**Лекция 1**

**Предмет і головні поняття дисципліни «Комплексні сполуки». Будова комплексних сполук**

Сполуки вищого порядку - так назвав видатний шведський хімік І.Берцеліус (1779-1848рр.) складні багатокомпонентні сполуки, будова яких довгий час залишалась таємницею для вчених всього світу. Зараз такі сполуки називають комплексними, але частіше координаційними. Термін “комплексні сполуки” вперше ввів в хімічну літературу видатний фізико-хімік В.Оствальд. Координаційними їх стали називати після того, як більшість вчених визнали координаційну теорію А.Вернера , яка вдало описує будову та властивості цих сполук. ***Слайд 1***

Чому сполуки вищого порядку ? Кидається в очі, що ці складні (комплексні) сполуки можна розглядати як такі, що складаються з простих, здатних до самостійного існування, сполук. Наприклад , при розчиненні AgC1в водному аміаку утворюється [Ag(NH3)2]C1, формулу якого можна записати як AgC1. 2 NH3. Хоча і AgC1 і NH3 здатні існувати самостійно, але вони радикально міняють свої хімічні властивості при утворенні комплексної сполуки.

Оскільки формально комплексні сполуки складаються з молекул різних речовин, інколи їх називають **молекулярними,.**

Перш за все комплексні сполуки виявили серед неорганічних речовин, тому довгий час хімія цих сполук вважалась розділом неорганічної хімії, і тільки в середині нашого сторіччя вона відокремилась в самостійну галузь хімічної науки. Але дуже швидко стало зрозумілим, що координаційні сполуки почали відігравати інтегруюче значення для окремих галузей хімії. В теперішній час остаточно з’ясувалось, що координаційні сполуки є об’єктами вивчення не тільки різних галузей хімії : аналітичної, органічної, металорганічної,фізичної та колоїдної, радіаційної, біологічної та багатьох інших, але і цілих напрямків діяльності Людини: промисловості, сільського господарства, медицини, біології, екології тощо.

**1 ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК**

Такі сполуки, як оксиди, гідроксиди, розповсюджені кислоти та солі вважаються сполуками першого хімічного порядку, бо в них реалізуються досить прості типи хімічного зв’язку.

В сполуках вищого хімічного порядку реалізуються більш складні типи хімічного зв’язку , як правило, без виникнення нових електронних пар.

Наприкінці 19го сторіччя накопичились відомості про міжмолекулярні сполуки, але чітких уявлень, перш за все, про їх будову не було. Важко було пояснити і хімічні властивості одержаних речовин.

Приклади: 2KJ. HgJ2 , CoC13 . 6NH3 , 3KCN . Fe(CN)3 .

С***ЛАЙД 2*** В 1893 році А. Вернер, професор університету в Цюриху, заклав основи теорії координаційних сполук. На той час ще не було сучасних уявлень про будову атомів та типи хімічного зв’язку. Тому положення теорії Вернера доповнювались та вдосконалювались зусиллями послідуючих поколінь хіміків і зараз мають такий вигляд:

***СЛАЙД 3*** **1. В молекулі будь-якої комплексної сполуки є центральний атом, навколо якого розміщуються або координуються атоми, іони чи нейтральні молекули. Їх кількість може бути різною, називаються вони лігандами або адендами.**

**2. Разом центральний атом з лігандами або адендами утворюють досить міцне атомне угруповання, яке називається внутрішньою координаційною сферою.**

**3. На деякій відстані від внутрішньої координаційної сфери знаходяться інші атоми, які з нею зв’язані більш слабким типом хімічного зв’язку**.

Пізніше з’явилась можливість пояснити:

Будову різних комплексних сполук;

Характер їх електролітичної дисоціації;

Чому центральний атом-комплексоутворювач не завжди вдається визначити за допомогою аналітичних реакцій відкриття.

