

**Київський Національний Університет
імені Тараса Шевченка**

С. О. Алексєєв

ХІМІЯ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК

Навчальний Посібник

Київ

ВПЦ «Київський Університет»

2010

Рецензенти:

В.О. Калібабчук – доктор хімічних наук, Національний медичний університет імені О.О. Богомольця;

Ю.В. Холін - доктор хімічних наук, Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна;

Алексєєв, С.О.

Хімія комплексних сполук: навч. посіб. / С.О. Алексєєв. – К.: ВПЦ «Київський Університет», 2010. – 140 с.

Навчальний посібник для студентів хімічних спеціальностей вищих начальних закладів.

ЗМІСТ

Вступ	5
Розділ 1	
Основні поняття хімії комплексних сполук	6
Розділ 2	
Ізомерія координаційних сполук	14
Розділ 3	
Поняття про термодинаміку утворення координаційних сполук	19
3.1. Константи та функції, які характеризують процеси комплексоутворення	19
3.2. Інертні та лабільні комплекси	23
Розділ 4	
Реакції комплексоутворення	26
4.1. Зовнішні ознаки реакцій комплексоутворення та найпростіші методи виявлення координаційної сфери	26
4.2. Методи синтезу координаційних сполук	28
4.3. Взаємний вплив координованих груп	35
Розділ 5	
Хімічний зв'язок у координаційних сполуках	38
5.1. Іонна модель В. Косселя та А. Магнуса	38
5.2. Модель поляризації	40
5.3. Теорія жорстких та м'яких кислот та основ і гіпотеза аналогій В.І. Кузнецова	42
5.4. Теорія валентних зв'язків та теорія кристалічного поля ...	44
5.5. Застосування теорії молекулярних орбіталей для опису координаційних сполук	51
5.6. Електронні спектри координаційних сполук	56
5.7. Стабілізація "незвичайних" ступенів окиснення	68
Розділ 6	
Основні класи координаційних сполук	72
6.1. Класифікація координаційних сполук	72
6.2. Особливості координаційної поведінки лігандів	74
6.2.1. Сполуки з О-донорними лігандами	74
6.2.2. Сполуки з N-донорними лігандами	79
	3

6.2.3. Сполуки з S-донорними лігандами	81
6.2.4. Галогенідні та псевдогалогенідні комплекси	82
6.2.5. Сполуки з лігандами – π -акцепторами	84
6.3. Циклічні (хелатні) сполуки	86
6.4. Багатоядерні сполуки	91
Розділ 7	
Практичне значення комплексних сполук	97
7.1. Застосування комплексів у хімічному аналізі	97
7.1.1. Розчинність та екстракція комплексних сполук	97
7.1.2. Комплексні сполуки у гравіметрії	103
7.1.3. Комплексні сполуки в об'ємному аналізі	105
7.1.4. Комплекси у спектрофотометричному аналізі	111
7.1.5. Комплекси в електрохімічних методах аналізу.....	118
7.2. Застосування координаційних сполук у хімічній технології	122
7.2.1. Комплекси у технології кольорових металів	122
7.2.2. Комплекси для нанесення покриттів	123
7.3. Координаційні сполуки у медицині та сільському господарстві	125
7.4. Металокомплексний каталіз	127
Додаток	135
Література	138

ВСТУП

Комплексні сполуки знаходять широке застосування в різних галузях хімії та технології. Їх використовують в хімічному аналізі, гальваніці, енергетиці; для видобутку, розділення та концентрування кольорових та рідкісних металів; у гомогенному та гетерогенному каталізі, сільському господарстві та медицині. Перспективним є використання комплексів для створення молекулярних пристроїв та систем збереження та обробки інформації. Дуже важливою є біологічна роль комплексів.

У Київському національному університеті імені Тараса Шевченка "Хімія комплексних сполук" викладається як спеціальна дисципліна з циклу дисциплін вільного вибору студента при підготовці бакалаврів за спеціальністю "хімія". Отримані при вивченні "Хімії комплексних сполук" знання є необхідними для подальшого вивчення таких спеціальних дисциплін при підготовці фахівців за ОКР "Бакалавр" та "Магістр" з хімії, як "Органічні реагенти в аналізі", "Матеріалознавство", "Електрохімічні методи аналізу", "Методи молекулярної спектроскопії", "Дослідження комплексоутворення сучасними методами", "Кінетичні методи аналізу", тощо.

За останні роки видано ряд, без перебільшення, прекрасних підручників з координаційної хімії: "Координаційна хімія" (2004) В.В. Скопенка та Л.І. Савранського та "Практикум з координаційної хімії" (2003) В.В. Скопенка та В.Я. Зуб – українською мовою; та "Химия координационных соединений" (2007) Ю.М. Кисельова та Н.А. Добриніної – російською мовою. Однак за своїм змістом всі вони спрямовані на підготовку фахівців у галузі неорганічної та координаційної хімії. В той же час для студентів, що спеціалізуються у інших напрямках підготовки фахівців з хімії, існує потреба у посібнику, в якому б на базовому рівні викладалися загальні основи хімії комплексних сполук, їх властивості та будова, та приділялося б достатньо уваги різним напрямкам їх практичного застосування.

Сподіваюся, що даний посібник зможе задовольнити потребу у подібному навчальному виданні і буде корисним не лише для студентів, магістрів та аспірантів аналітичних та хіміко-технологічних спеціальностей, але також розширить знання та розуміння проблематики фахівцями інших галузей науки.

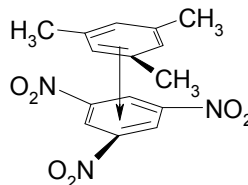
Розділ 1

ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ ХІМІЇ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК

З початку XIX сторіччя в хімію вводиться поняття "валентність", яке вдало застосовується для пояснення складу та властивостей багатьох неорганічних та більшості органічних сполук. Однак, утворення деяких сполук з позицій теорії валентності залишалося незрозумілим. Так, валентна теорія не могла пояснити будову сполук, які утворювалися при розчиненні $\text{Cu}(\text{OH})_2$ в водному амоніаку, окисненні хімічно пасивного золота киснем повітря у присутності ціанід-іонів, взаємодії I_2 з крохмалем, існування гідриду бору у формі димеру B_2H_6 тощо. Традиційно сполуки, утворення та склад яких неможливо пояснити за допомогою класичної валентної теорії, носять назву **комплексні** (від латинського "complex" – складний).

До комплексних сполук належать речовини різних класів. Зокрема, це сполуки, будову яких можна описати через утворення донорно-акцепторних зв'язків: електрони з зайнятої молекулярної орбіталі однієї молекули (**донора**) частково переходять на вільну орбіталь іншої молекули (**акцептора**). В **координаційних сполуках** донорно-акцепторні зв'язки утворюються між вільними орбіталями атома, який називають **центральною (ЦА)**, та неподіленими електронними парами молекул або йонів, які називають **лігандами**.

У випадку **молекулярних комплексів** як донор, так і акцептор – органічні молекули. Наприклад, при змішуванні тринітробензену та триметилбензену утворюється інтенсивно забарвлені кристали, в структурі яких площини ароматичних молекул розташовані одна над одною. Розчинення безбарвного тетраціаноетилену $(\text{NC})_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2$ у бензені призводить до яскраво-оранжевого забарвлення розчину, пов'язаного з утворенням молекулярного комплексу аналогічної будови.

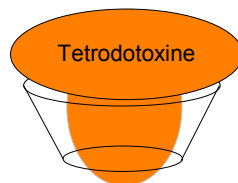


Розчинення сполук іонної будови у малополярних розчинниках призводить до утворення **іонних асоціатів (ІА)**, в яких катіон та аніон пов'язані між собою електростатичним зв'язком. Утворення ІА має велике значення у процесах екстракції та пов'язаних з ними

хімікоаналітичних методах. Так, стибій визначають методом екстракційної спектрофотометрії з барвником метиловим фіолетовим у вигляді $[MФ]^+[SbCl_6]^-$ (див. розділ 7.1.4).

Сполуки, що утворюються за рахунок включення молекул до порожнин кристалічної ґратки, мають назву **клатрати**. Наприклад, при охолодженні хлорної води до $0^\circ C$ утворюються кристали складу $Cl_2 \cdot 8H_2O$, а утворенням клатрату сечовини з нерозгалудженими вуглеводнями ($n-C_xH_{2x+2} \cdot (NH_2)_2C=O$) користуються з метою виділення останніх з моторного палива і підвищення його октанового числа.

Комплекси "**гість-хазяїн**" утворюються за рахунок включення атомів або молекул (гостей) до порожнин інших молекул (хазяїв). Види взаємодій між цими молекулами можливі будь-які: іонні, донорно-акцепторні, сили Ван-дер-Ваальса тощо. Форма та розміри молекули "гостя" відповідають порожнині молекули "хазяїна". До комплексів "гість-хазяїн" відносяться яскраво-синя сполука $I_2 \cdot (C_6H_{10}O_5)_n$, що утворюється при взаємодії йоду з крохмалем. При її утворенні молекули йоду потрапляють всередину спіралей, утворених молекулами амілози. Сполука тетродотоксин, виділена з риби фугу, утворює дуже стійкий комплекс з білками, які складають натрієвий іонний канал у клітинній мембрані. При потраплянні в організм тетродотоксин блокує проходження нервових імпульсів, тому є сильною отрутою.



В **сполуках з топологічним зв'язком** структурні одиниці системи можуть триматися разом без будь-яких хімічних зв'язків між ними. Так, серед продуктів згоряння, які утворилися під час аварії на Чорнобильській АЕС у 1986 р., було зафіксовано сполуку UC_{60} , що являє собою фулерен C_{60} з включеним у порожнину атомом урану. Різноманітні топологічні системи можуть утворюватися на базі довголанцюжкових органічних молекул, приклади деяких з них наведені нижче.



Катенан



Ротаксан



Вузол

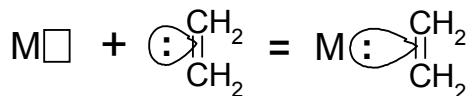
Властивості комплексних сполук є предметом розгляду двох хімічних дисциплін, що певною мірою перетинаються між собою – **супрамолекулярної** та **координаційної хімії**. Супрамолекулярна хімія – міждисциплінарна галузь знань, що вивчає фізичні, хімічні та біологічні властивості сполук, які утворюються за рахунок міжмолекулярних (нековалентних) взаємодій і мають організовану будову [6]. У останні 30–40 років ця галузь бурхливо розвивається, однак її детальний розгляд виходить за межі даного посібника. Деякі особливості супрамолекулярних сполук розглянуто у підручнику [1].

Предметом вивчення координаційної хімії є **координаційні сполуки** (КС). На даний час синтезовано КС практично для всіх елементів періодичної системи, за винятком He, Ne та Ar, однак найчастіше центральним атомом є атом металу.

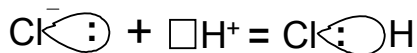
Лігандами можуть виступати неорганічні або органічні молекули, що мають атоми з **неподіленими електронними парами** (НЕП). Відповідні атоми мають назву **донорних**, звичайно, це атоми неметалів (C, N, P, O, S, Hal тощо). Комплекси з подібними лігандами називають **σ -комплексам** (утворюються σ -зв'язки), або **вернерівськими комплексам** за ім'ям А. Вернера, дослідника, який заклав основи теорії будови координаційних сполук.



Також лігандами можуть виступати молекули з кратними зв'язками, в цьому випадку до металу координуються електрони π -компоненти кратного зв'язку, а відповідні сполуки мають назву **π -комплекс**.



Слід відзначити, що з позицій координації можна розглядати і утворення "звичайних" сполук, будову яких легко пояснює валентна теорія.



Але, ясна річ, такі сполуки в курсі координаційної хімії не розглядають. Також звичайно не розглядаються прості аніони оксигенвмісних кислот та подвійні солі, наприклад $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Розглянемо основні терміни, що використовуються у координаційній хімії. Сукупність центрального атома та лігандів називають **комплексна частка** або **комплекс**. Про ліганди, що координовані до атома металу, кажуть, що вони знаходяться у **внутрішній координаційній сфері**. Досить часто комплексні частки є зарядженими, тому в склад координаційних сполук входять іони, необхідні для компенсації їх заряду – **протійони**. Всі іони або молекули, що входять у склад координаційної сполуки, але не координуються до центрального атома, відносять до **зовнішньої координаційної сфери**. Слід відзначити, що при кристалізації до зовнішньої сфери дуже часто входять молекули розчинника. Так, у сполуці $[\text{CrCl}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ до внутрішньої сфери входять іон Cr та 5 молекул NH_3 , до зовнішньої – аніон SO_4^{2-} та молекула H_2O . Термін **комплексоутворювач** має 2 взаємовиключаючі значення: в літературі з координаційної хімії це синонім терміну центральний атом, в технічній документації – речовина, що проявляє здатність утворювати комплекси з металами. В подальшому ми застосовуємо даний термін саме в останньому значенні: винна кислота – комплексоутворювач, а її аніон $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$, координований до атому металу – ліганд.

При записі формул комплексну частку беруть у квадратні дужки, спочатку записують центральний атом, а потім ліганди, спочатку аніонні, потім нейтральні в алфавітному порядку латинських назв. Ліганд пишеться до металу тим атомом, яким координується. Якщо сполука багатоядерна, місткові ліганди позначаються літерою μ і пишуться останніми. Якщо містковий ліганд зв'язує більше, ніж два атоми, їх кількість пишеться як нижній індекс після μ . Катіони зовнішньої сфери записують перед, нейтральні частки та аніони – після комплексної частки. Номенклатура координаційних сполук та більш детальні правила запису формул розглянуті у підручнику [1, стор. 17].

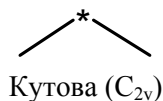
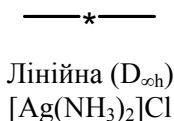
Важливим поняттям, що характеризує координаційні сполуки, є **координаційне число (КЧ)** – для σ -комплексів це кількість донорних атомів, безпосередньо зв'язаних з центральним атомом в

даній сполучі. Сукупність координованих донорних атомів має назву **координаційний поліедр**.

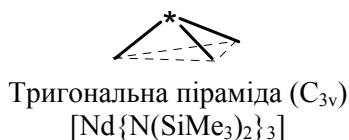
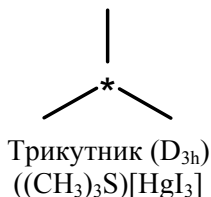
Звичайно для σ -комплексів КЧ може приймати значення від 2 до 12. У таблиці 1 наведено типові координаційні поліедри для різних значень КЧ та приклади сполук, для яких характерна така геометрія. У разі, якщо для одного КЧ характерні 2 або більше різних поліедри, вони наведені у табл. 1 зліва направо у порядку зменшення їх стійкості, і відповідно, розповсюдженості сполук з такою геометрією. Так, для КЧ = 6 переважна більшість сполук має геометрію октаедра або викривленого октаедра, сполуки з геометрією тригональної призми зустрічаються дуже рідко. Причиною різної стійкості координаційних поліедрів є відштовхування між лігандами (див. розділ 5.1).

Таблиця 1. Геометрична інтерпретація координаційних чисел

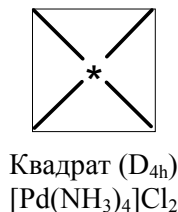
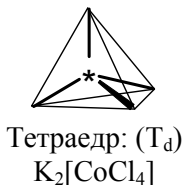
Для координаційного числа 2



Для координаційного числа 3

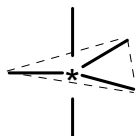


Для координаційного числа 4

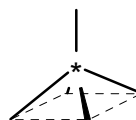


Продовження таблиці 1

Для координаційного числа 5

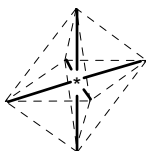


Тригональна біпіраміда (D_{3h})
 $K_2[Ni(CN)_5]$, $Fe(CO)_5$

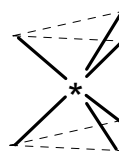


Тетрагональна піраміда (C_{4v})
 $K_2[Co(CN)_5]$, $Cu(acac)_2 \cdot H_2O$

Для координаційного числа 6

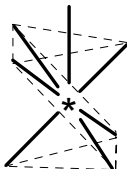


Октаедр (O_h)
 $[Cr(NH_3)_6]Cl_3$

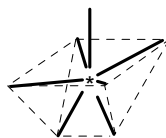


Тригональна призма (D_{3h})
 $Mo(-S-C(CH_3)=C(CH_3)-S-)_3$

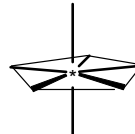
Для координаційного числа 7



Одношапковий
 октаедр (C_{3v})
 $[Cr(CN-Bu)_7](PF_6)_2$

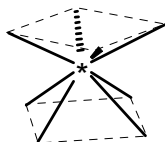


Одношапкова триго-
 нальна призма (C_{2v})
 K_2NbF_7 , K_2TaF_7

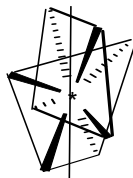


Пентагональна
 біпіраміда (C_{5v})
 $K_4[V(CN)_7] \cdot 2H_2O$
 $CS_3[UO_2(NCS)_5]$

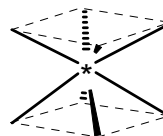
Для координаційного числа 8



Квадратна
 антипризма (D_{4d})
 $[Sr(H_2O)_8][HgI_4]$

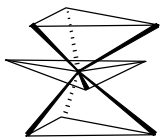


Додекаедр з
 трикутними гранями
 (D_{2d}) $[Ca(H_2O)_8][HgI_4]$



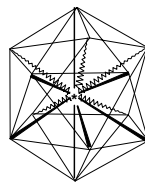
Куб (дуже рідко) (O_h)
 $(Et_4N)_4[U(NCS)_8]$

Для координаційного числа 9



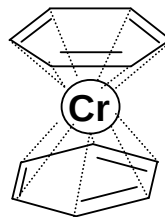
Тришапкова
тригональна призма (D_{3h})
 K_2ReH_9

Для координаційного числа 12



Ікосаедр (I_h)
 $[Mg(H_2O)_6][Th(NO_3)_6] \cdot 2H_2O$

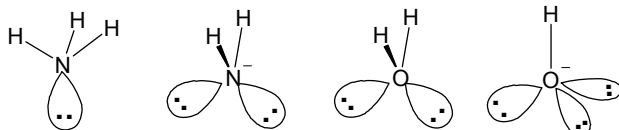
Високі (вище 6) значення КЧ є найбільш характерними для елементів побічних підгруп IV–VII груп Періодичної Системи, що знаходяться у 5–6 періодах, а також для лантановидів та актиновидів. Для високих КЧ відмінності між різними геометриями координаційного поліедру стають несуттєвими, особливо з урахуванням того, що часто у внутрішню координаційну сферу таких комплексів входять донорні атоми різної природи. Тому часто геометрія поліедру є чимось середнім між наведеними у табл. 2 ідеалізованими геометриями.



В π -комплексах КЧ стає невизначеною величиною. Так в сполуці $Cr(C_6H_6)_2$ КЧ можна вважати рівним 12 (за кількістю атомів, найближчих до центрального), 6 – за кількістю координованих до центрального атома електронних пар або 2 – якщо розглядати ліганд бензол як безструктурну частку.

Кількість місць, які ліганд займає у внутрішній координаційній сфері атома металу, має назву **дентатність**. Для σ -комплексів дентатність визначається кількістю координованих до металу донорних атомів даного ліганду. Для π -комплексів дентатність, так само як і КЧ, є невизначеною величиною. Найчастіше її приймають рівною кількості електронних пар, що беруть участь в утворенні зв'язку ліганду з атомом металу. З цих міркувань дентатність бензолу у дибензолхромі дорівнює 3.

Дентатність, яку проявляє ліганд, залежить від багатьох факторів. По перше, це кількість НЕП у ліганді. Так, максимально-можлива дентатність $NH_3 = 1$, NH_2^- та $H_2O = 2$, $OH^- = 3$.



Важливу роль відіграють і стеричні фактори. Етилендіамін звичайно є бідентатним лігандом, а гідразин, який також містить 2 НЕП – монодентатним. Це пов'язано з геометричною напруженістю 3-членного циклу, який мав би виникнути при бідентатній координації гідразину. Однак, якщо гідразин є містковим лігандом (поєднає між собою 2 атоми металу), то він проявляє дентатність 2. Ліганди, що можуть бути бідентатними, тільки якщо є містковими, носять назву **екзобідентатні**. Звісно, вже згадані ліганди NH_2^- , H_2O та OH^- проявляють максимальну дентатність, якщо є містковими.

Слід відзначити, що КЧ та дентатність не можна визначати, виходячи лише з хімічного складу сполуки. Так, сполука $\text{K}_9\text{Bi}(\text{SCN})_{12}$ насправді складається з зовнішньосферних катіонів K^+ та аніонів SCN^- і комплексної частки $[\text{Bi}(\text{SCN})_6]^{3-}$, а аніон у безводному силікаті натрію Na_2SiO_3 побудований як нескінченний ланцюжок з силіцій-окисенових тетрадрів.

Важливим при розгляді координаційних сполук є поняття **ступінь окиснення**, відоме з неорганічної хімії. Кількість зв'язків, що утворює ЦА з найближчим сусідніми атомами, має назву **ковалентність**: так, у сполуці $[\text{UO}_2\text{F}_5]^{3-}$, ковалентність дорівнює 9, а КЧ – 7. Але на практиці поняття "ковалентність" використовується рідко.

Контрольні запитання та завдання

1. Чим відрізняються комплексні сполуки від координаційних?
2. Які класи комплексних сполук Ви знаєте?
3. Які сполуки можуть виступати лігандами?
4. Що таке "координаційне число" та "координаційний поліедр"?
5. Від яких чинників залежить дентатність ліганду?
6. Назвіть за номенклатурою IUPAC сполуки:
 $\text{K}_2[\text{Sn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]$, $[\text{PdCl}(\text{NH}_3)_2][\text{PdCl}_3(\text{NH}_3)]$,
 $[\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{10}-\mu\text{-NH}_2]\text{Cl}_5$.
7. Яку дентатність проявляє етилендіамін в комплексах з Ag^+ (КЧ 2) та Ni^{2+} (КЧ 6)? Чому?

Розділ 2

ІЗОМЕРІЯ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК

Властивості координаційних сполук визначаються не тільки їх складом, але і будовою. Координаційні сполуки однакового хімічного складу, але різної будови, носять назву **ізомерів**, аналогічно до органічних сполук. Деякі види ізомерії КС не пов'язані з ізомерією самого комплексного іона. До них відносяться:

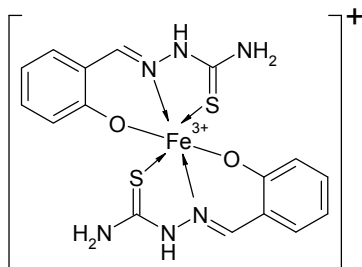
Координаційна ізомерія: неоднаковий розподіл лігандів між катіоном та аніоном у сполуці, що містить щонайменше 2 комплексні іони. Наприклад, сполуки $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ та $[\text{PtCl}(\text{NH}_3)_3][\text{PtCl}_3(\text{NH}_3)]$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$ та $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$ є координаційними ізомерами.

Координаційна полімерія: явище подібне до координаційної ізомерії, але сполуки мають різну молекулярну масу, наприклад $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ та $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$.

Іонізаційна метамерія: ізомери розрізняються за розподілом аніонів між внутрішньою та зовнішньою сферами: $[\text{PtBr}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ та $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Br}_2$.

Сольватна ізомерія: сполуки розрізняються за функцією розчинника, що входить до їх складу. Якщо розчинник – вода, цей вид називається **гідратна ізомерія**. Наприклад, для випадку гідратів хлориду хрому: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ – фіалково-сірий, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – світло-зелений та $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – темно-зелений.

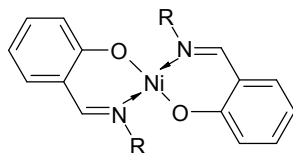
Електронна ізомерія: досить рідкісний вид ізомерії, що полягає у різному розподілі електронів між окремими частинками, що входять до складу сполуки. Зокрема, це можуть бути різні атоми металу у поліядерній сполуці, наприклад $[\text{Ru}^{2+}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}^{3+}\text{Py}(\text{CN})_5]$ та $[\text{Ru}^{3+}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}^{2+}\text{Py}(\text{CN})_5]$. Близькою до електронної ізомерії є **спінова ізомерія**. Спिनкові ізомери – це КС, що відрізняються лише кількістю неспарених електронів (див. розділ 5.4), тоді як все інше (склад, взаємне розташування лігандів у просторі,



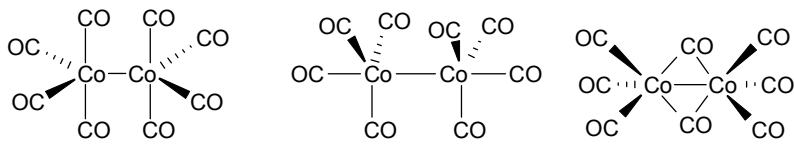
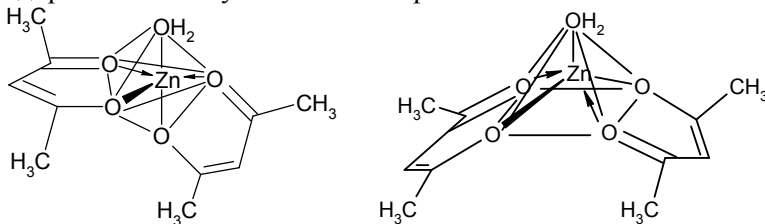
геометрія координаційного поліедру) однакове. Наприклад, Fe^{+3} утворює з тіо- або селеносемікарбазами октаедричні комплекси, що при низькій температурі ($< 0^\circ\text{C}$) є низькоспіновими, мають 1 неспарений електрон, а при високій – високоспіновими (5 неспарених електронів).

Розглянемо види ізомерії самої комплексної частки.

Аллогональна ізомерія: комплексні частки розрізняються геометрією координаційного поліедру. Так, комплекси нікелю з N-алкілсаліцильдімінами можуть існувати у вигляді як тетраедра, так і плоского квадрата, причому ці сполуки відрізняються за магнітними властивостями: "квадратні" комплекси – діаманетики, а "тетраедричні" – парамагнетики.



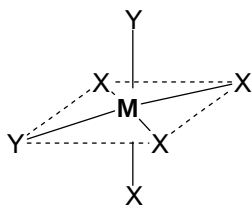
Координаційний поліедр атома цинку в комплексі $[\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})]$ має вигляд, близький до тригональної біпіраміди та тетрагональної піраміди, карбоніл кобальту $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ в розчинах – у вигляді рівноважної суміші 3-х ізомерів:



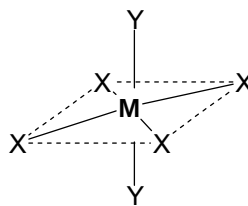
Ізомерія зв'язку. Якщо ліганд має декілька донорних атомів, то він може координуватися різними способами. Ізомерія зв'язку характерна для таких лігандів, як NO_2^- , CN^- , SCN^- , SO_3^{2-} тощо.

При реакції $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$ з NO_2^- спочатку утворюється комплекс $[\text{Co}(\text{ONO})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ рожевого кольору, який через деякий час переходить у стійкіший жовто-коричневий $[\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5]^{2+}$. Аналогічна реакція відома і для сульфату.

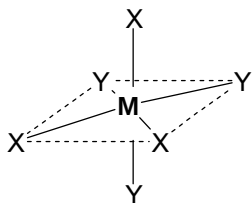
Геометрична ізомерія. Геометричними ізомерами називаються комплекси, що відрізняються розташуванням лігандів у вершинах координаційного поліедра. Так, для плоско-квадратних комплексів складу $[MX_2Y_2]$ та октаедричних складу $[MX_4Y_2]$ розрізняють *цис*- та *транс*-ізомери, для октаедричних комплексів складу $[MX_3Y_3]$ бувають *фаціальні* (*фац*-) і *меридіальні* (*мер*-) ізомери.



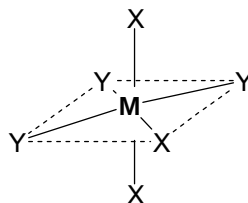
цис-ізомер



транс-ізомер

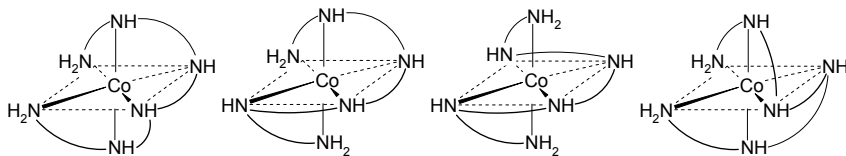


фац-ізомер

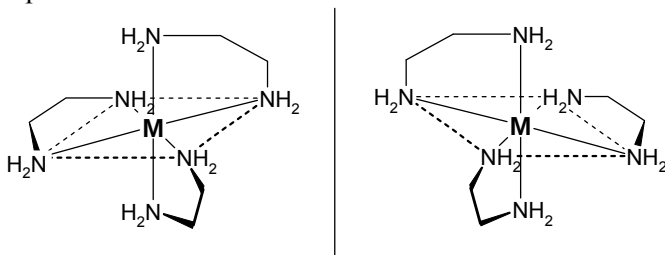


мер-ізомер

Вид ізомерії, пов'язаний з різним розташуванням у координаційному поліедрі донорних атомів полідентатного ліганду має назву **топологічна ізомерія**. На малюнку наведені ізомери (без урахування енантіомерів, див нижче), що утворюються при координації пентаетиленгексаміну (лінпену) до катіону Co^{+3} . Всі ці ізомери було виділено методом хроматографії, а їх структуру встановлено за допомогою рентгенографії монокристалів.



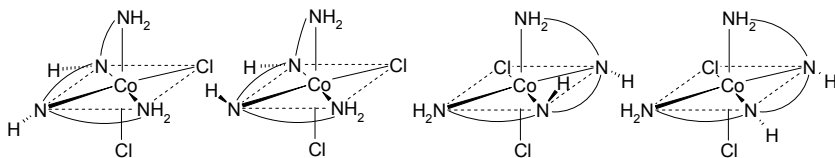
Оптична ізомерія. Якщо молекула сполуки не має таких елементів симетрії, як центр інверсії та площини симетрії, ця молекула є оптично-активною, тобто обертає площину поляризації світла. Ізомери, які співвідносяться, як предмет та його дзеркальне відображення, називаються **енантіомерами**. Зокрема, комплекси $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$ тощо, легко можуть бути розділені на енантіомери.



Енантіомери мають ідентичні фізичні та хімічні властивості (у реакціях з оптично-неактивними сполуками), але відрізняються напрямком обертання площини поляризації світла, хімічними властивостями у реакціях з оптично-активними сполуками та біологічними властивостями. Наприклад, право-обертаючий ізомер комплексу $[\text{Ru}(\text{dipy})_3]\text{Cl}_2$ (dipy – 2,2'-дипіридил) діє на мишей як сильна отрута, а лівообертаючий є протиотрутою до першого.

Виникнення оптичної ізомерії буває зумовлено: взаємним розташуванням монодентатних лігандів або хелатних циклів навколо центрального атома, конформацією хелатних циклів, несиметричністю полідентатних лігандів або їх оптичною активністю. У разі, якщо сполука має декілька асиметричних центрів, ізомери, що відрізняються конфігурацією лише частини з них, називаються **діастереомерами**. Ці сполуки відрізняються між собою не тільки за обертанням площини поляризації світла, але і за фізичними та хімічними властивостями. Детально явище оптичної ізомерії вивчається у курсі стереохімії.

Конформаційна ізомерія. При координації ліганду, звичайно такого, що утворює хелатні цикли, перехід між різними конформаціями координованого ліганду може бути утруднений, відповідні ізомери мають назву "конформаційні". Так, для комплексу $\text{cis-}[\text{CoCl}_2(\text{trien})]^+$ зафіксовано 2 пари енантіомерів (без урахування конформерів мала б бути лише 1 пара):



Контрольні запитання та завдання

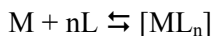
1. Які види ізомерії координаційних сполук не пов'язані з ізомерією комплексного іону? Наведіть приклади.
2. Які види ізомерії координаційних сполук пов'язані з ізомерією комплексного іону? Наведіть приклади.
3. Завдяки яким чинникам виникає та які властивості сполук зумовлює оптична ізомерія?
4. Намалуйте всі ізомери для катіону $[\text{CrCl}_2\text{L}_2]^+$, L – N-метилетилендіамін, $\text{CH}_3\text{HNCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$. Які види ізомерії проявляються в цьому випадку?
5. Намалуйте всі ізомери для сполуки CrBrClF(en)_2 , враховуючи, що центральний атом має КЧ 6, а молекули етилендіаміну не можуть знаходитись у зовнішній координаційній сфері. Які види ізомерії проявляються в цьому випадку?

Розділ 3

ПОНЯТТЯ ПРО ТЕРМОДИНАМІКУ УТВОРЕННЯ КООРДИНАЦІЙНИХ СПЛУК

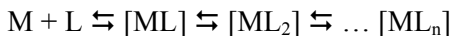
3.1. Константи та функції, які характеризують процеси комплексоутворення

Утворення комплексної частки, як і будь яка хімічна реакція, характеризується константою рівноваги. Звичайно рівноваги комплексоутворення вивчають у розчинах, при цьому координацією розчинника нехтують, і відповідну реакцію розглядають як приєднання молекул ліганда до вільного іона металу:



Константа рівноваги $\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M] \cdot [L]^n}$, записана для такої реакції,

має назву **константа комплексоутворення** або **константа стійкості комплексу**. У квадратних дужках записують рівноважні концентрації різних форм (вільних іонів металу – $[M]$, вільного ліганда – $[L]$, комплексу певного складу – $[ML_n]$) що існують у розчині. Обернена до β_n величина, що характеризує дисоціацію комплексу на іон металу і вільні ліганди, називається **константа нестійкості**. Комплексоутворення у розчині є ступінчастим процесом:



Константи $K_n = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}] \cdot [L]}$ називаються **ступінчасті**

константи стійкості, легко бачити, що $\beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_n$. Слід звернути увагу, що в сучасній довідковій літературі найчастіше наводять значення повних констант стійкості β_n для всього ряду комплексів ML – ML_n , що існують в даній системі. Чим більше значення константи стійкості – тим стійкіший комплекс. У літературі, виданій за часів СРСР приблизно до 1970 року (див. наприклад [12]), наводили значення повних констант нестійкості, які

позначали як K_n , при цьому ступінчасті константи стійкості позначали як α_n . Тому при користуванні довідниковими даними треба бути уважним, щоб не переплутати константи стійкості та нестійкості: якщо додаткової інформації немає, звичайно $\beta_n > 1$, а константа нестійкості < 1 .

Склад комплексів, що утворюються у розчині, та значення констант комплексоутворення знаходять, вивчаючи зміну концентрації одного з компонентів (вільних іонів металу, вільного ліганду або комплексу) при зміні складу системи метал-ліганд. Для визначення концентрації використовують методи фотометрії, потенціометрії тощо.

Якщо у системі метал-ліганд утворюється лише один комплекс $[ML_n]$, що має певну характеристичну фізичну властивість, наприклад, забарвлення, склад цього комплексу можна встановити, користуючись **методом ізомолярних серій**. Для цього готують серію розчинів, в які вносять змінні концентрації металу (C_M) та ліганду (C_L), але за умови, що їх сума є сталою: $C_L + C_M = \text{const}$. Концентрація комплексу $[ML_n]$, а отже і інтенсивність його

забарвлення, буде максимальним за умови: $\frac{C_L}{C_M} = n$. Цим методом

можна встановити, що у розведених водних розчинах, підкислених нітратною кислотою, Fe^{3+} утворює з роданідом комплекс складу 1:1.

Якщо ж при утворенні у системі $M - L$ одного комплексу $[ML_n]$ є можливість визначити $[M]$ (наприклад, методом потенціометрії), склад та β_n цього комплексу встановлюють **методом зсуву рівноваги**. Для цього проводять вимірювання $[M]$ для серії розчинів із сталою C_M та змінною C_L за умови великого надлишку ліганду (так, щоб можна було вважати, що $[L] \approx C_L$ та $[ML_n] \approx C_M$). Після

логарифмування виразу $\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M] \cdot [L]^n}$ маємо:

$$\lg[M] = \lg[ML_n] - \lg\beta_n - n \cdot \lg[L] \approx \lg C_M - \lg\beta_n - n \cdot \lg C_L;$$

З лінеаризованої залежності $\lg[M]$ від $-\lg[L]$ визначають n та β_n як кутовий коефіцієнт та вільний доданок відповідно.

Для спрощення розрахунків ступінчастих констант комплексоутворення використовують ряд допоміжних функцій.

Функція Б'єрума $\bar{n}$ має фізичний зміст середньої кількості L, приєднаних до ЦА та математично виражається як $\bar{n} = \frac{C_L - [L]}{C_M}$.

Концентрацію вільного ліганду нерідко можна визначити спектрофотометричним або потенціометричним методом, а отже і розрахувати відповідне значення $\bar{n}$. Одним з найпростіших методів розрахунку ступінчастих констант стійкості (K_n) є **метод Б'єрума**, що полягає у наступному. Будують залежність функції Б'єрума від $-\lg[L]$ (наприклад, рис. 1). На цій залежності знаходять точки, де $\bar{n} = i - 0,5$. Якщо вважати, що при такому значенні $\bar{n}$ у розчині існують лише комплекси ML_i та ML_{i-1} , то їх концентрації рівні між собою $[ML_i] = [ML_{i-1}]$, а отже $\lg K_i = -\lg[L]$.

