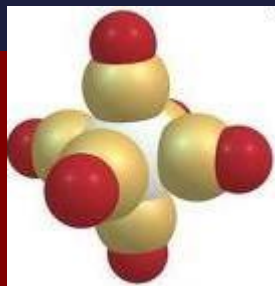


КОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ



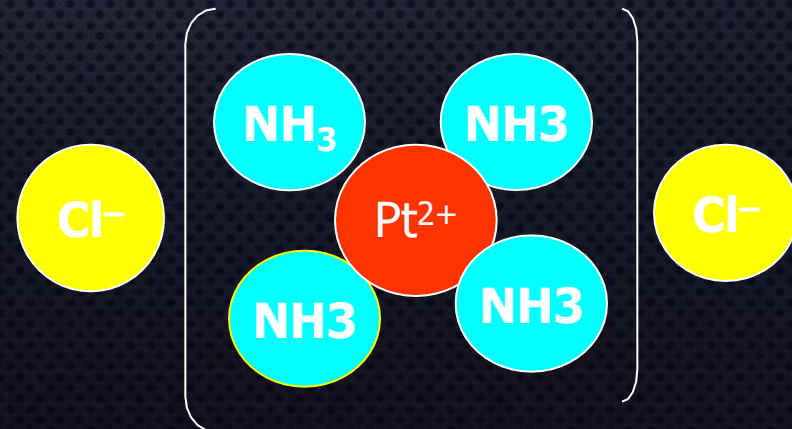
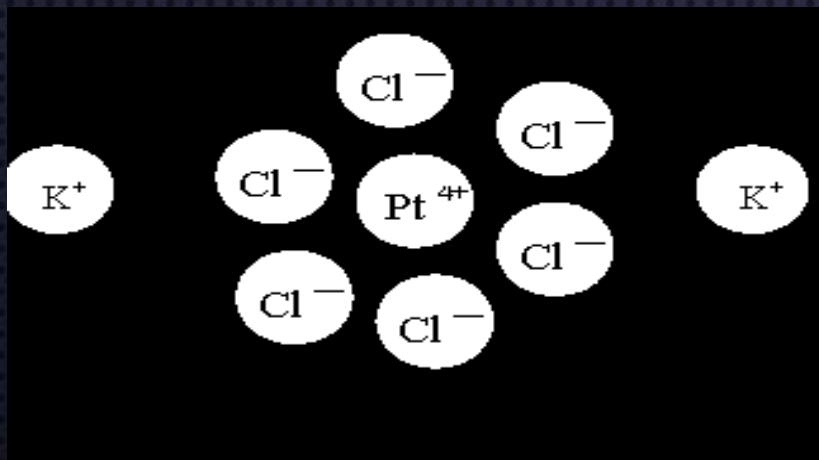


ПЛАН

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

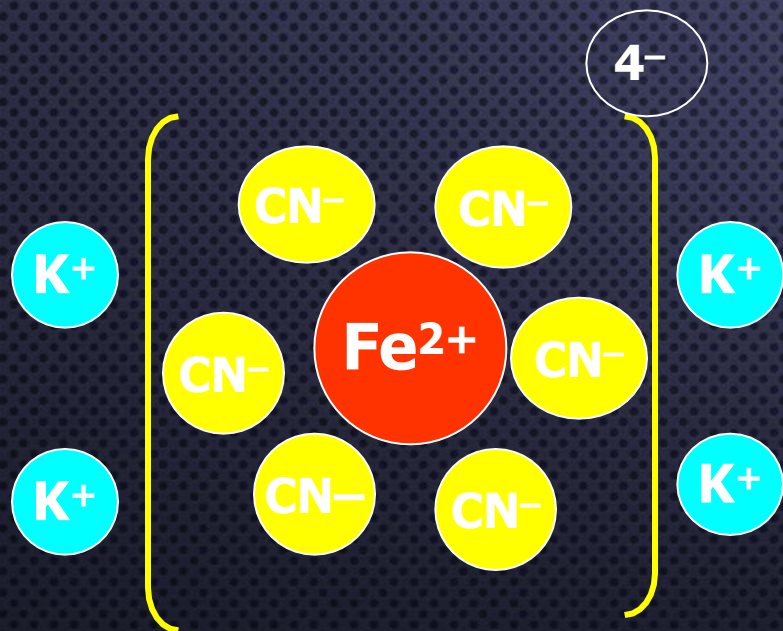
КОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ

- 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 **комплексотворювач** – координує навколо себе певну кількість молекул чи іонів які називають **лігандами**.
- 2. Комплексотворювач разом із лігандами складає **внутрішню сферу** комплексної сполуки.
- 3. Заряд внутрішньої сфери визначається алгебраїчною сумою ступеня окиснення комплексотворювача і сумісних зарядів усіх лігандів.
- 4. Якщо ступінь окиснення комплексотворювача 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 комплексотворювача Ступінь окиснення

Позитивний



Негативний
 $[\text{N}^{-3}\text{H}_4] \text{Cl}$

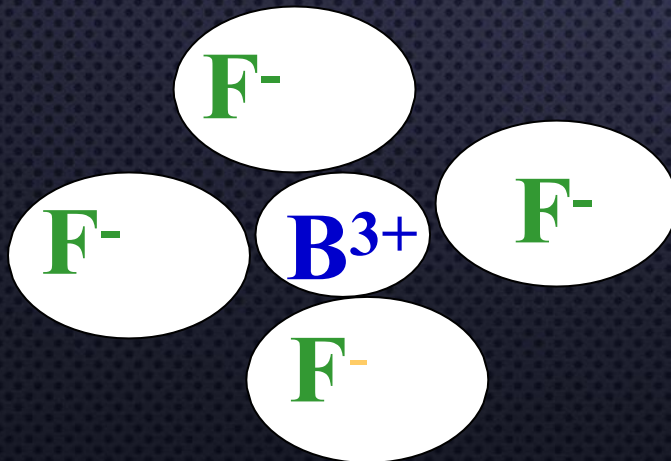
Нульовий
 $[\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$

