

# Неорганічна хімія

Роман Гладішевський



*кафедра неорганічної хімії*

*Львівський національний університет  
імені Івана Франка*



## *Тема 21.*

**Комплексні сполуки:  
будова, номенклатура,  
теорія Вернера, дисоціація.**

# Координаційна теорія Вернера



Альфред Вернер  
1866-1919

Атомні сполуки ( $\text{BaO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) – сполуки першого порядку, молекулярні сполуки ( $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ ) – сполуки вищого порядку.

Більшість елементів крім звичайної, або головної, валентності здатні виявляти ще й додаткову – побічну, або координаційну.

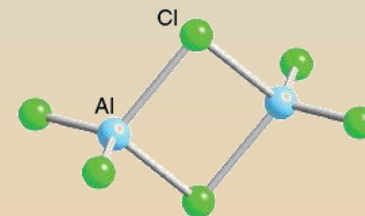
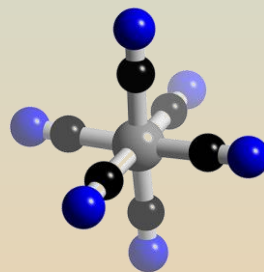
За рахунок неї відбувається утворення сполук вищого порядку, найбільш стійкі з яких називають **комплексними**.

# Характеристика комплексних сполук

**Координаційна сфера, або комплекс** – стале угруповання атомів, що виникло внаслідок розміщення в просторі навколо центрального атома (**комплексоутворювача**) інших атомів, іонів чи молекул (**лігандів**), яке в хімічних реакціях поводить ся індивідуально.

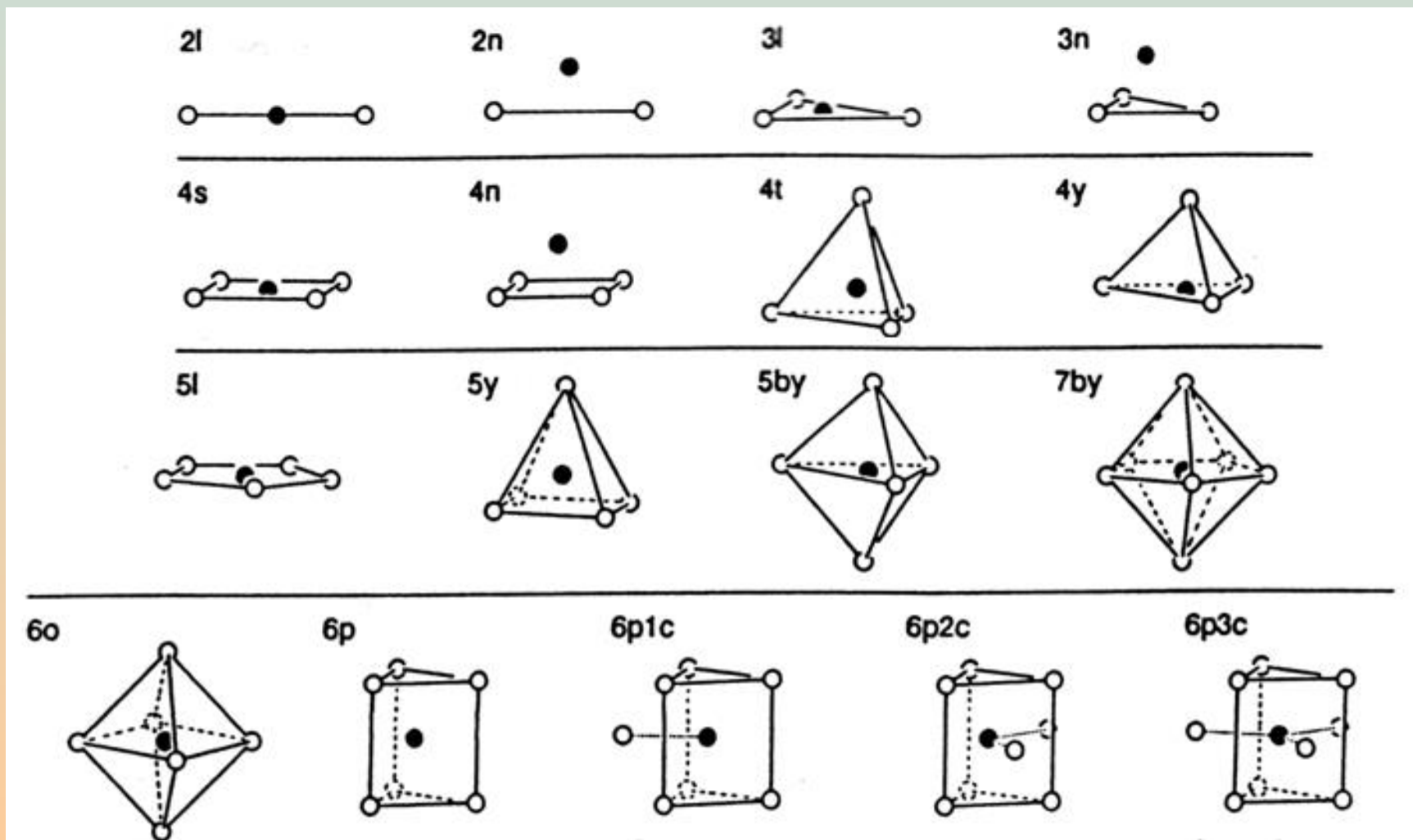
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  – гексаціаноферат(III)