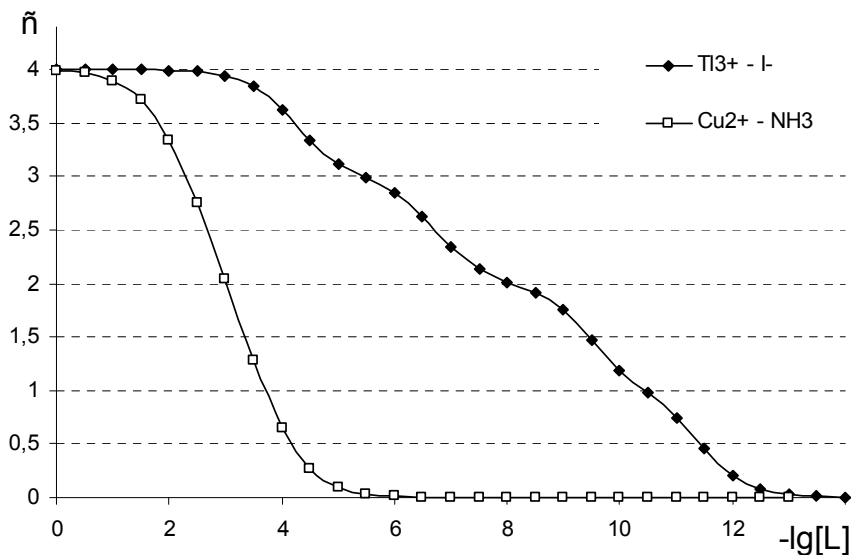


Рис. 1. Залежності функції Б'єрума $\bar{n}$ від логарифму концентрації вільного ліганду у системах $Ti^{3+}-I^-$ та $Cu^{2+}-NH_3$. Якщо ступінчасті константи стійкості K_i сильно відрізняються між собою (система $Ti^{3+}-I^-$), на залежності спостерігаються переходи, які відповідають утворенню комплексів певного складу

Інша функція, що часто використовується при розрахунках ступінчастих констант стійкості комплексів – **функція Фронеуса** або **закомплексованість**, вона відповідає відношенню загальної концентрації іонів металу до концентрації вільних іонів металу:

$$\Phi = \frac{C_M}{[M]} = \frac{[M] + [ML] + \dots + [ML_n]}{[M]} = 1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_n[L]^n$$

Функція **Φ** може приймати значення у інтервалі від 1 (комплексоутворення немає) до $+\infty$ (всі іони металу зв'язані у комплекс). На використанні функції Фронеуса базується **метод Ледена**, що дозволяє розрахувати весь набір значень β_i для системи $M - L$, використовуючи значення $[M]$ та $[L]$ для серії розчинів із сталою C_M та змінною C_L (аналогічно методу зсуву рівноваги).

Для проведення розрахунку спочатку обчислюють значення **Φ** для кожної дослідженої точки. Потім обчислюють значення допоміжної функції Ψ_1 :

$$\Psi_1 = \frac{\Phi - 1}{[L]} = \beta_1 + \beta_2[L] + \dots + \beta_n[L]^{n-1}$$

Екстраполюючи Ψ_1 на нульову концентрацію ліганду знаходять значення β_1 та обчислюють значення допоміжної функції Ψ_2 :

$$\Psi_2 = \frac{\Psi_1 - \beta_1}{[L]} = \beta_2 + \beta_3[L] + \dots + \beta_n[L]^{n-2}$$

Далі екстраполяцією Ψ_2 на $[L] = 0$ знаходять β_2 та обчислюють Ψ_3 і так далі, доки обчислена $\Psi_n = \beta_n = \text{const}$ не буде змінювати своє значення в залежності від концентрації ліганду.

Більш детально сукупність методів та математичних прийомів, необхідних для дослідження процесів комплексоутворення розглядається у рамках дисципліни "Методи дослідження комплексних сполук у розчині". За Ю.Я. Фіалковим, процедура знаходження термодинамічних характеристик хімічних або фізичних рівноваг дослідженням залежностей "склад-властивість" називається "кількісний фізико-хімічний аналіз" (КФХА). При проведенні КФХА для комплексоутворення в розчинні важливою умовою правильності аналізу є врахування рівноваг протонування/депротонування ліганду (більшість лігандів є слабкими кислотами або основами), а також утворення гідроксокомплексів металів.

3.2. Інертні та лабільні комплекси

Реакція комплексоутворення, як і будь-яка інша хімічна реакція, характеризується певною енергією активації. Якщо ця енергія невисока (рис. 2, крива 1), то швидкість проходження реакції комплексоутворення велика. Отже, і рівновага в процесі комплексоутворення встановлюється швидко. Якщо ж енергія активації утворення комплексу висока (рис. 2, крива 2), то рівновага в реакції комплексоутворення встановлюється повільно. Комплекси, з невисоким бар'єром активації мають назву **лабільні**, з високим – **інертні**.

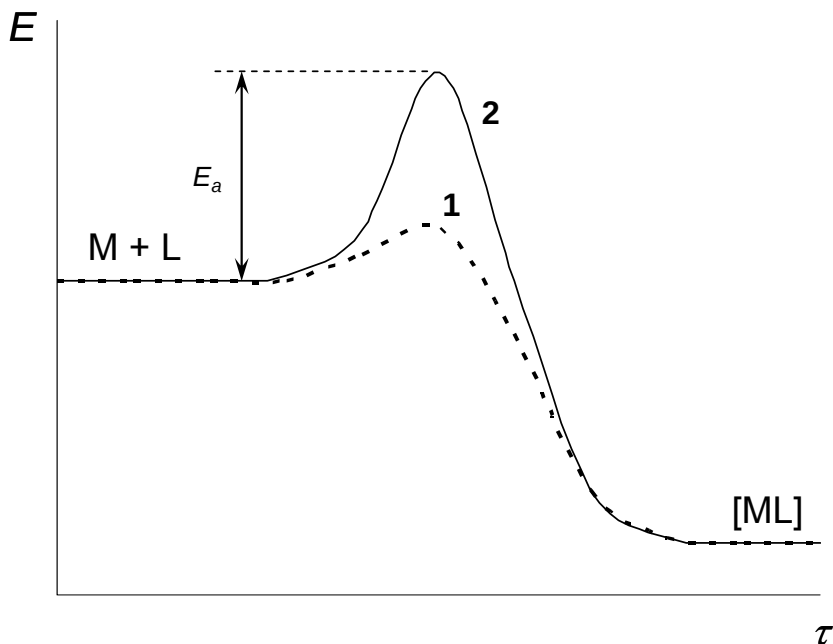
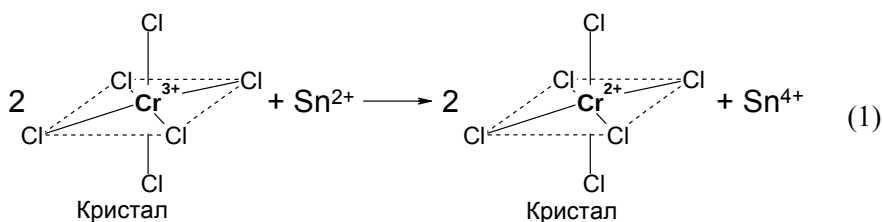


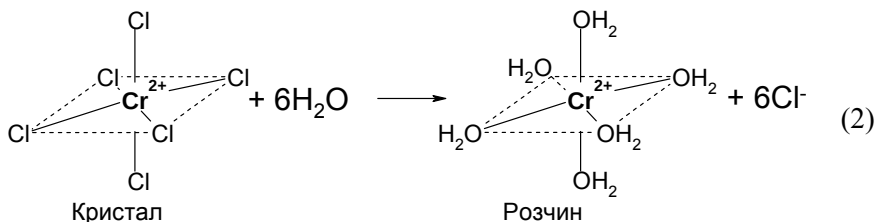
Рис. 2. Енергетичні профілі реакцій комплексоутворення

Утворення інертних комплексів характерно для платинових металів, Cr^{3+} , Co^{3+} , певною мірою для Ni^{2+} . Загальною закономірністю є більша інертність низькоспінових комплексів у порівнянні з високоспіновими (див. Розділ 5.4). Потрібно зазначити, що теплові ефекти реакцій комплексоутворення не дуже високі, звичайно вони менші, ніж енергії активації при утворенні інертних комплексів.

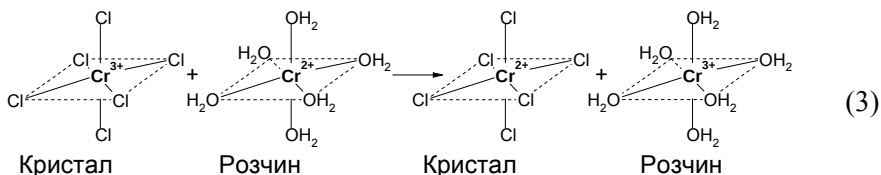
Часто властивості комплексу визначаються саме його інертністю/лабільністю, а не стійкістю. Так, безводний CrCl_3 у воді не розчиняється. Але, варто лише додати до нього краплину розчину SnCl_2 , відбувається бурхливий екзотермічний процес розчинення. Поясненням цьому є інертність комплексів Cr^{3+} : в кристалічній ґратці CrCl_3 кожен атом Cr оточений 6 координованими до нього Cl^- , які заміщуються молекулами води дуже повільно. При додаванні SnCl_2 іони Cr^{3+} на поверхні кристалу відновлюються до лабільних Cr^{2+} :



В оточенні $[\text{Cr}^{2+}\text{Cl}_6]$ хлорид швидко заміщується на воду і переходять у розчин:



Після цього відбувається обмін електроном між іонами Cr^{3+} на поверхні кристалу та Cr^{2+} у розчині:



Далі відбувається чергування стадій (2) та (3) до повного розчинення CrCl_3 .

Дуже важливо відзначити, що всі розглянуті вище ізомери комплексної частки у розчині можуть бути розрізнені тільки для

інертних комплексів. Для лабільних комплексів між різними ізомерами швидко встановлюється рівновага, причому переважає той ізомер, що є найстійкішим. В свою чергу, для опису властивостей інертних комплексів не дуже коректним є застосування констант рівноваги, оскільки ці рівноваги встановлюються дуже повільно.

Контрольні запитання та завдання

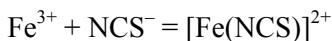
1. Що таке ступінчасті та повні константи комплексоутворення?
2. Які методи можна застосовувати у випадку утворення у системі $M-L$ одного комплексу для встановлення його складу та константи стійкості?
3. Які додаткові функції та методи використовують для розрахунку ступінчастих констант комплексоутворення?
4. На які властивості комплексу впливає значення енергії активації реакції його утворення?
5. Для яких катіонів характерне утворення інертних комплексів?
6. Яка сполука, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ чи $[Cu(OH)_4]^{2-}$, буде утворюватися при розчиненні $Cu(OH)_2$ у 1М розчині амоніаку? $\beta_4[Cu(NH_3)_4] = 5 \cdot 10^{12}$; $\beta_4[Cu(OH)_4] = 1,4 \cdot 10^{16}$, $pK_b(NH_4OH) = 4,76$. Ступінчастим комплексоутворенням та утворенням змішано-лігандних комплексів знехтувати.
7. Розчин одного з оптичних ізомерів сполуки $[Co(en)_3]Cl_3$ обертає площину поляризації світла на кут $\alpha = 25^\circ$, причому ця величина не змінюється при зберіганні розчину. При додаванні до цього розчину невеликого об'єму розчину солі Co^{+2} значення α поступово зменшується. Чому? Наведіть рівняння реакцій, що відбуваються.

Розділ 4

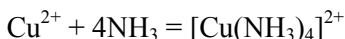
РЕАКЦІЇ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ

4.1. Зовнішні ознаки реакцій комплексоутворення та найпростіші методи виявлення координаційної сфери

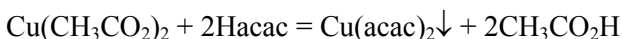
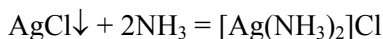
Проходження реакції комплексоутворення у розчині можна на якісному рівні зафіксувати за появою у розчині властивостей, притаманних утвореному комплексу. Так, утворення комплексів може призводити до зміни кольору розчину, наприклад, додавання роданіду до слабо-жовтого розчину солей Fe^{3+} призводить до появи яскраво-червоного забарвлення:



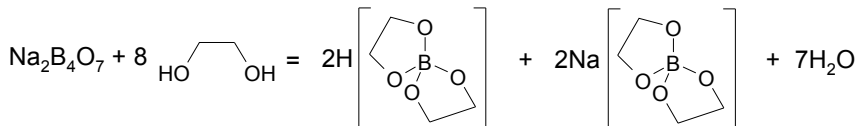
а додавання амоніаку до світло-блакитного розчину солі Cu^{2+} – до утворення темно-синього комплексу:



Нерідко результатом комплексоутворення є розчинення або утворення осадів, наприклад хлорид срібла розчиняється при додаванні NH_3 , а солі Cu^{2+} при додаванні ацетилацетону утворюють осад нерозчинної КС.



Комплексоутворення може призводити до зміни кислотності розчину. Наприклад, при додаванні етиленгліколю або гліцерину до розчину тетраборату натрію ($\text{pH} = 9,18$) середовище стає близьким до нейтрального, оскільки комплексна кислота, що утворюється, є сильнішою у порівнянні з боратною кислотою.



В цілому зовнішні ознаки, за якими можна судити про проходження реакцій комплексоутворення, такі ж самі, як і для будь-яких хімічних реакцій. Однак, слід відзначити, що теплові ефекти реакцій комплексоутворення невеликі, тому звичайно за зміною температури реакційної суміші неможливо встановити, чи відбувається утворення комплексів.

Також ознакою комплексоутворення є зникнення чи послаблення властивостей, зумовлених наявністю незв'язаних іонів металу або ліганду. Якщо комплекс досить стійкий, центральний атом та ліганди не вступають у якісні хімічні реакції, що використовуються при визначенні йонів, які входять до складу комплексу. Наприклад, комплекс $[\text{FeF}_6]^{3-}$ не забарвлює розчин роданіду, а $[\text{TiF}_6]^{2-}$ не утворює оранжевого комплексу при обробці пероксоднем. Тому якісні реакції можна застосувати і для встановлення, знаходиться ліганд у внутрішній чи у зовнішній сфері комплексу. Так, сполука $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$ миттєво утворює осад при додаванні $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, а при додаванні AgNO_3 осад утворюється досить повільно. Обернену картину маємо для сполуки $[\text{Co}(\text{SO}_4)(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}$.

Для встановлення молярної маси КС можуть бути застосовані методи кріо- та ебуліоскопії. Вимірювання електропровідності розчину КС дає змогу встановити, на скільки іонів дисоціює досліджувана сполука. Так, значення електропровідності 10^{-3} М розчинів сполук, що дисоціюють на певну кількість іонів, наведено у таблиці 2.

Таблиця 2. Електропровідність розчинів КС

Кількість іонів	χ , $\text{Om}^{-1} \cdot \text{cm}^2$
2	100
3	250
4	400
5	500

Методи кількісного визначення складу комплексів були розглянуті у розділі 3.1.

4.2. Методи синтезу координаційних сполук

Перш за все, реакції, за якими одержують координаційні сполуки, можна розділити з точки зору кінетики на термодинамічно-контрольовані (або рівноважні) та кінетично-контрольовані (або нерівноважні). Відмінність між цими реакціями можна проілюструвати рис. 3.

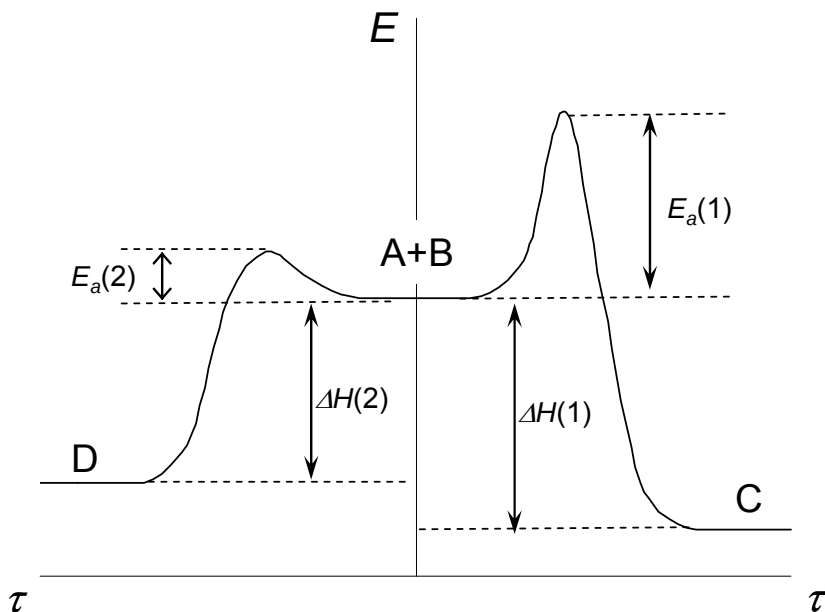


Рис. 3. Енергетичні профілі термодинамічно (1) та кінетично (2) контрольованих реакцій комплексоутворення

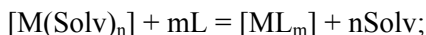
Якщо реакція є рівноважною, то утворюється найстійкіший продукт реакції з можливих, його будова визначається лише складом реакційної суміші і ніяк не пов'язана з будовою вихідних сполук. Так, при додаванні надлишку флуорид-іонів до солей алюмінію ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ тощо) та більшості його комплексів (наприклад, $\text{K}_3[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, $[\text{Al}_3-(\mu\text{-CH}_3\text{CO}_2)_6-\mu_3\text{-O}]\text{Cl}$, комплекс з алізарином та ін.) утворюються аніони AlF_6^{3-} , оскільки флуоридний комплекс алюмінію є стійкішим за всі вищенаведені сполуки.

Якщо ж реакція нерівноважна, утворюється такий продукт, швидкість утворення якого максимальна. Будова цього продукту

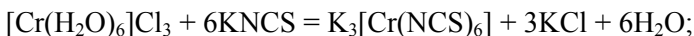
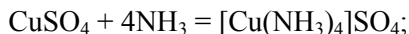
пов'язана зі структурою вихідних реагентів, тому іноді методи синтезу, що базуються на кінетично-контрольованих реакціях, називають "генеалогічними". Наприклад, при обробці сполуки $K_2[PtCl_4]$ амоніаком утворюється *цис*-ізомер, а $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ хлороводнем – *транс*-ізомер сполуки $[PtCl_2(NH_3)_2]$.

Слід відзначити, що проходження кінетично-контрольованих реакцій є можливим тільки для утворення інертних комплексів, оскільки для лабільних комплексів значення енергії активації E_a несуттєво мале, отже утворюється продукт, що є термодинамічно найбільш вигідним. Тому більшість методів синтезу КС базуються на рівноважних реакціях. Однак, слід відзначити, що рівноважні реакції часто є такими лише до певної межі. Наприклад, досліджуючи систему $Fe^{3+} - C_2O_4^{2-}$, слід пам'ятати, що найстійкішими з термодинамічної точки зору продуктами є CO та CO_2 , оскільки щавлева кислота – метастабільна сполука і має самодовільно розкладатися за реакцією: $H_2C_2O_4 \rightarrow H_2O + CO + CO_2$, $\Delta G^0 = -76,6$ кДж/моль. Але за нормальних умов процес $Fe^{3+} + 3C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons [Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$ є рівноважним.

Найпростішими та найбільш дослідженими є реакції одержання комплексних сполук, що полягають у заміщенні лігандом молекули розчинника або іншого ліганду у внутрішній координаційній сфері. У загальному вигляді, без урахування зарядів, таку реакцію можна записати як:

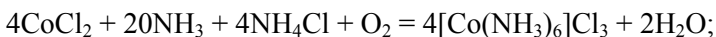


Найчастіше реакції заміщення проводять у водних розчинах шляхом додавання ліганду до відповідної солі, наприклад:

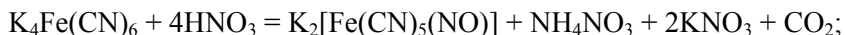


Для завершення синтезу роданідного комплексу хрому реакційну суміш кип'ятять зі зворотнім холодильником, оскільки аквакомплекси хрому(III) досить інертні.

Нерідко процеси заміщення лігандів супроводжуються зміною ступеню окиснення центрального атому:



або хімічними перетвореннями, пов'язаними з самими лігандами:



Якщо сполука має досить велике значення константи утворення, більшу проблему становить не її синтез, а виділення у чистому вигляді. У наведених вище прикладах $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ "висолнюють" з водного розчину етиловим спиртом, комплекс $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ екстрагують тим же розчинником з реакційної суміші після випарювання води, а комплекс феруму кристалізують у вигляді $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]$, додаючи до реакційної суміші Na_2CO_3 та спирт.

Умовою кристалізації сполуки є близькість розмірів катіону та аніону. Оскільки комплексні іони мають досить великі розміри, як протиіони нерідко використовують великі за розміром катіони (NH_4^+ , Cs^+ , Tl^+ , $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$, PPh_4^+) та аніони (ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- , $[\text{Cr}(\text{NCS})_2(\text{NH}_3)_4]^-$, BPh_4^-).

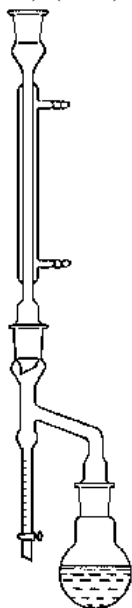


Рис. 4. Пристрій для кип'ятіння з водовідділювачем

Для синтезу сполук, що є недостатньо стійкими, застосовують підхід, який отримав назву "метод примусового зсуву рівноваги". Так, хлорид-іон координується до Pt^{+2} краще, ніж вода. Однак, додавання водного розчину нітрату срібла до $\text{cis}-[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ дає змогу отримати $[\text{PtCl}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)$, оскільки хлорид вилучається з реакції у вигляді AgCl .

Ацетонітрил координується до купруму(II) слабкіше за воду. Однак, кип'ятіння $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BF}_4)_2$ у суміші ацетонітрилу з бензолом призводить до відгонки потрібного азеотропу $\text{CH}_3\text{CN}:\text{C}_6\text{H}_6:\text{H}_2\text{O}$, який при збиранні його у водовідділювач (Рис. 4), розшаровується на воду та суміш ацетонітрилу з бензолом. Тривале кип'ятіння з водовідділювачем призводить до вилучення всієї води із системи і утворення цільової сполуки $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_6](\text{BF}_4)_2$.

Близьким до методу примусового зсуву рівноваги є екстракційний синтез КС. Так, у водному розчині кобальту(II) взаємодіє з роданід-іоном за схемою:

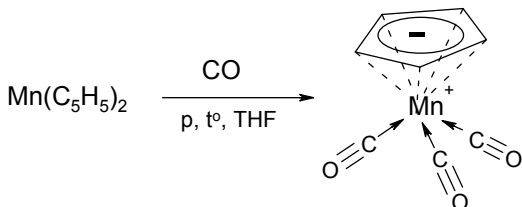
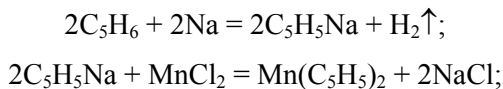


Однак, якщо до системи додати ізоаміловий спирт, в органічній фазі утворюється сполука $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ синього кольору. Причиною цього є погана розчинність води в ізоаміловому спирті та екстракція KNCS або NH_4NCS в органічну фазу. Обидва ці чинники зсувають рівновагу реакції в бік утворення цільового продукту. Аналогічно було отримано ряд роданідних комплексів Fe^{3+} , включаючи $[\text{Fe}(\text{NCS})_6]^{3-}$, хоча у водних розчинах стійким є лише $[\text{Fe}(\text{NCS})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$.

Недоліком синтезу КС з водних розчинів є досить сильна координація води до іонів металів та можливість проходження реакції гідролізу. Для того, щоб позбутися дії цих чинників, синтези КС проводять у неводних розчинниках. Оскільки більшість КС – полярні сполуки, для їх синтезу використовують полярні розчинники: спирти та різноманітні апротонні розчинники (ацетон, диметилформамід (ДМФА), диметилсульфоксид (ДМСО), ацетонітрил, нітрометан, ефір, 1,4-діоксан, тетрагідрофуран (ТГФ) тощо). Апротонними ці розчинники називаються через неможливість їх дисоціації з утворенням протону, а отже і неможливість сольволізу іонів металів. Всі вищенаведені розчинники координуються до більшості іонів металів слабше, ніж вода, тому їх використання дає змогу одержати різноманітні КС, що не є стійкими у водних розчинах. Так, у ацетонітрильному розчині легко одержати комплекс алюмінію $\text{K}_3[\text{Al}(\text{NCS})_6]$, у ефірному – $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$, спроба ж одержати відповідні комплекси у воді призводить до утворення гідрооксидів металів.

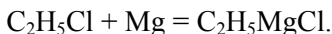
Сполуки металів у аномально-низьких ступенях окиснення та метал-органічні сполуки звичайно синтезують у неводних розчинниках за відсутності кисню повітря, оскільки більшість подібних сполук або проміжних речовин для їх одержання легко розкладаються водою та окиснюються. Наприклад, сполуку трикарбоніл(η_5 -циклопентадиєніл)манган (цимантрен), що іноді

використовується як присадка для збільшення октанового числа моторних палив, синтезують за наступною схемою:



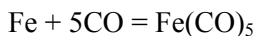
Всі реакції проводять в безводному ТГФ у атмосфері сухого азоту або аргону.

Синтез "комплексу Уілкінсона" $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$, що є каталізатором гомогенного гідрування, проводять в етиловому спирті, а синтез реактиву Гриньяра $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl}$, що застосовується в органічному синтезу – в ефірі або в ТГФ.

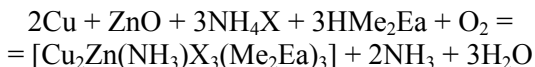
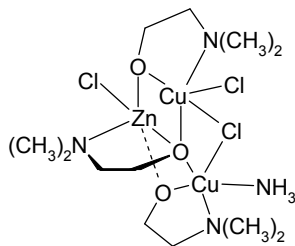


Крім включення у внутрішню координаційну сферу молекул води або інших розчинників, нерідко має місце координація протиіонів, таких як галогеніди, сульфат тощо. Позбутися цього можна, синтезуючи комплексні сполуки з солей металів з аніонами, що слабо координуються: Для більшості металів це нітрати та солі з аніонами великого розміру (ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- , $[\text{Cr}(\text{NCS})_2(\text{NH}_3)_4]^-$, BPh_4^-), що вже згадувалися вище.

Ще один спосіб виключення координації аніонів – застосування як вихідних речовин для синтезу координаційних сполук не солей, а самих металів або їх оксидів. Цей підхід отримав назву **прямий синтез**, його можна проводити у розчині, у газовій та навіть твердій фазі. Наприклад, карбоніли металів одержують шляхом взаємодії порошків металів з газоподібним CO при нагріванні під тиском:

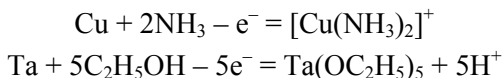


Взаємодія металу або оксиду з розчином ліганду відбувається на поверхні частинок за рахунок їх поступового розчинення. Тому методом прямого синтезу у рідкій фазі було одержано ряд сполук, які неможливо або дуже важко отримати при безпосередній взаємодії солей металів з лігандами. Це, зокрема, сполуки металів у низьких ступенях окиснення, а також багатоядерні та різнометальні комплекси, синтез яких активно досліджується на кафедрі неорганічної хімії під керівництвом проф. В.М. Кокозея. Наприклад, при взаємодії металічної міді, оксиду цинку, хлориду або броміду амонію та N,N-диметилетаноламіну (HMe₂Ea) у метанольному розчині з виходом близько 70% утворюються комплекси [Cu₂Zn(NH₃)X₃(Me₂Ea)₃]¹.

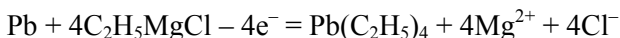
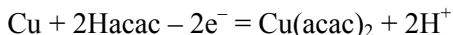


До недоліків прямого синтезу слід віднести неконтрольованість процесів окиснення металу за рахунок взаємодії з лігандом або киснем повітря та, часто, непередбачуваність утворення тих чи інших сполук.

Широкого використання для одержання комплексних сполук знаходять процеси **електросинтезу**. Анодне розчинення металу в присутності ліганду є близьким до розглянутого вище прямого синтезу, однак при цьому процес окиснення контролюється значеннями прикладеного потенціалу окиснення та густини струму, тобто є більш керованим. За допомогою електросинтезу звичайно одержують амініні комплекси, сольваток комплекси, алкоксида, ацетилацетонати, безводні галогеніди, комплекси з аніонами слабких кислот та металоорганічні сполуки:

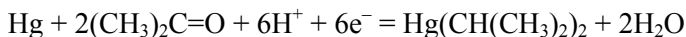


¹ Е. А. Vinogradova, О. Yu. Vassilyeva, V.N. Kokozay, P.J. Squattrito, J. Reedijk, G.A. Van Albada, W. Linert, S.K. Tiwary and P.R. Raithby // New J. Chem. - 2001. - V.25. - P. 949-953.

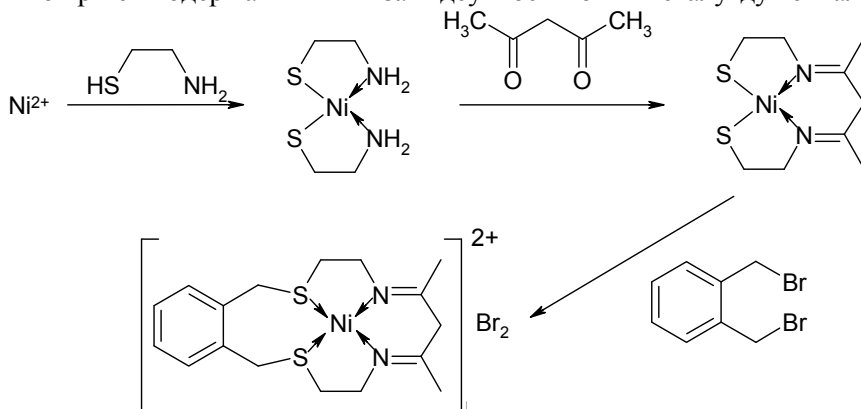


Якщо розчинення відбувається у неводному середовищі (звичайно використовують CH_3CN), до розчинника додають $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$ або інші солі тетраалкіламонію для збільшення його електропровідності.

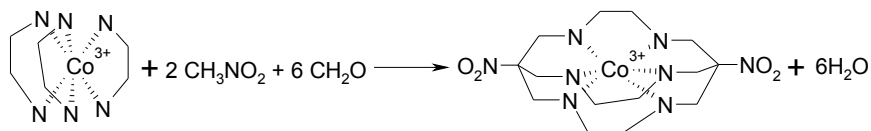
Реакції електрохімічного відновлення відбуваються на катоді. Наприклад, катодне відновлення $\text{RhCl(PPh}_3)_3$ у ацетонітрильно-толуольному розчині у присутності надлишку PPh_3 призводить до утворення $\text{Rh(PPh}_3)_4$. При відновленні на металічному катоді ліганда-окисника можуть проходити реакції розчинення катоду, наприклад:



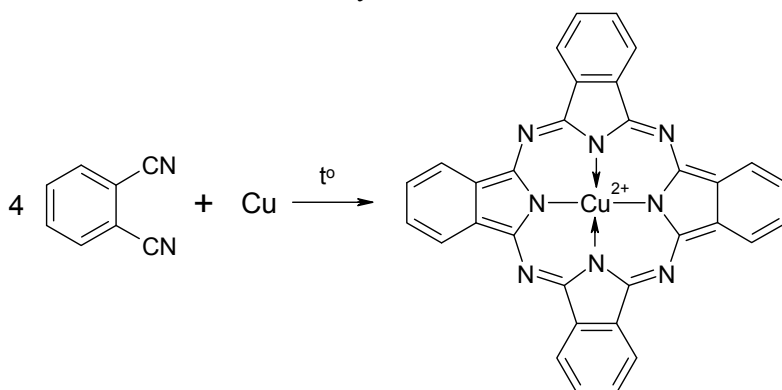
Типовим для координаційної хімії є **темплатний синтез** – процес, що включає в себе перетворення лігандів, зумовлені їх певною, визначеною іоном металу геометричною орієнтацією. Шляхом темплатного синтезу одержано різноманітні макроциклічні сполуки, ймовірність одержання яких за відсутності іонів металу дуже мала:



Підхід темплатного синтезу використовують і для одержання супрамолекулярних та клатрохелатних сполук, наприклад саркофагінату кобальту:



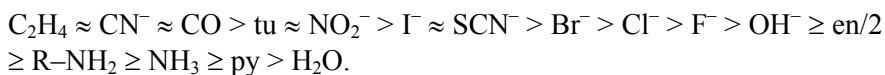
Одержання фталоціаніну купруму ілюструє комбінацію підходів прямого та темплатного синтезу:



Ця сполука має яскраво-синій колір і використовується як барвник. Вона витримує нагрівання до 500 °С на повітрі, не розчинна у воді та більшості органічних розчинників, стійка до дії лугів, концентрованих кислот (крім нітратної) та сонячного світла.

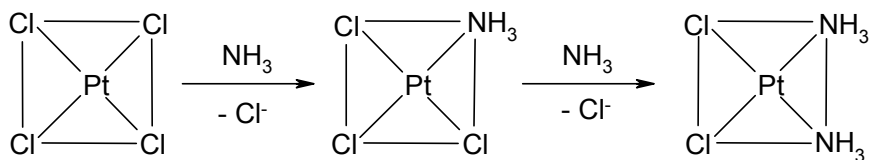
4.3. Взаємний вплив координованих груп

Найбільш вивченою формою взаємного впливу лігандів є ефект *транс*-впливу. Він полягає в тому, що легкість заміщення ліганду у внутрішній координаційній сфері інертних комплексів (плоско-квадратні комплекси Ni^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , октаедричні комплекси Co^{3+} , Rh^{3+} , Ir^{3+} , Pt^{4+}) пов'язана із природою ліганду у *транс*-положенні до ліганду, що заміщується. За силою *транс*-впливу (тобто лабілізуючої дії на ліганд в *транс*-положенні) ліганди можуть бути розташовані у наступний ряд:



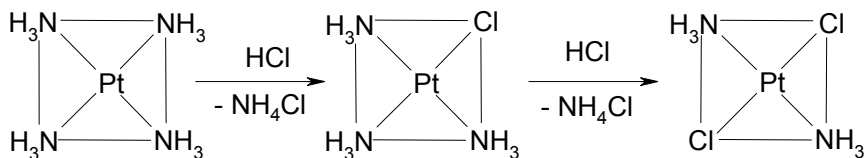
Розглянемо явище *транс*-впливу на прикладі взаємодії $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ з амоніаком. На першій стадії реакції амоніак заміщує один хлоридний

ліганд, і при цьому утворюється сполука $K[PtCl_3(NH_3)]$. *Транс*-вплив хлориду значно більший у порівнянні з амоніаком, тому на другій стадії відбувається заміщення хлоридного ліганду, що знаходиться у *транс*-положенні до іншого хлориду.



Утворена сполука *цис*- $[PtCl_2(NH_3)_2]$ взаємодіє з амоніаком лише у достатньо жорстких умовах (висока концентрація амоніаку, нагрівання), тому легко може бути виділена з реакційної суміші.

Транс-ізомер $[PtCl_2(NH_3)_2]$ синтезують за реакцією $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ з хлороводнем. На першій стадії утворюється сполука $[PtCl(NH_3)_3]Cl$. Оскільки *транс*-вплив хлориду сильніший за *транс*-вплив амоніаку, другий хлоридний ліганд координується в *транс*-положення до першого.



Явище *транс*-впливу можна пояснити двома основними чинниками. По-перше, це зміщення електронної густини у ланцюжку $L_1 \rightarrow M \rightarrow L_2$, аналогічне до відомого в органічній хімії індуктивного ефекту. Тобто, чим сильніше координується до металу ліганд L_1 , тим більше послаблюється зв'язок між металом та лігандом L_2 . За І.І. Черняєвим, що у 1926 році сформулював правила *транс*-впливу, це твердження звучить так: "найбільший *транс*-вплив має ліганд, що утворює з центральним атомом найміцніший зв'язок". Еквівалентне пояснення *транс*-впливу із залученням поляризаційних уявлень (розділ 5.2) було запропоновано Б.В. Некрасовим. Послаблення зв'язку між металом та лігандом L_2 призводить до симбатного збільшення швидкості заміщення цього ліганду.

Друга причина *транс*-впливу, досліджена Дж. Чаттом та Л. Оргелом, має суто кінетичну природу. Якщо ліганд L_1 є π -акцептором (див. розділ 5.5), він відтягує на свою π -орбіталь електронну густину з орбіталі d_{yz} центрального атому. Це полегшує взаємодію між зв'язком М– L_2 та лігандом L , що заміщує L_2 (рис. 5).

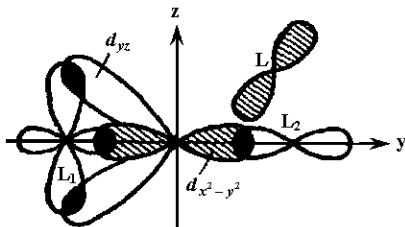


Рис. 5. Пояснення явища *транс*-впливу за Дж. Чаттом та Л. Оргелом

Безумовно, на швидкість реакцій заміщення впливають не тільки *транс*-, але і *цис*-розташовані ліганди. Так, швидкість заміщення хлорид-іона, що знаходиться у *цис*-положенні до амоніаку в сполуці $[\text{PtCl}(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$ приблизно втричі вища, ніж в $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$, де він знаходиться у *цис*-положенні до хлориду. Отже, NH_3 , що перебуває у *цис*-положенні до Cl^- , збільшує рухливість останнього. О.А. Грінберг та Ю.М. Кукушкін назвали це явище *цис*-ефектом та встановили, що ряд *цис*-впливу у загальних рисах є оберненим до ряду *транс*-впливу.

