

## Лекція 11. Комплексні координаційні сполуки.

### План

1. Комплексні сполуки.
2. Застосування комплексоутворення в аналізі.

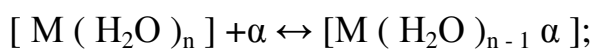
### 1. Комплексні сполуки.

Комплексні сполуки – це сполуки, що складаються з йона метала, що володіє вакантними орбіталями, і часток з неподільними парами електронів. Основними ознаками комплексної сполуки є наявність координаційних зв'язків, збереження структури і часткова дисоціація.

Основною характеристикою центрального атома кооплекса, що називається комплексоутворювачем, є координаційне число, тобто число лігандів, що містять один донорний атом, у внутрішній сфері. Основною характеристикою координаційних груп атомів, що називаються лігандами, є дентатність, тобто число зв'язків, котрі ліганд може утворювати з центральним атомом. Дентатність виявляється числом донорних атомів у ліганді. Структура комплексу, тобто розміщення ліганда навколо комплексоутворювача, залежить від його координаційного числа. Для комплексів, центральний атом

котрих має координаційне число 2, характерна лінійна конфігурація. 4 – плоский квадрат, або тетраедр, 6 – октаедр.

В розчинах йони металу сольватовані. Тобто утворюють комплекси з молекулами розчинника, що обладують донорними властивостями, у тому числі й у водному розчині – аквакомплекси. В присутності інших донорних груп відбувається послідовне заміщення молекул води:

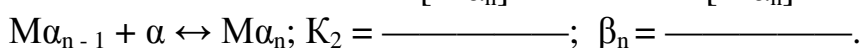
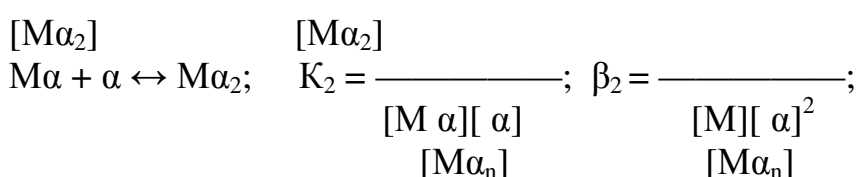
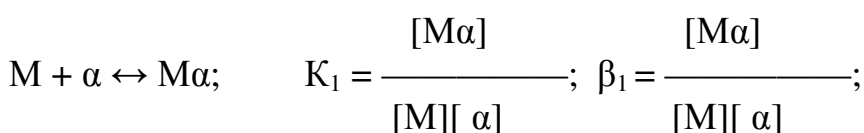


При цьому можуть виходити однорідно- різнолігандні, моно- та поліядерні комплекси. Наприклад,  $[\text{Cu} (\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  чи  $[\text{Cu} (\text{NH}_3)_6]^{2+}$  - моноядерні одноріднолігандні комплекси,  $[\text{Cu} (\text{H}_2\text{O})_5 \text{NH}_3]^{2+}$  - моноядерний різнолігандний комплекс,  $[\text{Fe}_2 (\text{OH})_2 (\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$  та  $[\text{Cr FeO} (\text{CH}_3\text{COO})_6]^+$  - поліядерні комплекси.

Ліганди, що безпосередньо пов'язані з центральним атомом, утворюють внутрішню сферу, а ліганди, що пов'язані з комплексом електростатичними силами, як правило, утворюють зовнішню сферу. Наприклад:  $[\text{Cu} (\text{NH}_3)_6]^{2+}$  - внутрішньосферний комплекс,  $[\text{Cu} (\text{H}_2\text{O})_4] \text{SO}_4$  - зовнішньосферний комплекс.

Варто розрізняти кінетичну і термодинамічну стійкість комплексних сполук. Кінетична стійкість визначається швидкістю обміну лігандів у внутрішній сфері. Комплекси умовно прийнято вважати лабільними, якщо обмін відбувається за час, менше 1 хвилини за  $t 25^0 \text{ C}$  у 0,1 М розчині. При меншій швидкості обміну комплекси вважаються інертними. Наприклад,  $[\text{Cu} (\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  - лабільний, а  $[\text{Cr} (\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  - інертний. Термодинамічна стійкість визначається енергією зв'язку метала з лігандом і виражається константою рівноваги реакції комплексоутворення і називається константою стійкості. Кінетична та термодинамічна стійкість не співпадають.

В основі зображення рівноваг у розчинах комплексів лежить концепція ступінчатості комплексоутворення та дисоціації. Кожна ступінь характеризується константою рівноваги. В спрощеному вигляді процес можна показати наступним чином ( опускаючи молекули розчинника і приймаючи  $\mu = 0$  ):





$K_1, K_2, \dots, K_n$  називають ступінчастими константами стійкості,  $\beta_1, \beta_2, \beta_n$  – загальні константи стійкості. Неважко побачити, що  $\beta_1=K_1$  та  $\beta_n=K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_n$ . Зі збільшенням числа лігандів стійкість комплексних сполук падає. В деяких випадках цей порядок порушується, це зумовлено тим, що змінюється геометрична конфігурація комплексу.

В залежності від умов рівновагу можна описати термо-динамічними ( $K^T, \beta^T$ ), концентраційними ( $K^K, \beta^K$ ) та умовними ( $K^Y, \beta^Y$ ) константами.

Знаючи константи стійкості та умови проведення реакції, можна розрахувати рівноважну концентрацію будь-якої комплексної форми чи вільного йона металу у розчині. При цьому зазвичай  $\gamma \rightarrow 1$ . Так як надлишок ліганда достатньо великий та розрахунок коефіцієнтів активності за формулами не дає достовірних даних, приймають  $K^T = K^K$ . В основі розрахунків лежать умови матеріального балансу.

## 2. Застосування комплексоутворення в аналізі.

Комплексоутворення широко використовується в аналізі:

1. Для знаходження йонів. Багато комплексних сполук перехідних елементів інтенсивного забарвлені, до того ж колір часто специфічний для певного виду йона. Наприклад,  $[\text{Fe}(\text{SCN})]^+$  - червоного кольору,  $[\text{Co}(\text{SCN})]^+$  - синього кольору.

2. Для маскування йонів. Деякі ліганди зв'язують йони, що заважають знаходженню шуканого йона, в знебарвлені стійкі комплексні сполуки, підвищуючи тим самим вибірковість реакцій виявлення. Наприклад, фторид – йон зв'язує йони заліза (III) в стійкий комплекс  $[\text{FeF}_6]^{2-}$ , що дозволяє виявити кобальт в присутності заліза за блакитним розчином роданідного комплексу.

3. Для розчинення осадів, що попереджують осадження та особливо для вибіркового розчинення. Зв'язування одного ( чи більше ) йонів осаду в комплекс зміщує рівновагу реакції осадження – розчинення.

Наприклад, HgS, нерозчинний у кислотах, розчиняється в присутності йодиду калія внаслідок зв'язування  $\text{Hg}^{2+}$  у розчинний комплекс  $[\text{HgI}_4]^{2-}$ :



4 Для зміни окисно – відновного потенціалу та стабілізації йонів в нестійких ступінях окиснення.. Вплив комплексоутворення за участі окисленої та відновленої форми на величину E розглянуто вище. В якості приклада стабілізації нестійких йонів можна привести стабілізацію йонів  $\text{Co}^{3+}$  в присутності  $\text{NO}_2^-$  - йонів внаслідок утворення стійкого комплексу  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ .

5. Для розділення елементів, наприклад, методами хроматографії та екстракції.