Ступінь окиснення комплексо- утворювача	Координа- ційне число	Приклади
+1	2, 3	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$
+2	3, 4, 6	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$
+3	4, 5, <u>6</u>	$\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$
+4	<u>6</u>, 8	$\text{H}_2[\text{SnCl}_6]$

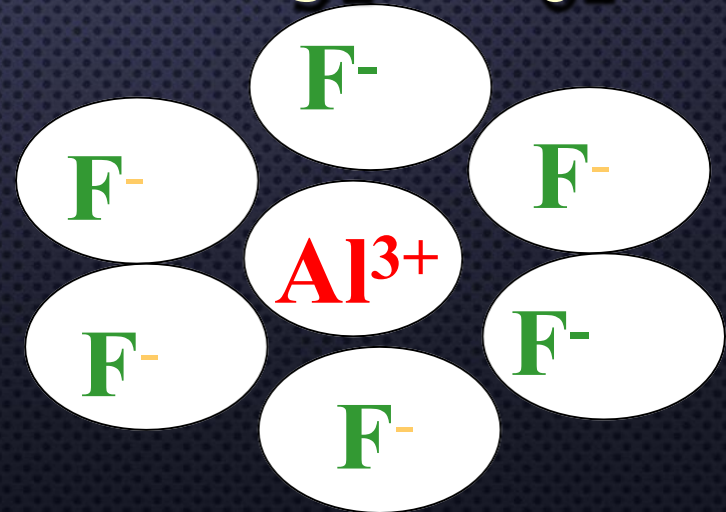
Характеристика **комплексотворювача**.

Координаційне число

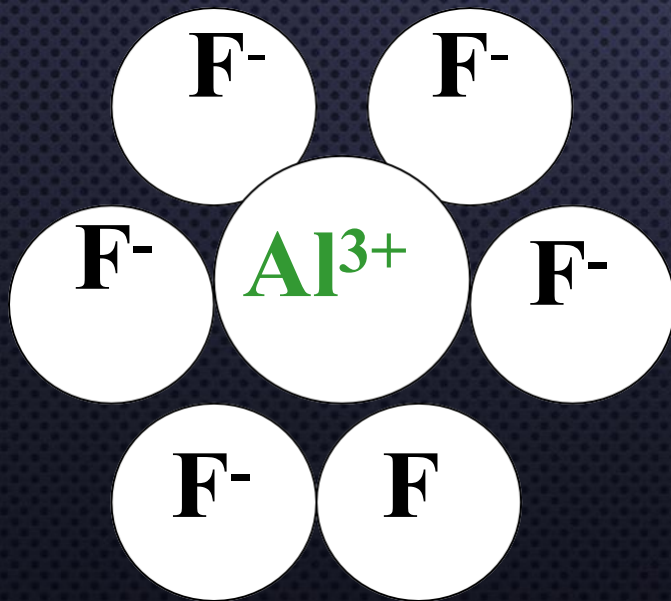
- Залежить від розмірів центрального атома та лігандів



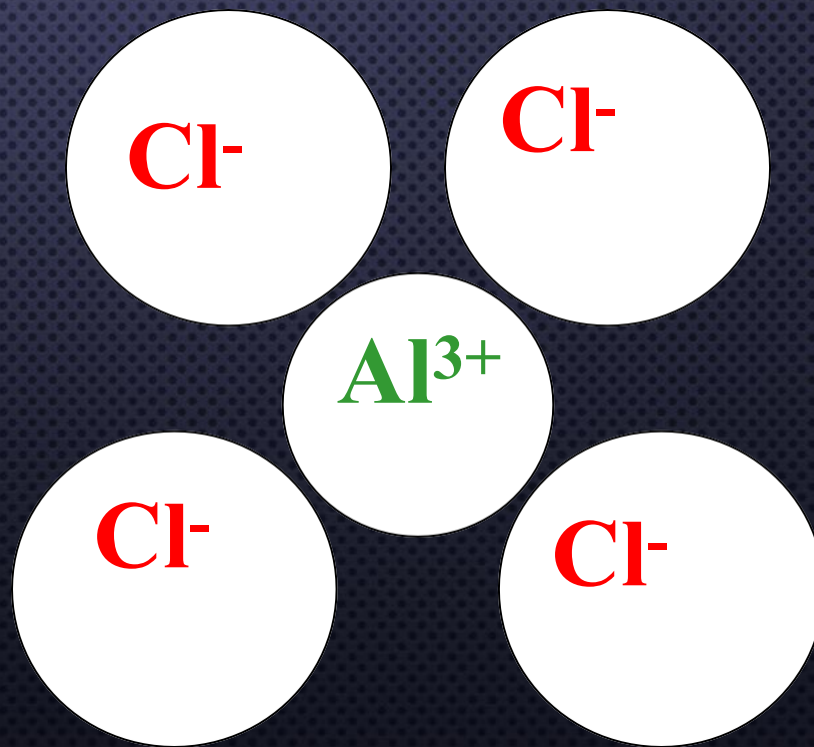
$$r_{\text{B}}^{3+} = 0,02 \text{ нм}$$



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



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



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

ЛІГАНДИ



The diagram features the word 'ЛІГАНДИ' (Ligands) in large yellow letters at the top center. Two white curved arrows originate from the left and right sides of this word, pointing downwards to the categories 'Нейтральні молекули' (Neutral molecules) and 'Аніони' (Anions) respectively.

Нейтральні
молекули

NH_3 , H_2O , CO ,
 NO , N_2 , O_2
та ін.