Контрольні запитання та завдання

1. Які зовнішні ознаки реакцій комплексоутворення Ви знаєте?
2. У чому полягає різниця між рівноважними та нерівноважними методами синтезу КС? Наведіть приклади.
3. У яких випадках для одержання КС застосовують метод зсуву рівноваги? Наведіть приклади.
4. Які відмінності та спільні риси є в методів прямого синтезу та електросинтезу КС? Наведіть приклади.
5. Які сполуки можна одержувати методом темплатного синтезу? Наведіть приклади.
6. Виходячи з сполуки K_2PtCl_4 , запропонуйте методи синтезу всіх ізомерів сполуки $[\text{PtBrCl}(\text{NH}_3)(\text{py})]$.
7. Запропонуйте методику синтезу сполуки $\text{Li}[\text{Nb}(\text{OCH}_3)_6]$. Порівняйте її з літературними даними та обґрунтуйте умови проведення кожної стадії.

Розділ 5

ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК У КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУКАХ

Для опису будови координаційних сполук вченими в різні часи було запропоновано ряд моделей. Кожна з них є в тому чи іншому ступені наближеною, тому для отримання адекватної інформації про будову сполуки треба розуміти рамки застосовності та обмеження моделей, а також те, якою моделлю найбільш адекватно описується шуканий параметр сполуки.

5.1. Іонна модель В. Косселя та А. Магнуса

Незважаючи на те, що ця модель була запропонована у 1916 році і є одною з найперших моделей будови КС, у деяких випадках вона може пояснити різноманітність координаційних чисел та будову координаційних сполук. В цій моделі координаційна сполука розглядається як система взаємодіючих іонів. Іони приймаються за тверді, не здатні до деформації кульки. Електронна будова центрального атома (ЦА) і лігандів не розглядається. Енергія утворення комплексу з окремих іонів обчислюється за законом Кулона, і складається з енергії притягання ($E_{\text{прит.}}$) між ЦА та лігандами та енергії міжлігандного відштовхування ($E_{\text{відшт.}}$).

Умовами існування та стійкості комплексу є мінімальне значення енергії комплексу ($E = E_{\text{відшт.}} - E_{\text{прит.}}$, комплекс існує лише якщо $E < 0$) та геометрична відповідність лігандів та ЦА (комплекс існує, лише якщо ліганди дотикаються до ЦА).

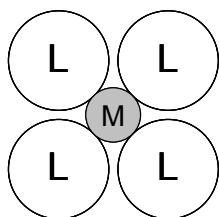
Так, зробивши досить прості розрахунки, можна з'ясувати, що однозарядний іон металу може приєднати до себе не більше 4 лігандів з зарядом "-1", що цілком відповідає експериментальним даним.

Наведені у табл. 1 (розд. 1) найстійкіші координаційні поліедри для різних значень КЧ відповідають розташуванням лігандів навколо ЦА, для яких характерне найменше міжлігандне відштовхування.

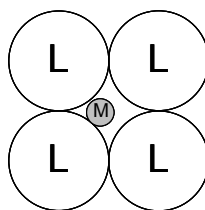
Геометричні межі стійкості комплексів певного складу визначаються відношенням радіуса ЦА до радіусу ліганду ($\rho = R_M/R_L$). Якщо розміри ліганду більші за критичні (табл. 3), відповідна кількість лігандів просто "не поміщається" навколо ЦА (рис. 6).

Таблиця 3. Критичні відношення іонних радіусів

Координаційний поліедр	КЧ	$\rho = R_M/R_L$
Трикутник	3	0,155
Тетраедр	4	0,225
Тригональна біпіраміда	5	0,414
Тетрагональна піраміда	5	0,414
Октаедр	6	0,414
Квадрат	4	0,414
Квадратна антипризма	8	0,645
Куб	8	0,732
Ікосаедр	12	0,9
Кубооктаедр	12	1,0



$\rho > \rho_{кр.}$
комплекс можливий



$\rho < \rho_{кр.}$
комплекс неможливий

Рис. 6. Просторове розташування лігандів для різних ρ

Наприклад, Al^{3+} ($R = 0,57 \text{ \AA}$) утворює з аніонами F^- ($R = 1,33 \text{ \AA}$; $R_M/R_L = 0,43$) комплекс AlF_6^{3-} , а з аніонами Cl^- ($R = 1,81 \text{ \AA}$; $R_M/R_L = 0,31$) – комплекс $AlCl_4^-$.

В межах іонної моделі можна пояснити і порівняно меншу розповсюдженість комплексів з КЧ = 5 у порівнянні з тетраедричними та октаедричними комплексами: критичні відношення іонних радіусів для КЧ = 5 та 6 однакові (табл. 3), а енергія комплексів з КЧ = 6 менша, ніж з КЧ = 5.

Розвитком іонної моделі стало врахування у розрахунках електростатичної взаємодії дипольних та квадрупольних моментів лігандів. Так можна проводити обчислення для комплексів з нейтральними лігандами. Замість моделі жорстких сфер іони розглядаються, як сфери, що деформуються. В цьому випадку сили

електростатичної взаємодії між іонами визначаються законом Кулона, $F_{\text{електро}} \sim 1/r^2$; неелектростатичні сили відштовхування $F_{\text{відшт}} \sim 1/r^n$, звичайно $n \approx 6-12$. Ці поправки до іонної моделі дають змогу більш точно розраховувати енергії утворення комплексних сполук, однак не позбавляють модель притаманних їй недоліків. Вона не враховує електронну будову сполук, тому принципово не може пояснити пов'язані з нею властивості (забарвлення, магнітні властивості тощо) та не працює для сполук з великим ступенем ковалентності зв'язку та сполук, що містять π - та δ -зв'язки.

5.2. Модель поляризації

Принциповим недоліком іонної моделі є те, що вона не враховує зміну електронної будови центрального атома та лігандів при утворенні комплексів. Найпростіше таку зміну можна уявити собі як деформацію електронних оболонок за рахунок електростатичної взаємодії – **поляризацію**. Поляризаційні уявлення розвивалися у 1920–1930 роках багатьма вченими, зокрема К. Фаянсом, А. Ван-Аркелем та Б.В. Некрасовим. Здатність іонів поляризуватися та їх поляризуючу дію можна описати за допомогою ряду правил.

Правила, що описують здатність іонів поляризуватися:

1. Аніони деформуються сильніше, ніж катіони, оскільки через міжелектронне відштовхування розміри аніонів більші за розміри катіонів.
2. Серед катіонів легше деформуються іони з 18-електронною оболонкою.
3. За однакової структури електронних оболонок їх деформованість зменшується при пониженні від'ємного і зростанні додатного заряду іону. Особливо легко під дією зовнішнього поля деформуються електронні оболонки великих аніонів з великим від'ємним зарядом, наприклад S^{2-} .
4. Деформованість іонів-аналогів збільшується при зростанні іонного радіусу.

Правила, що описують здатність іонів поляризувати (створювати електричне поле, що призводить до деформації електронних оболонок) інші частинки:

1. Деформуючу дію краще проявляють катіони.

2. Деформуюча дія зростає зі збільшенням заряду іону при однакових його розмірах.
3. Деформуюча дія зростає при зменшенні радіусу частинки при однаковому заряді. Найкраще поляризує дію проявляють катіони з малим радіусом та великим зарядом, наприклад Al^{3+} .
4. Деформуюча дія катіона зростає при переході від 8-електронної до незавершеної оболонки.

Кількісно поляризація визначається наведеним дипольним моментом μ : $\mu = \alpha \cdot E$, α – коефіцієнт поляризації, E – електричне поле. Коефіцієнт поляризації можна обчислити з атомної рефракції (R_i) певного атома $\alpha = 3R_i / (4\pi N_A)$, яку в свою чергу можна одержати з молекулярної рефракції $MR_D = \sum R_i$, обчисленої за формулою Лорентц – Лоренца:

$$MR_D = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$$

де n – показник заломлення світла, d – густина речовини, M – відносна молекулярна маса.

Незважаючи на схематичність уявлень, поляризаційна теорія здатна на якісному рівні пояснити багато аспектів хімічної поведінки як неорганічних, так і органічних сполук, зокрема їх стійкість, розчинність, оптичні властивості.

Наприклад, в хлориді плюмбуму $PbCl_4$ деформуюча дія Pb^{4+} розподіляється на 4 атоми хлору, і ці атоми сильно поляризовані. Тому з хлорид-іонів легко може відбуватися перехід електронів до Pb^{4+} , і вже при $0^\circ C$ $PbCl_4$ розкладається на $PbCl_2$ та Cl_2 . В комплексній сполуці $(NH_4)_2[PbCl_6]$ деформуюча дія Pb^{4+} розподілена вже не на 4, а на 6 атомів хлору. Тому сполука стійка за нормальних умов і починає розкладатися лише при $150^\circ C$. Певного впливу на поляризацію аніонів завдають не тільки ЦА, але і протиіони. Так, термічна стійкість сполук зменшується у ряду: $(Bu_4N)_2[PbCl_6]$, $Cs_2[PbCl_6]$, $(NH_4)_2[PbCl_6]$, $Na_2[PbCl_6]$ симбатно зі зменшенням радіусу протиіонів, а отже зі збільшенням їх поляризуючої дії.

В цілому взаємна поляризація іонів призводить до зменшення стійкості, розчинності та температур топлення іонних сполук, а також до зменшення енергій електронних переходів, і як наслідок – "поглиблення" забарвлення речовин (див. Розділ 5.6).

5.3. Теорія жорстких та м'яких кислот та основ і гіпотеза аналогій В.І. Кузнецова

Теорія жорстких та м'яких кислот і основ (ЖМКО) була запропонована Р. Пірсоном у 1963 році на основі поляризаційних уявлень та теорії кислот та основ Льюїса. Згідно останньої, **кислотою Льюїса** називається будь-яка молекула або іон, що є акцептором електронної пари, а **основою Льюїса** – така, що є донором електронної пари. Базуючись на уявленнях Льюїса, багато з відомих хімічних перетворень можна розглядати як взаємодію кислот з основами. Зокрема, це стосується утворення координаційних сполук: центральний атом є кислотою, а ліганди – основами Льюїса.

Пірсон запропонував класифікацію кислот та основ Льюїса на "жорсткі" та "м'які". **Жорсткі кислоти** – це катіони, які мають невеликі розміри та великий заряд, а отже – сильну поляризовуючу дію, низьку поляризованість та високу електронегативність: іон H^+ , катіони з електронною оболонкою s^2p^6 (лужні та лужноземельні метали, Al^{3+} , метали III–VII побічних підгруп у вищому ступені окиснення), лантаноїди, актиноїди, високо-зарядні катіони 3d-металів. **М'які кислоти** – це катіони з низьким зарядом і малою електро-негативністю, що мають слабку поляризовуючу дію та легко поляризуються. Зокрема, це катіони з електронною оболонкою $s^2p^6d^{10}$, іони "благородних металів", атоми металів у нульовому та аномально-низьких ступенях окиснення, іони металів V–VI періодів у ступенях окиснення +2, +3 (крім лужноземельних та лантаноїдів), BH_3 .

Жорсткі основи – ліганди, донорні атоми яких мають низьку поляризованість, високу електронегативність і важко окиснюються. Це ліганди, що координуються через атом кисню (H_2O , OH^- , аніони оксигенвмісних кислот тощо) та F^- . **М'які основи** – ліганди, донорні атоми яких мають низьку електронегативність, легко поляризуються та окиснюються. Це ліганди, що координуються через C, P, S та Cl^- , Br^- , I. Ліганди, що координуються через атом нітрогену – до **проміжних основ**, а іони 3d-металів (+2, +3) – до **проміжних кислот**. За зменшенням жорсткості донорні атоми можна наближено розмістити у наступний ряд:

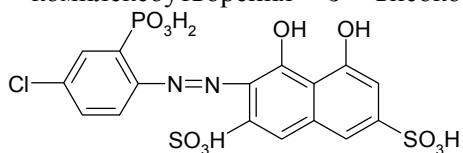


Пірсон сформулював наступне правило: "жорсткі кислоти переважно зв'язуються з жорсткими основами, а м'які кислоти – з м'якими основами", інакше кажучи: "подібне взаємодіє з подібним". Слід відзначити, що теорія Пірсона успішно застосовується не тільки у координаційній, але і в органічній хімії та для передбачення розчинності речовин у розчинниках різної природи.

Наприклад, іон Al^{3+} (типова жорстка кислота) утворює стійкий комплекс $[\text{AlF}_6]^{3-}$ з іонами F^- (жорстка основа), а комплекс $[\text{AlI}_4]^-$ не є стійким у водному розчині. М'яка кислота Hg^{2+} утворює стійкий комплекс $[\text{HgI}_4]^{2-}$ з м'якою основою I^- , а комплекс $[\text{HgF}_4]^{2-}$ не стійкий. Ліганд NCS^- може координуватися як через атом N (проміжна основа), так і атом S (м'яка основа). З жорсткою кислотою Cr^{3+} він утворює комплекс $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$, а з м'якою Ag^+ – комплекс $[\text{Ag}(\text{SCN})_2]^-$.

На основі теорії Пірсона може бути пояснено багато практичних аспектів аналітичної хімії. Це, зокрема, сульфідна класифікація катіонів у якісному аналізі: катіони I та II груп є жорсткими, III – проміжними, а IV та V аналітичних груп – м'якими кислотами Льюїса. При проведенні аналізу жорсткі катіони можна замаскувати за допомогою флуориду або фосфату (жорсткі основи), а м'які – за допомогою ціаніду або тіосечовини (м'які основи).

Гіпотеза аналогій В.І. Кузнєцова застосовується для передбачення властивостей органічних молекул-комплексоутворювачів. Вона формулюється наступним чином: "Якщо органічний реагент містить функціональну групу, за своєю будовою подібну до відповідного неорганічного ліганду, то і комплексоутворюючі властивості цього реагенту будуть подібними до властивостей неорганічного ліганду". Так, тіосечовина $(\text{H}_2\text{N})_2\text{C}=\text{S}$, що містить донорні атоми сульфуру, утворює міцні комплекси з металами IV–V аналітичних груп (за сульфідною схемою), тобто такими, для яких характерні дуже стійкі сульфідиди. Для реагенту "Хлорфосфоназо" характерне комплексоутворення з високозарядними іонами (Al^{3+} , Fe^{3+} , лантаніди, актиноїди тощо), що утворюють фосфатні комплекси або важкорозчинні фосфати.



5.4. Теорія валентних зв'язків та теорія кристалічного поля

Усі моделі хімічного зв'язку, що були розглянуті вище, практично не приділяли уваги електронній будові КС. Найпростішою з моделей, що розглядає електронну будову, є модель валентних зв'язків (ВЗ), або модель Р. Гілеспі. Цю модель детально розглядають у курсі "Загальна та неорганічна хімія", тому нагадаємо лише її базові положення. Під час утворення молекули валентні орбіталі атома перетворюються у набір однакових "гібридних" орбіталей, які за своєю енергією та геометрією є "середнім арифметичним" тих орбіталей, з яких вони утворилися. Геометрія молекули зумовлена гібридизацією та взаємним відштовхуванням "гібридних" орбіталей, причому треба врахувати, що найсильніше відштовхуються "неподілені електронні пари". На якісному рівні теорія ВЗ непогано пояснює склад та будову молекул, які не містять неспарених електронів та багатоцентрових хімічних зв'язків, в тому числі координаційних сполук, таких як AlF_6^{3-} , AuCl_4^- тощо. Однак, теорія ВЗ "сама по собі" виявилася абсолютно нездатною пояснити спектральні властивості сполук та будову молекул, що містять неспарені електрони, зокрема комплексів перехідних металів.

Першою і досить вдалою спробою пояснити електронні спектри та будову комплексів перехідних металів є **теорія кристалічного поля** (ТКП), вперше запропонована у 1929 р. фізиками Г. Бете та Дж. Х. Ван-Флекум. В рамках цієї теорії ліганди розглядаються як точкові безструктурні від'ємні заряди, а для ЦА детально розглядається електронна будова. Між орбіталами ЦА та лігандами відбувається електростатичне відштовхування, що призводить до збільшення або зменшення енергії певних орбіталей, а отже до розщеплення енергетичних рівнів. Дослідники, що запропонували ТКП, назвали електричне поле лігандів, що діє на енергетичні рівні ЦА, **кристалічним полем**, оскільки застосовували ТКП для пояснення властивостей кристалів.

Як приклад, розглянемо іон d-металу у октаедричному оточенні. Енергії усіх п'яти d-орбіталей для вільного іону однакові. Якщо іон потрапляє у кристалічне поле сферичної симетрії, енергія орбіталей збільшиться за рахунок електростатичного відштовхування (Рис. 7). Однак, якщо симетрія поля октаедрична, ліганди діють на різні орбіталі по-різному.

Вводимо систему координат таким, чином, що ліганди розташовані на осях координат x , y , z . Орбіталі d_{z^2} та $d_{x^2-y^2}$ направлені безпосередньо до лігандів, тому зазнають сильнішого електростатичного відштовхування, ніж орбіталі d_{xy} , d_{yz} та d_{xz} , "лопаті" яких пролягають між лігандами (рис. 7).

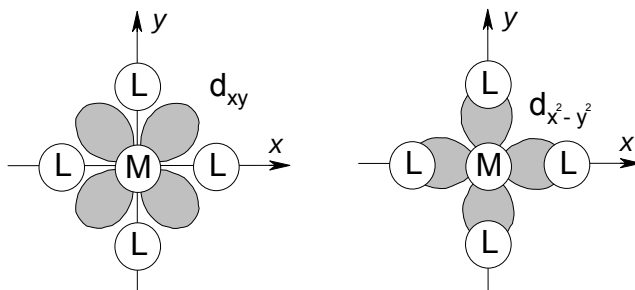


Рис. 7. Просторове розташування лігандів та d-орбіталей в октаедричному комплексі (фрагмент)

Застосовуючи теорію симетрії, можна встановити, що під дією операцій симетрії точкової групи O_h орбіталі d_{z^2} та $d_{x^2-y^2}$ перетворюються за незвідним зображенням e_g , а орбіталі d_{xy} , d_{yz} та d_{xz} — за незвідним зображенням t_{2g} . Отже, d-рівень у полі октаедричної симетрії розщеплюється на 2 підрівні: високоенергетичний e_g та низькоенергетичний t_{2g} (Рис. 8). Різниця енергій між e_g та t_{2g} рівнями називається **параметр розщеплення** і позначається як Δ або $10Dq$ (застаріле).

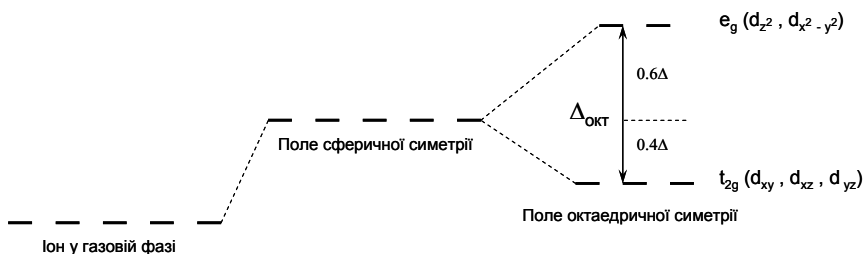


Рис. 8. Схема розщеплення одноелектронних атомних d-рівнів в електростатичному полі октаедричної симетрії

Розщеплення у полях тетраедричної та плоско-квадратної симетрії показані на рис. 9. Там же наведені і приблизні значення розщеплення у порівнянні з октаедричним комплексом, за умови ідентичності зарядів ЦА та довжин зв'язків.

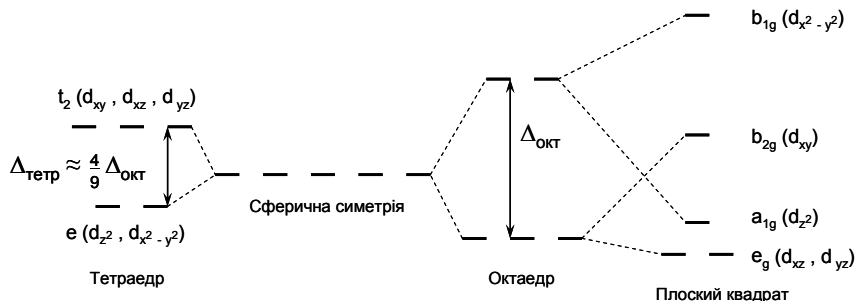


Рис. 9. Схема розщеплення одноелектронних атомних d-рівнів в електростатичних полях тетраедричної та плоско-квадратної симетрії

Значення параметра розщеплення залежить від ряду властивостей ЦА та лігандів:

- Чим більший заряд ЦА, тим більший Δ .
- Чим більші розміри ЦА, тим більший Δ .
- За збільшенням значення параметру розщеплення ліганди можна розташувати у наступний ряд, який називається **спектрохімічним**:

$I^- < Br^- < SCN^- < Cl^- < NO_3^- < F^- < dtc^- < OH^- \approx ONO^- \approx R-CO_2^- < C_2O_4^{2-} < H_2O < NCS^- < edta^{4-} < py \approx NH_3 < en < dipy < phen < NO_2^- < CN^- < CO \approx PR_3 \approx C_2H_4$.

Структурні формули та назви лігандів наведені у Додатку.

Для донорних атомів спектрохімічний ряд буде мати вигляд:

$I < Br < S < Cl < F < O < N < C \approx P$

Ліганди, що знаходяться на початку спектрохімічного ряду (до H_2O включно) називаються лігандами слабого, а ліганди у кінці ряду (після H_2O) – сильного поля.

Застосування ТКП дозволило на якісному рівні пояснити електронні спектри КС (див. розділ 5.6), обчислювати значення їх магнітних моментів та зрозуміти деякі хімічні властивості КС, які неможливо було пояснити при застосуванні моделі ВЗ.

Значення магнітного моменту (у магнетонах Бора) у першому наближенні (без урахування спин-орбітальної взаємодії) виражається формулою:

$$\mu = g \cdot \sqrt{S \cdot (S + 1)} \approx \sqrt{n \cdot (n + 2)}$$

де g – множник Ланде (g -фактор), S – значення спинового моменту атому, n – кількість неспарених електронів. Наближена формула одержана із використанням значення $g \approx 2$ для вільного електрону. Розглянемо, як буде змінюватися n при збільшенні кількості d -електронів у іона металу, що перебуває в октаедричному оточенні лігандів.

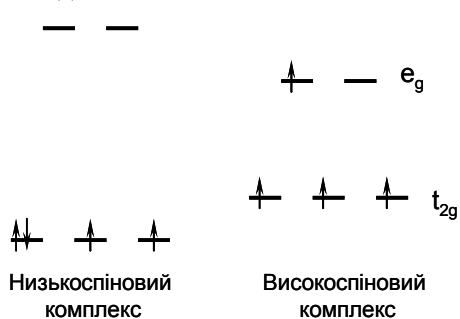


Рис. 10. Розподіл електронів між t_{2g} та e_g рівнями для октаедричних комплексів Mn^{3+}

Перші три електрони (наприклад – в іоні Cr^{3+} , $3d^3$) потрапляють на низькоенергетичний t_{2g} рівень, і згідно правила Гунда є неспареними. Четвертий d -електрон (іони Cr^{2+} , Mn^{3+} , $3d^4$) має можливість потрапити або на t_{2g} рівень (для досягнення мінімуму енергії), або на високоенергетичний e_g рівень

(якщо правило Гунда виявляється "сильнішим" за енергетичну різницю між t_{2g} та e_g рівнями) див. рис. 10.

Те, на який рівень потрапляє електрон, залежить від значення Δ . Комплекси, в яких Δ велике, а електрони потрапляють на t_{2g} рівень, називаються **низькоспіновими**, а комплекси з маленьким Δ , в яких електрони потрапляють на e_g рівень – **високоспіновими**. Утворення низько- та високоспінових комплексів спостерігається для електронних конфігурацій в інтервалі d^4 – d^7 . Те, який саме комплекс утворився, легко встановити за значенням його магнітного моменту.

Той факт, що при утворенні КС електрони потрапляють на енергетично-вигідний рівень (t_{2g} у випадку октаедричних комплексів) призводить до збільшення стійкості відповідних сполук. Виграш енергії за рахунок електронної конфігурації має назву **"енергія**

стабілізації кристалічним полем" (ЕСКП) і для октаедричних комплексів може бути обчислений за формулою:

$$\text{ЕСКП} = 0,4\Delta \cdot N(t_{2g}) - 0,6\Delta \cdot N(e_g)$$

де $N(t_{2g})$ та $N(e_g)$ – кількості електронів на відповідних рівнях.

На діаграмі (рис. 11) схематично показано, як змінюється стійкість високо- та низькоспінових комплексів металів в залежності від кількості електронів.

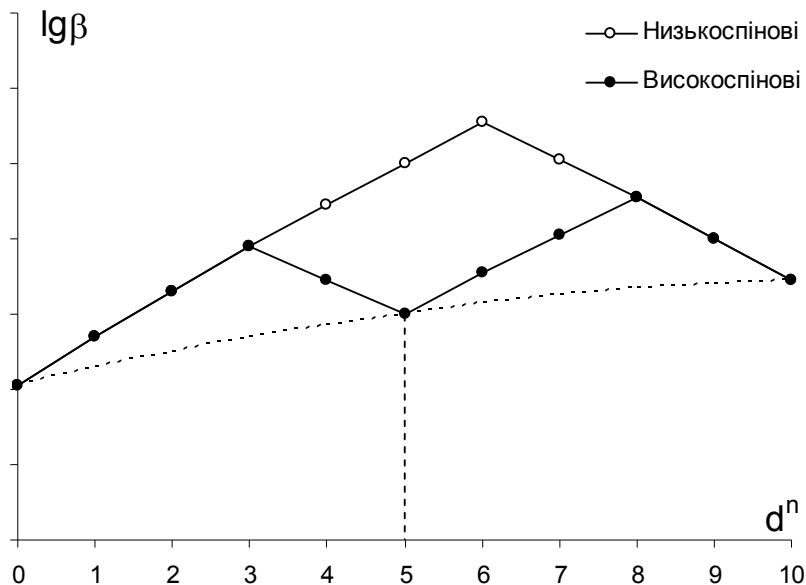
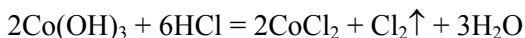


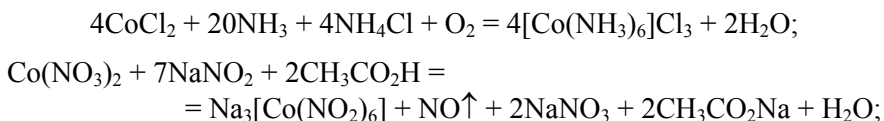
Рис. 11. Залежність стійкості комплексів перехідних металів від кількості неспарених електронів

Пунктирна лінія показує, як мала б змінюватися стійкість без урахування стабілізації кристалічним полем. З діаграми видно, що найстійкіші низькоспінові комплекси характерні для електронної конфігурації d^6 , а високо-спінові – для d^3 та d^8 .

Наприклад, сполуки кобальту з оксигенвмісними лігандами – високоспінові, для них конфігурація d^7 (Co^{+2}) є більш вигідною, ніж d^6 (Co^{+3}). Тому оксигенвмісні сполуки Co^{+3} – сильні окисники, а аквакатіон $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$ не існує взагалі:



У присутності ж лігандів сильного поля (зокрема, нітрогенвмісних) легко утворюються низькоспінові комплекси Co^{+3} , що практично не проявляють окиснювальних властивостей, оскільки конфігурація d^6 є для них енергетично вигідною:



Значення Δ для тетраедричних комплексів набагато менше, ніж для октаедричних, тому 3d-метали утворюють тільки високоспінові тетраедричні комплекси. Характерною особливістю плоско-квадратних комплексів є велика різниця енергій рівнів d_{z^2} та $d_{x^2-y^2}$.

Тому найбільш характерними плоско-квадратними комплексами є такі, що утворені лігандами сильного поля та мають електронну конфігурацію ЦА d^8 (іони Ni^{2+} , $\text{Cu}^{3+} - 3d^8$; $\text{Pd}^{2+} - 4d^8$; Pt^{2+} , $\text{Au}^{3+} - 5d^8$). Розміри іонів перехідних металів, що відносяться до 5-го та 6-го періодів Періодичної Системи, набагато більші, ніж розміри іонів 3d-металів, а отже значення Δ для комплексів 4d- та 5d-металів є набагато більшим, ніж для комплексів 3d-металів з аналогічними лігандами. Тому комплекси перехідних металів 5 та 6 періоду практично завжди є низькоспіновими.

За допомогою ТКП можна пояснити один з випадків квантово-хімічного явища, що називається **ефектом Яна-Теллера**. Цей ефект полягає в тому, що основний електронний стан молекули не може бути виродженим (тобто представленим набором різних одноелектронних станів з однаковою енергією). Так, катіон Cu^{2+} має електронну конфігурацію $3d^9$. Тому у разі, якщо координаційний поліедр цього іону являє собою правильний октаедр, його основний електронний стан двократно вироджений: неспарений електрон може знаходитись на будь-якій з енергетично-однакових e_g орбіталей, що утворюються за рахунок розщеплення 3d-рівня у кристалічному полі (рис. 8). Однак насправді стійким координаційним поліедром для купруму(II) є тетрагональна біпіраміда, тобто октаедр, витягнутий по осі z. Для неї виродження e_g рівня знімається, він розщеплюється на a_{1g} та b_{1g} компоненти (рис. 12). Це призводить до додаткової

стабілізації комплексу у порівнянні з октаедричним, оскільки на більш енергетично-вигідному a_{1g} рівні знаходиться 2 електрони, а на b_{1g} – один ($\delta_{Я.-Т.}$ – додатковий параметр розщеплення за рахунок ефекту Яна-Теллера).

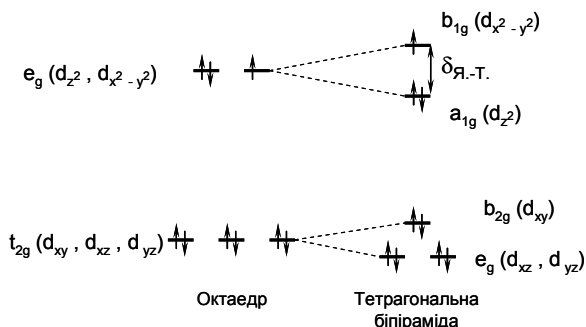


Рис. 12. Схема розщеплення одноелектронних атомних d-рівнів в електростатичних полях октаедричної та тетрагональної симетрії

На практиці для більшості інших сполук, в яких ефект Яна-Теллера має місце, розщеплення вироджених рівнів відбувається за рахунок динамічного викривлення координаційного поліедру внаслідок взаємодії електронних та коливальних енергетичних рівнів (**віброна взаємодія**), і спостерігається лише як додаткове розщеплення смуг поглинання в електронних спектрах.

Незважаючи на досить вдале пояснення ряду властивостей КС, класична ТКП розглядає взаємодію ЦА з лігандами як кулонівське притягання, утворення хімічних зв'язків М–L при цьому не береться до уваги. Тому вона мало придатна для опису комплексів з великим ступенем ковалентності зв'язку М–L та для сполук, що містять π - та δ -зв'язки. Аналізуючи спектрохімічний ряд лігандів, легко побачити, що значення параметру розщеплення Δ залежить не від заряду ліганду (що мало б витікати з основних передумов ТКП), а від наявності електронів на його π -орбіталях: у лігандів слабого поля ці орбіталі звичайно заповнені, а у лігандів сильного поля – вільні. Причини цього не можуть бути пояснені ні в межах ТКП, ні в межах теорії валентних зв'язків.

5.5. Застосування теорії молекулярних орбіталей для опису координаційних сполук

На теперішній час найбільш загальною теорією, що описує хімічний зв'язок, об'єднує в собі можливості ТКП та методу ВЗ і здатна пояснити всі наведені вище особливості, є теорія молекулярних орбіталей (МО). Вона є основним сучасним підходом для проведення квантово-хімічні розрахунки будь-яких складних систем: молекул, координаційних сполук, молекулярних асоціатів, кристалічних ґраток тощо. В даному розділі будуть розглянуті лише її основні положення та застосування для опису деяких властивостей координаційних сполук.

При утворенні молекули атомні орбіталі окремих атомів (що описуються хвильовими функціями χ_i) перекриваються. При цьому утворюється новий набір орбіталей ψ_j , що називаються молекулярними орбіталами. Будь-яка молекулярна орбіталь може бути представлена як лінійна комбінація атомних орбіталей (МО ЛКАО):

$$\psi_j = \sum_i c_i \cdot \chi_i,$$

при цьому мають виконуватися умови ортонормування:

$$\sum_i c_i^2 = 1 \Rightarrow \int \psi_j \cdot \psi_j^* = 1; \quad \int \psi_j \cdot \psi_k \cdot dV = 0; \quad j \neq k$$

тобто на кожній з МО можуть розміститися лише 2 електрони з протилежними знаками спінів, а самі МО є ортогональними (тобто такими, що не перекриваються) між собою. Оскільки атомні орбіталі (АО), що утворюють систему МО, характеризуються тими ж властивостями (ортонормування у межах окремого атому), кількість МО строго дорівнює кількості АО, що їх утворюють.

Розрахунок коефіцієнтів хвильової функції, що відповідають мінімуму енергії молекули, є основною задачею квантової хімії. Методи розрахунку цих коефіцієнтів та власних значень енергій МО є досить складними і певною мірою наближеними.

Розглянемо з позицій МО ЛКАО утворення одинарного зв'язку між 2 атомами. Цей зв'язок утворюється за рахунок того, що АО окремих атомів перекриваються, і при цьому утворюється МО, що відповідає мінімуму енергії (**зв'язуюча** МО). Однак при цьому

утворюється і друга, енергетично не вигідна МО, що зветься **розрихляючою**.

АО(H) МО(H₂) АО(H)

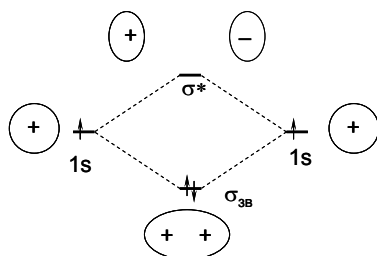
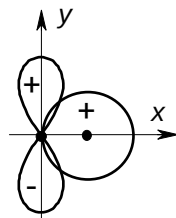


Рис. 13. Схема МО для молекули H₂

Оскільки електрони (по одному від кожного атома), потрапляють на зв'язуючу МО, утворення зв'язку є енергетично вигідним (рис 13). Такий простий приклад непогано описується і теорією валентних зв'язків, але в цьому випадку утворення розрихляючої МО не враховується.

Необхідною умовою перекривання АО є їх відповідність за симетрією. Якщо АО різних атомів мають різну симетрію, вони не перекриваються між собою, а отже є незв'язуючими. Для складної багатоатомної молекули відповідність АО за симетрією можна встановити, застосовуючи теорію симетрії. Для того, щоб АО перекривалися, необхідно, щоб вони перетворювалися під дією операцій симетрії утвореної молекули за одним і тим же незвідним зображенням.



Розглянемо утворення системи σ -зв'язків в октаедричному комплексі 3d-металу. Користуючись теорією симетрії, можна встановити, що 3d-орбіталі перетворюються за незвідними зображеннями e_g (d_{z^2} та $d_{x^2-y^2}$) та t_{2g} (d_{xy} , d_{yz} та d_{xz}); $4s - a_{1g}$; $4p - t_{1u}$.

Набір орбіталей лігандів, направлених до атому металу (тобто таких, що будуть утворювати σ -зв'язки), перетворюється за комбінацією зображень: $a_{1g} + t_{1u} + e_g$. Отже, утворення МО, що відповідають системі σ -зв'язків в октаедричній молекулі, можна проілюструвати наступною схемою (рис. 14). Враховуючи те, що ліганди звичайно координуються за допомогою неподілених електронних пар, маємо, що зв'язуючі МО $a_{1g} + t_{1u} + e_g$ є зайнятими. Електрони іона металу залишаються на незв'язуючій t_{2g} та розрихляючій e_g^* орбіталях, що повністю відповідає схемі, яку розглядає ТКП.

Слід відзначити, що при утворенні σ -зв'язуючих орбіталей атомом металу були задіяні орбіталі d_{z^2} та $d_{x^2-y^2}$ (e_g), $4s$ (a_{1g}) та $4p$ (t_{1u}). Цей набір повністю співпадає з тим, що при користуванні методом ВЗ береться для утворення "гібридних" d^2sp^3 орбіталей для октаедричних комплексів. Таке співпадіння є загальною закономірністю, оскільки "гібридні" орбіталі виводяться з використанням того ж принципу відповідності атомних орбіталей за симетрією.

