

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДОНЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ВАСИЛЯ СТУСА
ХІМІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ
КАФЕДРА НЕОРГАНІЧНОЇ ТА АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ

*Г. М. Розанцев, С. В. Радіо, К. В. Борисова,
Н. І. Гумерова, К. В. Єрошина*

**КООРДИНАЦІЙНА ХІМІЯ.
НОМЕНКЛАТУРА, ІЗОМЕРІЯ І БУДОВА**

*Навчальний посібник для студентів спеціальності «Хімія»
денної і заочної форм навчання*

Вінниця
ДонНУ імені Василя Стуса
2017

УДК 54-386(075.8)

ББК Г1Я73

К 65

Укладачі:

Г. М. Розанцев, д-р. хім. наук, проф.;

С. В. Радіо, канд. хім. наук;

К. В. Борисова, канд. хім. наук;

Н. І. Гумерова, канд. хім. наук;

К. В. Єрошина.

Рецензенти:

А. П. Ранський, д-р хім. наук, зав. кафедрою хімії та хімічної технології Вінницького національного технічного університету;

О. М. Швед, проф., д-р хім. наук, в. о. зав. кафедрою органічної хімії ДонНУ імені Василя Стуса.

*Затверджено на засіданні Вченої ради
Донецького національного університету імені Василя Стуса
(протокол № 7 від 25.05.2017 р.)*

К 65 Координаційна хімія. Номенклатура, ізомерія і будова: навчальний посібник / Г. М. Розанцев, С. В. Радіо, К. В. Борисова, Н. І. Гумерова, К. В. Єрошина. – Вінниця: ДонНУ імені Василя Стуса, 2017. – 102 с.

У навчальному посібнику викладено теоретичний матеріал до курсу «Координаційна хімія», що стосується основних понять номенклатури, ізомерії та будови комплексних сполук. У першу чергу матеріал розроблено для студентів, які навчаються за спеціальністю «Хімія» денної і заочної форми навчання, та аспірантів хімічних спеціальностей, які прагнуть вивчити або поглибити теоретичні знання з координаційної хімії. Посібник може бути корисним для науковців та інженерно-технічних фахівців-хіміків.

УДК 54-386(075.8)

ББК Г1Я73

© Розанцев Г. М., Радіо С. В., 2017

© Гумерова Н. І., Борисова К. В., 2017

© Єрошина К. В., 2017

© ДонНУ імені Василя Стуса, 2017

ЗМІСТ

ВСТУП.....	4
1. Координаційна хімія та етапи її розвитку	5
2. Основні поняття та позначення координаційної хімії.....	11
2.1. Зовнішня та внутрішні сфери координаційних сполук.....	11
2.2. Ліганди та їхні характеристики	12
2.3. Центральний атом та його характеристики.....	16
3. Номенклатура координаційних сполук.....	22
3.1. Досистематична номенклатура.....	22
3.2. Систематична номенклатура.....	23
4. Просторова інтерпретація координаційних чисел.....	33
5. Ізомерія координаційних сполук	42
5.1. Іонізаційна ізомерія.....	42
5.2. Сольватна ізомерія	43
5.3. Конформаційна ізомерія.....	44
5.4. Ізомерія зв'язку.....	45
5.5. Ізомерія лігандів	47
5.6. Координаційна ізомерія та координаційна полімерія	47
5.7. Геометрична ізомерія.....	49
5.8. Оптична ізомерія.....	52
6. Хімічний зв'язок у координаційних сполуках	57
6.1. Метод валентного зв'язку в координаційній хімії.....	57
6.2. Теорія кристалічного поля	64
6.3. Метод молекулярних орбіталей.....	84
6.4. Локалізовані молекулярні орбіталі.....	96
6.5. Ізолобальність.....	96

ВСТУП

У середині минулого сторіччя координаційна хімія почала існувати як самостійна наука й дуже швидко завоювала передові позиції в теоретичній та експериментальній хімії й почала відігравати інтегруюче значення в хімічній науці. Сьогодні дуже важко уявити собі такий розділ хімії, в якому б не використовувалися координаційні сполуки.

У неорганічній хімії більшість сполук – це комплекси d-металів. Важко уявити собі таку органічну молекулу (або іон) яка б не могла бути лігандом у комплексах. В аналітичній хімії є цілий розділ під назвою комплексометрія. У фізичній хімії найбільше різноманіття механізмів зафіксовано саме в комплексах. Біохімія вивчає біокомплекси (ген гемоглобіну, хлорофіл, цитрохром, вітаміни тощо), без яких неможливе функціонування живих організмів, велике число комплексів вже проникло в фармакологію та медичну хімію, суттєву роль відіграють комплекси в гетерохімії та хімічній технології.