Аніони

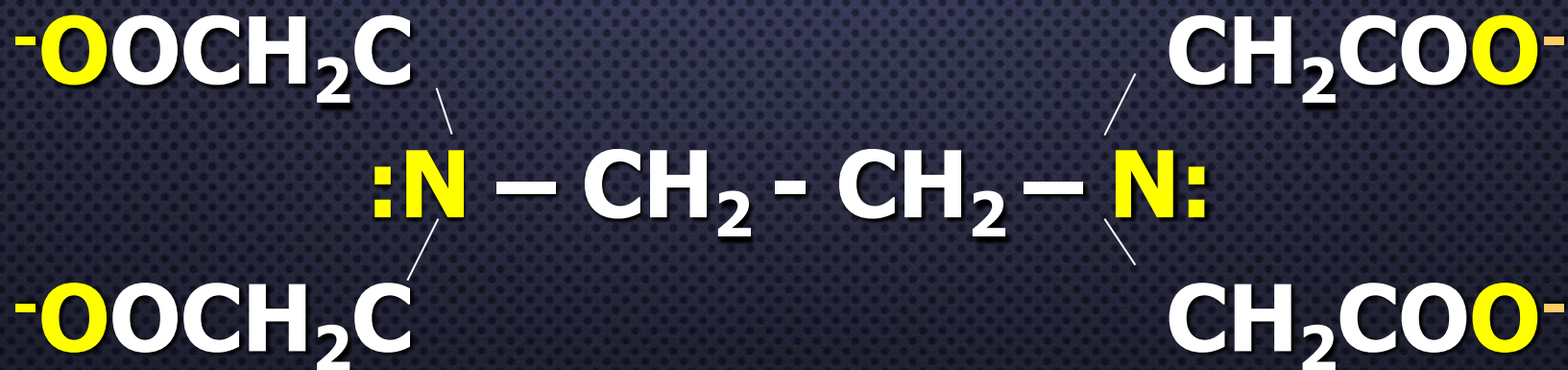
Cl^- , Br^- , I^- , OH^- ,
 SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
та ін.

КООРДИНАЦІЙНА ЄМНІСТЬ ЛІГАНДІВ

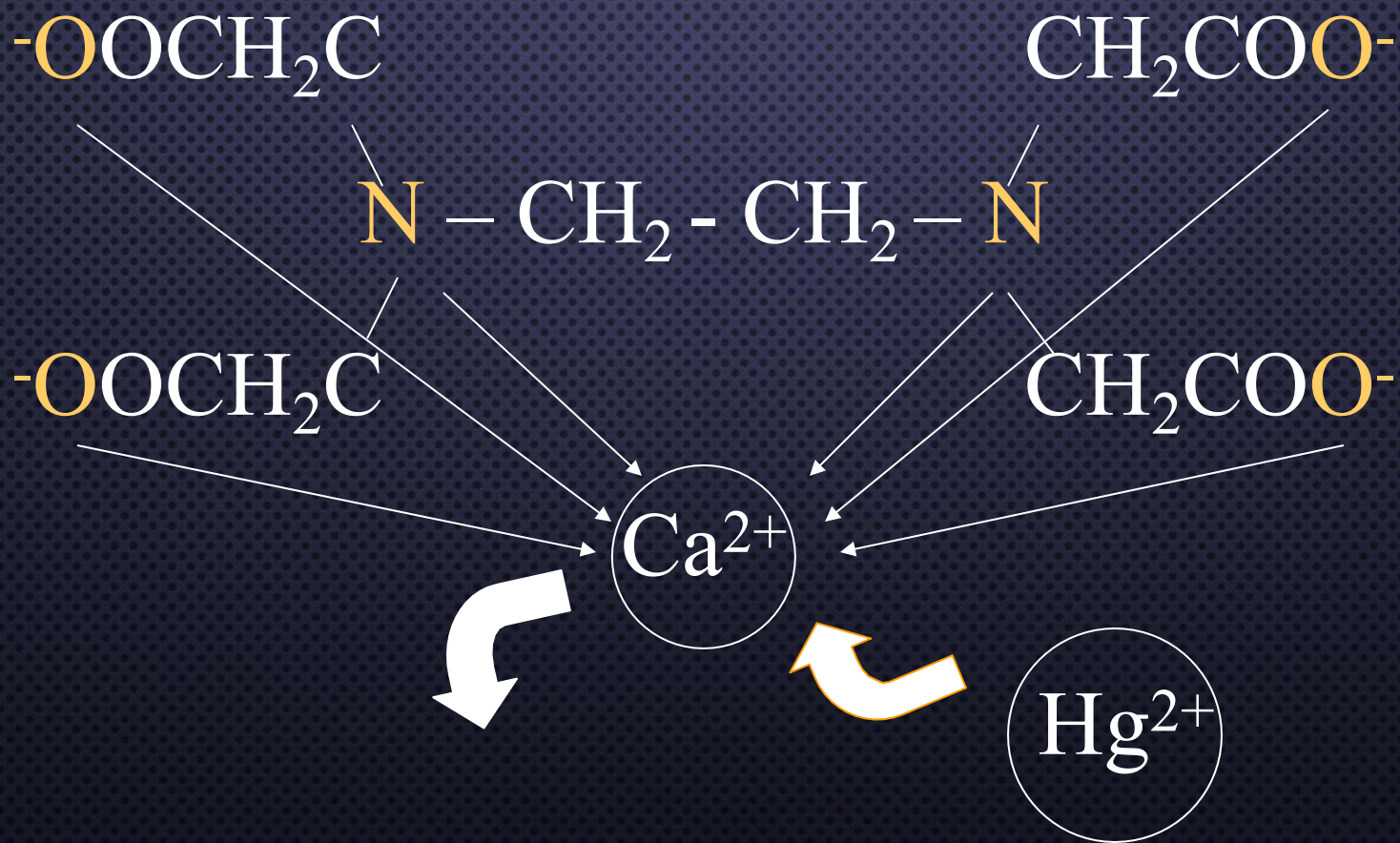
- Кількість місць, що займає навколо комплексоутворювача окрема координована група, називається **координаційною ємністю ліганду**

Монодентатні	Бідентатні
Cl^- , CN^- , Br^- , F^- , I^- ; молекули H_2O , NH_3 , CO .	$\text{NH}_2\text{--NH}_2$ SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