$[\text{Al}_2\text{Cl}_6]$  – димер алюміній хлорид



Комплекс матиме характер катіона або аніона, якщо сумарний заряд координованих груп не дорівнює заряду центрального іона. У цьому разі координаційна сполука має **зовнішню сферу**.

**Координаційне число, або лігандність, у комплексній сполуці – кількість атомів лігандів, безпосередньо зв'язаних з центральним атомом.**

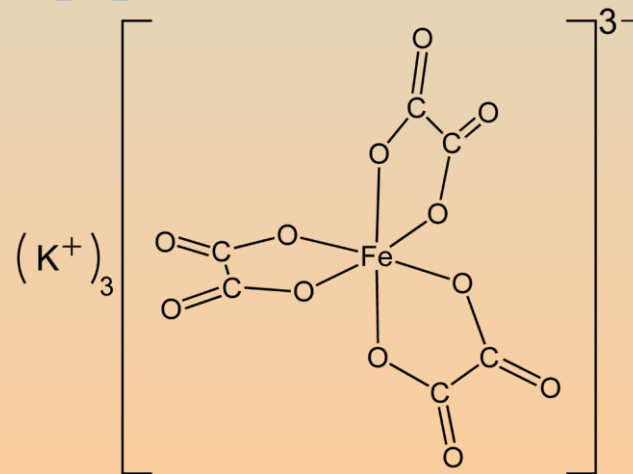
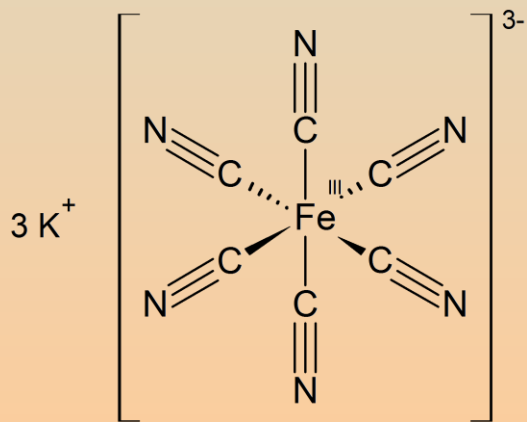


Лігандами можуть бути нейтральні молекули ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$ ), одноатомні аніони ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ) та складні кислотні залишки ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ).

Кількість місць, які займає кожний ліганд у координаційній сфері, називають **координаційною ємністю**, або **дентатністю** ліганда.