Не враховуючи існування комплексних сполук часто намагались до їх аналізу застосувати традиційні аналітичні реакції відкриття, розраховані для визначення простих іонів. Це призвело до значних аналітичних помилок, бо необхідно було враховувати, що комплексоутворення блокує центральний атом і аналітичний реагент розрахований на відкриття простого іону зовсім непридатний для відкриття атома у комплексній сполуці

З розвитком теорії іонного та ковалентного типів хімічного зв’язку стали застосовувати поняття: **центральний іон комплексоутворювач**, **іоногенний та неіоногенний хімічний зв’язок**, почали вираховувати **ступені окислення** окремих атомів та заряди іонів. На сучасному етапі розвитку хімічної науки все ж таки вважається більш правильно говорити про атоми в складі молекули любої комплексної сполуки.

***СЛАЙД 4*** За сучасним визначенням **комплексні сполуки - це сполуки , які характеризуються наявністю в них хоча б одного ковалентного зв’язку за донорно-акцепторним механізмом, які здатні дисоціювати на комплексний катіон або аніон.**

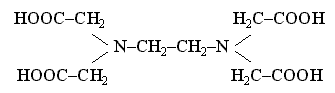
**1.1. комплексоутворювач**  
  
**СЛАЙД 5** Формування комплексного іона або нейтрального комплексу можна уявити собі у вигляді оборотної реакції загального типу:

M + n L = [MLn]  
  
де M - нейтральний атом, позитивно або негативно заряджений умовний іон, який об'єднує (координуючий) навколо себе інші атоми, іони або молекули L. Атом M отримав назву комплексоутворювача або центрального атома.  
 У комплексних іонах [Cu (NH3) 4] 2+, [SiF6] 2-, [Fe (CN) 6] 4-, [BF4] - комплексоутворювачами є мідь (II), кремній (IV), залізо (II), бор (III).  
Найбільш типові комплексоутворювачі це d-(Сu, Fe, Pt) і f-елементи

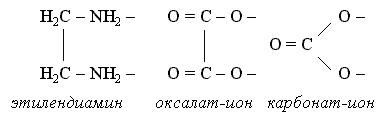
і їх катіони (атоми і катіони цих елементів мають малий атомний радіус і великий заряд ядра, тому легко поляризують аніони і молекули лігандів, утворюючи комплексні іони); за рідкісним винятком р-елементи (Al).

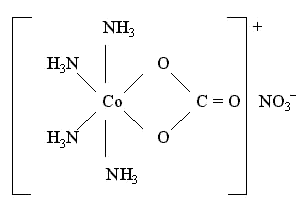
* Атоми Cr, Co, Ni, Fe, Mn;
* Катіони Ag+,Au+,Cu+,Cu2+,Hg2+,Cd2+,Zn2+,Cr3+,Fe2+,Fe3+,Co2+,Ni2+

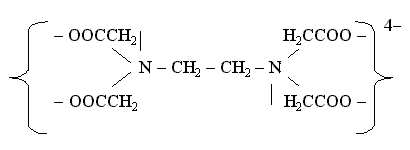
Негативні умовні іони (тобто атоми в негативній ступеня окислення) грають роль комплексообразователей порівняно рідко. Це, наприклад, атом азоту (-3) в катіоні амонію [NH4] + і т.п.

Атом-комплексоутворювач може володіти нульовим ступенем окислення. Так, карбонільні комплекси нікелю і заліза, які мають склад [Ni (CO) 4] і [Fe (CO) 5], містять атоми нікелю (0) і заліза (0).  
 Комплексоутворювач може брати участь в реакціях одержання комплексів, як будучи одноатомних іоном, наприклад:  
  
Ag + + 2 NH3http://www.alhimik.ru/compl_soed/image.gif [Ag (NH3) 2] +;  
Ag + + 2 CN-http://www.alhimik.ru/compl_soed/image.gif [Ag (CN) 2] -  
  
так і перебуваючи в складі молекули:  
  
SiF4 + 2 F- http://www.alhimik.ru/compl_soed/image.gif [SiF6] 2;  
  
I2 + I- http://www.alhimik.ru/compl_soed/image.gif [I (I) 2] -;  
  
PH3 + H +http://www.alhimik.ru/compl_soed/image.gif [PH4] +;  
  
BF3 + NH3http://www.alhimik.ru/compl_soed/image.gif [B (NH3) F3]  
  
 У комплексній сполуці може бути два і більше атомів - комплексоутворювачів. У цьому випадку говорять про багатоядерні комплекси.  
 Комплексне з'єднання може включати кілька комплексних іонів, в кожному з яких міститься свій комплексоутворювач. Наприклад, в одноядерному комплексному поєднанні складу [K (H2O) 6] [Al (H2O) 6] (SO4) 2 комплексообразователи KI і AlIII, а в [Cu (NH3) 4] [PtCl6] - CuII і PtIV.  
  