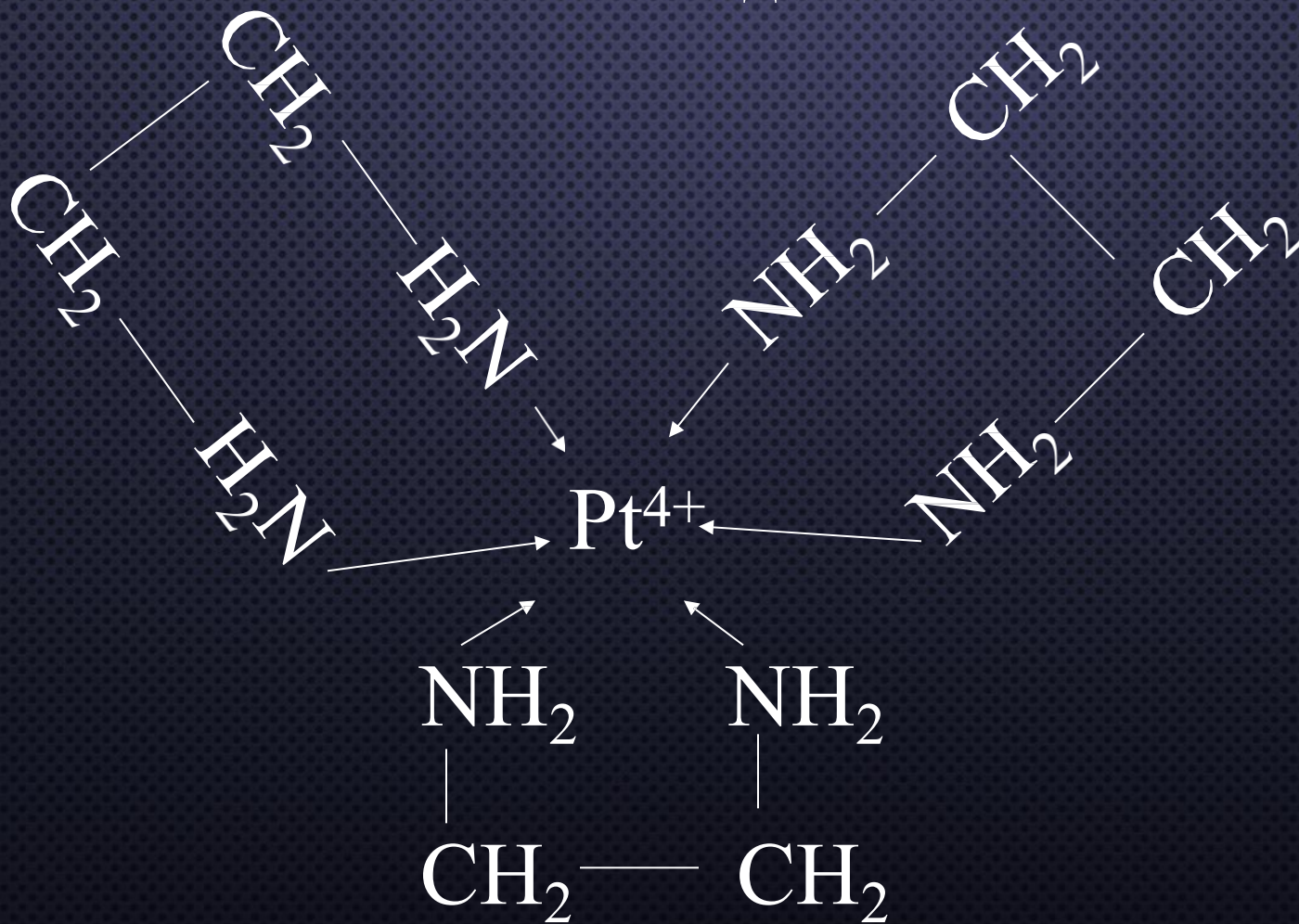
ЕДТА (ЕТИЛЕНДИАМІНТЕТРААЦЕТАТ
–АНІОН) – ПОЛІДЕНТАТНИЙ ЛІГАНД
(ХЕЛАТНИЙ)
CHELA (ГРЕЧ.) - КЛЕШНЯ



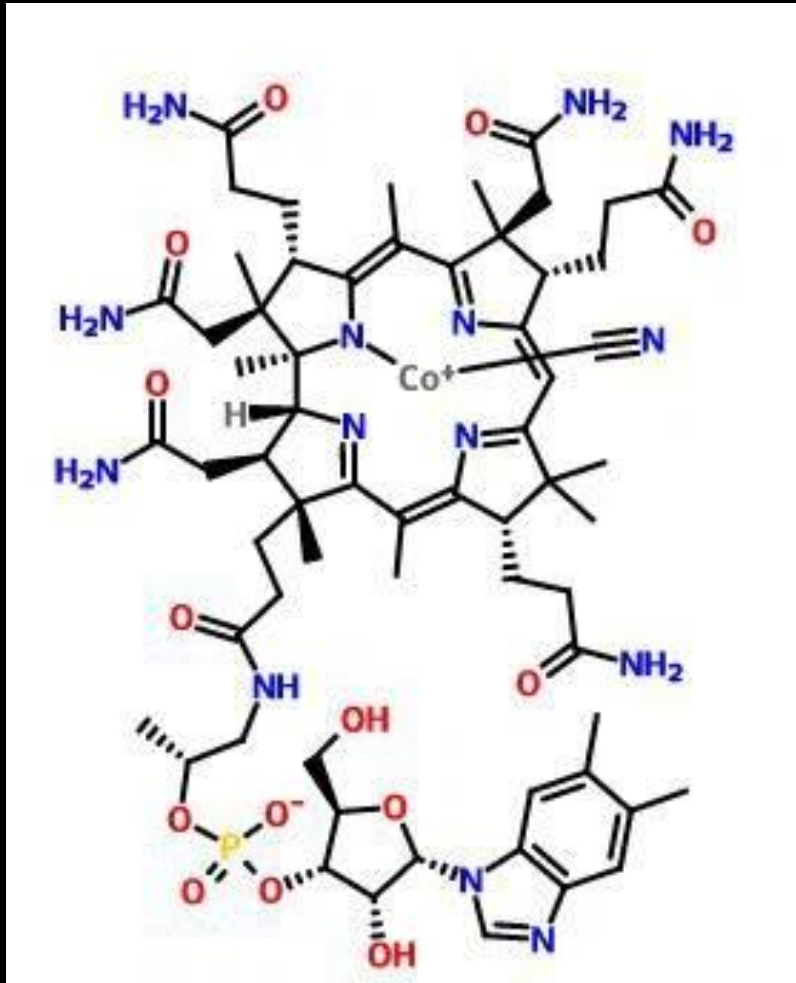
-КОМПЛЕКСОНИ: (ТЕТАЦИН)