Саме тому даний навчальний посібник буде корисним не тільки студентам, що вивчають курс «Координаційна хімія», але й магістрантам і аспірантам, що займаються виконанням сучасних наукових досліджень і накопичують матеріал для кваліфікаційних робіт і дисертацій.

У навчальному посібнику наведено не тільки традиційний матеріал, а й сучасні положення теоретичної хімії в розрізі характеристики будови та властивостей координаційних сполук. Основні поняття й закони виділено курсивом. Для більш детального сприйняття матеріалу його проілюстровано багаточисельними простими прикладами.

Авторам буде дуже приємно, якщо наведений у навчальному посібнику матеріал виявиться корисним під час вивчення академічних курсів або виконанні наукових досліджень.

1. КООРДИНАЦІЙНА ХІМІЯ ТА ЕТАПИ ЇЇ РОЗВИТКУ

У сучасній систематиці неорганічних речовин всі складні речовини розподіляють на дві великі групи: сполуки першого порядку та сполуки вищого порядку. До перших відносяться складні речовини, молекули яких утворені атомами двох елементів (бінарні сполуки): оксиди, галогеніди, нітриди, сульфідиди, фосфідиди, бориди, карбідиди, силіциди та ін. Проте не все так однозначно, як здається на перший погляд, і таке відношення абсолютно точне, лише якщо мова йде про речовини в газуватому агрегатному стані або якщо мова йде про моно-, а не полісполуки. Так, газуватий AuCl_3 відноситься до сполук I порядку, тоді як димери Au_2Cl_6 , з яких побудовано кристалічну решітку твердого хлориду аурому

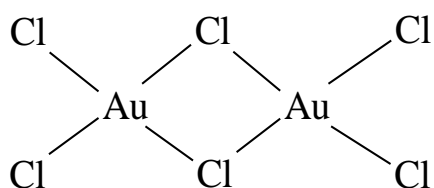


Рис. 1 – Будова кристалічної решітки Au_2Cl_6 .

(III), відносяться до сполук вищого порядку. Сульфід Na_2S відноситься до сполук I порядку, а полісульфід Na_2S_5 , у якого є один аніон S^{2-} і чотири нейтральні ліганди S ($-\text{Na}[\text{S}(\text{S})_4]$), до сполук вищого порядку. Прості йодиди MeI_n – сполуки I порядку, проте KI_3 , аніон якого містить I^+ та 2I^- ($(\text{I}-\text{I}-\text{I})^-$), – до вищого. Фосфору(V) хлорид PCl_5 у кристалічному стані має не молекулярну, а йонну решітку, в якій чергуються катіони $[\text{PCl}_4]^+$ та аніони $[\text{PCl}_6]^-$, і тому відноситься до сполук вищого порядку. Оксид Cl_2O_4 – сполука I порядку, тоді як I_2O_4 , який є іодилу йодатом $(\text{IO})\text{IO}_3$, – сполука вищого порядку. Таких прикладів здавалось би елементарних бінарних сполук можна навести багато, тому віднесення до сполук I порядку не таке просте, як здається на перший погляд.

До сполук вищого порядку відносяться молекули, які утворені атомами трьох і більше елементів, один з яких є центральним, та полісполуки, що не увійшли до сполук I порядку: гідроксиди (луги, основи, амфотерні гідроксиди та кислоти), солі, подвійні оксиди (Fe_3O_4 – Fe_2FeO_4 ; Tl_2O_2 – TlTlO_2), полісульфідиди, полігалогенідиди та ін.

Серед таких сполук виділяють групу простих сполук вищого порядку та координаційних сполук вищого порядку. Проте такий розподіл виглядає досить умовним та суперечливим, адже на сьогоднішній день відсутнє однозначне визначення поняття координаційна сполука. Були спроби зв'язати це поняття з якимось особливим для частини атомів координаційним зв'язком, який за Альфредом Вернером задає так звану побічну валентність, тоді як інші зв'язані ковалентним зв'язком і задають головну валентність. В разі такого підходу в аніоні SiF_6^{2-} чотири атоми флуору зв'язані з силіцієм звичайним зв'язком, тому