 **1.2. ліганди**  
  
**СЛАЙД 6** У комплексному іоні або нейтральному комплексі навколо комплексоутворювача координуються іони, атоми або прості молекули (L). Всі ці частинки, що мають зв'язки з комплексоутворювачем, називаються лігандами (від латинського "ligare" - пов'язувати). У комплексних іонах [SnCl6] 2- і [Fe (CN) 6] 4+ лигандами є іони Cl- і CN-, а в нейтральному комплексі [Cr (NH3) 3 (NCS) 3] ліганди - молекули NH3 і іони NCS- .  
 Ліганди, як правило, не пов'язані один з одним, і між ними діють сили відштовхування. В окремих випадках спостерігається міжмолекулярної взаємодії лігандів з утворенням водневих зв'язків.  
 Лігандами можуть бути різні неорганічні і органічні іони і молекули. Найважливішими лигандами є іони CN-, F-, Cl-, Br-, I-, NO2-, OH-, SO3S2-, C2O42-, CO32-, молекули H2O, NH3, CO, карбаміду (NH2) 2CO, органічних сполук - етілендіаміна NH2CH2CH2NH2, a-аминоуксусной кислоти NH2CH2COOH і етилендиамінтетраоцетової кислоти (ЕДТА): та інші. **СЛАЙД 8. 9**  


**1.3. дентатність лиганда**  
  
 Найчастіше ліганд буває пов'язаний з комплексоутворювачем через один зі своїх атомів однієї двухцентровой хімічним зв'язком. Такого роду ліганди отримали назву монодентатних. До числа монодентатних лігандів можна адресувати галогенид-іони, ціанід-іон, аміак, вода і інші.  
 Деякі поширені ліганди типу молекул води H2O, гідроксид-іона OH-, тіоціанат-іона NCS-, амід-іона NH2-, монооксиду вуглецю CO в комплексах переважно монодентатні, хоча в окремих випадках (в мостікових структурах) стають бідентатними.  
 Існує цілий ряд лігандів, які в комплексах є практично завжди бідентатними. Це етилендіамін, карбонат-іон, оксалат-іон і т.п. Кожна молекула або іон бідентатного лиганда утворює з комплексоутворювачем дві хімічні зв'язки відповідно до особливостей своєї будови: дентатність лигандов **СЛАЙД 11**

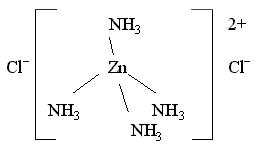
  
 Наприклад, в комплексній сполуці [Co (NH3)4 CO3] NO3 бідентатний ліганд - іон CO32-- утворює два зв'язку з комплексоутворювачем - умовним іоном Co (III), а кожна молекула ліганда NH3 -тільки один зв'язок:**СЛАЙД 12**

  
 Прикладом гексадентатного лиганда може служити аніон етилендіамінтетраоцтової кислоти (ЕДТА) **СЛАЙД 13**

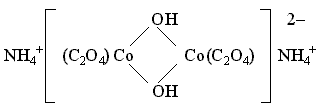
  
 Полідентатні ліганди можуть виступати в ролі мостікових лігандів, які об'єднують два і більше центральних атома.  
  