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  – калій гексаціаноферат(III)

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$  – калій триоксалатоферат(III)



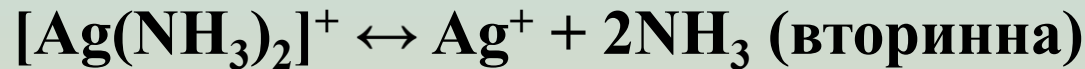
**Комплексними, або координаційними**, називають сполуки, кристалічні ґратки яких складаються з поліатомних угруповань (комплексів), здатних існувати самотійно.

Реакції, в результаті яких одержують комплекси, називають **реакціями комплексоутворення, або комплексоутворенням**.

Роль центрів координації найчастіше виконують катіони перехідних металів (**метали VIII групи, підгруп Cu та Zn**), інколи аніони (**I<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, NCS<sup>-</sup>**) або нейтральні атоми (**B, Si, P, N**).

Комплекси, ліганди яких швидко заміщуються іншими лігандами, називають **лабільними**. Комплекси, що мають протилежну здатність до взаємодії, – **інертними**.

## Дисоціація комплексних сполук



Константа дисоціації (константа нестійкості):

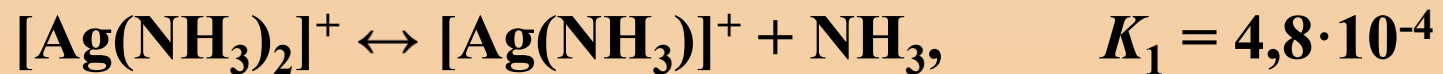
$$K_{\text{дис}} = ([\text{Ag}^+] [\text{NH}_3]^2) / [[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+] = 5,8 \cdot 10^{-8}$$

Константа утворення (константа стійкості):

$$K_{\text{утв}} = [[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+] / ([\text{Ag}^+] [\text{NH}_3]^2) = 1,7 \cdot 10^7$$

Для стійких комплексів  $K_{\text{дис}} < 10^{-5}$ , для малостійких  $K_{\text{дис}} > 10^{-1}$ .

Вторинна дисоціація відбувається ступінчасто:



$$K_{\text{дис}} = K_1 \cdot K_2 \dots K_n,$$

$$K_{\text{дис}} = 5,8 \cdot 10^{-8}$$

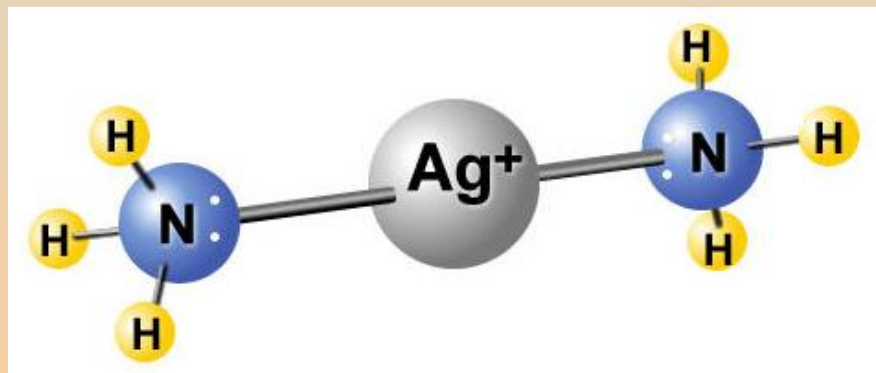
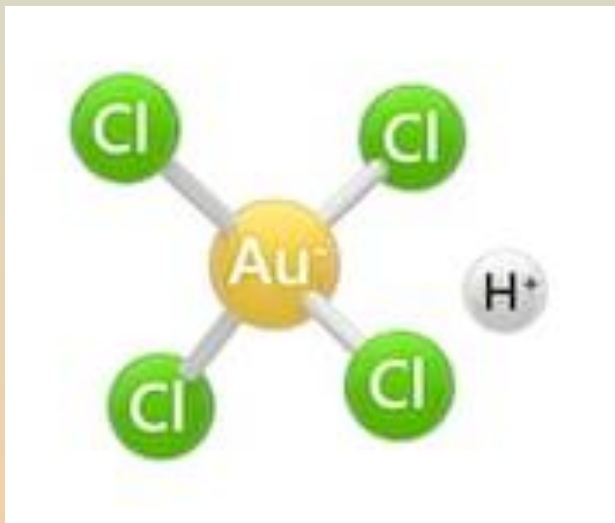
# Класифікація комплексних сполук