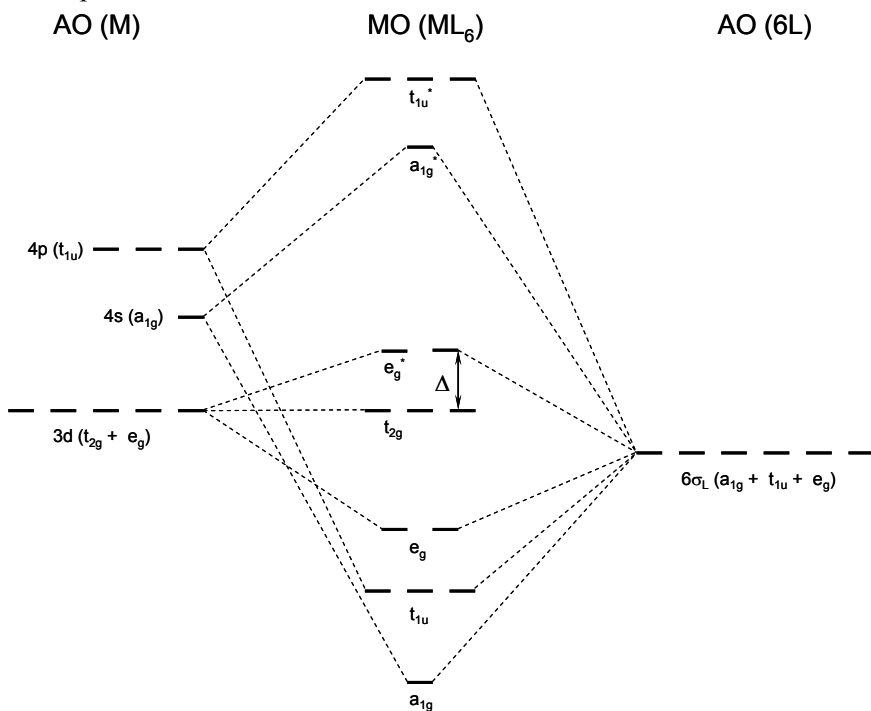


Рис. 14. МО в октаедричному комплексі 3d-металу, що відповідають системі σ -зв'язків

У разі, якщо ліганд має π -орбіталі, останні теж перекриваються з d -орбіталями ЦА. Якщо π -орбіталі лігандів вільні, а d -орбіталі ЦА – заповнені, додатковий зв'язок, що утворюється при цьому, має назву **даєтний**, а відповідні ліганди – **π -акцепторами** (рис. 15). Нерідко утворення даєтних зв'язків призводить до значної стабілізації

комплексів. Так, константа утворення стабілізованого дативними зв'язками трифенілфосфінового комплексу срібла ($\lg \beta[\text{AgPPh}_3] = 6,58$) на 6 порядків більша за константу утворення трифеніламінового комплексу ($\lg \beta[\text{AgNPh}_3] = 0,19$), в якому дативних зв'язків немає.

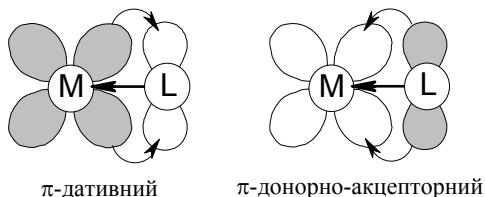


Рис. 15 Схема утворення π-зв'язків M-L

Якщо ж π-орбіталі ліганду заповнені, а d-орбіталі ЦА – вільні, утворюється додатковий донорно-акцепторний зв'язок, а відповідні ліганди називаються **π-донорами** (рис 15).

Якщо проаналізувати симетрію π-орбіталей лігандів в октаедричному комплексі, можна бачити, що ці орбіталі перетворюються за комбінацією незвідних зображень: $t_{1g} + t_{2g} + t_{1u} + t_{2u}$ (рис. 16).

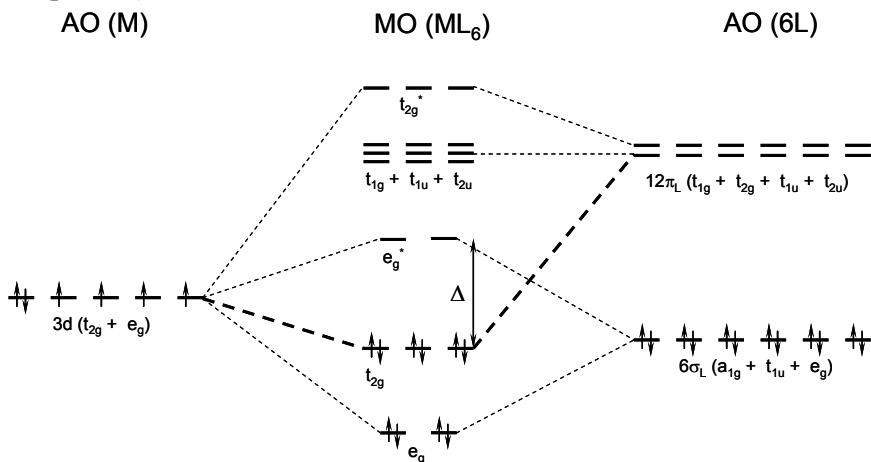


Рис. 16. МО в октаедричному комплексі 3d-металу з лігандом π-акцептором.

Для спрощення показані лише МО, що утворюються з 3d-орбіталей металу

Всі ці зображення, крім t_{2g} , відповідають незв'язуючим орбітялям. Орбіталі з симетрією t_{2g} перекривається з t_{2g} орбітялями ЦА. У випадку, коли π-орбіталі лігандів вільні, їх енергія вища за енергію 3d-орбіталей ЦА (інакше відбувався б перехід електронів з 3d- на π-

орбіталі, тобто окиснення металу). При цьому перекривання орбіталей ЦА (d_{xy} , d_{xz} та d_{yz}) та лігандів призводить до зменшення енергії t_{2g} орбіталі, що відповідає неповністю заповненому 3d-рівню, а отже – до збільшення Δ (рис. 16).

Якщо π -орбіталі лігандів зайняті, їх енергія нижча за енергію 3d-орбіталей ЦА (інакше відбувався б перехід електронів з π - на 3d-орбіталі, тобто відновлення металу). При цьому неповністю заповненому 3d-рівню відповідає розрихляюча t_{2g} орбіталь, енергія якої за рахунок перекривання зростає, що призводить до зменшення Δ (рис. 17).

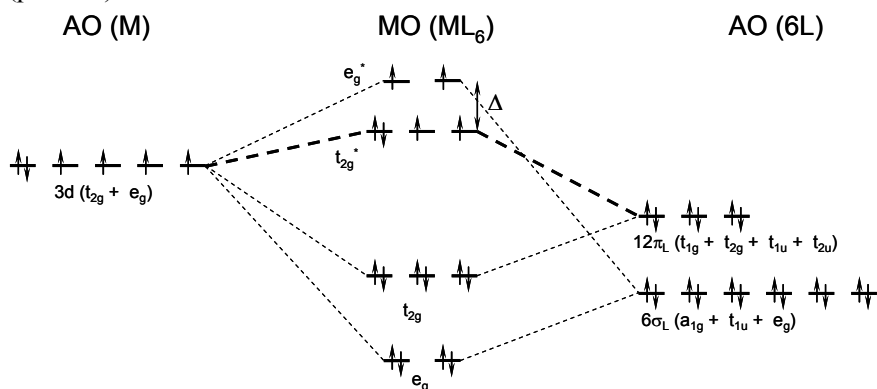


Рис. 17. МО в октаедричному комплексі 3d-металу з лігандом π -донором.

Для спрощення показані лише МО, що утворюються з 3d-орбіталей металу; незв'язуючі орбіталі не показані

Отже, π -донори (ліганди, що координуються через атом S або O, а також галогенід-іони) звичайно є лігандами слабого поля, а π -акцептори (ліганди, що координуються через атом C, P або через π -компоненту кратного зв'язку) – сильного.

Для класифікації та розуміння властивостей комплексів з лігандами, що мають π -донорні або π -акцепторні властивості, досить корисним наближенням є **принцип ізоелектронної та ізолобальної аналогії**. Ізоелектронна аналогія – подібність властивостей іонів з аналогічною електронною будовою. Так, властивості Fe^{+2} та Co^{+3} ($3d^6$), Ni^{+2} та Pd^{+2} ($3d^8$ та $4d^8$) як атомів-комплексоутворювачів є подібними: вони утворюють комплекси з подібними лігандами та з подібною геометрією.

Ізолобальна аналогія – подібність властивостей лігандів, які мають близькі геометрії та енергії своїх молекулярних орбіталей. Так, ізолобальними між собою є всі монодентатні вернерівські ліганди, наприклад NH_3 та py (одна неподілена пара електронів). Ізолобальними також є Вернерівські ліганди π -акцептори (наприклад, CO) та ліганди, що координуються електронами π -компоненти кратного зв'язку (наприклад, етилен). Так, CO має неподілену пару електронів на атомі карбону, завдяки якій координується до металу та незайняту MO , за допомогою якої утворюються дативні зв'язки. Ізолобальний до нього C_2H_4 координується до металів своєю π -зв'язуючою MO , а дативні зв'язки утворює через π -розрихляючу MO . Тому і властивості CO та C_2H_4 (здатність стабілізувати низькі або навіть негативні ступені окиснення, дуже великий параметр розщеплення за ТКП) є подібними. Такі ліганди, як C_6H_6 та C_5H_5^- (три π -зв'язуючі MO , що можуть координуватися до атому металу та три незайняті MO) ізолобальні між собою та ізолобальні до трьох лігандів CO .

5.6. Електронні спектри координаційних сполук

Забарвлення речовини пов'язано з поглинанням цією речовиною електромагнітного випромінювання (світла) у видимій області (інтервал довжин хвиль $\lambda = 400\text{--}750\text{ нм}$). Звичайно поглинання речовиною видимого світла, а також випромінювання у ближніх ІЧ ($\lambda = 750\text{--}1250\text{ нм}$) та УФ ($\lambda = 200\text{--}400\text{ нм}$) діапазонах пов'язане з переходом електронів з зайнятих молекулярних (або атомних у випадку ізолюваного атому або іону) орбіталей на вільні.

Поглинання монохроматичного світла (з одною визначеною та сталою λ) лінійно залежить від концентрації забарвленої речовини у розчині у відповідності із законом Бугера-Ламберта-Бера:

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon l C,$$

де A (від латинського *absorbance*) – світлопоглинання, що кількісно виражається як логарифм відношення інтенсивностей падаючого (I_0) та пропущеного (I) світла, l – довжина кювети (у сантиметрах), C – концентрація речовини (моль/л), ε – коефіцієнт поглинання світла (у $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$).

Залежність коефіцієнта поглинання світла від довжини хвилі (або від оберненої їй величини, хвильового числа $\tilde{\nu}$) називається **оптичний спектр поглинання** або **електронний спектр**. Слід нагадати, що енергія кванта електромагнітного випромінювання E (у Дж) пов'язана з довжиною хвилі співвідношенням:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda},$$

де ν – частота електромагнітних коливань (с^{-1}), $c = 3 \cdot 10^8$ м/с – швидкість світла, $h = 6.62 \cdot 10^{-34}$ Дж·с – стала Планка.

Атомні спектри (оптичні спектри речовин, що існують у газовій фазі у вигляді окремих атомів) являють собою сукупність дуже вузьких ($\Delta\lambda_{1/2} \approx 0,1$ нм) ліній, що відповідають переходам електронів між **термами** (сукупності одноелектронних станів з однаковою енергією) з різними значеннями енергій. Атомні спектри поглинання та випромінювання є основою таких високочутливих хіміко-аналітичних методів, як атомно-абсорбційна спектрометрія, атомно-емісійна спектроскопія та фотометрія полум'я. Теорія атомних спектрів та правила виведення системи атомних термів описані у спеціальній літературі [18–21].

Молекулярні спектри (оптичні спектри речовин, що існують у вигляді молекул) являють собою суперпозицію досить широких смуг поглинання ($\Delta\lambda_{1/2} \approx 50$ нм). Причиною цього є існування як у основного, так і у збудженого стану молекули коливальних та обертальних енергетичних підрівнів (рис. 19).

Отже, електронний перехід в молекулярному спектрі представлений не одною вузькою лінією (як у випадку атомів), а складною системою ліній, що відповідають різним електронно-коливально-обертальним переходам. Крім того, час існування збудженого електронного стану молекули (Δt) невеликий, що, згідно з співвідношенням Гейзенберга $\frac{h}{4\pi} \leq \Delta E \cdot \Delta t$, призводить до невизначеності у його енергії (ΔE), а отже – до уширення спектральної лінії.

Отже, якщо молекулярна сполука має електронний перехід, що за енергією відповідає видимій області спектра, то вона буде поглинати електромагнітне випромінювання у певному діапазоні довжин хвиль,

а забарвлення цієї сполуки буде відповідати кольору, що є додатковим до кольору світла, яке поглинається.

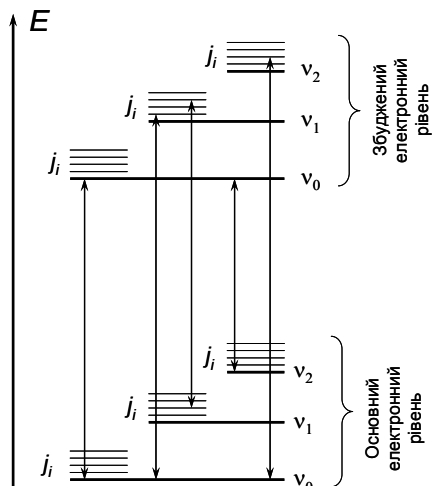


Рис. 19. Електронні, коливальні (v) та обертальні (j) енергетичні рівні молекули та електронні переходи

Забарвлення, що відповідає різним довжинам хвиль, та додаткові кольори наведені у таблиці 4.

Таблиця 4. Довжини хвиль світла та відповідні їм кольори

Довжина хвиль світла, що поглинається, нм	Колір світла, що поглинається	Додатковий колір (колір сполуки, що спостерігається)
400 – 450	Фіолетовий	Жовто-зелений
450 – 480	Синій	Жовтий
480 – 490	Блакитний	Помаранчевий
490 – 500	Зелено-синій	Червоний
500 – 560	Зелений	Пурпурний
560 – 575	Жовто-зелений	Фіолетовий
575 – 590	Жовтий	Синій
590 – 625	Помаранчевий	Блакитний
625 – 750	Червоний	Зелено-синій

Зсув смуги поглинання у довгохвильову область називається **батохромним**, у короткохвильову – **гіпсхромним**.

Інтенсивність смуги поглинання у електронному спектрі пов'язана із ймовірністю електронного переходу між термами. Ймовірність переходу відрізняється від нуля (отже, переходи є **дозволеними**), якщо виконуються квантово-хімічні **правила відбору**:

1. Орбітальне квантове число L змінюється на одиницю, $\Delta L = \pm 1$.
2. Мультиплетність терму залишається сталою, $\Delta S = 0$.
3. Перехід є одноелектронним.

Перше правило відбору пов'язано із зміною дипольного моменту молекули при електронному переході: чим сильніше змінюється ця величина, тим більшою є ймовірність переходу, а отже і інтенсивність забарвлення. У разі, якщо $\Delta L \neq \pm 1$, дипольний момент при переході залишається у нульовому наближенні сталим. Друге правило вказує на неможливість зміни орієнтації спіна електрона при переході.

Насправді правила відбору не є абсолютними. Переходи, які відбуваються з їх порушенням, називаються **забороненими**, з порушенням першого правила – **заборонені за симетрією**, другого – **заборонені за спіном**, або **інтеркомбінаційні**. Ймовірність цих переходів є значно меншою, ніж ймовірність дозволених переходів, а забарвлення сполук, пов'язане з цими переходами – малоінтенсивним. Так, типові значення коефіцієнта поглинання світла для дозволених переходів становлять 10^4 – 10^5 л·моль⁻¹·см⁻¹, заборонених за симетрією – порядку 100 л·моль⁻¹·см⁻¹, інтеркомбінаційних – порядку 0,1 л·моль⁻¹·см⁻¹. Можливість зняття заборони за симетрією пов'язана з існуванням коливальних підрівнів молекули. Незважаючи на те, що дипольний момент в основного та електронно-збудженого станів молекули за відсутності коливань буде однаковий, дипольні моменти для коливальних підрівнів будуть відрізнятися.

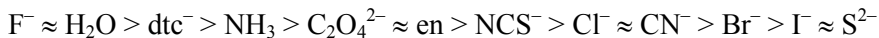
Розглянемо більш детально можливі електронні переходи у спектрах перехідних 3d металів. Дозволеними переходами в спектрі ізолюваного іону 3d металу є такі між термами, що утворилися з 3d та 4p енергетичних рівнів (рис. 14). Однак, відповідні смуги поглинання лежать в високоенергетичній УФ-області спектра. Ця область є малоінформативною внаслідок наявності в ній смуг поглинання практично від всіх речовин – компонентів досліджуваної системи.

Значно більш інформативними є так звані **d-d переходи**, які відбуваються між термами, утвореними одноелектронними станами не повністю заповненого 3d-підрівня. Саме ці переходи зумовлюють забарвлення аквакатіонів перехідних металів (крім Fe^{3+}), їх комплексів з амоніаком та рядом інших лігандів. Оскільки d-d переходи заборонені за спіном, інтенсивність забарвлення вищезгаданих сполук невелика. Зменшення симетрії сполуки (наприклад, при заміні одних лігандів на інші) часто призводить до збільшення інтенсивності d-d переходів внаслідок коливального зняття заборони.

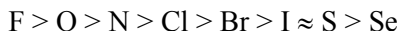
Кількість та положення зумовлених d-d переходами смуг поглинання можна передбачити, користуючись теорією кристалічного поля та теорією атомних спектрів. Систему термів для іона у кристалічному полі можна виводити, як розглядаючи розщеплення термів ізольованого іона у кристалічному полі (**наближення слабого поля**), так і виводячи терми для різних розподілів електронів між підрівнями, на які розщеплюється d-рівень у кристалічному полі (наприклад, t_{2g} та e_g для октаедричного комплексу) – **наближення сильного поля**. Результат (система термів) в обох випадках буде однаковим, але їх розподіл за енергіями – різним (що і відповідає переходу від високоспінових до низькоспінових комплексів). У випадку, якщо геометрія та спіновий стан комплексів однакові, збільшення значення параметра розщеплення призводить до гіпсохромного зсуву смуг поглинання у його спектрі та відповідної зміни забарвлення (табл. 4). Так розчини, що містять аквакатіон $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, мають зелений колір, а комплекс $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ – синій, оскільки амоніак є лігандом більш сильного поля, ніж вода.

Для того, щоб більш точно розрахувати положення смуг поглинання в електронному спектрі, потрібно врахувати, що хімічний зв'язок M-L є не іонним (як вважається у наближенні ТКП), а полярним ковалентним (наближення МО ЛКАО). Делокалізація електронів центрального іона у комплексі в порівнянні з ізольованим іоном призводить до зменшення міжелектронного відштовхування, тобто енергетичної відстані між атомними термами, яка кількісно характеризується **параметром Рака (B)**. За

зменшенням значення відношення $B_{\text{компл}}/B_{\text{вільн.іону}}$ ліганди можна розташувати у ряд, що зветься **нефелоауксетичним**:



Для донорних атомів нефелоауксетичний ряд буде мати вигляд:



Чим більш ковалентним є зв'язок $\text{M}-\text{L}$, тим більш делокалізованими є електрони металу, отже тим менше відштовхування між ними. Тобто, чим правіше у ряду знаходиться ліганд, тим більш ковалентні зв'язки він утворює. Слід відзначити, що нефелоксетичний ряд для донорних атомів відповідає ряду зменшення їх жорсткості, однак нефелоксетичний ряд лігандів не співпадає з рядом жорсткості/м'якості: наприклад, оксалат є більш жорстким лігандом, ніж вода.

Побудовані з урахуванням значення параметру B графічні залежності розрахункових енергій термів від параметра розщеплення у кристалічному полі (Δ) носять назву **діаграм Танабе-Сугано**. Такі діаграми дозволяють передбачити кількість та положення зумовлених d-d переходами смуг поглинання в електронному спектрі комплексу.

Подібними за своєю природою до d-d переходів є f-f переходи, що спостерігаються у спектрах іонів з неповністю заповненою f-підоболонкою (лантановидів та актиновидів). Оскільки частково заповнені f-орбіталі знаходяться ближче до ядра і менше беруть участь в утворенні МО у порівнянні з частково-заповненими d-орбіталами, спектри комплексів f-елементів мають ряд особливостей у порівнянні із спектрами комплексів d-металів. Для РЗЕ характерні лише високоспінові комплекси, смуги в їх спектрах є значно вужчими ($\Delta\lambda_{1/2} \approx 10$ нм), ніж у спектрах d-металів і є схожими на смуги в атомних спектрах. Оскільки термам, утвореним f-орбіталами, відповідає дуже багато одноелектронних станів, а енергія спин-орбітальної взаємодії для них значно більша у порівнянні з іонами 3d-металів, в спектрах комплексів РЗЕ спостерігається тонка структура ліній. Ще однією спектральною особливістю f-елементів, пов'язаною з глибоким розташуванням f-орбіталей, є характерна для їх сполук флуоресценція. Слід

відзначити, що для комплексів металів з частково заповненими d-орбітальями це явище практично ніколи не спостерігається, навпаки комплексоутворення такого металу з флуоресцеючим лігандом призводить до гасіння флуоресценції.

Крім d-d переходів в спектрах комплексів перехідних металів часто спостерігаються **смуги переносу заряду** та **внутрішньолігандні смуги поглинання**. Ці смуги відповідають дозволеним електронними переходам, тому їх наявність зумовлює інтенсивне забарвлення сполук. Смуги переносу заряду можуть бути зумовлені переходом електронів з переважно лігандних орбіталей на орбіталі іону металу, або навпаки. Такі процеси називаються **перенос заряду ліганд–метал (ПЗЛМ)** та **перенос заряду метал–ліганд (ПЗМЛ)** відповідно.

Смуги ПЗЛМ спостерігаються у сполуках, в яких центральний атом може проявляти властивості окисника, а ліганди – відновників. Наявністю смуг ПЗЛМ зумовлене, зокрема, забарвлення сульфідів металів та більшості комплексів з сульфурвмісними лігандами, йодидів срібла, ртуті, свинцю та вісмуту, ряду інших галогенідних та псевдогалогенідних комплексів, а також сполук, в яких оксигенвмісні ліганди координуються до іонів, що проявляють властивості сильних окисників (CrO_4^{2-} , MnO_4^- , $[\text{Ti}(\text{O}_2)(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ та інші пероксокомплекси перехідних металів, Fe^{+3} у вигляді роданідного комплексу або полігідроксокатіонів¹ $[\text{Fe}_x(\text{OH})_y]^{(3x-y)+}$ тощо). Чим сильніші окиснювальні властивості іону металу та відновлювальні – лігандів, тим менша енергетична різниця між нижніми вільними молекулярними орбітальями (НВМО) металу та вищими зайнятими МО (ВЗМО) ліганду, і тим у більш довгохвильовій області спектру спостерігаються смуги ПЗМЛ. Наприклад, оксокомплекси Ti^{4+} та іон VO_4^{3-} безбарвні, поглинають тільки в УФ-діапазоні, CrO_4^{2-} – жовтий, а MnO_4^- – фіолетовий. Зв'язок викликаного ПЗЛМ забарвлення із складом комплексів легко пояснити за допомогою простих поляризаційних уявлень. Чим

¹ Наявність саме цих іонів призводить до жовтого забарвлення розчинів солей Fe^{+3} . Розчини, що містять Fe^{+3} та надлишок HNO_3 або HClO_4 , мають малоінтенсивний фіолетовий колір, зумовлений інтеркомбінаційними d-d переходами для іону $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ($3d^5$). Смуги ПЗЛМ для цього іону спостерігається в УФ-діапазоні.

сильніше поляризовані ліганди, тим більше зсувається смуга ПЗЛМ у довгохвильову область. Наприклад, йодид срібла AgI , в кристалічній ґратці якого на кожний атом срібла приходить один аніон I^- , має жовте забарвлення. У комплексі $[\text{AgI}_2]^-$ поляризуюча дія центрального атому розподіляється на 2 аніони I^- , вони поляризовані менше, ніж в AgI . Тому сполука $\text{K}[\text{AgI}_2]$ не забарвлена, а поглинає світло тільки в ультрафіолетовій області спектра. Аналогічно: BiI_3 – чорний, комплекс $[\text{BiI}_4]^-$ – оранжевий. Іноді, однак, наведена закономірність порушується: так TiCl_4 має максимум поглинання при 280 нм, а $[\text{TiCl}_6]^{2-}$ – при 400 нм. Це пов'язано із значним збільшенням ступені іонності зв'язку в комплексі $[\text{TiCl}_6]^{2-}$ у порівнянні з TiCl_4 .

Смуги ПЗМЛ можуть спостерігатися у спектрах у випадку, коли центральний атом може легко окиснюватися, а ліганди мають вакантні орбіталі. Зокрема, смуги ПЗМЛ спостерігаються у спектрах комплексів таких іонів, як Mo^0 , Re^{+1} , Cu^{+1} , Fe^{+2} , Ti^{+3} , Ru^{+2} з ненасиченими лігандами, що мають низькоенергетичні вакантні π -орбіталі: піридин, піридин-оксид, 2,2'-дипіридил, 1,10-фенантролін тощо. Слід відзначити, що такі переходи можна надійно проідентифікувати лише у випадку, коли вони відбуваються при енергіях, менших за енергію внутрішньолігандних переходів. У супротивному випадку смуги ПЗМЛ будуть маскуватися останніми. Характерною особливістю смуг ПЗМЛ є їх батохромний зсув у разі збільшення здатності центрального атома до окиснення, а ліганду – до відновлення. Так, комплекс $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$ має червоний колір, а $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ – блакитний. Збільшення кількості координованих лігандів звичайно теж призводить до батохромного зсуву смуг ПЗМЛ, що пояснюється збільшенням при зростанні КЧ ЦА енергії сферично-симетричної компоненти кристалічного поля (рис. 8), а отже, і збільшенням його відновлювальних властивостей.

На відміну від d-d переходів смуги переносу заряду в електронних спектрах комплексів звичайно є дуже чутливими до природи розчинника, особливо від його полярності. Це явище має назву **сольватохромний ефект**.

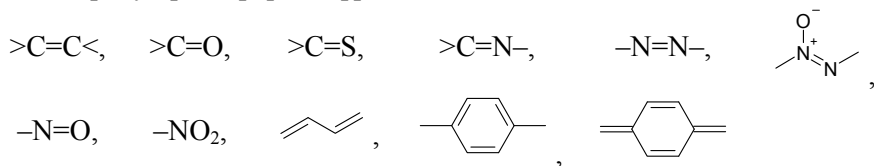
Ще один тип електронних переходів, який може бути віднесено до смуг переносу заряду, – перенос електрона між атомами металу різної валентності, поєднаних містковими лігандами. Енергія такого

переходу звичайно не дуже велика, а інтенсивність – висока. Це зумовлює яскраве забарвлення відповідних сполук, часто у синій або зелений кольори. Так, при додаванні $K_4[Fe(CN)_6]$ до розчину солей Fe^{3+} або $K_3[Fe(CN)_6]$ до Fe^{2+} утворюється яскраво-синій осад складу $KFe[Fe(CN)_6]$ – координаційний полімер, в якому іон Fe^{2+} оточений октаедром з 6 атомів карбону, а Fe^{3+} – октаедром з 6 атомів нітрогену (див. Розділ 6.2.4). Забарвлення цієї сполуки зумовлене переходом електрона між іонами Fe^{2+} та Fe^{3+} . При відновленні жовтої сполуки $(NH_4)_3[Mo_12O_{40}]$ утворюється комплекс $(NH_4)_3H_x[Mo_12O_{40}]$, електронний перехід між атомами молібдену +5 та +6 в якому зумовлює його яскраво-синє забарвлення. Аналогічне забарвлення мають і продукти неповного відновлення MoO_3 та WO_3 (молібденова та вольфрамова синь, відповідно). Свіжоотриманий $Fe(OH)_2$ має колір, близький до білого, але при доступі повітря швидко зеленіє, оскільки частина атомів феруму у гідрооксиді окислюється до +3. При цьому колір $Fe(OH)_3$ – бурий, пов'язаний із смугами ПЗЛМ.

Досить часто причиною забарвлення комплексів є внутрішньолігандні смуги поглинання, тобто такі, що пов'язані з переносом електронів між орбіталами, які переважно належать молекулі ліганду. Природа таких смуг поглинання детально розглядається у курсі електронної спектроскопії органічних сполук. Електронні переходи в органічній молекулі можуть бути класифіковані, як переходи з σ -зв'язуючих на σ -розрихляючі орбіталі (**σ - σ^* переходи**), з незв'язуючих орбіталей (неподілених електронних пар донорних атомів) на π -розрихляючі орбіталі (**n - π^* переходи**) та з π -зв'язуючих на π -розрихляючі орбіталі (**π - π^* переходи**). Слід відзначити, що σ - σ^* переходи звичайно спостерігаються в далекій УФ-області спектру, тому практичного значення не мають, а інтенсивність n - π^* переходів порівняно невелика, оскільки вони заборонені за симетрією. Положення спектральних смуг, викликаних n - π^* та π - π^* переходами, непогано пояснює **хромофорна теорія**, у своєму початковому вигляді запропонована ще у 1878 році (тобто до появи квантово-механічних уявлень) німецьким вченим Отто Віттом. Розглянемо основні положення цієї теорії та їх сучасне пояснення.

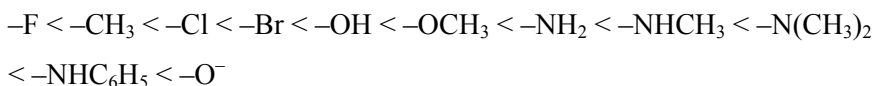
Згідно хромофорної теорії, забарвлення органічних сполук зумовлене наявністю в їх молекулах **хромофорних груп** – фрагментів, що містять кратні зв'язки. Якщо молекула має одну

ізолювану хромофорну групу, вона поглинає в близькій УФ-області спектра, смуга поглинання зсувається батохромно у наведеному нижче ряду хромофорних фрагментів.



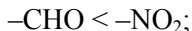
Утворення хромофорними групами спряженої системи (такої, в якій кратні зв'язки чередуються з одинарними) призводить до батохромного зсуву смуги поглинання, тим більшого, чим довшим є спряжений ланцюжок ($\Delta\lambda_{\text{max}} \approx 20\text{--}25$ нм у розрахунку на один $-\text{C}=\text{C}-$ фрагмент). Так, наприклад, оранжевий пігмент моркви β -каротин (провітамін А) містить систему з 10 спряжених $-\text{C}=\text{C}-$ зв'язків, а червоний пігмент томатів лікопін – з 11 $-\text{C}=\text{C}-$ зв'язків.

До батохромного зсуву смуг поглинання та значного збільшення їх інтенсивності веде наявність на кінцях спряженого ланцюжка **ауксохромних** та **антиауксохромних** груп, причому найбільш значний ефект досягається, коли ауксохром та антиауксохром знаходяться на протилежних кінцях ланцюжка. До ауксохромів відносяться електронодонорні групи, тобто такі, що є замісниками першого роду при їх наявності у ароматичному ядрі (позитивний мезомерний ефект, орієнтація реакцій електрофільного заміщення в *орто*- та *пара*-положення). У порядку збільшення електронодонорних властивостей ауксохроми можна розмістити у ряд:



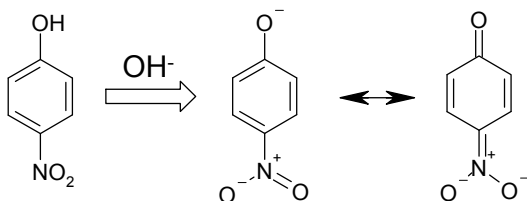
До антиауксохромів відносяться електроноакцепторні групи, що є замісниками другого роду при наявності у ароматичному ядрі (негативний мезомерний ефект, орієнтація реакцій електрофільного заміщення в *мета*-положення). Нижче представлений ряд антиауксохромів у порядку збільшення електроноакцепторних властивостей:





Підвищення електронної густини на ауксохромі та її зменшення на антиауксохромі (іншими словами, збільшення ефективності відповідних груп) призводить до батохромного зсуву та збільшення інтенсивності смуги поглинання у спектрі. Обернене призводить до гіпсхромного зсуву смуг поглинання.

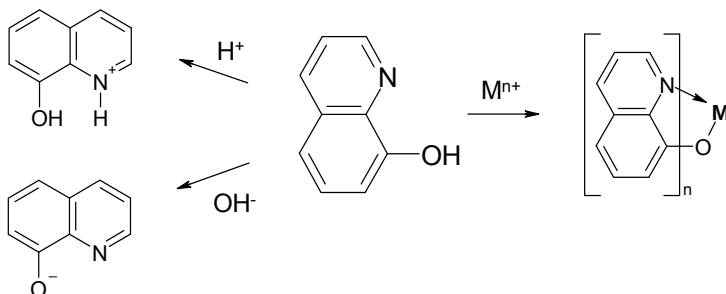
Наприклад, бензол (має лише хромофорну систему) має в електронному спектрі декілька максимумів поглинання, найбільш довгохвильовий з яких при 255 нм. *Пара*-нітрофенол, що містить ауксохром ($-\text{OH}$) та антиауксохром ($-\text{NO}_2$) має максимум поглинання при 310 нм, на вигляд це безбарвна сполука. У лужному розчині фенольна $-\text{OH}$ група депротонується, перетворюючись на більш електроноакцепторну $-\text{O}^-$ групу, відповідний розчин має жовтий колір ($\lambda_{\text{max}} = 400$ нм).



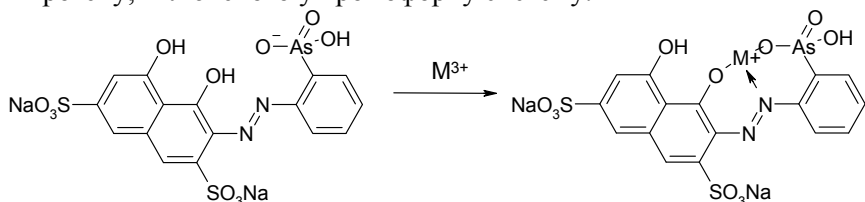
З квантово-механічної точки зору наявність системи спряжених зв'язків призводить до утворення системи π -зв'язуючих та π -розривляючих МО, енергетична відстань між ВЗМО та НВМО при цьому тим менша, чим більше атомних орбіталей беруть участь у системі. Наявність ауксохромів та антиауксохромів на кінцях ланцюжку спряження веде до додаткового зменшення відстані між ВЗМО та НВМО (результат – батохромний зсув) та до збільшення дипольного моменту електронного переходу (зростання інтенсивності забарвлення).

Координація органічних лігандів до іонів металів може завдати впливу на хромофорну систему, ауксохромні або антиауксохромні групи лігандів, зумовлюючи при цьому зміну забарвлення. Якщо ж такий вплив не значний, то і забарвлення ліганду, який координувався, практично не змінюється. Закономірності у зміні забарвлення пов'язані у першу чергу з електронною густиною на ауксохромах та антиауксохромах. Так, 8-оксихінолін має смугу

поглинання при 317 нм і у нейтральній формі не забарвлений. Утворення як аніону, так і катіону 8-оксихіноліну призводить до зсуву максимуму поглинання до 380 нм та, відповідно, жовтого забарвлення розчину. Це пов'язано із збільшенням електронної густини на ауксохромі (перетворення $-\text{OH}$ групи на $-\text{O}^-$) у першому, та її зменшенні на антиауксохромі (перетворення $-\text{C}=\text{N}=\text{C}-$ на $-\text{C}-\text{NH}^+=\text{C}-$) у другому випадку. Комплексоутворення 8-оксихіноліну з металами призводить до часткового зростання від'ємного заряду на атомі оксигену та додатного на атомі нітрогену, за рахунок чого комплекси мають максимум поглинання в інтервалі 365–375 нм.

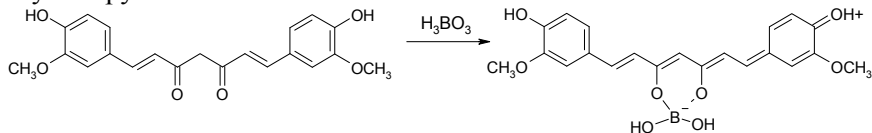


Водний розчин реагенту арсеназо-I, що використовується для спектрофотометричного визначення алюмінію, лантанодів та актиноідів, має червоно-оранжевий колір. Комплексоутворення призводить до батохромного зсуву смуги поглинання – розчини комплексів з цим реагентом забарвлені в червоно-фіолетовий колір. Це відбувається за рахунок збільшення електронної густини на ауксохромі – атомі оксигену фенольної групи, її зменшенні на антиауксохромі – арсоновій групі, та координації до металу атома нітрогену, включеного у хромофорну систему.



Забарвлена у жовтий колір сполука куркумін набуває червоного забарвлення при взаємодії з борат-аніонами, оскільки при цьому

відбувається перебудова її спряженої системи – фіксація енольного таутомеру.

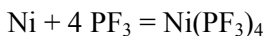
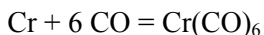


Отже, роблячи спробу пояснити або спрогнозувати забарвлення комплексу, треба спочатку з'ясувати, який тип смуг поглинання може спостерігатися в цьому випадку. Так, наявність неспарених d-електронів у центрального атома та порівняно малоінтенсивне забарвлення сполуки – ознака d-d переходів та необхідність застосування ТКП. Виникнення яскравого забарвлення при утворенні комплексу з "незабарвлених" металу та ліганду, наявність в них окисно-відновних властивостей властивостей вказує на появу смуг переносу заряду. Забарвлення ж комплексів із лігандами-барвниками непогано пояснює хромофорна теорія.