 **1.4. координаційне число**  
  
 Найважливішою характеристикою центрального атома є кількість хімічних зв'язків, які він утворює з лігандами, або координаційне число (КЧ). Ця характеристика визначається головним чином будовою його електронної оболонки і обумовлюється валентними можливостями центрального атома або умовного іона-комплексоутворювача .  
 Коли комплексообразователь координує монодентатно ліганди, то координаційне число дорівнює числу приєднуються лігандів. А число приєднуються до комплексоутворювача полідентатних лігандів завжди менше значення координаційного числа.   
 Значення координаційного числа комплексоутворювача залежить від його природи, ступеня окислення, природи лігандів і умов, при яких протікає реакція комплексоутворення(температури, природи розчинника, концентрації комплексоутворювача і лігандів і ін.). Значення КЧ може змінюватися в різних комплексних з'єднаннях від 2 до 8 і навіть вище. Найбільш поширеними координаційними числами є 4 і 6.  
 Між значеннями координаційного числа і ступенем окислення елемента-комплексоутворювача існує певна залежність. Так, для елементів-комплексоутворювачів, що мають ступінь окислення + I (AgI, CuI, AuI  та ін.) найбільш характерно координаційне число 2 - наприклад, в комплексах типу [Ag (NH3) 2] +, [Cu (CN) 2 ] -,   
  
Елементи-комплексокомплексоутворювачи зі ступенем окислення + II (ZnII, PtII, PdII, CuII і ін.) часто утворюють комплекси, в яких виявляють координаційне число 4, такі як [Zn (NH3) 4] 2+, [PtCl4] 2-, [ Pd (NH3) 2Cl2] 0, [ZnI4] 2-, [Cu (NH3) 4] 2+.  
 У аквакомплексах координаційне число комплексоутворювача в ступені окислення + II найчастіше дорівнює 6: [Fe (H2O) 6] 2+, [Mg (H2O) 6] 2+, [Ni (H2O) 6] 2+.  
 Елементи-комплексоутворювачи, що володіють ступенем окислення +3 і + 4 (PtIV, AlIII, CoIII, CrIII, FeIII), мають в комплексах, як правило, КЧ 6.  
Наприклад, [Co (NH3) 6] 3+, [Cr (OH) 6] 3-, [PtCl6] 2-, [AlF6] 3-, [Fe (CN) 6] 3.  
 Відомі комплексоутворювачі, які мають практично постійне координаційне число в комплексах різних типів. Такі кобальт (III), хром (III) або платина (IV) з КЧ 6 і бор (III), платина (II), паладій (II), золото (III) з КЧ 4. Проте більшість комплексообразователей має змінне координаційне число. Наприклад, для алюмінію (III) можливі КЧ 4 і КЧ 6 в комплексах [Al (OH) 4] - і [Al (H2O) 2 (OH) 4] -.  
 Координаційні числа 3, 5, 7, 8 і 9 зустрічаються порівняно рідко. Є лише кілька з'єднань, в яких КЧ дорівнює 12 - наприклад, таких як K9 [Bi (NCS) 12].

**1.5. Внутрішня і зовнішня сфера комплексної сполуки**  
  
 Ліганди, безпосередньо пов'язані з комплексоутворювачем, утворюють разом з ним внутрішню (координаційну) сферу комплексу. Так, в комплексному катіоні [Cu (NH3) 4] 2+ внутрішня сфера утворена атомом комплексообразователя - міді (II) і молекулами аміаку, безпосередньо з ним пов'язаними.  
 Позначається внутрішня сфера квадратними дужками: [Fe (CN) 6] 3-, [HgI4] 2-, [SnCl6] 2.  
 Залежно від співвідношення сумарного заряду лігандів і комплексообразователя внутрішня сфера може мати позитивний заряд, наприклад, [Al (H2O) 6] 3+, або негативний, наприклад, [Ag (SO3S) 2] 3-, або нульовий заряд, наприклад, як для [Cr (NH3) 3 (NCS) 3] 0.  
 Іони, що нейтралізують заряд внутрішньої сфери, але не пов'язані з комплексоутворювачем ковалентно, утворюють зовнішню сферу комплексної сполуки.  
 Наприклад, в комплексному поєднанні [Zn (NH3) 4] Cl2 два іона Cl- знаходяться у зовнішній сфері:

**СЛАЙД 14**



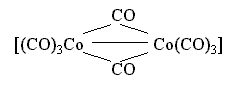
Зовнішньосферні іони Cl- знаходяться на більш значній відстані від комплексообразователя, ніж молекули NH3, інакше кажучи, відстань Zn - Cl більше, ніж довжина хімічного зв'язку Zn - N. Більш того, хімічний зв'язок комплексного катіона [Zn (NH3) 4] 2+ і хлорид-іонів Cl- має іонний характер, в той час як молекули аміаку NH3, які входять до внутрішньої сферу, утворюють з комплексоутворювачем Zn (II) ковалентні зв'язку за донорно-акцепторного механізму (донором неподіленого пар електронів є атоми азоту в NH3). Таким чином, різниця між лігандами внутрішньої сфери та іонами зовнішньої сфери дуже істотно.  
  