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

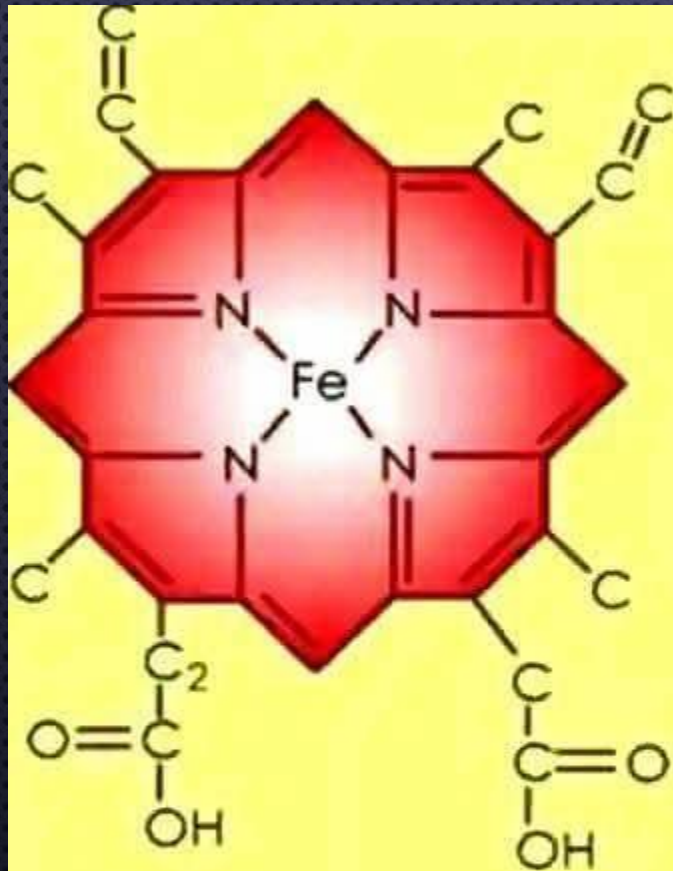


КОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ В ПРИРОДНИХ ОБ'ЄКТАХ



Вітамін B₁₂

ГЕМОГЛОБІН ТА ХЛОРОФІЛ



Human Blood
Hemoglobin



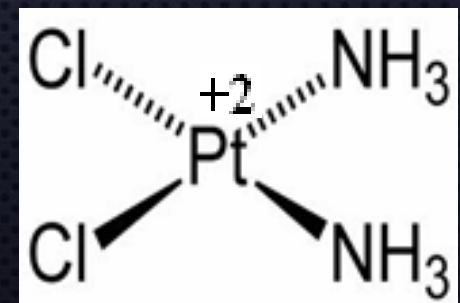
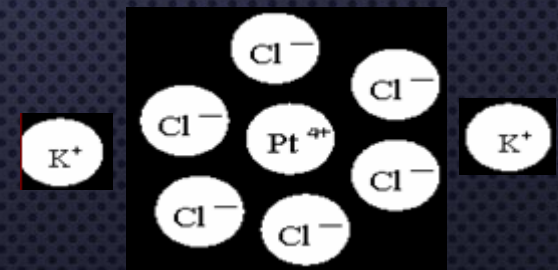
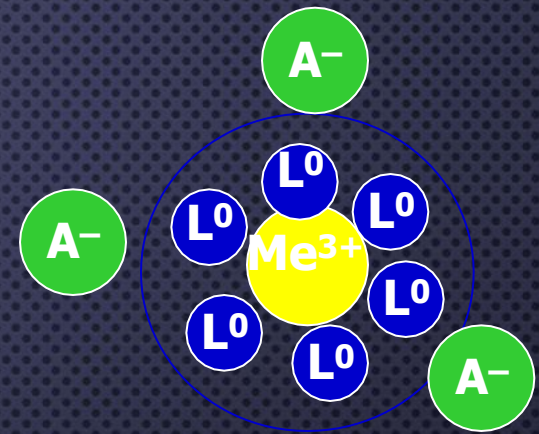
Plant Chlorophyll

ЛІГАНДИ

H^-	<i>гідридо</i>	NO_3^-	<i>нітрато</i>
O^{2-}	<i>оксо</i>	NO_2^-	<i>нітрито</i>
OH^-	<i>гідроксо</i>	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	<i>оксалато</i>
$\text{Br}^- \text{ I}^- \text{ Cl}^-$	<i>бromo, йодо..</i>	SO_4^{2-}	<i>сульфато</i>
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	<i>тіосульфато</i>	NH_3	<i>амін</i>
PO_4^{3-}	<i>фосфато</i>	CO	<i>карбоніл</i>
CN^-	<i>ціано</i>	NO_2	<i>нітро</i>
H_2O	<i>аква</i>	En	<i>Етилендіамін</i>
		ЕДТА	<i>Етилендіамін 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**