5.7. Стабілізація "незвичайних" ступенів окиснення

Перш, ніж обговорювати "незвичайні" ступені окиснення, необхідно визначитися, що таке "звичайні" ступені окиснення. Оскільки переважна більшість перетворень, з якими практично доводиться мати справу, відбуваються у водних розчинах, під "звичайними" ступенями окиснення маються на увазі такі, що характерні для аквакатіонів. Основні чинники, що сприяють стабілізації "незвичайних" ступенів окиснення, це π -донорно-акцепторні властивості лігандів та ефекти кристалічного поля.

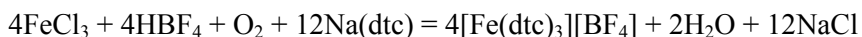
Ліганди π -акцептори утворюють дативні зв'язки з ЦА, приймаючи "надлишкові" електрони іону металу на свої вільні орбіталі, і таким чином зменшують електронну густину на ЦА. При цьому стабілізуються низькі ступені окиснення. Так, при взаємодії металів з монооксидом карбону або трифторфосфіном утворюються комплекси з нульовим ступенем окиснення ЦА:



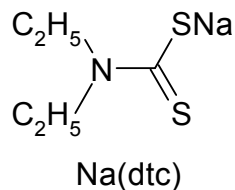
Якщо ліганд є π -донором, його електрони можуть часткового заповнювати вільні орбіталі іону металу, збільшуючи електронну

густину на ньому, і таким чином стабілізувати метал у високому ступені окиснення (рис. 15). Найбільш характерна стабілізація високих ступенів окиснення характерна для таких лігандів, як F^- , OH^- та інших оксигенвмісних сполук. Наприклад, звичайно Co^{+3} існує тільки у низькоспінових комплексах, стабілізованих за рахунок кристалічного поля (див. розділ 5.4), але у високоспінових сполуках $Co(OH)_3$ та $K_3[CoF_6]$ стабілізується за рахунок π -донорних властивостей лігандів. Платина звичайно проявляє ступені окиснення +2 та +4, однак досить легко утворює флуорид PtF_6 та сполуки $O_2^+[Pt^{+5}F_6]$ та $Xe[PtF_6]^{-1}$, отримані при взаємодії PtF_6 з O_2 та Xe відповідно.

Такі ліганди π -донори як Cl^- , Br^- , I^- та ліганди, що координуються через атом сульфуру, проявляють властивості відновників, тому високі ступені окиснення металів не стабілізують, оскільки окиснюються самі. Як виключення можна згадати хлорид, що стабілізує Pb^{+4} у сполуці $(NH_4)_2PbCl_6$ (див. розділ 5.2), та діетилдитіокарбат, що може стабілізувати Fe^{+4} :

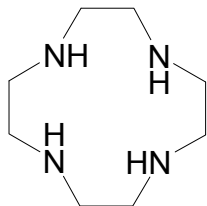


Ефективність взаємодії між ЦА та лігандами π -акцепторами або π -донорами, що стабілізують певний ступінь окиснення, можна оцінити за допомогою найпростіших поляризаційних уявлень, не вдаючись у подробиці електронної будови лігандів та ЦА, як це було розглянуто вище при порівнянні стабільності $PbCl_4$ та $(NH_4)_2PbCl_6$ (див. розділ 5.2).

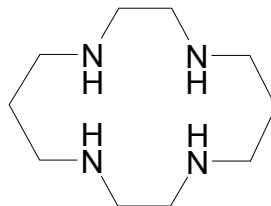


Стабілізація певних ступенів окиснення за рахунок ефектів кристалічного поля пов'язана з переважним заповненням електронами більш енергетично вигідних компонентів розщепленого d-рівня (наприклад, t_{2g} для октаедричних комплексів). Крім прикладу з $Co^{+2/3}$, розібраного у розділі 5.4, слід звернути увагу на стабілізацію Cu^{3+} у комплексах з лігандами сильного поля, що мають плоскоквадратну геометрію, наприклад, циклеїн та циклам.

¹ Подальші дослідження показали, що ця сполука насправді є сумішшю $[XeF^+][PtF_6]^-$, $[XeF^+][Pt_2F_{11}]^-$, PtF_5 та інших сполук.



циклеїн

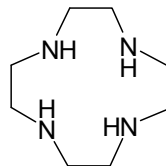


циклам

Відстань Cu–N для комплексів з цими лігандами менша, ніж в амоніачному комплексі $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, тому більшим є і параметр розщеплення. Для плоско-квадратної геометрії найбільш вигідною є електронна конфігурація d^8 , що і відповідає Cu^{3+} .

Контрольні запитання та завдання

1. Які особливості утворення КС може пояснити іонна модель? Наведіть приклади.
2. Яку хімічну інформацію можна отримати, застосовуючи поляризаційну модель та теорію ЖМКО до реакцій комплексоутворення?
3. Для пояснення яких властивостей КС використовують ТКП?
4. Які фактори впливають на величину розщеплення у кристалічному полі?
5. Які особливості координаційної поведінки лігандів можна пояснити з урахуванням їх π -донорно-акцепторних властивостей?
6. В чому полягає принцип ізоелектронної та ізолобальної аналогії?
7. Які типи електронних переходів зумовлюють забарвлення КС? Наведіть приклади.
8. Було знайдено, що іони Ni^{2+} утворюють з лігандами $\text{N}((\text{CH}_2)_3\text{NH}_2)_3$ та циклеїном комплексні сполуки складу 1:1. Одна з сполук має жовте забарвлення та нульовий магнітний момент, друга – блакитне забарвлення і є парамагнетиком. На основі ТКП поясніть, "яка з сполук яка", розрахуйте магнітний момент блакитної сполуки. Поясніть, чому сполуки мають саме таке забарвлення.



9. Сорбент містить групи $-(\text{CH}_2)_3\text{SH}$. Розташуйте іони Ni^{2+} , Au^{3+} , Fe^{3+} , Ba^{2+} в порядку збільшення їх спорідненості до сорбенту, поясніть їх поведінку. Підтвердіть відповідь рівняннями хімічних реакцій.
10. Сполука $\text{K}[\text{AuCl}_4]$ є діамагнетиком ($\mu = 0$). Визначіть геометрію іону $[\text{AuCl}_4]^-$ та поясніть її з точки зору ТКП.
11. Як і чому змінюється забарвлення у ряду сполук VO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , MnO_4^- .
12. Яка з сполук, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{F}_3$ чи $\text{K}_3[\text{CoF}_6]$, є більш сильним окисником? Поясніть причини та наведіть приклади рівнянь реакцій.
13. Чому комплекс $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ легко окиснюється KMnO_4 , а сіль Цейзе $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$ при кімнатній температурі з перманганатом не реагує? Підтвердіть відповідь рівняннями хімічних реакцій.

ОСНОВНІ КЛАСИ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК

6.1. Класифікація координаційних сполук

Оскільки у теперішній час синтезовано велика кількість різноманітних КС, задача їх класифікації є досить складною. Різні джерела (наприклад [1], [3], [8], [10] та [11]) наводять різні схеми класифікації, що визначаються більше не загальним набором існуючих КС, а логікою побудови відповідної книги та набором сполук, яким в ній приділено максимальну увагу. Спробуємо узагальнити варіанти класифікації, наведені у різних джерелах.

За кількістю атомів металу, що входять у КС, та типом зв'язку між ними КС можна розділити на одноядерні КС, багатоядерні КС та кластерні сполуки. **Одноядерні КС** містять в своєму складі лише один центральний атом. Сполуки, що містять декілька атомів металу, які не мають безпосередніх хімічних зв'язків між собою, можуть відноситися до декількох класів. Серед них можна виділити **багатоядерні КС**, що містять порівняно невелику¹ кількість атомів металу, пов'язаних між собою містковими лігандами; **координаційні полімери**, в яких донорні атоми та місткові ліганди утворюють нескінченні ланцюги, сітки або тривимірні ґратки; **комплекси з полімерними лігандами**, в яких велика кількість атомів металу зв'язана з однією великою макромолекулою – лігандом та **комплекси на поверхні твердого тіла**, в яких ліганд являє собою тверду речовину з розвиненою поверхнею та координаційно-активними групами на ній. Слід відзначити, що місткові комплекси, які містять у своїй будові топологічні зв'язки (див. розд. 1), а також координаційні полімери організованої будови є предметом розгляду супрамолекулярної хімії [1, 6].

Кластерні сполуки (або **кластери**, від грецького *cluster* – рій) містять 2 чи декілька атомів металу, безпосередньо поєднаних між собою хімічними зв'язками. Ці сполуки нерідко утворюються як

¹ На теперішній час виділено індивідуальну багатоядерну сполуку, що містить 155 атомів мангану.

проміжні продукти у хіміко-технологічних процесах (зокрема, нанесення покриттів, розд. 7.2), реакціях металокомплексного каталізу (розд. 7.4) та деяких біохімічних перетвореннях, тому хімія кластерів активно досліджується.

Інший підхід до класифікації КС – їх розділення за типом хімічних зв'язків між ЦА та лігандами та за типом лігандів. При цьому виділяють всі КС можна розділити на 2 основні групи: **σ -комплекси** (або Вернерівські комплекси), які утворюються за рахунок координації лігандів через неподілені електронні пари донорних атомів та **π -комплекси**, що утворюються внаслідок координації лігандів через π -компоненту кратного зв'язку (див. розділ 1). Іноді в окрему групу виділяють **сполуки, що містять координований O_2 , N_2 чи H_2** , оскільки ці сполуки мають велике значення у багатьох біохімічних та каталітичних процесах [1, стор. 62].

Подальшу класифікацію σ -комплексів проводять за зарядом лігандів, виділяючи сполуки з нейтральними лігандами (або сполуки амінного типу, за аналогією з амоніачними комплексами), сполуки з аніонними лігандами (або ацидокомплекси) та змішанолігандні комплекси. Однак, оскільки заряд ліганду нерідко пов'язаний з кислотністю розчину (відбувається протонування або депротонування ліганду), в даному посібнику σ -комплекси будуть розглядатися у відповідності до природи донорних атомів, через які відбувається координація.

Якщо до центрального атома координуються два або більше донорних атомів полідентатного ліганду, це призводить до утворення циклів, а відповідні сполуки називаються **циклічними** або **хелатними**. Серед хелатних сполук в окремі групи виділяють **макроциклічні сполуки**, в яких атом металу знаходиться усередині полідентатного циклічного ліганду та сполуки, в яких метал знаходиться у тривимірній порожнині ліганду.

Слід відзначити, що наведена класифікація, як і будь яка інша, є приблизною і не може охопити усього різноманіття синтезованих на даний час КС. Крім того, існує чимало сполук, що відносяться до декількох груп одночасно. У подальшому викладенні будемо використовувати як систематизацію за типом ліганду, так і за кількістю атомів металу у сполуці.

Далі будуть охарактеризовані комплексоутворюючі властивості ряду лігандів, при цьому будемо розглядати такі параметри:

- Кислотно-основні властивості ліганду.
- Розміри та характерні координаційні числа (високі/низькі).
- Жорсткість/м'якість за Льюїсом.
- π -донорно-акцепторні властивості та положення в спектрохімічному ряду.
- Дентатність, хелатуючі властивості, способи координації.
- З якими металами переважно утворює комплекси, які ступені окиснення може стабілізувати.

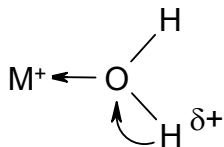
6.2. Особливості координаційної поведінки лігандів

6.2.1. Сполуки О-донорними лігандами

Оксиген – один з найбільш електронегативних елементів Періодичної Системи, тому для сполук оксигену характерні високі ступені окиснення. Всі ліганди, що координуються через оксиген, є жорсткими основами Льюїса, знаходяться у початку спектрохімічного ряду (слабке поле). Розміри атому оксигену невеликі, тому для комплексів оксигенвмісних лігандів нерідко спостерігаються високі КЧ.

Переважає більшість реакцій, з якими доводиться мати справу хімікам, відбуваються у водних розчинах, тому воду звичайно не розглядають у якості ліганду, а гідратовані солі металів – як комплексні сполуки. Однак, явище координації води до катіонів беззаперечно має місце, тому дамо коротку характеристику **H₂O, як ліганда**.

Молекула H₂O звичайно є монодентатним лігандом, однак має 2 неподілені електронні пари, тому іноді може бути містковим лігандом. H₂O проявляє дуже слабкі властивості π -донора, оскільки має другу неподілену пару електронів. Нерідко молекула води знаходиться у зовнішній сфері КС, оскільки утворює водневі зв'язки з лігандами, що координувалися, або з протийонами.



Вода не є ні основою, ні кислотою (оскільки обрана за еталон нейтральної сполуки). Однак, координація води до атома металу призводить до

поляризації її молекули а отже – до підвищення її кислотності. Кислотна дисоціація молекул води, координованих до атома металу, призводить до утворення координованого іону OH^- . Це явище відоме, як звичайний гідроліз солей за катіоном.

У порівнянні з H_2O іон OH^- є значно жорсткішою основою Льюїса і явно вираженим π -донором. Порівняно з H_2O він стабілізує високі ступені окиснення що, наприклад, пояснює можливість існування $\text{Co}(\text{OH})_3$, $\text{Ni}(\text{OH})_3$, $\text{Na}[\text{Cu}(\text{OH})_4]$. Іон OH^- має 3 неподілені електронні пари і дуже часто виступає містковим лігандом. Саме тому більшість гідроксидів металів не розчиняються у воді (бо насправді є сполуками полімерної будови).

Гідроксиди багатьох металів розчиняються у надлишку лугів, утворюючи гідроксокомплекси. Таке явище називається "амфотерність". Звертає на себе увагу дивний, на перший погляд, факт: звичайно амфотерними є гідроксиди, у яких метал має ступень окиснення +2 або +3 (наприклад $\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Sn}(\text{OH})_2$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$). При цьому гідроксиди металів +4 та +5 у лугах розчиняються погано, хоча, здавалося б, більш жорсткі кислоти Льюїса (Ti^{+4} , Zr^{+4} , Sn^{+4} , Mn^{+4} , Pb^{+4} , Nb^{+5} , Ta^{+5}), мали б утворювати більш стійкі гідроксокомплекси, ніж іони металів +2 та +3. Справа в тому, що координація іону OH^- до жорсткої кислоти Льюїса призводить до його поляризації, і протон OH^- групи набуває здатності відщеплюватися під дією лугу (у надлишку якого і намагаються розчинити гідроксид). При цьому утворюється фрагмент $-\text{O}-$, для якого характерна місткова координація і поєднання від 2 до 4 атомів металу. Це призводить до утворення гідратованих оксидів металів полімерної будови, які погано розчинні як в лугах, так і в кислотах. Подальше збільшення ступеню окиснення (а отже і жорсткості катіону металу) призводить до того, що більш вигідною стає не координація місткового оксигену, а утворення "повноцінних" π -зв'язків між оксигеном та металом, тобто координації монодентатного фрагменту $=\text{O}$. При цьому утворюються мономерні оксоаніони CrO_4^{2-} , MnO_4^- тощо. Таким чином, можна скласти ряд збільшення жорсткості координаційно-активних фрагментів, що утворюються при депротонуванні молекули води: $\text{H}_2\text{O} < \text{OH}^- < -\text{O}- < =\text{O}$. У цьому ж ряду зростають і π -донорні властивості лігандів.

Певною мірою подібною за координаційною поведінкою до води є H_2O_2 . У вищенаведеному ряду жорсткості H_2O_2 займає місце між O^- та $=\text{O}$ фрагментами, однак π -донорні властивості H_2O_2 незначні. H_2O_2 є слабкою кислотою, може утворювати аніони HO_2^- та O_2^{2-} , які теж є координаційно-активними. Тому способи координації H_2O_2 різноманітні: цей ліганд може бути монодентатним, містковим та навіть бідентатним (у вигляді O_2^{2-} , з утворенням 3-членного циклу). Комплекси з H_2O_2 найбільш характерні для перехідних металів IV–VI груп.

Наступна група O-донорних лігандів, це **аніони оксигенвмісних кислот**. Таких аніонів існує дуже велика кількість, для кожного з них є свої особливості координаційної поведінки. Спробуємо вказати основні спільні риси таких лігандів та їх характерні відмінності.

Аніони ClO_4^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , CH_3CO_2^- можуть координуватися лише через донорні атоми O, для цих аніонів найбільш характерні монодентатна, бідентатна та містково-бідентатна координація (рис. 20).

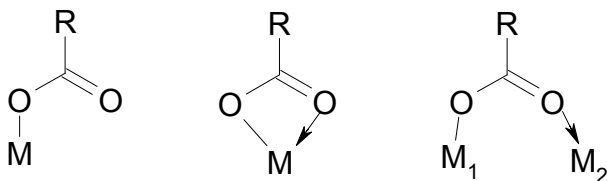


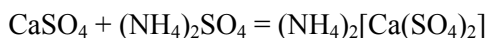
Рис. 20. Основні способи координації карбоксилатного аніону

Аніони, що мають донорні атоми, відмінні від кисню (SO_3^{2-} , NO_2^-), координуються до іонів – жорстких кислот Льюїса через O, а до м'яких кислот Льюїса – через N або S, або можуть утворювати ізомери зв'язку (див. розділ 2). Від способу координації залежать і властивості таких лігандів: так ONO^- – ліганд слабого, а NO_2^- – сильного поля.

Розглядаючи координацію оксигенвмісних аніонів у водних розчинах, треба завжди мати на увазі два чинники: перший – взаємодія аніону з катіоном металу насправді є реакцією заміщення координованої води (або OH^- груп у лужному середовищі); другий – у водному розчині присутні іони H^+ , що теж можуть приєднуватися до аніонів, перетворюючи їх у молекули кислоти (гідроліз за аніоном).

Умовою міцного зв'язування аніону з металом є надлишкова електронна густина на донорних атомах оксигену аніону. Тому утворення міцних комплексів слід очікувати від аніонів слабких кислот, а аніони сильних кислот є поганими комплексоутворювачами. Дійсно, для переважної більшості катіонів комплекси з NO_3^- , ClO_4^- та SO_4^{2-} є стійкими тільки у неводних розчинах. Звичайно вода координується сильніше за ці аніони, тому відповідні солі є водорозчинними і використовуються як вихідні сполуки для синтезу різноманітних КС. Серед стійких у водному розчині нітратних комплексів звертають на себе увагу сполуки лантаноїдів та актиноїдів. Нітрат в таких комплексах координується бідентатно, для них характерні високі КЧ, наприклад, $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$, КЧ = 12. У концентрованих водних розчинах нітрат координується і до інших іонів. Наприклад, при електролізі розчинів AgNO_3 , що містять надлишок KNO_3 , на аноді спостерігається осадження AgO , що вказує на утворення аніонного комплексу $[\text{Ag}(\text{NO}_3)_2]^-$.

Оскільки SO_4^{2-} має більший заряд, ніж NO_3^- та ClO_4^- , то і надлишкова електронна густина на донорних атомах оксигену в нього більша, а комплекси з ним – міцніші, ніж з NO_3^- та ClO_4^- . На відміну від NO_3^- та ClO_4^- , для сульфату характерні ряд нерозчинних солей: з лужноземельними металами, Pb^{2+} та деякими РЗЕ. Чинники, що сприяють поганій розчинності таких солей – координація SO_4^{2-} до катіонів та висока енергія кристалічної ґратки через електростатичну взаємодію (високий заряд аніону та відповідність розмірів аніону та катіонів). Деякі з таких нерозчинних сульфатів, наприклад CaSO_4 , розчиняються у надлишку осаджувача:



За рахунок комплексоутворення розчини солей Ti^{4+} та Zr^{4+} у сульфатній кислоті гідролізують слабкіше, ніж у нітратній аналогічній концентрації. Комплекс $\text{K}_3[\text{Ir}(\text{SO}_4)_3]$ не утворює осаду при додаванні солей барію, однак це свідчить не про високу стійкість, а про високу інертність цього комплексу. В цілому, включення сульфату у внутрішню сферу інертних комплексів є досить типовим. Слід відзначити, що подвійні сульфати, такі як галуни $\text{M}^{+1}\text{M}^{+3}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ та шеніти $\text{M}^{+1}_2\text{M}^{+2}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, містять

сульфат у зовнішній, а не у внутрішній координаційній сфері, тому не можуть розглядатися як сульфатні комплекси. Подібними до сульфату за комплексоутворюючими властивостями є групи $-\text{SO}_3^-$ в сульфокислотах. Звичайно у водних розчинах ці групи не витісняють воду з внутрішньої координаційної сфери, тому їх наявність у молекулах органічних реагентів призводить до підвищення розчинності у воді, а на комплексоутворюючі властивості практично не впливає.

Ортофосфатна кислота є значно слабкішою за сірчану. Тому з розглянутих вище причин фосфатні комплекси є набагато міцнішими, ніж комплекси з аніонами NO_3^- , ClO_4^- та SO_4^{2-} . Аніон PO_4^{3-} має тетраедричну геометрію, він містить 4 донорні атоми кисню, тому для нього можлива монодентатна, бідентатна та місткова координація. Високий заряд PO_4^{3-} та можливість його місткової координації призводить до того, що фосфати більшості металів (крім лужних) не розчинні у воді. При підкисленні фосфати розчиняються з утворенням кислих солей, але при цьому залишки HPO_4^{2-} або H_2PO_4^- звичайно залишаються координованими до іонів металів. Тому наявність фосфату навіть у кислих розчинах заважає проведенню багатьох аналітичних реакцій.

Оскільки PO_4^{3-} – жорстка основа Льюїса, найбільш характерним для нього є утворення комплексів з іонами – жорсткими кислотами Льюїса (Al^{3+} , Fe^{3+} , Ln^{3+} , Ti^{4+} тощо). Додаванням фосфату нерідко користуються для маскування цих іонів у аналітичній практиці. Близькими до PO_4^{3-} за комплексоутворюючими властивостями є групи $-\text{PO}_3\text{H}_2$; $>\text{PO}_2\text{H}$ та $\equiv\text{P}=\text{O}$, які містяться в багатьох органічних реагентах для визначення або екстракції вищенаведених іонів металів.

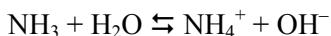
Карбонатна кислота є дуже слабкою кислотою, тому у кислому середовищі карбонатні комплекси не утворюються. У нейтральному та лужному середовищі при додаванні Na_2CO_3 до розчинів солей металів утворюються нерозчинні карбонати, основні карбонати або гідрооксиди, оскільки CO_3^{2-} конкурує з OH^- . Розчинення карбонатів у надлишку осаджувача характерне для Be^{2+} , Sc^{3+} , UO_2^{2+} та частково Mg^{2+} , чим користуються при відділенні названих іонів від Al^{3+} , який не утворює комплексів з карбонат-іоном.

Аніони карбонових кислот ($R-CO_2^-$) мають невисокий заряд(-1). Тому, на відміну від фосфатів та карбонатів, карбоксилати більшості металів розчинні у воді. Слід відзначити, що цей фрагмент є дещо м'якшою основою Льюїса, ніж PO_4^{3-} за CO_3^{2-} . Стійкість комплексів з простими карбоксилатами невисока, однак може суттєво підвищуватися за рахунок хелатного ефекту (див. розділ). Тому $-CO_2^-$ є одною з найважливіших функціональних груп у реагентах для визначення металів, що є жорсткими або проміжними кислотами Льюїса.

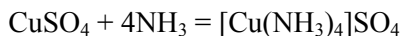
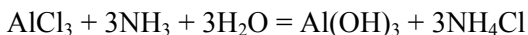
6.2.2. Сполуки з N-донорними лігандами

Найкраще дослідженим з нітрогенвмісних лігандів є амоніак (NH_3). Ця молекула має лише 1 неподілену електронну пару, тому може бути лише монодентатним лігандом. NH_3 – основа Льюїса середньої жорсткості, ліганд порівняно сильного поля, хоча не є а ні π -донором, а ні π -акцептором. За рахунок сильного кристалічного поля амоніак іноді може стабілізувати "незвичайні" ступені окиснення (наприклад, Co^{3+} , див. розділ 5.7), однак найчастіше ступені окиснення в амоніачних комплексах відповідають таким для аквакатіонів.

У водних розчинах амоніак проявляє властивості основи:

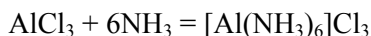


Тому при додаванні розчину амоніаку метали – жорсткі кислоти Льюїса (Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+}) звичайно утворюють гідрооксиди, а м'які та проміжні (Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+}) – амоніачні комплекси.



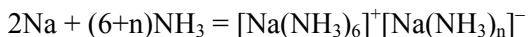
Іон NH_4^+ , що утворюється з NH_3 , не має неподілених електронних пар, тому до металів координуватися не може.

У відсутності води утворення комплексів з NH_3 характерне для солей практично всіх металів, крім лужних:

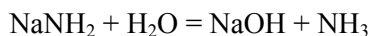
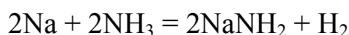


Серед комплексів з амоніаком слід відмітити сполуки, що утворюються при розчиненні лужних та лужноземельних металів у

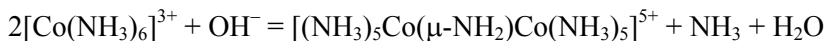
рідкому NH_3 . При невеликій концентрації лужного металу ці сполуки складаються з катіонного комплексу металу та сольватованого вільного електрону, при збільшенні концентрації металу вважається, що утворюються сольватовані аніони металу:



Кислотні властивості NH_3 виражені дуже слабо, однак нагрівання або тривале зберігання таких розчинів у рідкому амоніаці призводить до утворення солеподібних амідів лужних металів, які у водному розчині миттєво гідролізують:



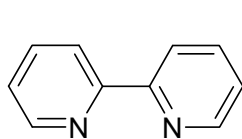
Координація NH_3 до металу призводить до поляризації зв'язків N–H, а отже – до збільшення кислотності NH_3 . Тому при додаванні лугів до аміачних комплексів нерідко утворюються амідні комплекси:



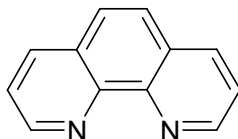
Амід (NH_2^-) проявляє монодентатну, а частіше – містково-бідентатну координацію.

Дуже подібними до амоніаку за властивостями є такі ліганди, як аліфатичні аміни ($\text{R}_x\text{H}_{3-x}\text{N}$), які можуть відрізнятися між собою за розмірами, основністю та хелатуючими властивостями, що має відповідний вплив на комплексоутворюючі властивості амінів. Подібними до NH_3 є і молекули, що містять третинний атом нітрогену в ароматичному циклі, зокрема, піридин ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$). Порівняно з NH_3 піридин має більші розміри, є слабшою та "м'якшою" основою, може проявляти властивості слабого π -донора та π -акцептора.

Важливими нітрогенвмісними лігандами є хелатуючі (див. розділ 6.3) органічні сполуки, як аліфатичні (етилендіамін, діетилентриамін тощо) так і ароматичні (2,2'-дипіридил, 1,10-фенантролін).

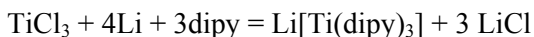


dipy



phen

Комплекси з ними стійкіші за комплекси з їх монодентатними аналогами за рахунок хелатного ефекту. Наявність вільних π -орбіталей (розрихляючі орбіталі ароматичної системи) надає dipy та phen властивостей π -акцептора, що, в свою чергу, призводить до можливості утворення цими лігандами комплексів з іонами металів у аномально-низьких ступенях окиснення:



Комплекси з dipy та phen за рахунок смуг переносу заряду (див. розділ 5.6) можуть мати яскраве забарвлення, так комплекс $\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+}$ – червоний, а $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ – блакитний, а система $\text{Fe}^{2/3+}/\text{phen}$ використовується як індикатор окисно-відновних реакцій.

6.2.3. Сполуки з S-донорними лігандами

Сульфур може проявляти ступені окиснення від -2 до $+6$, тому його сполуки характеризуються великою різноманітністю. Атоми S в низьких ступенях окиснення (від -2 до $+4$) мають неподілені пари електронів, сульфур є одним з найм'якіших донорних атомів. Тому комплекси з сульфурвмісними лігандами характерні для іонів металів – м'яких кислот Льюїса, в першу чергу – для благородних металів. Сульфур є сильним π -донором, однак звичайно не може стабілізувати високі ступені окиснення елементів, бо легко окиснюється сам, якщо окисник не дуже сильний – за наступною схемою: $2\text{R-S}^- = \text{R-S-S-R} + 2\text{e}^-$. Винятком є такий ліганд, як діетилдитіокарбамат (див. розділ 5.7).

Найпростіший сульфурвмісний ліганд – іон S^{2-} . Можливість утворення розчинних сульфідних комплексів та різна розчинність сульфідів металів у кислотах є основою сульфідної схеми якісного аналізу. Слід звернути увагу на відмінність між іонами IV та V аналітичних груп. До цих груп належать іони, що є м'якими

кислотами Льюїса та утворюють міцні зв'язки з сульфуром. Однак, іони V групи звичайно мають досить великі розміри, високі ступені окиснення (Sn^{+4} , As^{+5} , Sb^{5+} , W^{6+}) та вакантні d-орбіталі. Тому для цих іонів характерне утворення додаткових π -зв'язків з атомами сульфуру. При дії сульфідів на ці іони утворюються аніони тіокислот (аналогічно випадку утворення оксоаніонів, розділ 6.2.1). Оскільки H_2S є дуже слабкою кислотою, в кислому середовищі аніони тіокислот руйнуються з утворенням H_2S та сульфиду відповідного металу.

Крім сульфиду, в аналітичній практиці велике значення мають такі ліганди, як сульфїт та тіосульфат аніони, а також органічні реагенти, що містять групи $-\text{SH}$ (унітіол, 8-меркаптохінолін), $=\text{S}$ (тіосечовина та дитизон) та $-\text{CS}_2^-$ (тіокарбамати, ксантогенати).

6.2.4. Галогенідні та псевдогалогенідні комплекси

Серед іонів галогенів слід відзначити суттєву відмінність між флуоридом та іншими галогенід-іонами. Флуорид – дуже жорстка основа Льюїса, ліганд невеликого розміру. Для нього характерне утворення сполук з високими КЧ з металами (Al^{3+} , Zr^{4+} , Nb^{5+} , РЗЕ) та неметалами (B, Si, P) – жорсткими кислотами Льюїса. Флуорид є сильним π -донором, тому стабілізує високі ступені окиснення. Звичайно в розчинних комплексах флуорид є монодентатним, але у кристалічних ґратках може зв'язувати до 4 атомів металу, оскільки має 4 неподілені пари електронів. Це, зокрема, спостерігається у нерозчинних флуоридах лужноземельних металів.

Інші галогенід-іони (Cl^- , Br^- , I^-), на відміну від F^- , є м'якими основами Льюїса, м'якість зростає від Cl^- до I^- . Для цих іонів дуже характерним є утворення нерозчинних солей AgX , які можуть розчинятися у надлишку осаджувача з утворенням комплексів $[\text{AgX}_2]^-$, $[\text{AgX}_3]^{2-}$, $[\text{AgX}_4]^{3-}$. Звісно, досить стійкими є галогенідні комплекси і інших "м'яких" катіонів (Au^+ , Au^{3+} , Hg^{2+} , Bi^{3+} , платинові метали тощо). Галогенід-іони є лігандами слабого поля, оскільки є π -донорами. Однак, вони звичайно не стабілізують високі ступені окиснення елементів, бо самі окиснюються за схемою: $2\text{X}^- \rightarrow \text{X}_2 + 2\text{e}^-$.

Винятком є досить стійкий до окиснення хлорид, що може стабілізувати плюмбум(+4) у вигляді комплексу $[\text{PbCl}_6]^{2-}$.

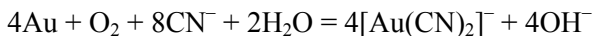
Схожою на галогеніди за комплексоутворюючими та іншими властивостями є група іонів, що отримала назву "псевдогалогеніди". Це насамперед іони CN^- , NCS^- , NCO^- , N_3^- та ряд інших. Вони мають заряд -1 , є м'якими основами Льюїса, утворюють нерозчинні солі AgX , що розчиняються у надлишку осаджувача з утворенням комплексів. Іони CN^- та NCS^- окислюються за схемою: $2 \text{X}^- \rightarrow \text{X}_2 + 2\text{e}^-$.

Координаційна хімія псевдогалогенідів активно вивчалася на кафедрі неорганічної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка під керівництвом акад. В.В. Скопенка [22]. Оскільки псевдогалогенід-іони мають декілька донорних атомів, для них характерні як монодентатна, так і містково-бідентатна координація. Характерним для них є утворення ізомерів зв'язку (див. Розділ 2). Галогеніди та псевдогалогенід-іони суттєво відрізняються за своїми π -донорно-акцепторними властивостями, а отже – і положенням у спектрохімічному ряду. Іони Cl^- , Br^- , I^- , та SCN^- (координація через S), є типовими π -донорами та лігандами слабого поля, в той час як іони NCS^- (координація через N) NCO^- , N_3^- не проявляють π -донорно-акцепторних властивостей і є лігандами сильного поля.

Іон CN^- поєднує властивості псевдогалогенідів та лігандів – сильних π -акцепторів. Він є дуже м'якою основою Льюїса, утворює стійкі комплекси з Ag^+ , а з іонами Cu^{2+} реагує за схемою:



Золото у присутності кисню повітря розчиняється у ціанідних розчинах, чим користуються для його видобутку з бідних руд:



Оскільки CN^- – сильний π -акцептор, то для нього характерна стабілізація металів у низьких ступенях окиснення. Відомі такі сполуки, як $\text{K}_6[\text{Cr}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_4[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, $\text{K}_5[\text{Mn}(\text{CN})_6]$.

Ціанід – ліганд дуже сильного поля. Тому для нього характерні стійкі комплекси з Fe^{2+} та Fe^{3+} . Якщо цей іон потрапляє в організм, він координується до атома феруму у гемоглобіні, блокуючи перенос кисню та CO_2 . Аналогічно ціанід блокує і роботу ферумвмісних ферментів окиснення/відновлення. Це є однією з причин високої

токсичності ціаніду, а також подібних до нього лігандів π -акцепторів (СО та фосфіни).

Для ціаніду характерна координація через атоми С або N (причому при координації через N м'якість та π -акцепторні властивості CN^- виражені слабкіше) та містково-бідентатна. Так, при взаємодії жовтої кров'яної солі $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ з солями Fe^{3+} , або червоної кров'яної солі $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ з Fe^{2+} утворюється яскраво-синя сполука $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ¹. Ідеалізована структура цієї сполуки така: іони Fe^{2+} та Fe^{3+} знаходяться у позиціях Na та Cl структурного типу NaCl, а іони CN^- – на відрізках між Fe^{2+} та Fe^{3+} . Таким чином іони Fe^{2+} мають координаційне оточення $\text{Fe}(\text{CN})_6$, а Fe^{3+} – октаедр $\text{Fe}(\text{NC})_6$. Іони K^+ знаходяться у тетраедричних порожнинах ґратки. Яскраво-синій колір сполуки пов'язаний з переносом електрону між Fe^{2+} та Fe^{3+} (див. розділ 5.6). При взаємодії $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ та Cr^{3+} утворюється сполука $\text{KCr}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ аналогічної будови, забарвлена у коричневий колір. Якщо ж подіяти розчином Fe^{2+} на $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ утворюється зелений осад складу $\text{KFe}[\text{Cr}(\text{CN})_6]$, який при нагріванні стає коричневим. Це пов'язано з переорієнтацією іонів CN^- в кристалічній ґратці: з $\text{Fe} \leftarrow \text{NC} \rightarrow \text{Cr}$ у зеленій сполуці в $\text{Fe} \leftarrow \text{CN} \rightarrow \text{Cr}$ у коричневій. Слід відзначити, що сполука $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ та її структурні аналоги проявляють іонообмінні властивості, іони K^+ можуть замінюватися на інші катіони. Тому $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ використовується як антидот при отруєннях сполуками Cs^+ та Tl^+ .

6.2.5. Сполуки з лігандами – π -акцепторами

До лігандів π -акцепторів відносяться як вернерівські ліганди: CN^- (поєднує властивості псевдогалогеніду та π -акцептору), СО, PF_3 та інші фосфінові ліганди, NO; так і ліганди, для яких характерне утворення "п-комплексів" або сендвічевих сполук – C_2H_4 , C_5H_5^- , C_6H_6 , $\text{C}_8\text{H}_8^{2-}$, C_3H_6^- . Властивості сполук з лігандами π -акцепторами є у значній мірі відмінними від властивостей, наприклад, класичних

¹ Раніше вважали, що це 2 різні сполуки: берлінська лазур та турнбулева синь, відповідно. Подальші структурні дослідження довели хибність такої думки.

комплексів амінного або ацидотипу. Характерною особливістю лігандів π -акцепторів є утворення дативних зв'язків (див. розділ 5.6), а отже, стабілізація металів у низьких (навіть нульових та негативних) ступенях окиснення. Наприклад, комплекс кобальту(-1) можна одержати у безводному тетрагідрофурані за схемою:

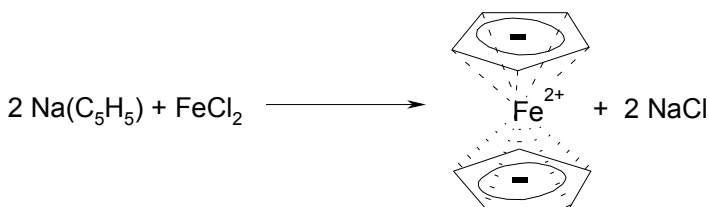


Склад комплексів з лігандами π -акцепторами можна спрогнозувати, користуючись правилом Сіджвіка (правилом 18 електронів): стійкими є комплекси, що мають повністю заповнену валентну електронну оболонку, тобто містять на ній 18 електронів. Кількість електронів, що вносять у валентну оболонку різні ліганди, становить: CN^- , CO, PF_3 , C_2H_4 – 2, NO – 3, C_3H_6^- – 4, C_5H_5^- та C_6H_6 – 6; $\text{C}_8\text{H}_8^{2-}$ – 10 електронів.