За належністю до певного класу сполук:

**комплексні кислоти** ( $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ )

**комплексні основи** ( $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ )

**комплексні солі** ( $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ )



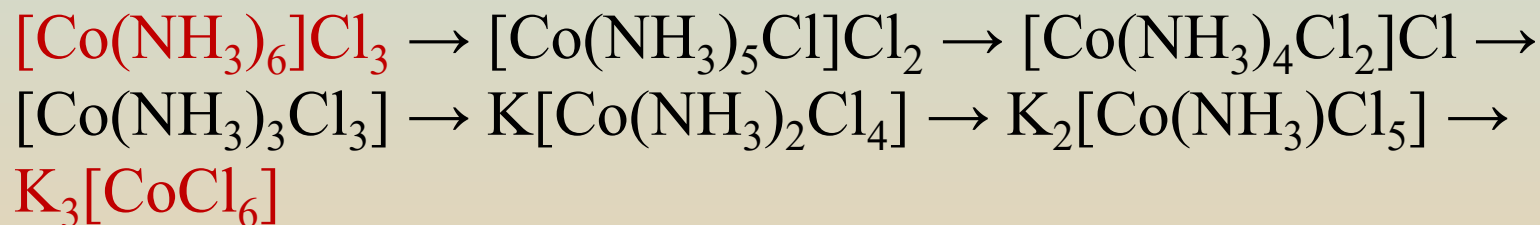
За природою лігандів:

**аквокомплекси** ( $[\text{Ac}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ )

**амінокомплекси** ( $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ )

**ацидокомплекси** ( $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ ,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ )

**гідроксокомплекси** ( $\text{K}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$ )



За характером сумарного електростатичного заряду:

**катионні** ( $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+\text{Cl}^-$ )

**аніонні** ( $\text{K}^+_2[\text{PtCl}_6]^{2-}$ )

**нейтральні** ( $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ )

За координаційною ємністю лігандів

За координаційним числом центрального атома

# Природа центрального атома та характер його зв'язку з лігандами

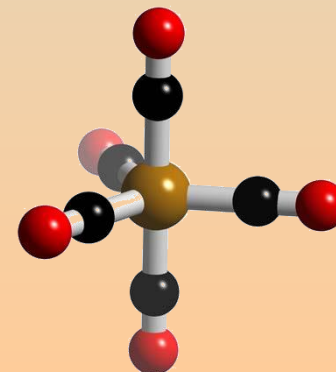
**Моноядерні сполуки з позитивним ступенем окиснення центрального атома (акво-, аміно-, ацидокомплекси).**

**Полядерні сполуки, які містять два або кілька центральних атомів того самого або різних елементів з позитивним ступенем окиснення ( $[(\text{H}_3\text{N})_5\text{Co}-\text{O}-\text{O}-\text{Co}(\text{NH}_3)_5]\text{Br}_4$ ).**

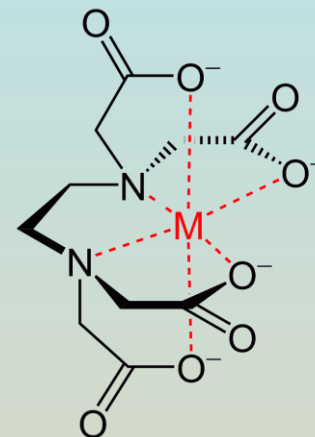
**Зв'язувальні містки:  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{O}-\text{O}-$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{SO}_4$ .**