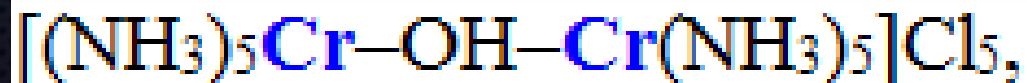


- **ПОЛІЯДЕРНІ КОМПЛЕКСИ**

- **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

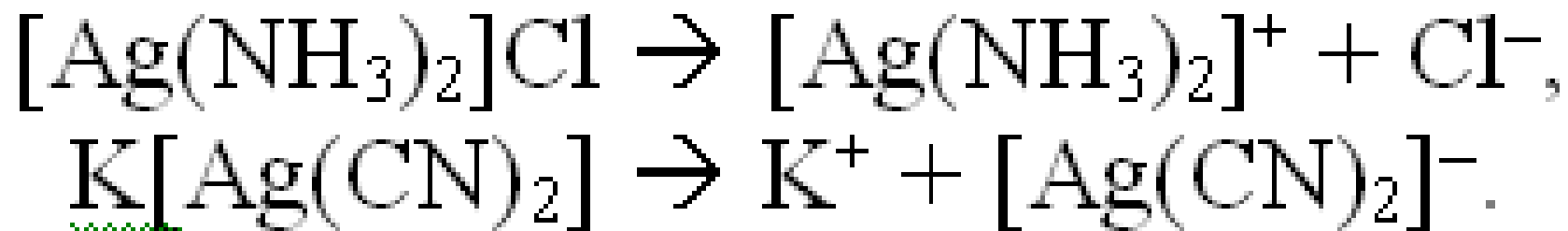
КОВАЛЕНТНИЙ
ЗВ'ЯЗОК (ДИСОЦІАЦІЯ
ПО ТИПУ СЛАБКОГО
ЕЛЕКТРОЛІТУ)



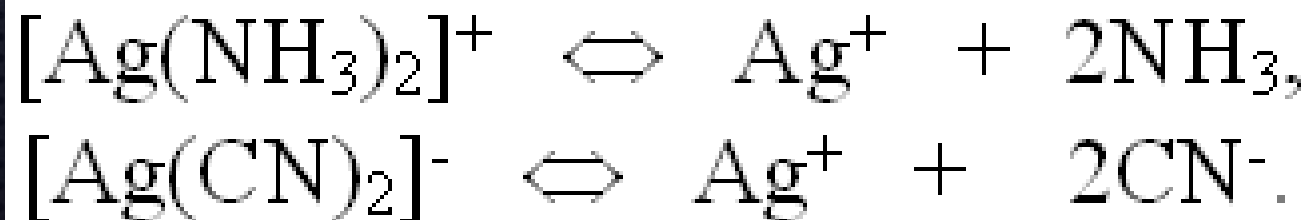
Йонний зв'язок
(дисоціація по типу сильного
електроліту)

СТІЙКІСТЬ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК

- Первинна дисоціація:



- Вторинна дисоціація

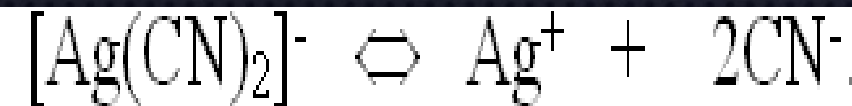


КОНСТАНТА НЕСТІЙКОСТІ

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



$$K_{\text{нест.}} [Ag(NH_3)_2]^+ = \frac{[Ag^+] \cdot [NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2]^+} = 6 \cdot 10^{-8}$$



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

РІВНОВАГИ У РОЗЧИНАХ КОМПЛЕКСІВ

- Руйнування комплексів обумовлено конкуренцією за ліганд або комплексотвірник:



$$K_{\text{H}} = 4.6 \cdot 10^{-14} > DP = 1.7 \cdot 10^{-21}$$



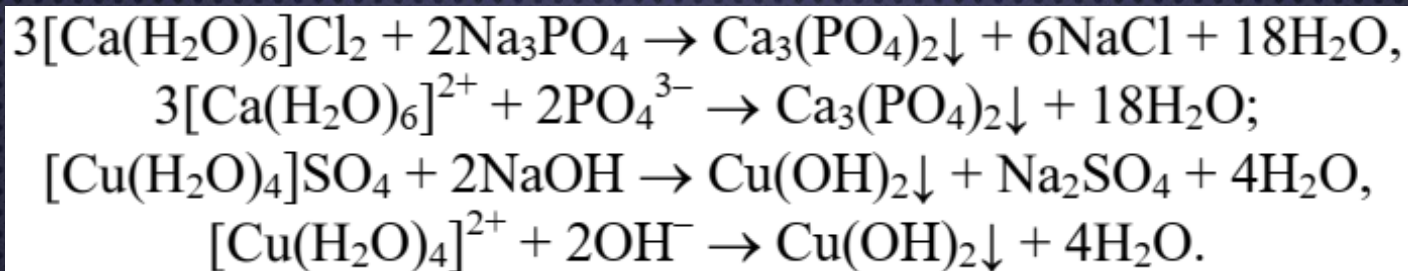
$$K_{\text{H}} = 4.6 \cdot 10^{-14} > K_{\text{H}} = 3.6 \cdot 10^{-17}$$



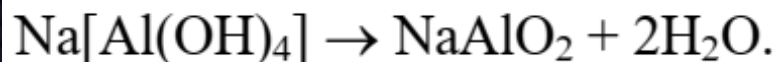
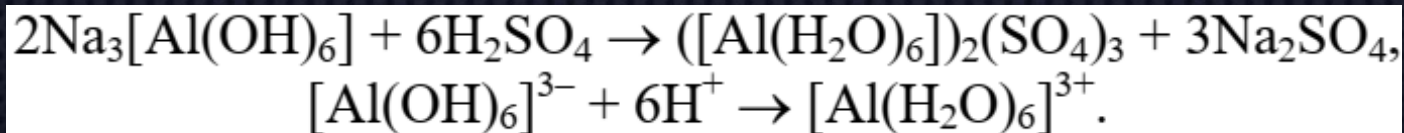
$$K_{\text{H}} = 4.6 \cdot 10^{-14} > K_{\text{H}} = 5 \cdot 10^{-20}$$