Наприклад, електронна конфігурація атома Fe^0 $[\text{Ar}]3d^64s^2$, тобто він має 8 валентних електронів. Для заповнення валентної оболонки ($3d^{10}4s^24p^6$) йому не вистачає $18 - 8 = 10$ електронів. Тому склад карбонілу феруму $\text{Fe}(\text{CO})_5$, тобто 5 молекул ліганду надають необхідні 10 електронів. У випадку кобальту для заповнення валентної оболонки не вистачає лише 9 електронів, тому карбоніл кобальту містить зв'язок Co–Co. Склад карбонілу $\text{Co}_2(\text{CO})_8$: кожному з атомів кобальту 8 електронів надають молекули CO, а один електрон – інший атом кобальту.

Правило 18 електронів не є "абсолютним". Так, досить стійкими є 16-електронні плоско-квадратні комплекси, наприклад, комплекс Уілкінсона $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$, який за рахунок координаційної ненасиченості (можливості приєднання додаткових лігандів) є каталітично-активною сполукою (див. розділ 7.4). Утворення ж комплексів d-металів з кількістю валентних електронів, більшою за 18, не є можливим.

Для багатоелектронних лігандів π -акцепторів (C_5H_5^- , C_6H_6 , $\text{C}_8\text{H}_8^{2-}$) характерна площинна координація. Якщо координується 2 таких ліганди, будова одержаної сполуки нагадує сендвіч, тому відповідні сполуки отримали назву "сендвічеві". Наприклад, при взаємодії циклопентадієнілнатрію з хлоридом феруму в безводному тетрагідрофурані утворюється сполука "фероцен".



Якщо за своїми властивостями циклопентадієнілнатрій – типова металорганічна сполука (швидко окиснюється киснем повітря та розкладається при взаємодії з водою), фероцен дуже стійкий: не реагує з водою, розведеними водними розчинами кислот та лугами, стійкий на повітрі до 400°C , вступає у типові реакції ароматичного електрофільного заміщення.

Атом урану має набагато більші розміри, ніж атом феруму. Тому він утворює стійкий сендвічевий комплекс з циклооктатетраєном $\text{U}(\text{C}_8\text{H}_8)_2$, схожий за властивостями на фероцен. Ця сполука отримала назву "ураноцен". Оскільки уран не є d-металом, правило 18 електронів у випадку ураноцену не діє.

Наявність у складі комплексу лігандів π -акцепторів сприяє координації таких лігандів, як вуглеводневі радикали та гідрид-аніон, а також утворенню кластерних сполук.

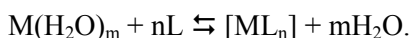
6.3. Циклічні (хелатні) сполуки

У разі, якщо до атома металу координуються два або більше донорних атомів полідентатного ліганду, у сполуці утворюються цикли, а відповідні сполуки називаються "циклічними" або "хелатними". У старій літературі назва "хелати" відносилася лише до сполук з нейтрально зарядженими лігандами, а сполуки з лігандами, що мали як аніонну, так і нейтральну групи, що координуються, носили назву "внутрішньоконплексні". У сучасній науковій літературі така назва практично зникла.

Стійкість хелатних сполук звичайно є набагато вищою, ніж стійкість аналогічних сполук з монодентатними лігандами, це явище має назву "хелатний ефект". Наприклад, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ не взаємодіє з етанолом, але легко розчиняється у гліцерині, фосфати більшості металів не розчиняються у надлишку реагенту, а дифосфати – розчиняються тощо. Хелатуючими лігандами є переважна більшість

аналітичних органічних реагентів, таких як ЕДТА, металохромні індикатори, 8-оксихінолін, 1,10-фенантролін, саліцилова кислота тощо.

Для того, щоб пояснити причини хелатного ефекту, розглянемо утворення КС з термодинамічної точки зору. У загальному вигляді комплексоутворення можна представити, як реакцію витіснення молекул розчинника з внутрішньої координаційної сфери іона металу молекулами ліганду¹:



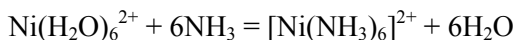
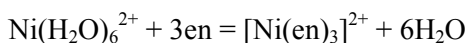
Константа рівноваги цієї реакції – константа комплексоутворення $\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M] \cdot [L]^n}$, (див. розділ 3.1). Ця константа, як і будь-яка константа рівноваги хімічної реакції, пов'язана з зміною енергії Гібса (ΔG) в цій реакції:

$$\Delta G = -RT \cdot \ln \beta_n$$

З термодинаміки відоме рівняння Гібса, що пов'язує ΔG з енергетичним ефектом реакції (ентальпією, ΔH) та зміною ступеню безпорядку у системі (ентропією, ΔS):

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

Чим стійкішим є комплекс, тим більшою є β_n , отже тим меншою є ΔG . До зменшення ΔG призводить зменшення ΔH та зростання ΔS . Тобто підвищенню стійкості комплексу сприяє збільшення теплового ефекту та збільшення безпорядку у системі при його утворенні. Порівняємо реакції утворення двох комплексів: хелатного та комплексу з монодентатним лігандом:



При утворенні етилендіамінового комплексу з 4 частинок утворюється 7, а амоніачного 7 з 7.

¹ Якщо розглядати комплексоутворення як реакцію приєднання (див. розділ 3.1), для нього були б характерні великі (за модулем) від'ємні значення ΔS , що не відповідає експериментальним даним.

Отже $\Delta S([\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}) > \Delta S([\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+})$, відповідно $\beta_3[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+} > \beta_6[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$.

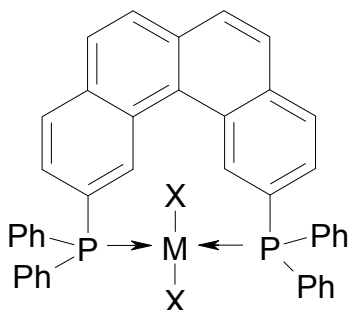
Теплові ефекти утворення хелатних сполук теж звичайно є більшими, ніж для аналогічних сполук з монодентатними лігандами. Це пов'язано з відштовхуванням монодентатних лігандів у внутрішній координаційній сфері, а отже з додатковою енергією, що витрачається на їх утримання. Комплексоутворюючі групи в хелатуючому ліганді звичайно жорстко закріплені одна по відношенню до одної, отже додаткової енергії на їх "утримання на місці" при координації не витрачається.

Серед циклічних сполук найбільш стійкими є такі, цикли в яких вміщують 5 або 6 атомів, ця закономірність називається "правило Чугаєва". Сполуки з меншою кількістю атомів у циклі є нестійкими через конформаційні напруження. Тричленні хелатні цикли не утворюються взагалі, наприклад, гідразин може бути лише монодентатним або екзобідентатним лігандом. Чотирьохчленні цикли зустрічаються досить широко: типові ліганди, що можуть їх утворювати – аніони оксигенвмісних кислот та аніони тіокислот, наприклад $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{CS}_2^-$. Останні є більш стійкими у порівнянні з оксигеновими аналогами за рахунок більшого розміру та м'якості донорних атомів сульфуру.

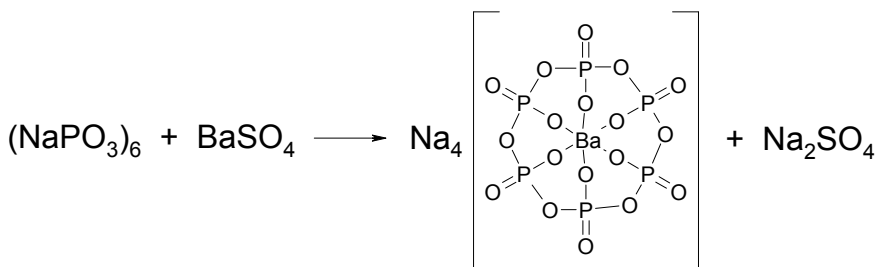
Порівняно невелика стійкість хелатів з великою кількістю атомів у циклі пов'язана з тим, що дія чинників, на яких базується хелатний ефект, для цих сполук зменшується. Так, при фіксації кінцевих груп довголанцюжкового ліганду має місце значне зменшення ентропії через зменшення рухливості ланцюжка, а приєднання кінців ланцюжка до атому металу вимагає витрати енергії на компенсацію відштовхування між ними.

Можливість хелатної координації ліганду пов'язана не тільки з його будовою, але і з можливістю центрального атому утворити відповідний координаційний поліедр. Так, етилендіамін, що є типовим хелатуючим лігандом при утворенні комплексів з металами з $\text{КЧ} = 4-6$, при утворенні комплексу з Ag^+ є монодентатним, оскільки для останнього характерне $\text{КЧ} = 2$ і лінійна геометрія координаційного поліедру. Донорні атоми хелатуючих лігандів практично завжди розміщуються у сусідніх вершинах

координаційного поліедру (*цис*-координація). Однак, існують ліганди, структура яких сприяє координації у транс-положення, наприклад:

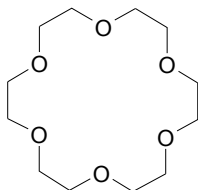


Серед хелатних сполук в окрему групу виділяють макроциклічні сполуки, утворені полідентатними циклічними лігандами. Макроциклічні сполуки є стійкішими за аналогічні сполуки зі звичайними хелатуючими лігандами (макроциклічний ефект). Наприклад, купрум з фталоціанінового комплексу (розд. 4.2) неможливо осадити навіть дією сульфіді. Гексаметафосфат натрію, що застосовується для пом'якшення технічної води, утворює дуже стійкі комплекси з іонами лужноземельних металів, у його присутності BaSO_4 переходить у розчин.

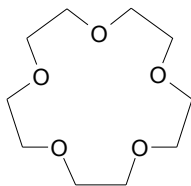


Перманганат калію при додаванні сполуки 18-краун-6, що утворює міцний комплекс з іонами K^+ , розчиняється у бензолі, одержаний рожевий розчин використовується в органічному синтезі як сильний окисник для нерозчинних у воді речовин. Важливою умовою стійкості макроциклічних сполук є відповідність розмірів та координаційного числа іону металу розмірам порожнини ліганду та кількості донорних атомів. Так, калій практично не утворює

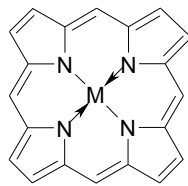
комплексів з 15-краун-5, оскільки порожнина останнього є замалою для іону калію. Навпаки, іон літію, що має менші розміри, утворює міцні комплекси з 15-краун-5 та нестійкі з 18-краун-6.



18-краун-6



15-краун-5



Ядро порфірину

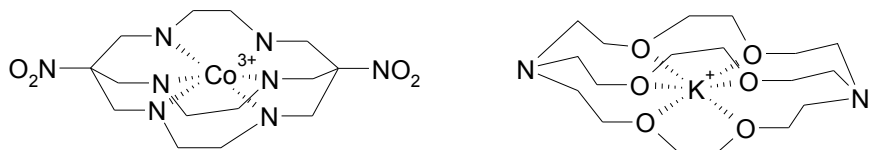
Причини макроциклічного ефекту аналогічні таким для хелатного ефекту. При утворенні макроциклічного комплексу лігандам не потрібно "збиратися" навколо центрального атому, отже зникає від'ємний внесок у ΔS та додатний внесок у ΔH , зумовлений міжлігандним відштовхуванням. Додатковим чинником, що сприяє утворенню макроциклічних комплексів, є мала сольватація молекулами розчинника донорних атомів макроциклічного ліганду у порівнянні з такими для ліганду відкритої будови. Це призводить до виграшу за енергією при утворенні макроциклічного комплексу, отже, до збільшення його стійкості.

До макроциклічних відноситься ряд важливих природних сполук, таких як хлорофіл, гемоглобін, гемоціанін, вітамін B_{12} та ряд металовмісних ферментів. В цих сполуках атом металу (магній, ферум, купрум, кобальт), для якого характерне $KЧ = 6$, утворює комплекс з порфірином (або подібною системою) з 4 донорними атомами нітрогену. Координаційна ненасиченість центрального атому дає йому можливість зворотно приєднувати молекули кисню та CO_2 , та проявляти каталітичну активність. Більш детально такі сполуки вивчаються у курсі біонеорганічної хімії.

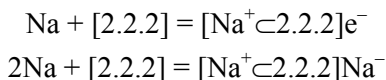
Подібними до макроциклічних є сполуки, в яких атом металу знаходиться у тривимірній порожнині ліганду. Ці сполуки не тільки стійкі, але й дуже інертні (розд. 3.2). Внаслідок цього їх одержують звичайно не шляхом обміну лігандів, а методом темплатного синтезу (розд. 4.2).

До таких сполук відносяться, зокрема, клатрохелати та криптати – комплекси з криптандами – лігандами, що складаються з 2 атомів

азоту, поєднаних трьома поліоксиетиленовими ланцюжками. Криптанди при скороченому записі формул позначають як [a.b.c], де a,b,c – кількість атомів кисню у ланцюжках.



Аналогічно макроциклічним сполукам, стійкість криптатів та клатрохелатів визначається співвідношенням розмірів порожнини ліганду та іону металу та відповідністю КЧ та кількості донорних атомів. Наприклад, криптанди [2.1.1.], [2.2.1] та [2.2.2], що мають порожнини радіусом 0,08, 0,11 та 0,14 нм, є селективними до іонів Li^+ (0,078 нм), Na^+ (0,098 нм) та K^+ (0,133 нм), відповідно. Висока стійкість криптатів лужних металів дає змогу отримати ряд незвичайних сполук, що є сильними відновниками. Так, взаємодія металічного натрію з криптатом [2.2.2] у розчині в ТГФ за своїм хімізмом аналогічна процесу розчинення натрію у рідкому амоніаці: у надлишку ліганду утворюється комплекс синього кольору, що містить сольватований вільний електрон, у недостатку ліганду – комплекс золотистого кольору із сольватованим аніоном натрію:



Взаємодія стопів натрію з Sb, Pb та Sn з розчином [2.2.2] в ТГФ дала змогу отримати комплекси $[\text{Na}^+ \subset 2.2.2]_3\text{Sb}_7$, $[\text{Na}^+ \subset 2.2.2]_2\text{Pb}_5$ та $[\text{Na}^+ \subset 2.2.2]_4\text{Sn}_9$ аніони в яких являють собою металічні кластери.

6.4. Багатоядерні сполуки

Багатоядерними називаються координаційні сполуки, що містять декілька центрів координації, поєднаних між собою містковими лігандами. Окремі координаційні поліедри можуть поєднуватися між собою через вершину, ребро або грань (рис. 21). Звичайно стійкість таких сполук з октаедричними оточеннями ЦА зменшується у ряду: поєднання вершинами > ребрами > гранями. Для сполук з тетраедричним оточенням ЦА поєднання ребрами та гранями

практично неможливе через сильне електростатичне відштовхування ЦА, плоскочватратні комплекси можуть поєднуватися вершинами та гранями.

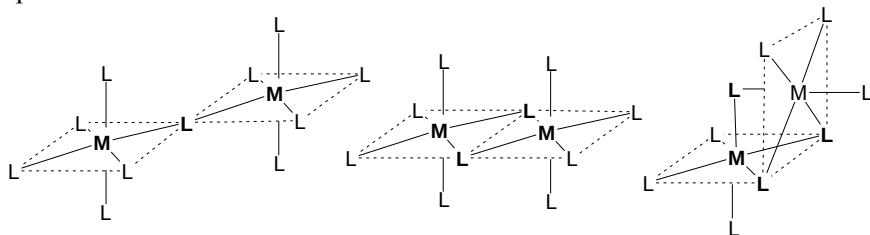
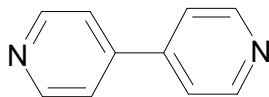


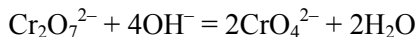
Рис. 21. Способи поєднання координаційних поліедрів у багатоядерних КС

Містковими найчастіше виступають такі ліганди, як OH^- , O^{2-} , аніони оксигенвмісних кислот, особливо карбоксилати, гідразин, NH_2^- , галогеніди та псевдогалогенід-іони, полідентатні органічні ліганди, в яких розташування донорних груп таке, що не сприяє утворенню хелатних циклів (екзополідентатні ліганди), наприклад, 4,4'-дипіридил.



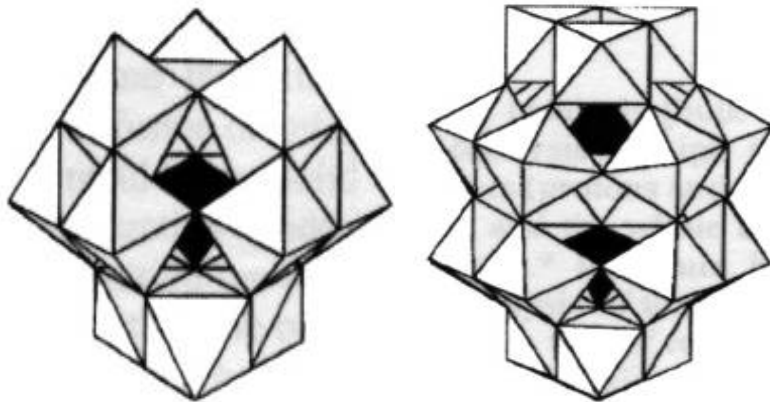
Мабуть, серед багатоядерних комплексів на практиці найчастіше зустрічаються сполуки з містковим атомом кисню: поліоксокатіони, ізополі- та гетерополіоксоаніони. Їх утворення характерне для металів в ступенях окиснення від +3 до +6 (наприклад, $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, $(\text{VO}_3)_3^{3-}$ тощо) та для неметалів IV–V груп Періодичної системи (Si, Ge, P, As, Sb, наприклад, $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, $(\text{PO}_3)_6^{6-}$ тощо). Ці іони є досить жорсткими кислотами Льюїса, тому при координації до них молекул води останні поляризуються і перетворюються на OH^- або O^{2-} групи (див. розділ 6.2.1). Група OH^- має 3, а O^{2-} – 4 неподілені пари електронів, тому місткова координація для них є дуже характерною. Процес утворення поліоксокатіонів завжди супроводжує гідроліз солей металів і передуює утворенню їх нерозчинних гідроксидів. При підкисленні розчину поліоксокатіони перетворюються на мономерні акваватовані катіони металу. Наприклад, підкислення водних розчинів солей Fe^{+3} , забарвлених у жовтий колір за рахунок наявності катіонів $[\text{Fe}_x(\text{OH})_y(\text{H}_2\text{O})_z]^{(3x-y)+}$, шляхом додавання H_2SO_4 , HNO_3 або HClO_4 (тобто за відсутності аніонів комплексоутворювачів), призводить до їх практично повного знебарвлення за рахунок утворення іонів

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Навпаки, поліоксоаніони можуть руйнуватися при додаванні надлишку лугів, за рахунок утворення оксо- або гідроксокомплексів, наприклад, біхромати, що мають оранжеве забарвлення, у лужному середовищі перетворюються у хромати, забарвлені у жовтий колір:



Як поліоксокатіони, так і поліоксоаніони є інертними сполуками, реакції за їх участю досягають рівноваги досить повільно і звичайно потребують нагрівання для свого завершення. Це необхідно враховувати при розробці аналітичних методик визначення відповідних іонів. Звичайно як поліоксокатіони, так і аніони складаються з октаедрів MO_6 , що поєднані вершинами та/або гранями. Для Cr^{6+} , Si^{4+} , P^{5+} характерне утворення тетраедрів та поєднання їх вершинами.

Цікавим класом сполук є гетерополікислоти (ГПК), що широко застосовуються як каталізатори реакцій ізомеризації, перегрупувань, епоксидування та окиснення. Аніони цих кислот відносяться до 2 структурних типів: аніон Кегіна $\text{EM}_{12}\text{O}_{40}^{x-}$ та аніон Доусона $\text{E}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}^{2x-}$, будова яких представлена на рис 22.



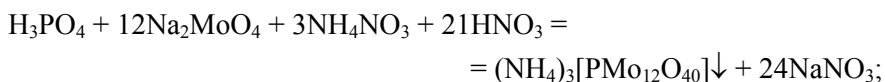
Аніон Кегіна

Аніон Доусона

Рис. 22. Структура аніонів ГПК

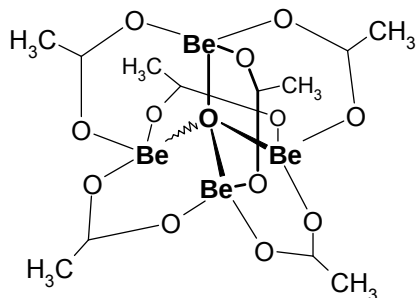
Звичайно Е – неметал IV–V груп Періодичної системи, що має КЧ = 4 (тетраedr), М – перехідний метал IV–VII груп Періодичної системи, що має КЧ = 6 (октаedr). Будову аніона Кегіна можна уявити собі, як тетраедричний аніон EO_4^{x-} , оточений оболонкою з поєднаних ребрами октаедрів MO_6 , аніона Доусона – як два таких тетраедри в оболонці з MO_6 . Зрозуміло, що як оболонка аніонів ГПК, так і центральний фрагмент аніона Доусона може складатися з різних елементів, що зумовлює велике різноманіття ГПК.

Сіль ГПК, забарвлена у жовтий колір, утворюється у відомій реакції, що використовується для якісного та кількісного спектрофотометричного визначення фосфору:

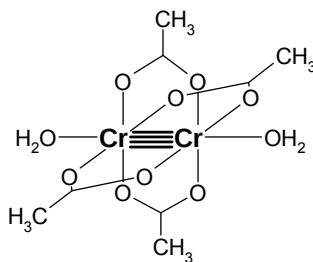


Відновлення $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ аскорбіною або сіллю Fe^{2+} призводить до утворення забарвленої у інтенсивно-синій колір сполуки $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{(3+x)-}$, що містить одночасно іони Mo^{+5} та Mo^{+6} . Спектрофотометрична методика визначення фосфору, що базується на вимірюванні інтенсивності її забарвлення, є на порядок більш чутливою у порівнянні з визначенням за допомогою жовтого фосфомолібдату.

Широко дослідженими є комплекси з містковими карбоксилатними групами. Цікава структура оксоацетату берилію $[\text{Be}_4(\text{CH}_3\text{COO})_6-\mu_4-\text{O}]$: він містить містковий атом кисню, що зв'язує 4 атоми металу. Місткові оксоацетати мангану та феруму $[\text{M}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6-\mu_3-\text{O}]\text{OH}$ є активними каталізаторами реакцій окиснення, зокрема гідроксилювання бензолу.



$[\text{Be}_4(\text{CH}_3\text{COO})_6-\mu_4-\text{O}]$



$\text{Cr}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

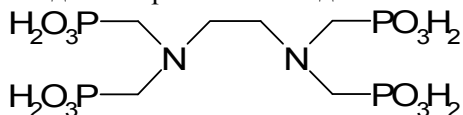
Містковий ацетат хрому(II) – перша сполука, в якій було доведено існування четверного зв'язку. Цей зв'язок між атомами хрому утворений 1σ, 2π та 1δ компонентами.

З формальної точки зору до багатоядерних сполук відносяться координаційні полімери, супрамолекулярні координаційні сполуки, сполуки з аніоном, як центром координації (до них можна віднести, зокрема, вищенаведений оксоацетат берилію) та комплекси на поверхні твердого тіла, будова і властивості яких детально описані в підручнику [1].

Контрольні запитання та завдання

1. За якими ознаками проводять класифікацію КС?
2. Які загальні риси О-донорних лігандів? Підтвердіть відповідь рівняннями хімічних реакцій.
3. Зробіть порівняльну характеристику амоніаку, піридину та 1,10-фенантроліну як лігандів. Проілюструйте відповідь рівняннями хімічних реакцій.
4. Зробіть порівняльну характеристику сульфідів, сульфатів та тіосульфатів як лігандів. Проілюструйте відповідь рівняннями хімічних реакцій.
5. Які загальні риси та відмінності галогенід- та псевдогалогенід-іонів як лігандів. Підтвердіть відповідь рівняннями хімічних реакцій.
6. Сформулюйте та поясніть правило Сіджвіка. Чому 16-електронні комплекси d-металів нерідко бувають досить стійкими, а комплекси з кількістю валентних електронів, більшою за 18, не існують.
7. Якими причинами зумовлений хелатний ефект? Відповідь проілюструйте прикладами.
8. Чому при утворенні місткових комплексів октаедричні координаційні поліедри можуть поєднуватися вершинами, ребрами та гранями, а тетраедричні – лише вершинами?
9. Чому гідроксиди металів у ступенях окиснення +2 та +3 нерідко бувають амфотерними, +4 та +5 звичайно погано розчиняються як в лугах, так і в кислотах, а +6 та +7 – являють собою кислоти?
10. Кислотність амоніаку незначна. Чому при дії лугів на аміні комплекси металів нерідко утворюються амідні комплекси?

11. У ряду активності металів срібло знаходиться після водню. Однак цей метал може розчинятися в йодоводневій кислоті з виділенням H_2 . Чому?
12. Стійка одноядерна нейтральна сполука містить іон хрому, один циклопентадієнільний залишок, ліганди CO та NO. Напишіть формулу сполуки, назвіть її та зобразіть її будову.
13. Розташуйте іони Cu^{2+} , Ag^+ , La^{3+} у ряд за міцністю комплексів з наведеним лігандом та зробіть необхідні пояснення.



ПРАКТИЧНЕ ЗНАЧЕННЯ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК

7.1. Застосування комплексів у хімічному аналізі

7.1.1. Розчинність та екстракція комплексних сполук

КС знаходять широке застосування у ряді методів хімічного аналізу, розділення та концентрування. Нерідко можливість такого застосування пов'язана з осадженням КС або їх екстракцією в органічну фазу, тому необхідно розглянути основні закономірності, що визначають розчинність КС та їх розподіл між водною та органічною фазами.

Розчинність КС в полярних або неполярних розчинниках може змінюватися у дуже широких межах за рахунок введення у сполуку гідрофільних або гідрофобних (тобто орґанофільних) функціональних груп, зміни заряду комплексу, координації розчинника, утворення іонних асоціатів та за рахунок інших чинників. Обираючи відповідні ліганди, можна перевести катіони металів у важкорозчинні сполуки, або, навпаки, розчинити та утримати у розчині важкорозчинні солі або гідроксиди металів. Можливість передбачити розчинність КС дуже важлива для прогнозування їх розподілу між водною та органічною фазами.

В цілому розчинність визначається енергією кристалічної ґратки та енергією сольватації. Першу величину можна оцінити лише наближено, внаслідок дуже великої кількості чинників, що впливають на неї. Однак, беззаперечним є те, речовини які утворюють стійкі кристалічні ґратки, погано розчиняються як у воді, так і в органічних розчинниках. Так, наприклад, кристалічна ґратка сульфату барію складається з іонів Ba^{2+} та SO_4^{2-} . Ці іони мають близькі розміри, що дозволяє їм утворити щільну упаковку¹, та досить великі значення зарядів, що призводить до сильної електростатичної взаємодії між ними. До того ж, атоми оксигену

¹ Мається на увазі великий коефіцієнт заповнення простору іонами, а не утворення «найщільніших упаковок», характерних, наприклад, для кристалічних структур магнію або міді.

іонів SO_4^{2-} є у певній мірі координованими до іонів Ba^{2+} , тобто хімічний зв'язок у BaSO_4 є проміжним між іонним та ковалентним. Погано розчинний червоний комплекс алюмінію з алізарином, утворення якого використовують для виявлення Al^{3+} , являє собою координаційний полімер. Мала розчинність диметилглюксимату нікелю пов'язана із щільною упаковкою його молекул у кристалі та наявністю слабких зв'язків Ni–Ni.

Приблизне значення енергії сольватації оцінити досить легко: вона пов'язана із хімічною подібністю розчинюваних сполук та розчинників, зарядами, здатністю сполуки поляризуватися, розмірами молекули та іншими подібними чинниками. Іншими словами, збільшення енергії сольватації при розчиненні описати простою закономірністю: **подібне розчиняється у подібному**. На основі цього легко пояснити наведені нижче критерії, що сприяють розчинності сполуки у воді (сильно полярний розчинник) та в органічних розчинниках. Тобто, для заряджених сполук та сполук, що містять полярні групи, характерна розчинність у воді, а для незаряджених сполук з неполярними органічними групами – в органічних розчинниках.

Таблиця 5. Критерії розчинності сполук

Розчинність у воді	Розчинність в органічних розчинниках
• Наявність заряду сполуки • Наявність заряджених ($-\text{SO}_3^-$, $-\text{PO}_3^{2-}$, $-\text{CO}_2^-$, $-\text{NH}_3^+$) та полярних ($-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{CO}_2\text{H}$) груп • Жорсткість за Льюїсом	• Відсутність заряду або малий заряд та великі розміри іона • Наявність та збільшення розміру неполярних гідрофобних груп ($-\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$) • М'якість за Льюїсом

Органічні розчинники відрізняються за своєю полярністю та за здатністю до координації до іонів металів. Так, до неполярних органічних розчинників відносяться CCl_4 , C_6H_6 , C_6H_{14} , слабополярних – толуол та CHCl_3 , полярних – спирти, кетони, етери, естери, алкілфосфати (сполуки цих класів з великими вуглеводневими радикалами (від C_4) не змішуються з водою), ацетонітрил, диметилформамід, диметилсульфоксид (необмежено

змішуються з водою). Здатність органічних розчинників координуватися зумовлена наявністю донорних атомів в їх молекулі, а закономірності координації аналогічні до розглянутих вище для звичайних органічних лігандів. В цілому як здатність координуватися, так і збільшення полярності органічних розчинників звичайно призводить до збільшення розчинності КС в них, оскільки більшість КС – досить полярні сполуки.

Якщо сполука має більшу спорідненість до органічного розчинника, що не змішується з водою, ніж до води, цю сполуку можна екстрагувати з водної фази в органічну. У 1960–1970 роках **екстракція** комплексів металів знаходила дуже широке застосування у хімічній технології та в аналітичній хімії, зокрема для розділення та концентрування елементів та їх екстракційно-фотометричного визначення. У наш час екстракцію використовують дещо менше у зв'язку з розвитком таких методів концентрування та розділення, як твердофазна екстракція та іонний обмін, а також з розробкою високочутливих та селективних інструментальних методів аналізу. Однак і у теперішній час знання закономірностей рідинної екстракції важливе при розробці нових методів концентрування, аналізу та при одержанні чутливих елементів сенсорів.

Кількісно екстракція характеризується коефіцієнтом розподілу речовини між фазами:

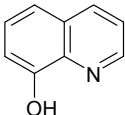
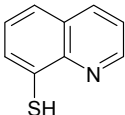
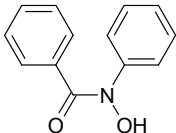
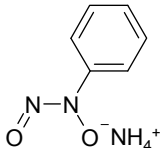
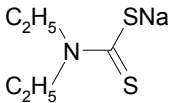
$$k = \frac{C_{org}}{C_{aq}}$$

де C_{aq} та C_{org} – рівноважні концентрації речовини у водній та в органічній фазах, відповідно. При малих значеннях концентрацій та для речовин, що не дисоціюють та не утворюють асоціатів, коефіцієнт розподілу є сталою величиною. При збільшенні концентрації значення коефіцієнта розподілу змінюється, оскільки стають значними асоціація молекул та коефіцієнти активності, однак така зміна не перевищує 1–2 порядків. У випадку гранично-великої концентрації коефіцієнт розподілу відповідає відношенню розчинностей сполуки в органічній та в водній фазах. Отже, збільшенню коефіцієнта розподілу, а відповідно, і збільшенню ефективності екстракції, сприяють ті ж фактори, що призводять до

покращення розчинності сполуки в органічній та погіршенню розчинності у водній фазі – відсутність або невелике значення заряду, наявність неполярних груп, м'якість за Льюїсом.

Найкраще екстрагуються нейтральні комплекси з периферійними гідрофобними групами. У таблиці 6 наведено формули типових органічних комплексоутворювачів, що застосовуються для проведення екстракції.

**Таблиця 6. Органічні реагенти,
що використовуються в екстракції**

Назва	Формула	Катіони, що екстрагуються
8-оксихінолін		Mg, Al, Cr, Fe ³⁺ , Ga, Nb, Мо, W, та багато інших
8-меркаптохінолін		Cu, In, Tl, Bi, благородні метали
N-бензоїл-N-феніл-гідроксиамін (БФГА)		Be, Al, Ti, V, Fe ³⁺ , Zr, Nb, Ta, W
Купферон		Ga, Ti, Fe ³⁺ , Cu, Nb, Ta, Bi, Th, U ⁶⁺
Діетилдитіокарбамат натрію		Co, Ni, Zn та катіони IV та V аналітичних груп

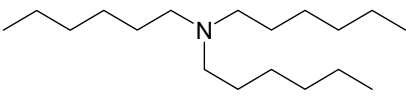
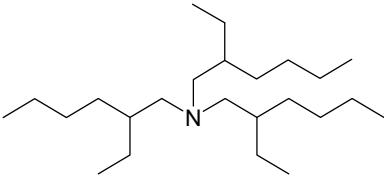
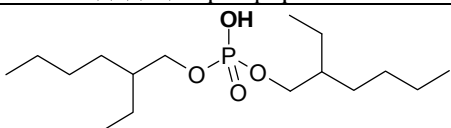
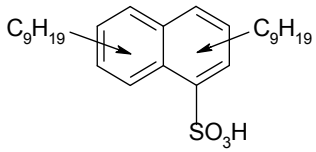
Для всіх цих молекул характерне утворення хелатних циклів. Варіювання умов екстракції (розчинник, рН, наявність маскуючих реагентів) дозволяє проводити ефективне розділення близьких за властивостями металів.

З утворенням саме нейтральних комплексів пов'язане таке характерне для екстракції явище, як **синергізм** – ефективна екстракція комплексу металу сумішшю розчинників при малій ефективності кожного з розчинників окремо. Так, катіони UO_2^{2+} погано екстрагуються як триалкілфосфатами $(\text{RO})_3\text{P}=\text{O}$, так і діалкілфосфорними кислотами $(\text{RO})_2\text{PO}_2\text{H}$, однак добре екстрагуються їх сумішшю. Для катіону UO_2^{2+} характерні високі значення КЧ, тому з чистими розчинниками він утворює заряджені комплекси $[\text{UO}_2\{(\text{RO})_3\text{P}=\text{O}\}_5]^{2+}$ та $[\text{UO}_2\{(\text{RO})_2\text{PO}_2\}_5]^{3-}$, відповідно. З сумішшю розчинників утворюються нейтральні комплекси $[\text{UO}_2\{(\text{RO})_2\text{PO}_2\}_2\{(\text{RO})_3\text{P}=\text{O}\}_3]$, які легко переходять в органічну фазу.

У випадку екстракції іонних сполук важливими є гідрофобні властивості як катіону, так і аніону. Сполуки, що складаються з гідрофобних катіонів та аніонів великого розміру та невеликого заряду зазвичай легко екстрагуються в органічну фазу. Оскільки органічні розчинники є значно менш полярними у порівнянні з водою, екстраговані сполуки існують у вигляді **іонних асоціатів** (ІА), тобто нейтральних угруповань, що складаються з іонів, пов'язаних між собою електростатичним зв'язком. Серед гідрофобних протиіонів, наявність яких сприяє утворенню ІА, слід згадати катіони четвертинних амонійних (NR_4^+) солей, фосфонієві та арсонієві катіони, зокрема тетрафенілфосфоній (PPh_4^+) та тетрафеніларсоній (AsPh_4^+) , комплексні катіони $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ $[\text{Ni}(\text{phen})_3]^{2+}$ тощо та аніони: тетрафенілборат (BPh_4^-) , аніони алкілфосфорних $(\text{ROPO}_3\text{H}_2)$ та алкілсульфатних (ROSO_3H) кислот, а також іони обох знаків, що мають властивості барвників і використовуються при проведенні аналізу методом екстракційної спектrophотометрії (див. розділ 7.1.4).

Окремий клас екстрагентів складають органічні розчинники, що водночас є сполуками іонної природи, так звані **рідкі іонообмінники**. Це насамперед алкілфосфорні та сульфокислоти (рідкі катіонообмінники) та солі довголанцюжкових органічних амінів (рідкі аніонообмінники) або розчини відповідних сполук у органічних розчинниках. Формули та назви найбільш широко застосовних сполук наведені у таблиці 7.

Таблиця 7. Рідкі іонообмінники

	Скорочена назва	Формула та назва
Аніонообмінники	Амберліт ЛА-1	$C_{12}H_{25}N(CH_3)_3^+Cl^-$ N-додецил-N-триметиламін
	ТГА	 Тригексиламін
	ТІОА	 Тризооктиламін; три-(2-етилгексил) амін
Катіонообмінники	МДФК	$C_{12}H_{25}OPO_3H_2$ Монододецилфосфорна кислота
	Д2ЕГФК	 Ди-(2-етилгексил)фосфорна кислота
	ДНС	 Динонілнафталінсульфокислота

Закономірності екстракції рідкими іонообмінниками близькі до таких для звичайної рідинної екстракції та до закономірностей вилучення іонів на твердих іонообмінних смолах. У порівнянні з останніми рідкі іонообмінники звичайно мають більшу обмінну ємність та кращі кінетичні характеристики (швидше встановлюється іонообмінна рівновага), однак використовуються рідше, внаслідок складності розділення двох рідких фаз. Основні галузі застосування рідких

іонообмінників – мембрани іон-селективних електродів (див. розділ 7.1.5) і розділення та вилучення рідкісних та розсіяних елементів (цирконій, ніобій, тантал, лантаноїди, актиноїди тощо, див. розділ 7.2.1). При розгляді екстракції в фазу рідкого іонообмінника слід враховувати не тільки його іонообмінні, але й комплексоутворюючі властивості: так, іони РЗЕ непогано вилучаються у середовище алкілфосфорних кислот, за рахунок утворення міцних комплексів з ними.

