурацією  $3d^5 4s^0$
- З огляду на природу лігандів комплекс  $[\text{FeF}_6]^{3-}$  буде високоспіновим (розщеплення незначне)



а  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  – низькоспіновим (значне розщеплення):



- Орбіталі для утворення зв'язку, різні (червоні) – різна стійкість комплексів ( $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  стійкіший).
- $[\text{FeF}_6]^{3-}$  – безбарвний, а  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  – коричневий

$\text{CO}$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NCS}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$



# ЗАСТОСУВАННЯ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК

**Комплексні  
сполуки**

```
graph TD; A[Комплексні сполуки] --- B[Гальванічні покриття]; A --- C[одержання металів Na3[AlF6]]; A --- D[Захист від корозії]; A --- E[Аналітична хімія Ліки];
```

**Гальванічні  
покриття**

**одержання  
металів  
 $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$**

**Захист  
від корозії**

**Аналітична  
хімія  
Ліки**

# ПРИКЛАД

**Приклад** Скласти координаційну формулу комплексної сполуки, що містить частинки  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ , написати рівняння первинної та вторинної дисоціації, а також вираз константи нестійкості.

Спочатку необхідно визначити центральний атом



Координаційне число, як правило, вдвічі більше за ступінь окиснення

4

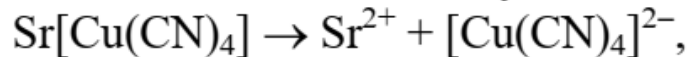
Лігандами можуть бути електронейтральні молекули, що містять атоми з неподіленими електронними парами, або негативно заряджені іони



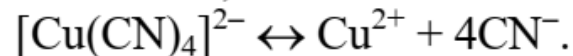
$\text{Sr}[\text{Cu}(\text{CN})_4]$  – стронцій тетраціанокупрат (II)

# ПРИКЛАД

Первинна, або електролітична дисоціація відбувається згідно з рівнянням:



а вторинна (дисоціація комплексного іона) –



Вторинна дисоціація проходить дуже незначною мірою, тому підлягає закону діючих мас і характеризується константою рівноваги, яку у випадку комплексного іона називають константою нестійкості:

$$K_{\text{нест}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{CN}^-]^4}{[[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}]} = 5 \cdot 10^{-28}$$