РУЙНУВАННЯ КОМПЛЕКСІВ

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



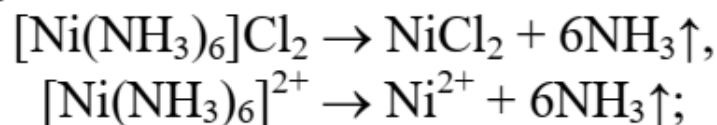
Гідроксокомплекс: існують тільки у лужному середовищі, здебільшого нестійкі до нагрівання, у нейтральному, тим більше у кислому середовищі швидко руйнуються



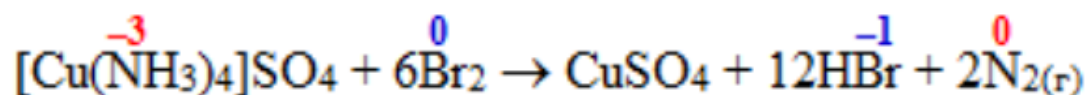
РУЙНУВАННЯ КОМПЛЕКСІВ

Руйнуватися **аміакати** можуть різними способами

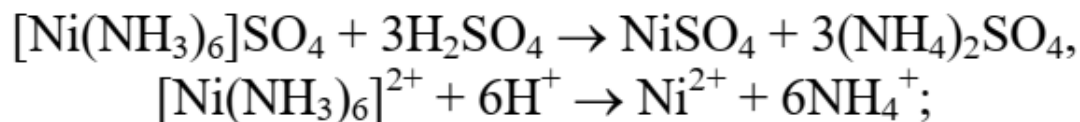
- при нагріванні, наприклад:



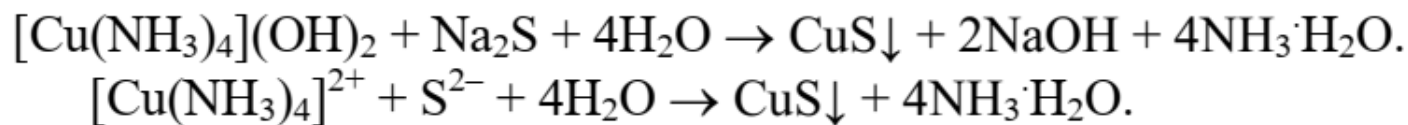
- при окисненні:



- при дії речовин, здатних переводити молекулу NH_3 в стійкий комплексний іон NH_4^+ (який не містить неподілених електронних пар і тому не може виконувати функцію ліганду):



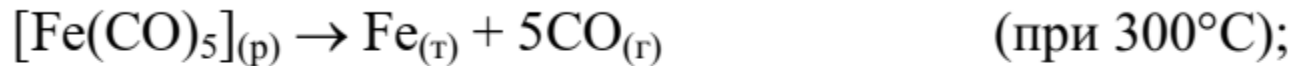
- при зв'язуванні центрального атома у вигляді малорозчинного осаду:



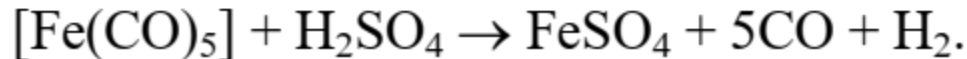
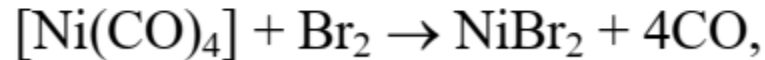
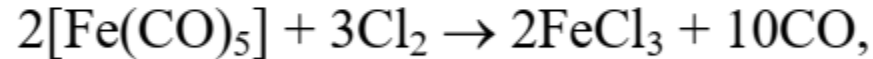
РУЙНУВАННЯ КОМПЛЕКСІВ

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.)

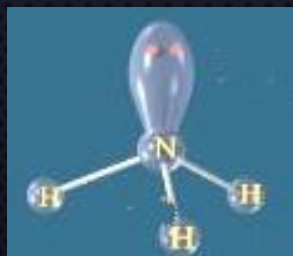
- Між комплексоутворювачем і лігандом виникає донорно-акцепторний зв'язок, на утворення якого ліганди (донори) надають свої неподілені електронні пари, а комплексоутворювач (акцептор) – вакантні орбіталі
- Атомні орбіталі, що беруть участь в утворенні зв'язків, піддаються гібридизації, тип якої зумовлюється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



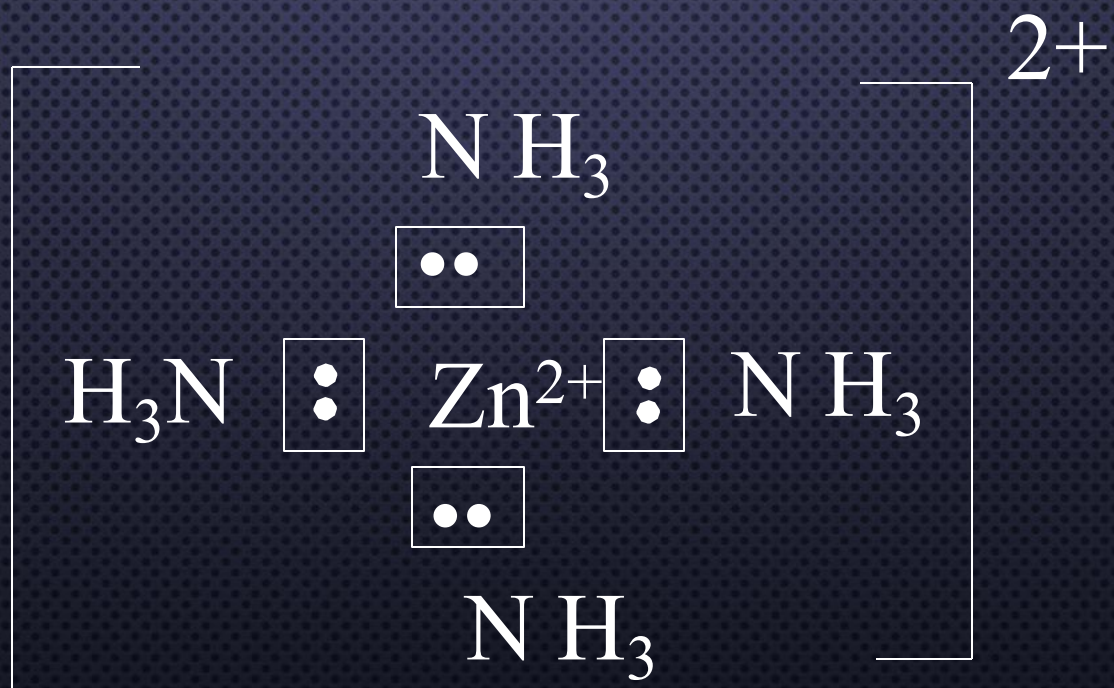
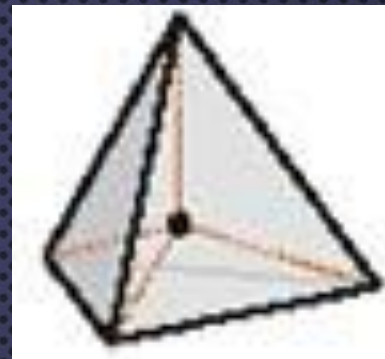
3d