**Сполуки з негативним ступенем окиснення центрального атома ( $\text{Cs}[\text{I}(\text{I}_2)_4]$ ,  $\text{Na}_2[\text{S}_3]$ ,  $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ ).**

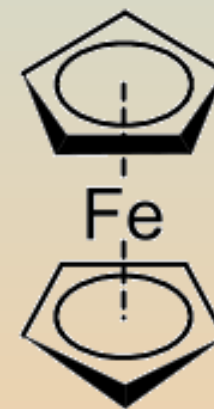
**Сполуки з нульовим ступенем окиснення центрального атома ( $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ ).**



**Хелатні та внутрішньокомплексні сполуки**, які містять бі- або полідентатний ліганд, який “захоплює” центральний атом, утворюючи цикл.

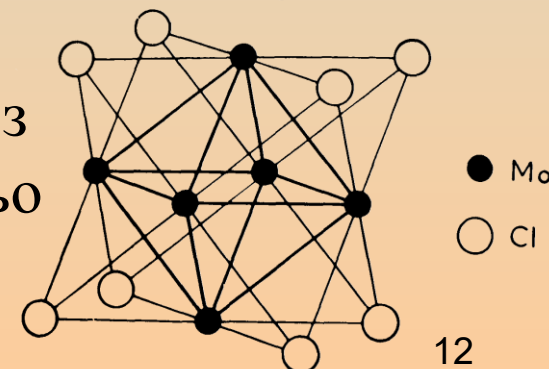


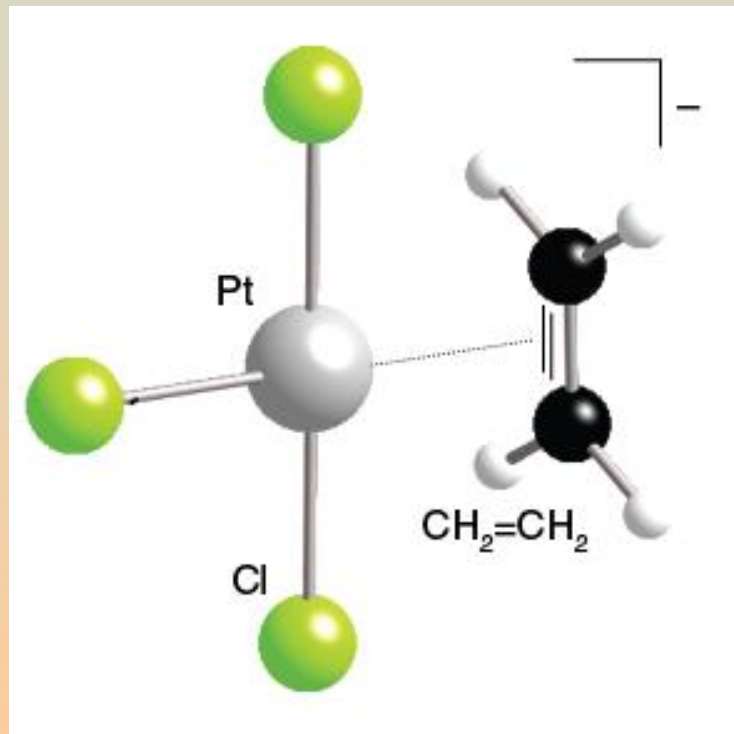
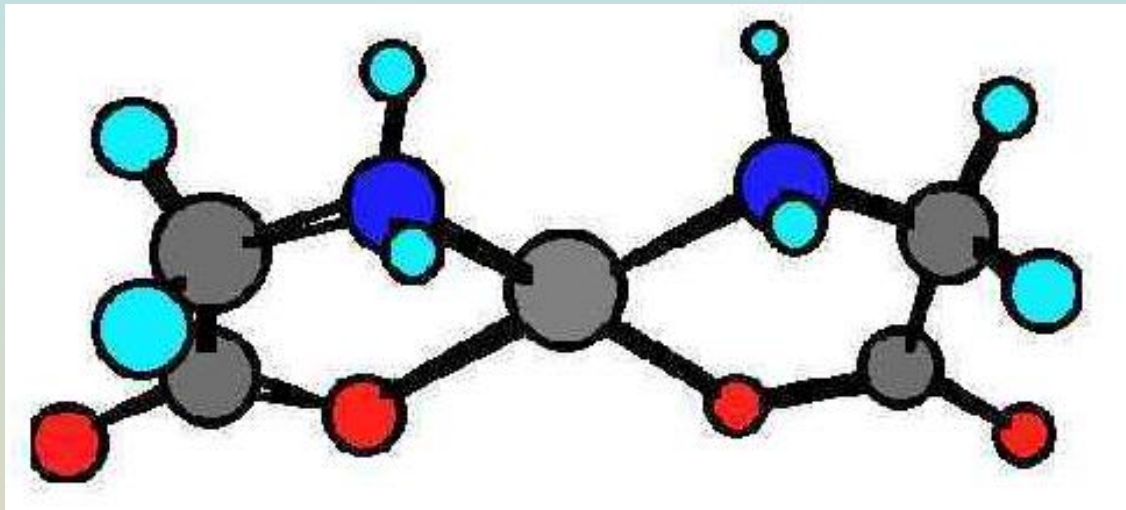
**$\pi$ -Комплекси** містять ліганди з  $\pi$ -зв'язками, які координуються центральним атомом через систему  $\pi$ -зв'язків ( $\text{K}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]$ ).