7.1.2. Комплексні сполуки у гравіметрії

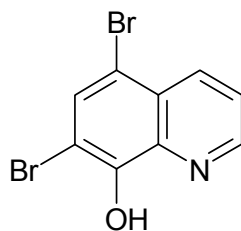
Метод гравіметрії полягає в осадженні визначуваного компоненту у нерозчинній формі, висушуванні або прожарюванні осаду та його зважуванні. Ймовірно, це один з перших відомих хімікоаналітичних методів, і, на перший погляд, один з найпростіших. Однак, одержання правильних результатів у гравіметричному аналізі вимагає високої кваліфікації та акуратності працюючого, а сам метод є дуже трудомістким у порівнянні з об'ємним аналізом, спектрофотометрією та фізикохімічними методами аналізу. Незважаючи на це, гравіметрію використовують на практиці у наш час, і, скоріше за все, будуть використовувати у майбутньому. Як бачимо з табл. 8, незважаючи на невисоку чутливість гравіметрії, за точністю цей метод переважає практично всі відомі, тому нерідко слугує "еталонним методом" при розробці нових методик аналізу.

Таблиця 8. Чутливість та точність хімікоаналітичних методів

Метод аналізу	Типові концентрації аналіту (моль/л)	Відносна похибка (у %)
Гравіметрія	0,01 – 1	0,001
Титриметрія	$1 \cdot 10^{-4}$ – 1	0,1
Спектрофотометрія	$1 \cdot 10^{-7}$ – $1 \cdot 10^{-4}$	0,1
Атомно-абсорбційна спектроскопія	$1 \cdot 10^{-10}$ – $1 \cdot 10^{-6}$	0,1 – 1
Інверсійна вольтамперометрія	$1 \cdot 10^{-11}$ – $1 \cdot 10^{-6}$	1 – 10
Кінетичні методи аналізу	$1 \cdot 10^{-12}$	10 – 50
Радіохімічний аналіз	$1 \cdot 10^{-14}$	10% – 1 порядок

Осадження визначуваного елемента у вигляді комплексу з органічним лігандом має ряд переваг у порівнянні із використанням неорганічного осаджувача. Розглянемо їх на прикладі визначення алюмінію, який можна осадити гідроксидом амонію у вигляді $\text{Al}(\text{OH})_3$, або 8-оксихіноліном (Hquin) як $\text{Al}(\text{quin})_3$. Ваговою формою у першому випадку є Al_2O_3 , що утворюється при прожаренні $\text{Al}(\text{OH})_3$ при 800°C , у другому – $\text{Al}(\text{quin})_3$ (висушують при 120°C). Осад $\text{Al}(\text{OH})_3$ – аморфний, тому він легко захоплює домішки з розчину, а при неправильному промиванні пептизується і проходить через фільтр або забиває його. Вагова форма Al_2O_3 дуже гігроскопічна, тому для одержання правильних результатів аналізу зважувати її потрібно безпосередньо після прожарювання та охолодження в ексикаторі. Гравіметричний фактор при визначенні алюмінію через Al_2O_3 становить $g = 0.5294$. Осад $\text{Al}(\text{quin})_3$ кристалічний, захоплення домішок та пептизація для нього не характерні, надлишок осаджувача (Hquin) легко відмивається від цього осаду гарячою водою. Гравіметричний фактор при визначенні алюмінію через $\text{Al}(\text{quin})_3$ ($M = 459$ г/моль) становить $g = 0.0588$. Таким чином, методика з використанням 8-оксихіноліну, характеризується більшою правильністю результатів (відсутні чинники, що можуть спричинити помилку), на порядок більшою чутливістю (маса осаду $\text{Al}(\text{quin})_3$ приблизно в 10 разів більша за масу Al_2O_3 , що утворюється з аналогічної маси алюмінію) та меншою трудомісткістю (відсутнє прожарювання при 800°C).

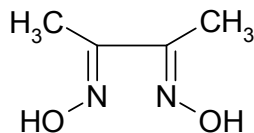
Чутливість гравіметричного визначення при осадженні за допомогою органічних реагентів можна збільшити, збільшуючи молекулярну масу реагенту (ефект поважчання). Так, використовуючи 5,7-дибром- та 5,7-дийодоксихінолін для осадження алюмінію одержуємо осад $\text{Al}(\text{quinBr}_2)_3$ ($M = 933$ г/моль) та $\text{Al}(\text{quinI}_2)_3$ ($M = 1209$ г/моль), що призводить до відповідно двох- та трьохкратного зростання чутливості аналізу. Збільшення молекулярної маси ліганду призводить і до зменшення розчинності відповідних комплексів, а отже – до додаткового збільшення чутливості методу. Однак збільшувати масу осаджувача до нескінченності не можна: дуже великі молекулярні маси



призводять до того, що осаджувач сам перестає розчинятися у воді, а замість стехіометричних кристалічних комплексів починають утворюватися сполуки невизначеного складу.

Отже, при використанні осадження комплексів для гравіметричного аналізу маємо такі переваги у порівнянні з осадженням неорганічних сполук: більша чутливість методу, утворення кристалічних осадів, що є більш чистими та які легше фільтрувати у порівнянні з аморфними, звичайно – негігроскопічність осаду та відсутність необхідності у його прожарюванні при високій температурі. До недоліків органічних осаджувачів слід віднести необхідність дуже чіткого дотримання умов як проведення реакції осадження, так і промивання та висушування осаду, оскільки помилка на будь якій з цих стадій може призвести до утворення сполук, хімічний склад яких відрізняється від передбачуваного, або до забруднення чи часткового розчинення осаду.

Органічні осаджувачі, що використовуються у гравіметрії, відносяться до різних класів сполук, вони детально описані у спеціальній літературі (див., наприклад [4, 25, 29]). Зокрема, диметилглюксим використовується для осадження Ni^{2+} та Pd^{2+} , розглянутий вище 8-оксикхінолін та його бром- та йодпохідні для осадження Mg^{2+} , Al^{3+} та багатьох інших катіонів, а реагенти, формули яких наведені у табл. 6 (розділ 7.1.1), широко використовуються для осадження тих же катіонів, що екстрагуються ними.

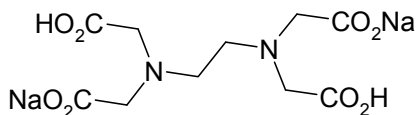


7.1.3. Комплексні сполуки в об'ємному аналізі

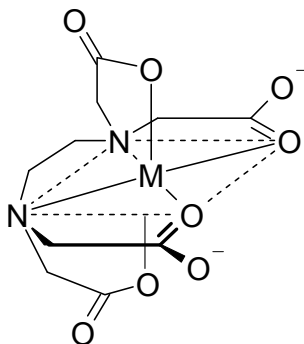
Метод об'ємного (титриметричного) аналізу базується на вимірюванні кількості реагенту, що витрачається на реакцію з визначуваним компонентом. Найчастіше реагент додають у вигляді розчину точно відомої концентрації та вимірюють об'єм розчину, що витратився на реакцію. Умовою застосовності реакції в об'ємному аналізі є її стехіометричність (утворюється тільки один продукт визначеного складу), незворотність (насправді, будь-яка хімічна реакція є зворотною, але для її застосування у титриметрії потрібно, щоб рівновага була практично повністю зсунута в бік утворення

продуктів реакції) та легкість індикації точки еквівалентності. Більшість реакцій комплексоутворення не відповідають першим двом критеріям, оскільки комплексоутворення – ступінчастий рівноважний процес (див. розділ 3.1). Тому в об'ємному аналізі застосовується лише обмежений набір таких реакцій.

Термін "комплексометричне титрування" звичайно пов'язують з використанням лише одного реагенту, етилендіамінтетраацетату натрію (ЕДТА, Трилон-Б, Комплексон III), оскільки близько 90% методик титриметричного аналізу, що застосовуються на практиці та включають в себе утворення комплексів, пов'язані з використанням саме цієї сполуки.



Трилон Б



Комплекс металу з Трилоном Б

Реагент використовують у вигляді динатрієвої солі, оскільки остання може бути отримана у чистому вигляді кристалізацією у вигляді дигідрату $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. При координації ЕДТА до іонів металів звичайно утворюються октаедричні комплекси складу 1:1, які є дуже стійкими за рахунок хелатного ефекту (комплекс містить 5 хелатних п'ятичленних циклів).

За допомогою комплексометричного титрування можливо визначити концентрацію практично всіх металів [4, 23, 24], крім лужних (які комплексів з ЕДТА не утворюють), срібла, берилію (які внаслідок електронної будови проявляють $\text{KЧ} = 2$ та 4, відповідно, тому не утворюють комплекси 1:1), металів платинової групи та золота (є дуже м'якими кислотами Льюїса, комплексоутворення з ЕДТА не характерне).

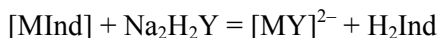
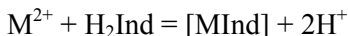
Оскільки кислотність карбоксильних груп, що координувалися до іону металу, значно підвищується (для пояснення див. розділ 6.2.1), утворення комплексу металу з ЕДТА супроводжується витісненням 2 протонів, і взаємодія іону металу будь-якої валентності з $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ проходить за схемою:



Раніше (у 1940-х роках) точку еквівалентності у комплексонометричному титруванні встановлювали за допомогою нейтралізації кислоти, що виділилася, тому при проведенні розрахунків вважають, що еквівалент $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ становить $\frac{1}{2}$ його молярної маси.

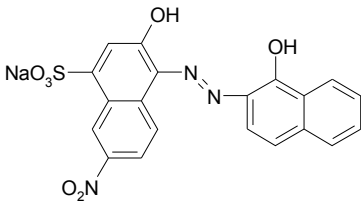
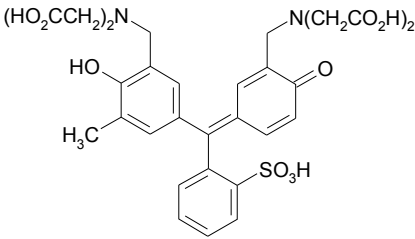
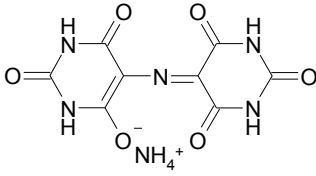
Однак, у теперішній час комплексонометричне титрування звичайно проводять з візуальним визначенням точки еквівалентності за допомогою так званих металохромних індикаторів – слабких органічних кислот, забарвлення яких значно відрізняється від забарвлення їх комплексів з металами.

Реакції, що відбуваються під час титрування із використанням металохромних індикаторів, можна схематично представити як:



ЕДТА витісняє індикатор з комплексу з металом лише після того, як всі вільні іони металу вже зв'язані у комплекс з ЕДТА, отже перехід забарвлення вказує на точку кінця титрування. Для того, щоб досягти оптимальних умов утворення комплексу метал-індикатор та запобігти утворенню форм індикатору різного ступеню протонування, що звичайно відрізняються за кольором, титрування проводять при сталому значенні рН у присутності буферних розчинів. В якості індикаторів найчастіше використовують такі сполуки, як еріохром чорний Т (ЕХЧТ), ксиленоловий оранжевий (КО) та мурексид. Формули, переходи забарвлення комплекс-вільний індикатор (в залежності від рН та природи визначуваного металу забарвлення комплексу може варіюватися) та інтервали рН, у яких звичайно проводять титрування з цими індикаторами, наведені у таблиці 9.

Таблиця 9. Металохромні індикатори

Індикатор	Формула	Перехід забарвлення та рН
ЕХЧТ		Винно-червоне – синє рН = 7–10
КО		Червоне – жовте рН = 2–6
Мурексид		Оранжеве – фіолетове рН = 7–12

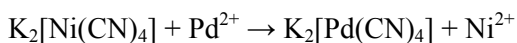
Точку еквівалентності у комплексометричному титруванні можна визначати і за допомогою потенціометричного, амперметричного, кондуктометричного та інших методів, однак відповідні методики знайшли менше застосування у порівнянні з індикаторним методом у зв'язку з необхідністю використання додаткового обладнання.

Комплексометричне титрування можливо проводити селективно. При розробці відповідних методик звичайно користуються різною стійкістю комплексів метал-індикатор. Наприклад, комплексометричне титрування природної води (індикатор ЕХЧТ, амоніачний буфер, рН = 9,24) дає змогу визначити

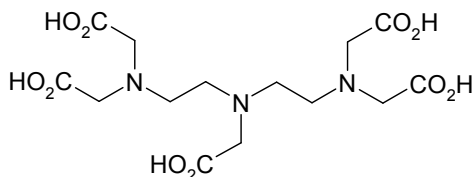
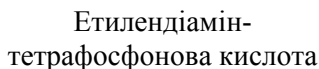
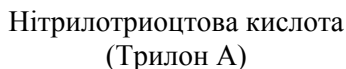
її загальну жорсткість (суму концентрацій іонів Ca^{2+} та Mg^{2+}). Якщо ж проводити титрування в інших умовах (індикатор мурексид, додавання NaOH , $\text{pH} = 12$), перехід забарвлення індикатору відповідає концентрації іонів Ca^{2+} , оскільки за цих умов Mg^{2+} осаджується у вигляді гідрооксиду і з індикатором не реагує. Концентрацію Mg^{2+} визначають, як різницю загальної жорсткості та концентрації іонів Ca^{2+} . Свинець можна селективно відтитрувати ЕДТА (індикатор КО, уротропіновий буфер, $\text{pH} = 5$) у присутності Cu^{2+} та Zn^{2+} , маскуючи останні ціанідом. Комплекси $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$ та $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ стійкіші за комплекси відповідних іонів з КО, тому перехід забарвлення індикатору буде відповідати саме концентрації іонів Pb^{2+} .

Якщо іон металу утворює інертні комплекси, для його визначення краще застосувати зворотнє титрування. Так, для аналізу вмісту Cr^{3+} до досліджуваної проби додають буфер та надлишок розчину ЕДТА, залишають для завершення реакції, а ЕДТА, що не прореагував, відтитрують стандартним розчином MgSO_4 або ZnSO_4 .

Метод комплексонометрії можна застосовувати і для визначення концентрації іонів, що не утворюють стійких комплексів з ЕДТА. Наприклад, для визначення паладію до досліджуваної проби додають надлишок стандартного розчину $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$. Оскільки ціанідний комплекс паладію стійкіший за відповідний комплекс нікелю, відбувається реакція заміщення, а іони нікелю, що виділилися, титрують ЕДТА.



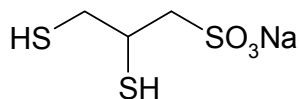
Ліганди, що мають будову, подібну до ЕДТА, а саме – амінооцтові та амінофосфонові кислоти, мають спільну назву "комплексони" [23, 24]. Для цих лігандів характерне утворення п'ятичленних хелатних циклів, тому вони звичайно утворюють з багатьма іонами металів дуже стійкі розчинні у воді комплекси. Звичайно, для фосфоровмісних комплексонів більш характерне утворення комплексів з жорсткішими (лантаноїди, титан, алюміній), а для карбоксилатних – з м'якішими (d-метали) іонами.



Діетилентриамін-пентаоцтова кислота

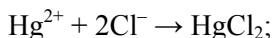
Комплексо́ни широко використовуються в хімічній та нафтовій промисловості, металургії, теплоенергетиці, медицині, сільському господарстві та інших галузях науки та техніки. Тверді носії з закріпленими групами комплексонів різної природи знаходять застосування для концентрування іонів металів та для створення фаз для лігандообмінної хроматографії. Однак, широкого застосування в титриметричному аналізі, подібно до ЕДТА, жоден інший комплексон не знаходить.

Серед методик об'ємного аналізу, що включають в себе утворення комплексів та не пов'язані з використанням ЕДТА, слід згадати унітіолометрію – титрування важких металів розчинами унітіолу.

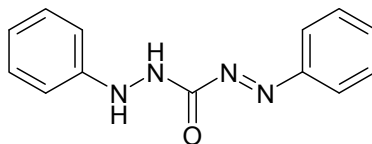
HS-CH2-CH(SH)-CH2-SO3Na

Оскільки іони важких металів є м'якими кислотами Льюїса, їх комплекси з унітіолом міцніші, ніж комплекси з ЕДТА. На жаль, метод унітіолометрії не знайшов широкого практичного застосування, оскільки унітіол важко отримати в аналітично-чистому вигляді, розчини унітіолу при зберіганні швидко окиснюються, а склад комплексів з унітіолом може варіюватися в залежності від природи металу та рН.

З утворенням комплексів пов'язані методи меркури- та меркуро- метрії, що полягають у титруванні галогенід- або псевдогалогенід- іонів розчинами $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ та $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ відповідно:

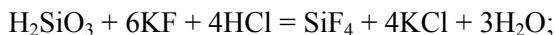


Сполуки, що утворюються при цьому, є розчинними (HgCl_2) або малорозчинними (Hg_2Cl_2) у воді, однак практично не дисоціюють, тому відносяться не до солей, а до комплексів. В якості індикатору в меркури- та меркурометричному титруванні використовують безбарвний дифенілкарбазон (H_2L), що утворює з ртуттю комплекс $\text{Hg}(\text{HL})_2$ яскраво-синього кольору. Методи меркури- та меркурометричного титрування більш точні, чутливі та селективні у порівнянні з аргентометричним визначенням галогенідів, а солі ртуті значно дешевші за солі срібла. Саме тому меркуриметричний метод рекомендується як стандартний для визначення концентрації хлоридів у питній воді (ГОСТ 4245-72). Однак не слід забувати про високу токсичність солей ртуті, що зумовлює певні обмеження у застосуванні вищенаведених методів титрування.



Концентрації іонів Al^{3+} , Zr^{4+} та Th^{4+} можна встановити, титруючи їх NaF до нейтральних флуоридів. Точку еквівалентності у випадку алюмінію встановлюють за кислотно-основним індикатором метиловим червоним ($\text{pK} = 6$), оскільки розчини солей алюмінію за рахунок гідролізу мають кисле середовище, а AlF_3 не гідролізує. Для торію та цирконію як індикатор використовують алізарин, оскільки комплекси цих іонів з ним менш стійкі, ніж MF_4 , але більш стійкі, ніж $[\text{MF}_n]^{(n-4)-}$.

Флуорид можна використати і для об'ємного визначення силіцію: до досліджуваного розчину додають аліквоти HCl та KF , при цьому відбувається реакція:



Надлишок HCl , що не вступив в реакцію, відтитровують лугом.

7.1.4. Комплекси у спектрофотометричному аналізі

Метод спектрофотометрії (СФ) полягає у визначенні концентрації речовини у розчині за інтенсивністю поглинання цим розчином світла у видимому та ближніх ІЧ та УФ діапазонах (див. розділ 5.6), іншими словами, за інтенсивністю забарвлення. Цей метод має досить високу чутливість, непогану точність (табл. 8), не вимагає

використання складного та дорогого обладнання і дуже простий експериментально, тому широко використовується на практиці. Спектрофотометричні методики визначення більшості елементів Періодичної системи базуються на утворенні їх координаційних сполук.

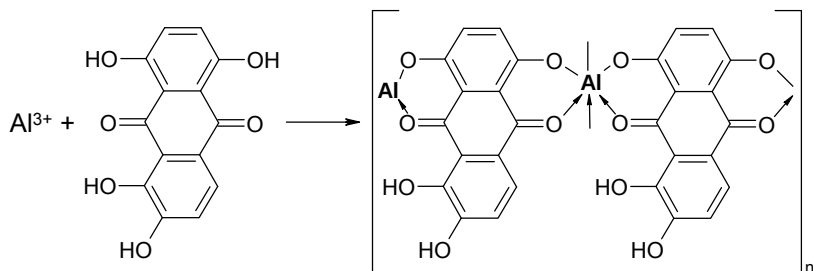
Чим більшим є коефіцієнт поглинання світла (ε), тим більш чутливою є спектрофотометрична методика. На практиці звичайно використовують сполуки, що мають $\varepsilon > 1000$, отже, такі, забарвлення яких зумовлено дозволеними електронними переходами (смугами переносу заряду або внутрішньолігандними смугами, див. розділ 5.6). Дійсно, серед загальноживаних методик спектрофотометричного аналізу лише визначення Cu^{2+} з амоніаком базується на утворенні сполуки $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, забарвлення якої пов'язано з забороненим d-d переходом.

Крім інтенсивного забарвлення сполуки, що утворюється, придатна для спектрофотометричного аналізу реакція має відповідати ще ряду критеріїв.

По-перше, бажано, щоб у ході реакції утворювався лише один комплекс визначеного складу із певним значенням ε . Цього досягають, певним чином підбираючи умови проведення реакції та використовуючи строго однакову концентрацію комплексоутворювача (звичайно, великий надлишок) у всіх пробах. Так, кількісне визначення Fe^{3+} з роданідом проводять в розчині нітратної кислоти ($\text{pH} \approx 1$) у присутності $\approx 0,01$ моль/л KNCS або NH_4NCS . За цих умов спостерігається переважне утворення яскраво-червоного комплексу $[\text{Fe}(\text{NCS})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, а калібрувальний графік $A(C)$ є лінійним у досліджуваному інтервалі концентрацій Fe^{3+} (0,01–1 мг/л). Ферум(III) дає якісну реакцію з роданідом і в інших умовах, але звичайно проводити кількісний аналіз в цих умовах не можна. Так, у великому надлишку роданіду можливе утворення комплексів $[\text{Fe}(\text{NCS})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{3-n}$, $n = 2-6$, для яких значення ε більше, ніж для комплексів 1:1, а при $\text{pH} > 1$ утворюються гідроксокомплекси феруму, полігідроксокатіони $[\text{Fe}_x(\text{OH})_y]^{(3x-y)+}$ та продукти приєднання роданіду до них.

По-друге, комплекс, що утворюється, має бути розчинним, інакше він або переходить в осад, або утворює суспензію, на частинках якої відбувається розсіяння світла. Обидва ці фактори призводять до

відхиленнь експериментальних значень оптичної густини від закону Бугера-Ламберта-Бера, внаслідок чого до неточності та невідтворюваності аналізу. Іноді все ж таки використання нерозчинних сполук у спектрофотометрії можливе. Так, алюміній утворює з хіналізарином червоний нерозчинний комплекс полімерної будови:



Однак, у присутності поверхнево-активної речовини, наприклад $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{Br}^-$, цей комплекс утворює стійкий колоїдний розчин, для якого залежність $A(C)$ лінійна та відтворювана.

Вимірювання оптичної густини бажано проводити при довжині хвилі, що відповідає максимуму поглинання визначуваної сполуки, отже цей максимум має знаходитися у робочому діапазоні приладу (300–1000 нм)¹. У разі, якщо використовують реагент, що поглинає світло, важливою є контрастність реакції – різниця між максимумами поглинання комплексу та реагенту ($\Delta\lambda = \lambda_{\text{max}} - \lambda_{\text{reag}}$). Для успішного спектрофотометричного визначення бажано, щоб значення $\Delta\lambda$ було більше за 100 нм. У будь-якому випадку вимірювання оптичної густини проводять відносно розчину порівняння, що містить всі компоненти реакційної суміші, крім визначуваної сполуки.

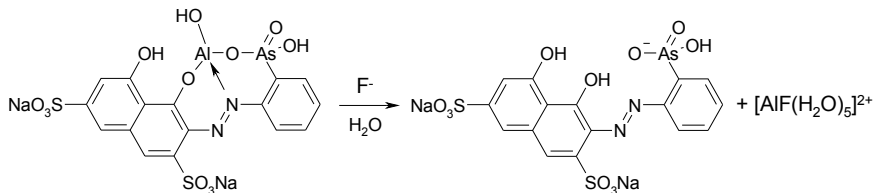
На практиці використовують два основні варіанти спектрофотометрії: **екстракційну СФ** та **СФ водних розчинів**, кожний з яких має свої переваги та недоліки.

¹ При розробці методик спектрофотометричного аналізу слід враховувати можливість використання найпростіших та найдешевших приладів – фотоелектронних колориметрів, до яких і відносяться наведені у тексті значення. Сучасні спектрофотометри дозволяють легко провести аналіз, якщо $\Delta\lambda$ становить 50 нм, а λ_{max} варіюється в межах від 200 до 1000 нм.

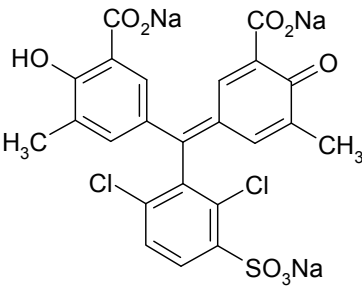
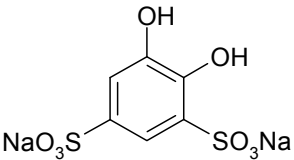
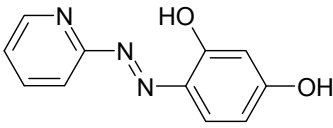
При проведенні СФ аналізу у водному розчині досить часто застосовуються комплекси з неорганічними реагентами, інтенсивне забарвлення яких зумовлене смугами переносу заряду. Так, Cr та Mn можна визначати у вигляді аніонів CrO_4^{2-} та MnO_4^- , Fe та Mo – з роданідом у вигляді $[\text{Fe}(\text{NCS})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ та $[\text{Mo}^{+5}\text{O}(\text{SCN})_3]$; B, Si, P, Ge та As – з молібдатом у вигляді "жовтих" або "синіх" гетерополікислот, Ti – з пероксодом у вигляді оранжевого комплексу $[\text{Ti}(\text{O}_2)(\text{SO}_4)_2]^{2-}$.

При використанні органічних реагентів важливими є вже згадані вище умови розчинності як комплексу, так і самого реагенту та контрастності реакції. Органічні сполуки, що дають забарвлені комплекси і можуть використовуватися для СФ аналізу, почали синтезувати ще з початку XX ст., найбільша кількість публікацій, присвячена їх дослідженню, припала на 1960-ті роки. Ці сполуки звичайно відносяться до трифенілметанових барвників, азобарвників тощо, містять комплексоутворюючі функціональні групи (карбоксильні, фосфонові, арсонові, фенольні, аміногрупи, третинний атом нітрогену, оксимні групи, меркаптогрупи тощо) та мають хелатуючі властивості. Нерідко для підвищення розчинності у воді до їх молекул вводять сульфокислотні групи, які звичайно не координуються до іонів металу. Формули типових реагентів для СФ у водних розчинах та перелік елементів, для визначення яких вони застосовуються, наведено у таблиці 10.

У разі, якщо визначуваний іон не утворює забарвлених комплексних сполук, для його визначення користуються методом непрямого фотометричного визначення. Так, флуорид визначають за реакцією руйнування червоно-фіолетового комплексу алюмінію з арсеназо-I з утворенням вільного реагенту, забарвленого у червоно-оранжевий колір.



Таблиця 10. Органічні реагенти для СФ у водних розчинах

Назва	Формула	Визначувані іони
Хромазурол S		B, Al, Cr, Y, In, F
Тайрон		Fe, Mo, Os, Ti, Nb, U, W, PЗЕ
Піридил-азорезорцин		V, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Ga, In, Nb, U

На теперішній час синтезовані органічні реагенти, що дозволяють з високою чутливістю визначати методом СФ практично всі метали (крім лужних) у Періодичній системі. Однак реагентів з "абсолютною" селективністю не існує, тому проведення СФ аналізу нерідко ускладнюється необхідністю проводити попереднє розділення суміші або маскування заважаючих компонентів.

Екстракційна СФ полягає у екстракції визначуваного компоненту у вигляді забарвленої сполуки в органічну фазу (звичайно використовують CHCl_3 , CCl_4 , вищі спирти, метил-ізобутилкетон, етилацетат, толуол тощо) з наступним вимірюванням її оптичної густини. Для проведення екстракційної СФ найчастіше використовують такі комплексоутворювачі, як 8-оксихінолін,

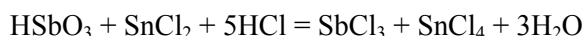
діетилдитіокарбамат (формули див. у табл. 6, розділ 7.1.1, перелік елементів, для визначення яких можна використати дані реагенти, в цілому співпадає з переліком елементів, що екстрагуються), дитизон та іонні барвники – метиловий фіолетовий, метиленовий блакитний, діамантовий зелений тощо, а також неорганічні реагенти – роданід (визначення Fe^{3+} , Co^{2+} , неіоногенних поверхнево-активних речовин у вигляді асоціатів з $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$), гетерополікислоти (визначення P, As, Si тощо) та багато інших. Формули деяких з органічних реагентів для екстракційної СФ та перелік елементів, для визначення яких вони застосовуються, наведені у таблиці 11.

Таблиця 11. Органічні реагенти для екстракційної СФ

Назва	Формула	Визначавані іони
Дитизон		Co, Ni, Cu, Zn, Se, Pd, Ag, Cd, In, Mo, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi
Метиловий фіолетовий		B, Si, Ga, In, Tl, Sb, Sn, Ta, Ag, Cd, Au
Метиленовий блакитний		B, Ga, Ge, Sb, Zn

Використання для екстракційної СФ іонних барвників базується на утворенні іонних асоціатів між йоном барвнику та комплексним протийоном, який звичайно не має характеристичних смуг поглинання світла. Наприклад, методики визначення стибію (як спектрофотометричного кількісного, так і якісного) базуються на екстракції іонного асоціату катіонного барвника метилового фіолетового $[M\Phi]^+$ з гексахлороантимонат-аніоном в середовище бензолу або толуолу. Оскільки у водному розчині стибій існує у вигляді інертних гідроксокомплексів, для його кількісного вилучення проводять наступну послідовність реакцій:

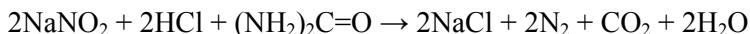
1. Руйнування гідроксокомплексів шляхом відновлення



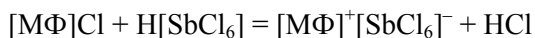
2. Одержання гексахлороантимонату



3. Відновлення залишків нітриту натрію



4. Одержання іонного асоціату



Ні метиловий фіолетовий у хлоридній формі, ні стибій у вигляді $H[SbCl_6]$ або її солей в органічну фазу не вилучаються. Розміри аніону $[SbCl_6]^-$ набагато більші за розміри Cl^- , тому $[SbCl_6]^-$ є набагато м'якшим за класифікацією Льюїса. Це сприяє утворенню ним іонного асоціату з $M\Phi^+$, який екстрагується в органічну фазу.

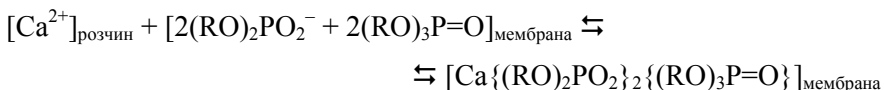
За допомогою того ж барвника можна визначати і тантал, екстрагуючи його у вигляді $[M\Phi]^+[TaF_6]^-$ у середовище бензолу. Слід відзначити, що ніобій, який є постійним супутником танталу, за умов проведення реакції утворює $H_2[NbOF_5]$ і не екстрагується.

Як показано у наведених вище прикладах, при використанні в екстракційній СФ іонних барвників останні звичайно не утворюють координаційних сполук з визначуваними іонами. Інтенсивність забарвлення органічної фази пов'язана з концентрацією іонного асоціату, що екстрагувався, а забарвлення барвнику у водній та органічній фазах може бути абсолютно однаковим, тобто проблема контрастності реакції у цьому випадку вирішується автоматично.

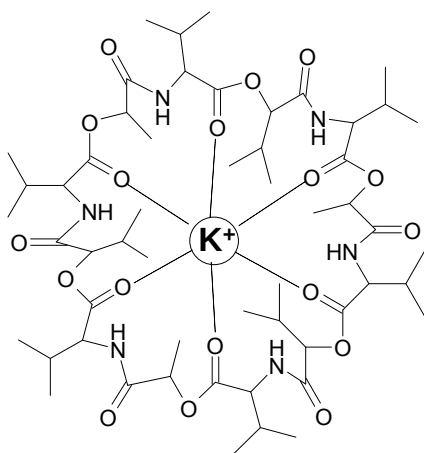
У порівнянні з СФ водних розчинів екстракційна СФ має ряд переваг. Це можливість аналізу забарвлених та каламутних розчинів, підвищення чутливості методик за рахунок концентрування проби (екстракції з великого об'єму водного розчину у невеликий органічної фази) та вища селективність, оскільки розділення визначуваного та заважаючих компонентів відбувається не тільки за рахунок комплексоутворення, але і за рахунок умов екстракції. Однак, проведення аналізу методом екстракційної СФ досить трудомістке, часто дає невідтворювані результати за рахунок розсіювання світла внаслідок утворення емульсій та вимагає використання токсичних органічних розчинників. Тому цей метод, що широко використовувався в 1950–1970 роки, зараз витісняється більш чутливими та менш трудомісткими інструментальними методами аналізу.

7.1.5. Комплекси в електрохімічних методах аналізу.

Селективне утворення комплексів – один з найрозповсюдженіших методів досягнення селективності електрохімічних датчиків. Так, в **потенціометричному методі аналізу** селективність мембранних індикаторних електродів зумовлена іонною провідністю мембрани по відношенню до іонів певного виду. Проходження іонів одного виду (катионів або аніонів) через мембрану створює різницю потенціалів між аналізованим зовнішнім розчином та внутрішнім розчином електроду. Цей потенціал, який і вимірюється приладом, пов'язаний з відношенням концентрацій визначуваних іонів в аналізованому та внутрішньому розчинах згідно з рівнянням Нернста [32]. Для електродів з кристалічною мембраною та скляних електродів селективність зумовлена наявністю в кристалічній ґратці мембрани вакансій, що призводить до можливості транспорту визначуваного іону. В свою чергу, для електродів з рідинною мембраною транспорт іонів зумовлений наявністю у рідкій фазі мембрани ліганду, який утворює комплекси з визначуваним іоном. Наприклад, мембрана іонселективного електроду для визначення кальцію являє собою порувату полівінілхлоридну плівку, просочену розчином кальцієвої солі додецилфенілфосфornoї кислоти у діоктилфенілфосфаті. Іони кальцію утворюють з компонентами мембрани досить стійкий комплекс:



Встановлення рівноваги між іонами кальцію, зв'язаними в комплекс у мембрані, та іонами кальцію в аналізованому розчині та внутрішньому розчині електрода зумовлює іонну провідність електродної мембрани по відношенню до цих іонів. Оскільки іони магнію, стронцію та барію теж утворюють міцні комплекси з алкілфосфорними кислотами, їх наявність у розчині заважає визначенню кальцію за допомогою електрода з таким типом мембрани.



Аналогічно кальцієвому побудовано і електрод для визначення калію. Його мембрана містить розчин циклічного антибіотика валіноміцину в дифеніловому етері. Гідрофобні вуглеводневі радикали зумовлюють розчинність валіноміцину в органічній фазі, а розміри його порожнини відповідають розмірам катіону калію. Тому валіноміцин утворює з калієм набагато міцніші комплекси, ніж з іншими лужними та лужноземельними металами, а валіноміциновий

електрод – високу селективність до цього катіону. Єдиним іоном, що заважає визначенню калію, є амоній, який має близькі розміри до K^+ і дає досить стійкий комплекс з валіноміцином внаслідок утворення водневих зв'язків. Оскільки валіноміцин є нейтральним переносчиком іонів, для того, щоб компенсувати заряд утвореного комплексного катіону, у склад мембрани валіноміцинового електрода вводять гідрофобні аніони $[\text{B}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl})_4]^-$.

Дещо інший підхід реалізовано в електродах з рідинною мембраною, що використовуються для визначення аніонів. Мембрана подібних електродів являє собою розчин фенантролінатних комплексів металів, зокрема $[\text{Ni}(\text{phen})_3]\text{A}_2$ в гідрофобному

органічному розчиннику. Комплексний катіон у даному випадку є інертним та гідрофобним, його функція полягає лише у компенсації заряду аніонів, що проходять через мембрану. Селективність таких електродів зумовлена різною сольватацією аніонів розчинником. Змінюючи розчинник, можна одержати електроди селективні до ClO_4^- , NO_3^- , BF_4^- , I^- та Cl^- . Звичайно, селективність подібних електродів не дуже висока, тому у даний час розробляються електроди для визначення аніонів, що містять розчинені в органічній фазі багатоядерні комплексні сполуки, здатні до селективного зв'язування певних аніонів.

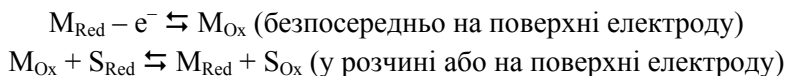
Слід відзначити, що іонна провідність клітинних мембран, наявність якої зумовлює, зокрема, проходження нервових імпульсів, теж пов'язана з утворенням комплексів, аналогічно до мембран іон-селективних електродів. Ліпідні мембрани клітин містять в собі молекули протеїнів (так звані іонні канали), що можуть селективно утворювати комплекси з певним видом іонів, забезпечуючи іонну провідність мембрани по відношенню до них. Наявність зовнішнього електричного поля, зміна рН, окисно-відновного потенціалу, температури, присутність певних **речовин-медіаторів змінює** структуру молекули пептиду і таким чином відкриває або закриває іонний канал, зумовлюючи відклик клітини до цих подразників.