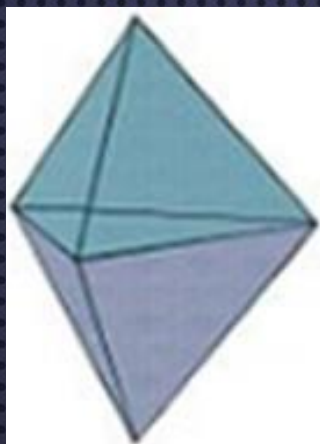
4s

4p

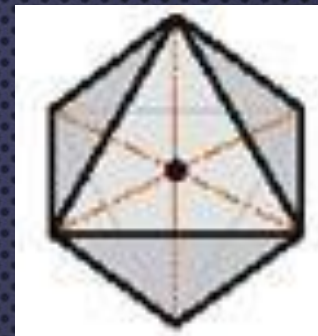


sp^3





d^2sp^3



3d

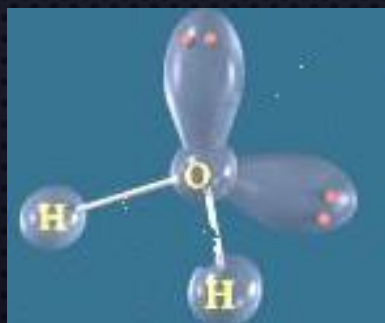
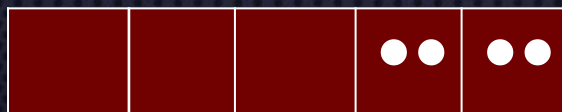
4s

4p

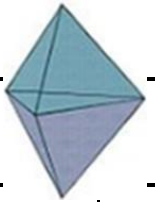
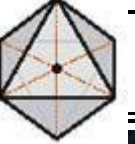
Cr^{3+} :



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



ТИП ГІБРИДИЗАЦІЇ ТА ФОРМА ЙОНУ

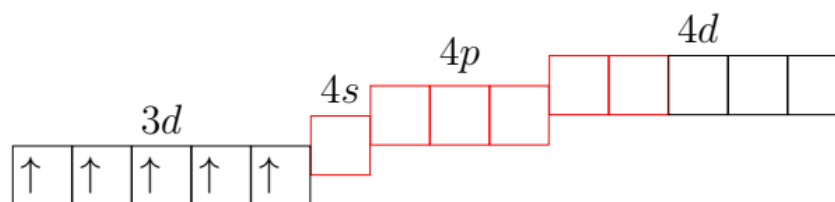
конфігурація іона	Тип гібридизації
лінійна 	sp
Плоский трикутник 	sp^2, sd^2
Тетраедр 	sp^3, sd^3
Плоский квадрат 	$sp^2d,$
Тригональна біпіраміда 	sp^3d
октаедр 	sp^3d^2

ВЛАСТИВОСТІ КОМПЛЕКСНИХ ІОНІВ

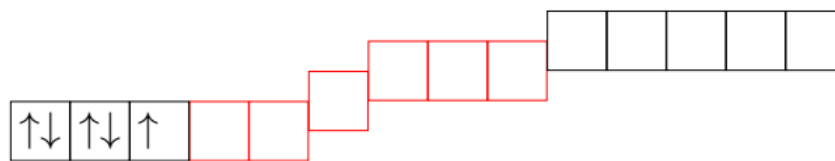
- **Магнітні властивості** комплексу залежать від наявності неспарених електронів. Комплекс виявляє парамагнітні властивості якщо є неспарені електрони, а якщо всі електрони спарені, то комплекс діамагнітний.

Порівняння властивостей комплексів Fe (III)

- Порівняємо комплекси $[\text{FeF}_6]^{3-}$ і $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$
- Центральний атом – 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

CO , CN^- , NO_2^- , NH_3 , NCS^- , H_2O , OH^- , F^- , Cl^- , SCN^- , Br^- , 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 Cu^{2+} , CN^- , 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

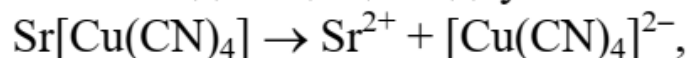
Лігандами можуть бути електронейтральні молекули, що містять атоми з неподіленими електронними парами, або негативно заряджені іони



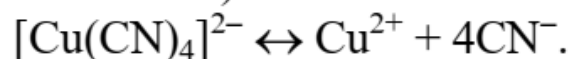
$\text{Sr}[\text{Cu}(\text{CN})_4]$ – стронцій тетраціанокупрат (II)

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:

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