**Сандвічеві сполуки**, будова яких нагадує бутерброд, оскільки їхні центральні атоми розташовані між площинами двох лігандів.

**Кластерні сполуки**, що містять угруповання з двох або кількох атомів металів, безпосередньо зв'язаних один з одним в оточенні лігандів.

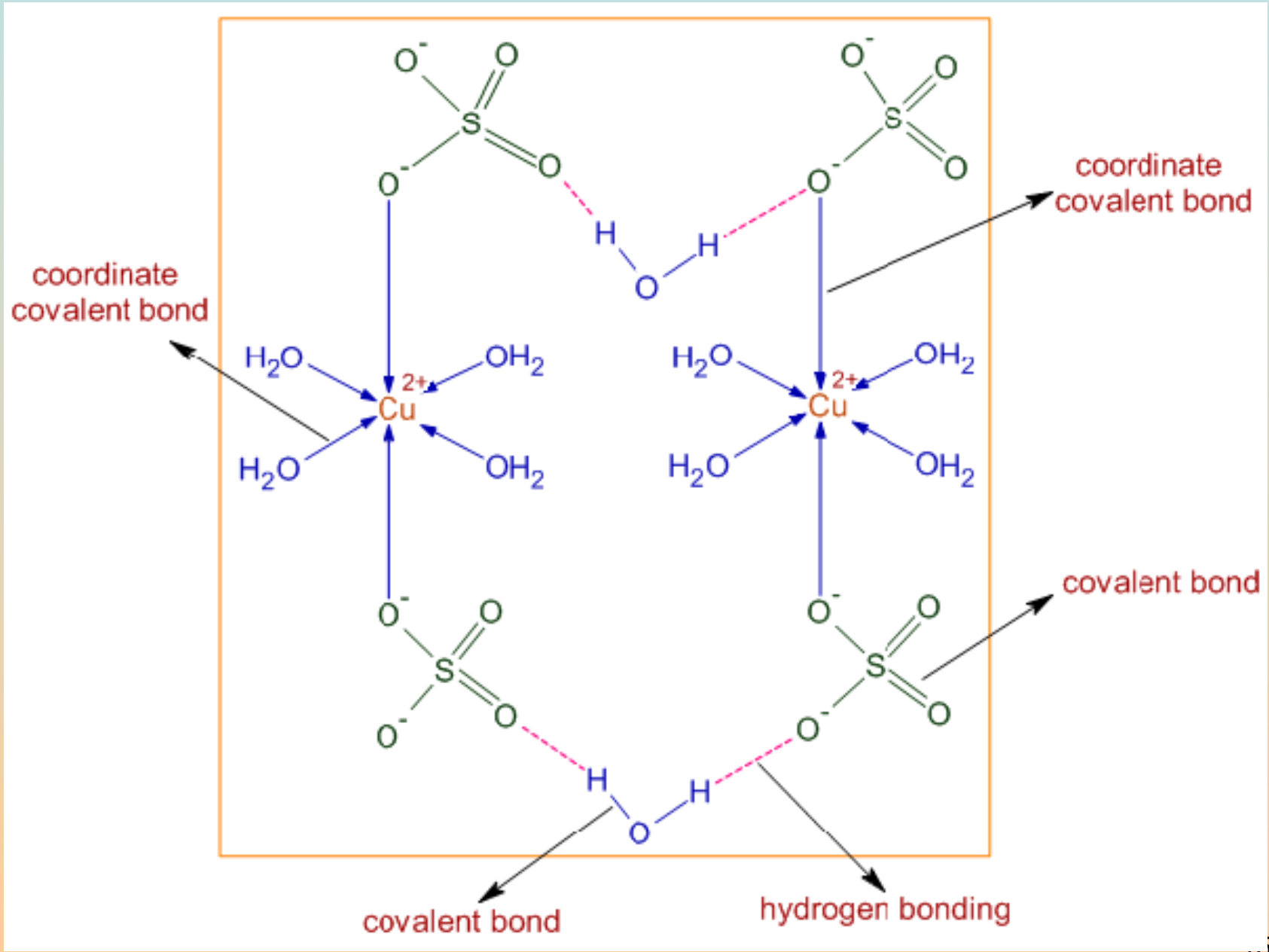




**Клатрати, або сполуки включення**, утворені заглибленням молекул або атомів однієї речовини у вільні порожнини кристала або у порожнину великої молекули іншої речовини ( $4\text{Xe}\cdot 23\text{H}_2\text{O}$ ).

**Адукти** – комплексні сполуки, що утворюються в результаті реакції приєднання двох нейтральних молекул, одна з яких є донором, а друга акцептором електронів ( $\text{F}_3\text{B}:\text{NH}_3$ ).

**Надкомплексні сполуки**, кількість лігандів в яких перевищує координаційне число комплексоутворювача ( $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ).



# Номенклатура комплексних сполук

Спочатку називають простий або комплексний катіон, потім – простий або комплексний аніон.