 Зображуючи формулу комплексної сполуки, зовнішньосферних іони мають за квадратними дужками.  
Наприклад, в з'єднаннях [Cu (NH3) 4] (OH) 2 і K2 [HgI4] зовнішньосферних іонами є відповідно іони OH- і K +. Цілком зрозуміло, що в нейтральних комплексах [Cr (NH3) 3 (NCS) 3] 0 і [Pd (NH3) 2Cl2] 0 зовнішня сфера відсутня.  
 Зазвичай зовнішню сферу складають прості одноатомні або багатоатомні іони. Однак можливі випадки, коли комплексна сполука складається з двох і більше внутрішніх сфер, що виконують функції катионной і аніонної частини з'єднання. Тут кожна з внутрішніх сфер є зовнішньою по відношенню до іншої.  
 Наприклад, в з'єднаннях [Cu (NH3) 4] [PtCl6] і [Ni (NH3) 6] 2 [Fe (CN) 6] формально функції зовнішньосферних іонів можуть виконувати:  
комплексні катіони [Cu (NH3) 4] 2+ і [Ni (NH3) 6] 2+,  
комплексні аніони [PtCl6] 2- і [Fe (CN) 6] 4.  
При розчиненні в воді комплексні сполуки дисоціюють на іони: **СЛАЙД 15**  
  
[Cu (NH3) 4] (OH) 2 = [Cu (NH3) 4] 2+ + 2 OH-  
  
[Ni (NH3) 6] 2 [Fe (CN) 6] = 2 [Ni (NH3) 6] 2+ + [Fe (CN) 6] 4-  
  
Кислоти з комплексними аніонами у водному розчині піддаються протолізу:  
  
H2 [SiF6] + 2 H2O = 2 H3O + + [SiF6] 2-  
Такі кислоти відносяться до категорії сильних кислот.  
  
**1.6. багатоядерні комплекси СЛАЙД 16**  
  
Якщо в комплексному іоні або нейтральному комплексі містяться два і більше комплексообразователей, то цей комплекс називається багатоядерним. Серед багатоядерних комплексів виділяють мостіковие, кластерні і багатоядерні комплекси змішаного типу.  
 Атоми комплексообразователя можуть бути пов'язані між собою за допомогою мостікових лігандів, функції яких виконують іони OH-, Cl-, NH2-, O22-, SO42-і деякі інші.  
 Так, в комплексному поєднанні (NH4) 2 [Co2 (C2O4) 2 (OH) 2] мостіковими служать бідентатні гідроксидні ліганди:



У ролі мостикового лиганда може виступати полідентатними ліганд, який має кілька донорних атомів (наприклад, NCS- з атомами N і S, здатними брати участь в утворенні зв'язків з донорно-акцепторного механізму), або ліганд з декількома електронними парами при одному і тому ж атомі (наприклад , Cl- або OH-).  
 У тому випадку, коли атоми комплексообразователя пов'язані між собою безпосередньо, багатоядерний комплекс відносять до кластерного типу.  
 Так, кластером є комплексний аніон [Re2Cl8] 2:

http://www.alhimik.ru/compl_soed/comp4.GIF

в якому реалізується четверний зв'язок Re - Re: одна σ-зв'язок, дві π- зв'язку і одна δ-зв'язок. Особливо велике число кластерних комплексів налічується серед перехідних d-елементів.  
 Багатоядерні комплекси змішаного типу містять як зв'язок комплексоутворювач-комплексоутворювач, так і мостіковие ліганди.  
Прикладом комплексу змішаного типу може служити карбонільний комплекс кобальту складу [Co2 (CO) 8], який має наступну будову:



Тут є одинарна зв'язок Co - Co і два бідентатно карбонільних ліганда CO, які здійснюють мостикових з'єднань атомів-комплексоутворювачів.