Широке застосування знайшли комплексні сполуки і в іншому методі аналізу – **амперометрії**. Принцип цього методу полягає у вимірюванні сили струму, що проходить через індикаторний електрод при накладанні різниці потенціалів. Згідно з законом Фарадея значення цього струму пов'язане з швидкістю реакції окиснення або відновлення визначуваної речовини на електроді. Існує багато варіантів амперометрії, зокрема класична полярографія на ртутному краплинному електроді, інверсійна вольтамперометрія та вольтамперометрія з модифікованими електродами. Використання останнього методу дає змогу значно збільшити селективність визначення та проводити аналіз сполук, які іншими методами визначити неможливо. Існують різні методи модифікування електродів. Модифікатори (а це зазвичай комплексні сполуки або комплексоутворювачі) адсорбують або закріплюють ковалентно на робочій поверхні електродів, вводять у полімерні плівки або у шар поруватого сорбенту (досягаючи при цьому електропровідності цього шару шляхом

введення спеціальних полімерних добавок) або вводять безпосередньо у матеріал електроду (для вугільно-пастових електродів).

Є два основні механізми дії модифікуючих добавок. По перше, це концентрування визначуваної речовини на електроді. Воно звичайно відбувається за механізмами, аналогічними таким для екстракції та сорбційного концентрування, тому електроди модифікують реагентами, які показали свою ефективність у цих методах. Так, для визначення нікелю використовують електроди, модифіковані диметилгліоксимом, кобальту – 2,2-дипіридиллом, благородних металів – сульфурвмісними лігандами.

Другий важливий механізм дії добавок – електрокаталітичний. Для більшості органічних речовин процеси електрохімічного окиснення/відновлення мають високі енергії активації, тому пряме амперометричне визначення цих речовин важке. Для того, щоб зменшити цю енергію активації та досягти прийнятної швидкості реакції окиснення/відновлення, у систему вводять добавки-медіатори, дію яких можна проілюструвати наступною схемою:



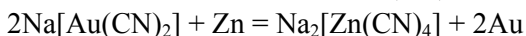
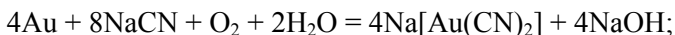
Медіатор (М) окиснюється або відновлюється безпосередньо на поверхні електроду, після чого взаємодіє з визначуваним органічним субстратом (S).

В якості медіаторів часто використовують координаційні сполуки, в яких центральний атом може легко змінювати ступінь окиснення. Це, зокрема, фероцен, ціанідні комплекси феруму, нікелю, рутенію, фталоціанінові, порфіринові та фенантролінатні комплекси перехідних металів тощо. Використання в якості медіаторів RedOx-активних ферментів дозволяє досягти високої селективності електроду по відношенню до речовини, що є субстратом для цього ферменту. Медіатори можуть вводитися як у досліджуваний розчин, так і в поверхневий шар електроду. Метод амперометрії з використанням медіаторів застосовують для визначення лікарських препаратів, пестицидів та інших органічних токсикантів, вітамінів, вуглеводів та інших біологічно-активних сполук.

7.2. Застосування координаційних сполук у хімічній технології

7.2.1. Комплекси у технології кольорових металів

Комплекси металів знаходять широке використання у процесах видобування, розділення та очистки кольорових та дорогоцінних металів. Наприклад, золото з порід, які мають невеликий вміст цього металу, видобувають шляхом їх обробки ціанідом натрію при доступі повітря. Одержаний розчин $\text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ відновлюють цинковим пилом та отримують металічне золото:



Золотовидобуваючі підприємства, що працюють за цією технологією, розташовані у басейні р. Тиса (Румунія). Стічні води з них, що містять ціаніди, регулярно потрапляють у Тису, призводячи до масових заморів риби, в тому числі і на українській території.

Одержання металічного алюмінію проводять шляхом електролізу його оксиду Al_2O_3 в середовищі розтопленого кріоліту Na_3AlF_6 при температурі близько 700°C .

Дуже важливим застосуванням КС є екстракційне розділення та очистка металів. Так, при видобутку урану з метою його концентрування та відділення від інших металів проводять екстракцію комплексів U^{4+} з діалкіламінофосфатами в фазу органічних амінів. Інший варіант концентрування урану – вилучення аніонного комплексу $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]^{4-}$ на аніонообмінних смолах у сірчанокиислому середовищі. Після концентрування уран вимивають зі смоли хлоридною або нітратною кислотою. Для відділення галію від алюмінію, в рудах якого він міститься як домішка, застосовують екстракцію у трибутилфосфат (ТБФ) в присутності роданіду. При цьому утворюється нейтральний комплекс $[\text{Ga}(\text{NCS})_3\{\text{O}=\text{P}(\text{OBu})_3\}_3]$. Алюміній, як більш жорстка кислота Льюїса, у водному розчині роданідних комплексів не утворює, тому не екстрагується. Цирконій відділяють від гафнію шляхом його екстракції у ТБФ із середовища 6М HNO_3 у вигляді $[\text{Zr}(\text{NO}_3)_4\{\text{O}=\text{P}(\text{OBu})_3\}_2]$. Одержання цирконію без домішок гафнію важливе для виробництва оболонок тепловиділяючих елементів (ТВЕЛів), що використовуються як ядерне паливо.

Багато методів розділення кольорових металів базується на різній розчинності їх комплексів. Так, тантал та ніобій розділяють у присутності KF та HF. При цьому утворюються розчинна сполука $K_2[NbOF_5]$ та поганорозчинна K_2TaF_7 . Залишки комплексу танталу екстрагують з слабо-кислого розчину, що містить ніобій, у ТБФ. Схема розділення платинових металів, детально описана у класичному підручнику [34], базується на різній розчинності цих металів у кислотах-комплексоутворювачах та різній розчинності їх амонійних, хлоридних та змішанолігандних комплексів.

7.2.2. Комплекси для нанесення покриттів

Інша важлива галузь застосування комплексів – нанесення тонких металічних та метал-оксидних плівок. Найчастіше тонкі плівки металів наносять шляхом електрохімічного осадження. Нерідко електроліти, що застосовують для цього, являють собою розчини комплексів металів. Широке застосування знаходять ціанідні (Cu, Ag, Au, Zn, Cd), пірофосфатні (Cu, Sn) та амоніачні (Zn, Rh, Pd) комплекси, також іноді застосовують комплекси з винною кислотою, ЕДТА, сульфаміною кислотою, глюкозою. Причин застосування саме комплексів, а не "звичайних" солей металів декілька.

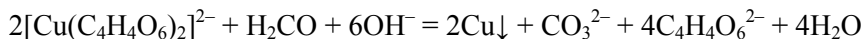
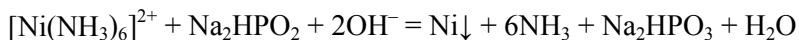
По-перше, у випадку малоактивних металів (Cu, Ag, Au, Rh, Pd) може відбуватися їх хімічне осадження на поверхні більш активного металу: $Fe + Cu^{2+} \rightarrow Cu + Fe^{2+}$. Одержане таким чином покриття звичайно складається з великих кристалітів металу, є нещільним та легко відлущується. Додавання комплексоутворювача призводить до значного зменшення концентрації вільних іонів металу, а отже, у відповідності з рівнянням Нернста, до зменшення окиснювального потенціалу розчину. Це призводить до значного зменшення швидкості або повного припинення хімічного осадження. Накладання ж катодного потенціалу призводить до контрольованого електрохімічного осадження, яке дає змогу одержати щільне покриття, що міцно тримається на поверхні металу.

Друга причина використання комплексоутворювачів близька до першої: умовою одержання щільного та якісного електрохімічного покриття є порівняно невелика концентрація іонів осаджуваного металу, водночас його загальна концентрація у розчині має бути досить велика, для того щоб склад розчину практично не змінювався

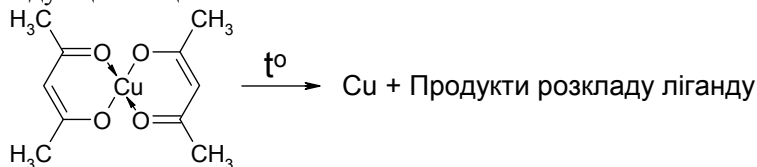
у процесі осадження. Третя причина використання комплексів – запобігання гідролізу іонів таких металів як олово, цинк тощо за умов осадження (звичайно це середовище близьке до нейтрального).

Якщо потрібно нанести металічне покриття на поверхню діелектрика, застосовують хімічне відновлення металів, найчастіше нікелю або міді. Одержаний тонкий електропровідний шар металу застосовують для подальшого осадження інших металів електрохімічним способом. Для того, щоб створити центри росту кристалітів нікелю або міді, поверхню діелектрику попередньо обробляють солями стануму(II) та паладію, осаджуючи близько 0,1–1 мг/м² паладію у вигляді наночастинок (100–200 нм). Після цього діелектрик обробляють лужними розчинами, що містять сіль нікелю або купруму, комплексоутворювач та відновник. У випадку нікелю це звичайно NH₃ та Na₂HPO₂, для купруму – винна кислота та формальдегід.

Відновлення відбувається у відповідності з реакціями:

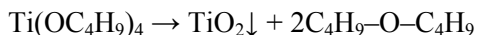


Інший підхід до нанесення металічних або метал-оксидних покриттів – термічний розклад комплексів металів на гарячій поверхні оброблюваної деталі¹. Цей метод отримав назву **хімічне осадження з парової фази** (англ. chemical vapor deposition, CVD). Застосовні для CVD сполуки та продукти їх термічного розкладу мають бути досить леткими та розкладатися при порівняно невисокій температурі. Наприклад, металічні покриття одержують шляхом розкладу ацетилацетонатних комплексів металів:



¹ Часто вживаним способом нанесення таких покриттів є напилення – осадження металу або оксиду з парової фази у високому вакуумі. Але цей спосіб не стосується хімії комплексних сполук.

Розклад летких алкоксидів металів дає змогу одержати метал-оксидні покриття:



У випадку ж, коли вихідна сполука нелетка, покриття на основі продуктів її термічного розкладу наносять шляхом розпилення розчину відповідної сполуки на гарячу оброблювану поверхню. Наприклад, покриття з ніобату літію, що має властивості сегнетоелектрика та дуже високі нелінійно-оптичні характеристики, наносять шляхом обробки гарячої поверхні спиртовим розчином алкоксиніобату літію:



7.3. КС у медицині та сільському господарстві

Для того, щоб координаційна сполука могла знайти застосування як лікарський препарат, вона має відповідати декільком критеріям. Перш за все, вона має бути певною мірою стійкою та/або інертною. У протилежному випадку при потраплянні в організм людини, який є хімічно-активним середовищем, КС швидко зазнає хімічних перетворень і буде діяти на організм аналогічно тому, як і "звичайна" сіль того ж металу. Тому увага дослідників до біологічної активності КС є значно перебільшеною, особливо це стосується багатоядерних комплексів. З іншого боку, КС має бути певною мірою хімічно-активною, щоб подіяти на організм, "у певному місці та у певний час". Важливими параметрами біологічно-активної сполуки є також її розчинність та гідрофобно-гідрофільні властивості, що зумовлюють можливість транспорту сполуки по організму та її проникнення через мембрани клітин.

Як приклад біологічно-активної КС розглянемо сполуку *cis*-[PtCl₂(NH₃)₂], під назвою **цисплатин**, відому як препарат, що застосовується у хіміотерапії онкозахворювань. Як відомо, комплекси Pt²⁺ є певною мірою інертними, тому сполука не руйнується під час транспорту із кровотоком. Однак ліганди Cl⁻ мають досить великий транс-вплив, тому коли *cis*-[PtCl₂(NH₃)₂] потрапляє у злоякісну пухлину, ліганди NH₃ заміщуються в ній на залишки азотистих основ, що містяться в ланцюжках ДНК "перероджених" клітин. Таким чином цисплатин "зшиває" ланцюжки ДНК, чим перешкоджає подальшому розвитку злоякісної пухлини (Рис. 23)

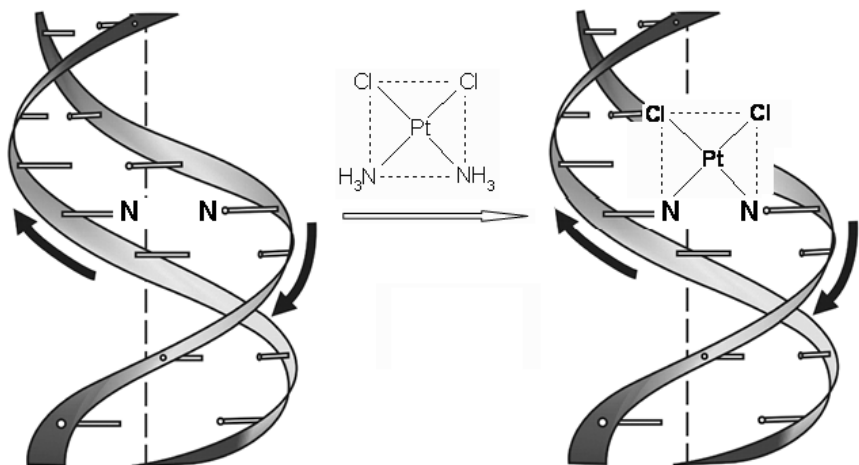


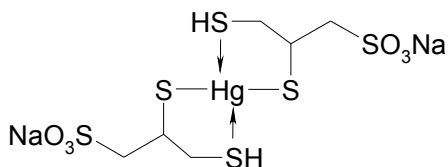
Рис. 23. Дія цисплатину на ланцюжки ДНК

Іншим типовим прикладом медичного застосування КС є лактати та цитрати феруму(ІІ), що використовують при лікуванні анемії. "Звичайні" солі феруму (хлорид, сульфат тощо) при потраплянні в організм людини перетворюються у нерозчинний, а тому біологічно неактивний $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Солі феруму з оксокислотами (що насправді є внутрішньокмплесними сполуками) в організмі не руйнуються, тому ферум може вільно потрапити до еритроцитів.

Обговорюючи медичне застосування КС, неможливо не згадати про токсичну дію важких металів та протиотрути до них. Один з найтоксичніших металів – ртуть, яка утворює дуже стійкі сполуки з сульфідом та іншими сульфурвмісними лігандами. В молекулах пептидів містяться групи $-\text{SH}$ амінокислоти цистеїн. Ртуть, що потрапила в організм, міцно зв'язується з цими групами, зшиваючи молекули пептидів між собою. Зверніть увагу, що срібло, яке також міцно зв'язується з групами $-\text{SH}$, є одновалентним, тому не зшиває пептидні ланцюжки, а отже є набагато менш токсичним за ртуть. Таким чином, дія протиотрути до ртуті (та інших подібних до неї металів) має полягати у зв'язуванні металу у розчинний комплекс, який може бути виведений з організму, причому цей комплекс має бути стійкішим за комплекс з цистеїном.

Цим умовам (стійкість та розчинність) задовольняють комплекси з унітіолом (див. розділ 7.1.3), стійкість яких досягається за рахунок

хелатного ефекту, а розчинність – за рахунок наявності іоногенних груп. При лікуванні унітіол вводять як у шлунок, так і в кров постраждалого.



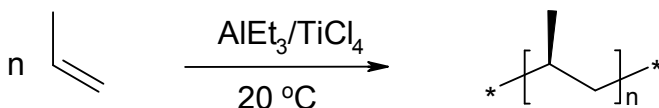
Підходи до застосування КС у сільському господарстві аналогічні таким у медицині. Наприклад, нестача феруму в рослинах призводить до їх захворювання, що зветься "хлороз". Це захворювання звичайно проявляється при вирощуванні рослин на лужних (вапнякових) ґрунтах, в яких ферум міститься у формі нерозчинного, а отже і недоступного для рослин $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Захворювання лікують шляхом додавання у ґрунт трилону Б, який утворює з ферумом розчинний комплекс, що легко засвоюється рослинами.

Деякі з фунгіцидів, наприклад "Цирам" $((\text{CH}_3)_2\text{NCS}_2)_2\text{Zn}$, є координаційними сполуками. В даному випадку біологічну активність проявляє ліганд, а його застосування у вигляді комплексу з цинком зумовлено більшою стійкістю останнього до окиснення у порівнянні з вільним лігандом або його натрієвою сіллю.

7.4. Металокомплексний каталіз

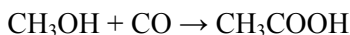
Застосування процесів металокомплексного каталізу дає можливість проведення реакцій, "незвичайних" з точки зору класичної органічної хімії. Хімічна наука приділяла увагу дослідженню тисяч таких процесів, однак на теперішній час у промисловості застосовується лише декілька десятків з них, найважливіші з яких будуть розглянуті нижче:

Стереорегулярна полімеризація під дією каталізаторів Циглера-Натти:

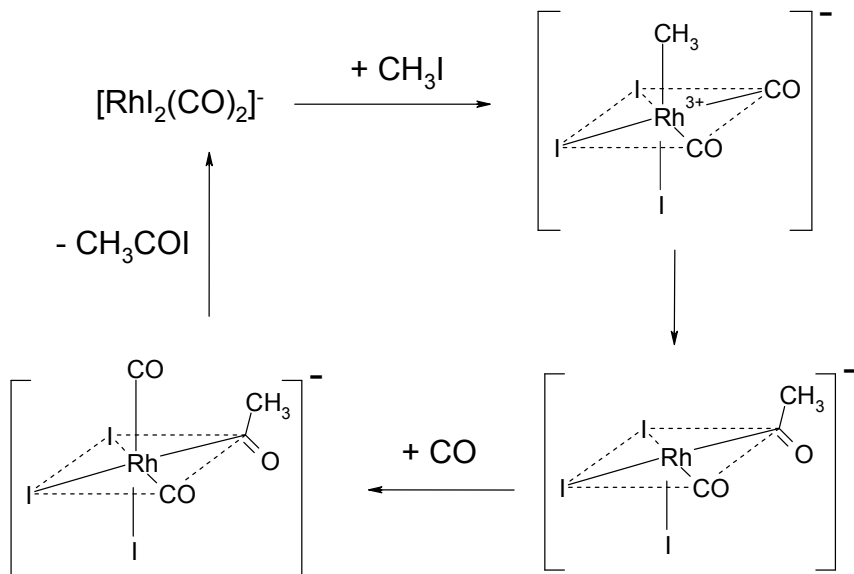


В цьому процесі під дією металокомплексного каталізатора утворюється ізотактичний поліпропілен (конфігурація асиметричних атомів карбону на певній ділянці полімерного ланцюгу є однаковою), механічні властивості якого значно переважають такі для атактичного поліпропілену (конфігурація асиметричних атомів карбону є випадковою). Для прикладу: скотч зроблено з атактичного, а пластикові ремені, якими обв'язують контейнери – з ізотактичного поліпропілену.

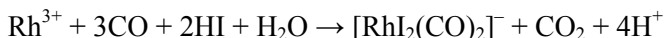
Процес Монсанта (виробництво оцтової кислоти):



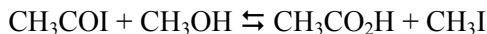
Серед всіх відомих процесів промислового одержання оцтової кислоти процес Монсанта є найменш енергозатратним і використовує найбільш доступну сировину. Цей процес відбувається при температурі 175°C та тиску 30–40 атм. Каталізатором цього процесу є сполуки родію у присутності CH_3I . Каталітичний цикл процесу Монсанта можна представити наступною схемою:



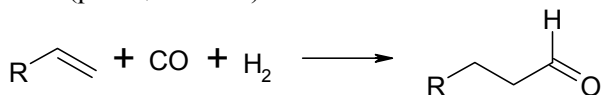
При цьому каталітично-активна сполука утворюється у реакційній суміші з вихідних солей родію за реакцією:



Ацетилюодид, що утворився, в умовах реакції взаємодіє з метанолом з утворенням цільової оцтової кислоти та метилюодиду, що повертається у каталітичний цикл.

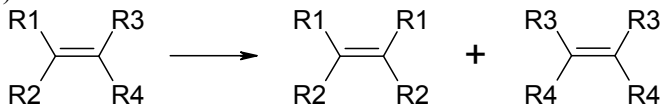


Оксосинтез (реакція Реппе):

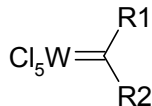


Ця реакція є одним з найважливішим процесом одержання альдегідів. Її каталізатором є карбоніл кобальту (140°C, 100 атм) або комплекс родію $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2]_2$, використання якого дозволяє знизити температуру до 100°C.

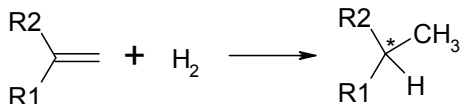
Метатезис алкенів (у 2005 році відзначено Нобелівською премією):



Каталізаторами цього процесу є суміші галогенідів вольфраму, молібдену або ренію з алکیلними похідними алюмінію, цинку, олова або літію в інертних розчинниках (наприклад, у хлорбензолі), іноді у присутності етанолу. Вважається, що проміжними активними сполуками у метатезисі алкенів є метал-карбенові комплекси.

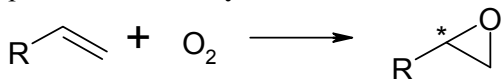


Гомогенне гідрування алкенів на каталізаторі Уілкінсона: $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$



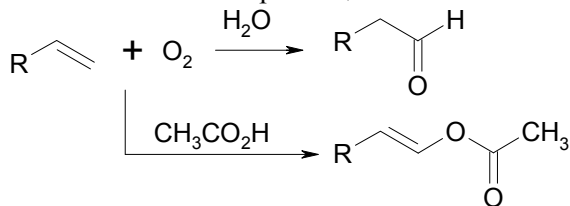
Реакція відбувається у дуже м'яких умовах (1 атм, 20–100°C), а кількість каталізатора дуже мала у порівнянні з кількістю речовини, що реагує. На відміну від класичного гідрування на гетерогенних каталізаторах (платина, нікель Ренея), гідрування на каталізаторі Уілкінсона та інших родієвих комплексах є селективним до C=C зв'язку, карбонільні групи не відновлюються. У теперішній час

Застосовуються комплекси і для каталізу різноманітних реакцій окиснення. Зокрема, це **епоксидування алкенів**:

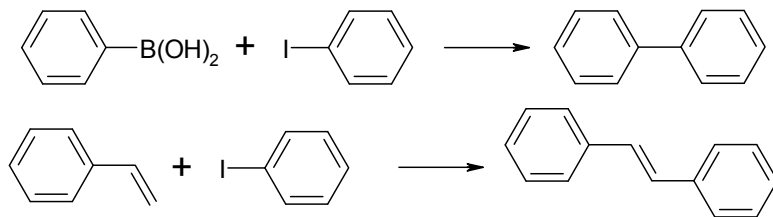


Наявність сульфурвмісних сполук робить моторне паливо непридатним для використання. Для того, щоб їх позбутися, проводять окиснення палива киснем повітря за "кімнатних" умов у присутності порфіринових комплексів кобальту та водного розчину луку (**Мерокс-процес**). При цьому сульфурвмісні сполуки (як меркаптани, так і такі стійкі сполуки як тіофени) перетворюються на сульфокислоти, що екстрагуються лужним розчином у вигляді солей: $R-SH \rightarrow R-SO_3Na$

Використання каталізатора $\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2/\text{HCl}$ при $120\text{--}130^\circ\text{C}$ для окиснення алкенів (**Вакер-процес**) дозволяє отримати альдегіди у водному розчині та вінілові естери в оцтовій кислоті:



У найближчий час є перспектива запровадження у промисловість для **реакцій Сузукі та Хека**, які каталізуються фосфіновими комплексами паладію, наприклад $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$.



Великі перспективи може мати переведення на металокомплексний каталізатор реакції "зв'язування" атмосферного азоту з утворенням амоніаку. У теперішній час цю реакцію проводять на гетерогенному каталізаторі $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O}$ за умов високих температури та тиску, що потребує дуже великих енергозатрат. В той же час бактерії, що є симбіонтами бобових рослин, зв'язують атмосферний азот за нормальних умов. Каталізатором цього процесу є фермент нітрогеназа, активний центр якого містить два атоми молібдену та атом феруму (Рис. 24). Однак, спроби створення синтетичного каталізатора, аналогічного природному, що тривають вже більше 50 років, до теперішнього часу не були настільки вдалими, щоб можна було вести мову про його промислове використання.

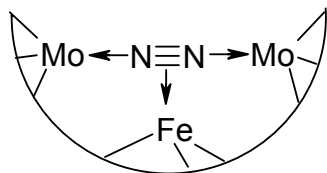


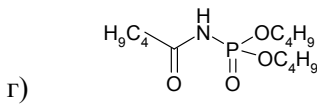
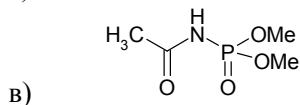
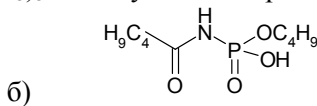
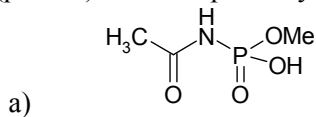
Рис. 24. Схема активного центру нітрогенази

Більшість реакцій, в яких застосовують металокомплексні каталізатори, в своєму механізмі мають стадію координації органічної молекули до атома металу через атом карбону. Оскільки така молекула є м'якою основою за класифікацією Льюїса, для неї характерна координація до металів – м'яких кислот Льюїса. Тому, як видно з вищенаведених прикладів, у каталізі звичайно застосовують сполуки платинових металів та/або сполуки металів у низьких ступенях окиснення. В свою чергу активність комплексів Ti^{+4} , Fe^{+3} тощо у реакціях окиснення пов'язана з координацією молекули окисника (H_2O_2 , O_2 та ін.) до атома металу.

Контрольні запитання та завдання

1. Які властивості органічного розчинника та комплексної сполуки зумовлюють її розподіл між водною та органічною фазами?
2. Чому суміші розчинників нерідко є кращими екстрагентами КС, ніж індивідуальні розчинники?
3. Які переваги та недоліки має використання органічних осаджувачів для гравіметричного аналізу у порівнянні з неорганічними?
4. Якими властивостями ЕДТА зумовлено його використання в об'ємному аналізі?
5. Яким умовам має відповідати реакція комплексоутворення для її успішного використання в спектрофотометрії? Наведіть приклади.
6. Які переваги та недоліки мають методи СФ водних розчинів та екстракційної СФ? Які комплексоутворювачі використовуються для цих методів?
7. На чому ґрунтується використання комплексів для потенціометричного та амперометричного аналізу? Наведіть приклади.
8. З якою метою додають комплексоутворювачі в розчини для електрохімічного нанесення металів? Які ще методи нанесення металічних та метал-оксидних плівок Вам відомі?
9. Яким критеріям має відповідати КС, щоб мати перспективи медичного використання?
10. Які реакції, що каталізуються комплексами металів, мають промислове застосування?
11. На чому базується використання металохромних індикаторів в комплексонометричному титруванні? Які методи визначення точки еквівалентності, крім індикаторного, Ви можете запропонувати?
12. Розчин містить іони Cu^{2+} , Pd^{2+} та Zn^{2+} . На основі методу комплексонометричного титрування запропонуйте методику визначення складу суміші.
13. Наведіть приклади використання в СФ аналізі таких реагентів як пероксодені, роданід, гетерополікислоти, органічні комплексоутворювачі, іонні барвники. Відповідь підтвердіть рівняннями реакцій.

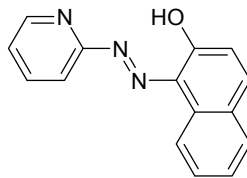
14. Для екстракції у нітробензол катіонів La^{3+} з слабкокислого ($\text{pH} = 3$) водного розчину $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ застосували такі реагенти:



з додаванням
"козанової кислоти"

Формула "козанової кислоти": $\text{H}[\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$. Розташувати методики в ряд за ефективністю, зробити необхідні пояснення, навести рівняння реакцій.

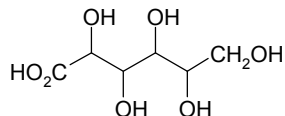
15. Піридилазонафтол часто використовується для СФ визначення катіонів металів, звичайно аналіз проводять при $\text{pH} = 5$. З якими металами утворює комплекси цей реагент, який колір мають розчини реагенту та комплексів з ним в умовах визначення? Порівняйте Вашу відповідь з літературними даними.



16. Мембрана іон-селективного електроду містить розчин 15-краун-5 в нітробензолі. До катіонів яких лужних металів має проявляти селективність цей електрод?
17. У пасту вугільно-пастового електроду додають 1,10-фенантролін. Для визначення яких катіонів може використовуватись цей електрод?
18. Нещодавно було встановлено, що додавання фероцену у золь-гель матрицю глюкозного біосенсору, яка містить фермент глюкозооксидазу, суттєво покращує відгук сенсору. Яка найбільш ймовірна причина цього ефекту? Відповідь підтвердіть рівняннями реакцій.
19. Поясніть, чому при нанесенні на залізні вироби покриттів з металічного олова електрохімічним способом до розчину SnCl_2 додають великий надлишок $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$.
20. Поясніть, чому для каталізу реакцій гідрування, карбонілювання, ізомеризації тощо в якості каталізаторів використовують сполуки

платинових металів або 3d-металів в аномально-низьких ступенях окиснення, а для реакції епоксидування (утворення епоксидів з олефінів та пероксодню) – сполуки титану та гетерополікислоти.

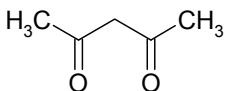
21. Чому при недостатку кальцію в організмі застосування препарату глюконат кальцію (CaGl_2) де Gl – залишок глюконової кислоти, є значно ефективнішим, ніж введення в організм таких сполук як CaCO_3 або CaCl_2 ?



Додаток

Скорочені позначення, формули та назви, поширених лігандів

Насас



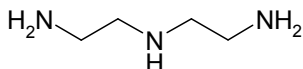
Ацетилацетон

HCp



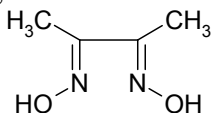
Циклопентадієн

dien



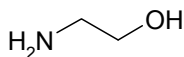
Діетилентриамін

H₂dmg



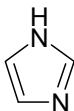
Диметилгліоксим

Hea



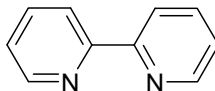
Етаноламін (моноетаноламін)

Him, Himz



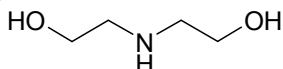
Імідазол

bpy, dipy



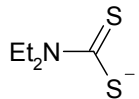
2,2'-біпіридин, 2,2'-дипіридил

H₂dea



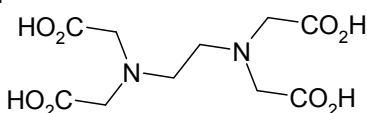
Діетаноламін

Et₂dtc⁻, dtc⁻



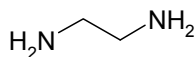
Діетилдитіокарбамінат

H₄edta



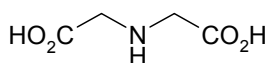
Етилендіамінтетраоцтова кислота

en



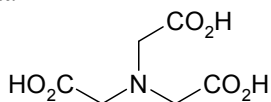
Етилендіамін

H₂ida



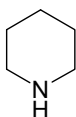
Імінодіоцтова кислота

H₃nta



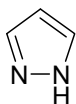
Нітрилотріоцтова кислота

pip



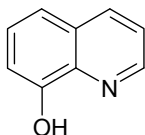
Піперидин

Hpz



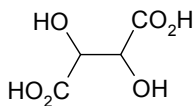
Піразол

Hquin



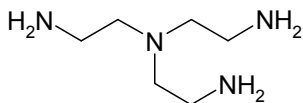
8-оксихінолін

H₂tart



Винна кислота

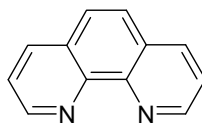
tren



2,2',2''-триамінотріетиламін

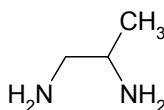
Продовження додатку

phen



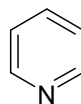
1,10-фенантролін

pn



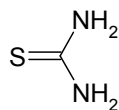
Пропілендіамін

py



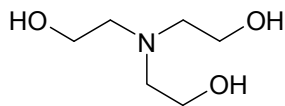
Піридин

tu



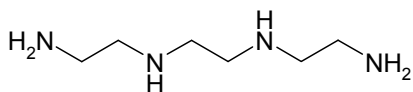
Тіосечовина

H₃tea



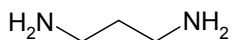
Триетаноламін

trien



Триетилентетрамін

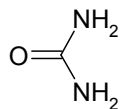
tn



Триметилендіамін

ur

Продовження додатку



Сечовина

У таблиці приведені загальноновживані тривіальні назви лігандів. Всі скорочення подані згідно рекомендаціям IUPAC, у деяких випадках наведені також загальноновживані скорочення (другий рядок). Якщо ліганд має кислотні протони, вони позначаються у скороченні. Наприклад, триетаноламін може координуватися як у вигляді нейтральної молекули (H_3tea), так і у вигляді аніонів: H_2tea^- , Htea^{2-} , tea^{3-} .

ЛІТЕРАТУРА

1. Скопенко В.В., Савранський Л.І. Координаційна хімія. – К.: Либідь, 2004.
2. Скопенко В.В., Зуб В.Я. Практикум з координаційної хімії. – К.: Вид. КНУ., 2003.
3. Костромина Н.А., Кумок В.Н., Скорик Н.А. Химия координационных соединений. – М.: Высшая школа, 1990.
4. Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюни Г. Комплексные соединения в аналитической химии. – М.: Мир, 1975.
5. Comprehensive coordination chemistry, in 7 volumes. // Editor-in-chief G. Wilkinson. Pergamon Press, 1987.
6. Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия: концепции и перспективы. – Новосибирск, Наука, 1998.
7. Басоло Ф., Джонсон Р. Химия координационных соединений. – М.: Мир, 1966.
8. Гринберг А. А. Введение в химию комплексных соединений. – М.: Химия, 1971.
9. Голуб А.М., Скопенко В.В. Основы координаційної хімії. – К.: Вища школа, 1977.
10. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. – М.: Высшая школа, 1985.
11. Киселев Ю.М., Добрынина Н.А. Химия координационных соединений. – М.: Академия, 2007.
12. Яцимирский К.Б., Васильев В.П. Константы нестойкости комплексных соединений. – М.: Изд. АН СССР, 1959.
13. Россоти Ф., Россоти Х., Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах. – М.: Мир, 1965.
14. Stability constants of metal-ion complexes, in 2 parts // Compiled by E. Hogfeld and D.D. Perrin – IUPAC Chemical Data Series, N21., Pergamon Press, 1982.
15. Хартли Ф., Бергес К., Оллок Р., Равновесия в растворах. – М.: Мир, 1983.
16. Бек М., Надьнал И. Исследование комплексообразования новейшими методами. – М.: Мир, 1989.
17. Кукушкин В.Ю., Кукушкин Ю.Н. Теория и практика синтеза координационных соединений. – Л.: Наука, 1990.

18. Драго Р. Физические методы в неорганической химии, в 2 томах. – М.: Мир, 1981.
19. Берсукер И.Б. Электронное строение и свойства координационных соединений. – Л.: Химия, 1986.
20. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений, в 2 томах. – М.: Мир. 1987.
21. Яцимирський К.Б., Яцимирський В.К. Хімічний зв'язок. – К.: Вища школа, 1993.
22. Химия псевдогалогенидов // Под ред. Голуба А.М., Келера Х., Скопенко В.В. – К.: Вища школа, 1981.
23. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. – М., Химия, 1970.
24. Пришибил Р., Аналитические применения этилендиамин-тетрауксусной кислоты и родственных соединений. – М., Мир, 1975.
25. Бургер К. Органические реагенты в неорганическом анализе. – М.: Мир, 1975
26. Хольцбехер З., Дивии Л., Крал М., Шука Л., Влачил Ф. Органические реагенты в неорганическом анализе. – М.: Мир, 1979.
27. Пилипенко А.Т., Тананайко М.М. Разнолигандные и разнометалльные комплексы и их применение в аналитической химии. – М.: Химия, 1983.
28. Пятницкий И.В., Сухан В.В. Маскирование и демаскирование в аналитической химии. – М.: Наука, 1990.
29. Пилипенко А.Т., Пилипенко Л.А., Зубенко А.И. Органические реагенты в неорганическом анализе. – К.: Наукова думка, 1994.
30. Основы аналитической химии, в 2 томах. // Под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Высшая школа. 2000.
31. Каттралл Р.В. Химические сенсоры. – М.: Научный мир, 2000.
32. Будников Г.К., Майстренко В.Н., Вяселов М.Р. Основы современного электрохимического анализа. – М.: Мир, 2003.
33. Марченко З., Бальцезжак М. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2009.
34. Голуб А.М. Загальна та неорганічна хімія, в 2 томах. – К.: Вища шк., 1971.
35. Яцимирский К.Б. Введение в бионеорганическую химию. – К.: Наукова думка, 1976.

36. *Крисс Е.Е., Волченкова И.И., Григорьева А.С., Яцимирский К.Б., Бударин Л.И.* Координационные соединения металлов в медицине. – К.: Наукова думка, 1986.
37. *Мастерс К.* Гомогенный катализ переходными металлами – М.: Мир. 1987.
38. *Шульпин Г.Б.* Органические реакции, катализируемые комплексами металлов. – М.: Наука, 1988.