Називаючи комплексні іони, насамперед вказують ліганди (L) – аніонні, нейтральні та катіонні, а потім центральний атом (M), не розділяючи їх:  $[M L^+ L^0 L^-]$ .

$H^-$  – гідридо-

$F^-$  – флюоро-

$O^{2-}$  – оксо-

$O_2^{2-}$  – пероксо-

$S^{2-}$  – тіо-

$OH^-$  – гідроксо-

$CN^-$  – ціано-

$NCO^-$  – ціанато-

$SCN^-$  – тіоціанато-

$NCS^-$  – ізотіоціанато-

$NO_2^-$  – нітро-

$ONO^-$  – нітрито-

$NH_2^-$  – амідо-

$NH^{2-}$  – імідо-

$C_2O_4^{2-}$  – оксалато-

$NH_2(CH_2)_2NH_2$  –

етилендіамін-

$H_2O$  – аква-

$NH_3$  – амін-

$CO$  – карбоніл-

$NO$  – нітрозил-

$H^+$  – гідрогено-

$H_3O^+$  – оксоно-

$NH_4^+$  – амоно-

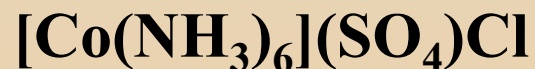
$N_2H_5^+$  – гідразино-



гідроген **гекса**карбонілванадат(І)



**тетра**мінкупрум(ІІ) **ди**гідроксид



**три**флюоро**три**аквахром(ІІІ)