головна валентність дорівнює 4, тоді як два атоми флуору зв'язані координаційним зв'язком, і побічна валентність – 2, а загальна валентність Силіцію – 6. Проте всі 6 зв'язків Si–F однотипні і мають однакову енергію й довжину, а тому немає ніяких підстав ділити ці зв'язки на два типи. Сучасна теорія хімічного зв'язку вказує на те, що всі шість зв'язків ковалентні, але чотири з них утворені за обмінним, а два – за донорно-акцепторним механізмом. Проте, якщо вважати, що зв'язки утворює не атом Si, а йон Si^{4+} , то їх всі можна отримати за донорно-акцепторним механізмом, що найчастіше і реалізується в моделях комплексів при розрахунках у квантовій хімії.

Велике число випадків скасовує пропозицію про можливість існування в розчинах складових частин координаційної сполуки, на відміну від складових частин простої. Безумовно, що такі високозарядні катіони, як Si^{4+} з SiF_6^{2-} та Nb^{5+} з NbF_7^{2-} або аніони H^- , O^{2-} , $[\text{Ph}(\text{O})\text{--CH=N--CH}_2\text{--COO}]^{2-}$ не можуть існувати в розчинах, тому що реагують із розчинником. У той же час вказані частинки стабільні в комплексах. До того ж, деякі органічні сполуки, наприклад, дііміни не вдається синтезувати в розчині без комплексоутворення.

Разом із тим при вивченні координаційної хімії бажано все-таки визначити, що таке координаційна сполука і що таке комплекс, навіть якщо таке визначення і не буде всеохоплюючим. Найпростіше визначення вдається дати через склад і будову координаційної частинки без урахування її властивостей та поведінки, бо саме остання і вносить у визначення згадані вище суперечності.

Отже, **комплекс** – це частинка, до складу якої входить центральний атом та розташовані навколо нього в вершинах поліедра атоми або йони – ліганди. Комплекс – це самостійна одиниця, яка може існувати у різних агрегатних станах: в твердій фазі, якщо вона незаряджена, та в розчинах, якщо має заряд.

Нейтральні або заряджені комплекси, зв'язані з протійонами, називають координаційними сполуками, які традиційно відносять до комплексних кислот, основ, солей та ін.

Приклад 1. Розділіть комплекси та координаційні сполуки: $\text{Co}_2(\text{CO})_9$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$, H_2SiF_6 , $\text{KFe}(\text{CO})_4$. Вкажіть у координаційних сполуках комплекси.

Розв'язання: Координаційні сполуки: $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$ – основа, $\text{KFe}(\text{CO})_4$ – сіль, $\text{Co}_2(\text{CO})_9$ – нейтральний комплекс.

Комплекси: $\text{Co}_2(\text{CO})_9$ – нейтральний, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ – аніонний, $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ – катіонний. У складі координаційних сполук комплекс: $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ – катіонний, SiF_6^{2-} та $\text{Fe}(\text{CO})_4^-$ – аніонні.

Історія розвитку координаційної хімії починається приблизно з кінця XVIII ст. і може бути умовно розбита на три етапи:

- накопичення інформації про практичне використання та бруто-склад координаційних сполук без вивчення їхнього істинного складу та будови (стародавні часи – XVIII ст.);

- синтез, вивчення та класифікація координаційних сполук із створенням теоретичних основ координаційної хімії (XVIII–XX ст.);

- синтез і дослідження супрамолекулярних координаційних сполук (кінець XX ст. – до наших днів).

На першому етапі спочатку накопичувався матеріал про можливості використання природніх комплексів, що були основою коштовного каміння (смарагд $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$, топаз $\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{F},\text{OH})_2$, гранат $(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn})_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$, кіаніт $\text{Al}_2\text{O}(\text{SiO}_4)$, олександрит $(\text{BeAl}_2\text{O}_4)$); чорнил (XI ст. Ібн Бадіс описав рецепти чорнил на основі Fe (III), Sb (III), Hg(II) та органічних кислот рослинного походження); фарб (XV ст. масляні фарби); матеріалів для обробки шкір (Месопотамія 500 р. до н. е.) тощо. Значно пізніше для застосування почали синтезувати комплексні сполуки, навіть без дослідження їхнього складу. Так, Геббер в IX ст. розчинив Au в суміші HCl та HNO_3 , яка відома під назвою «царська водка», (нині відома реакція $\text{Au} + \text{HNO}_3 + 4\text{HCl} \rightarrow \text{H}[\text{AuCl}_4] + \text{NO}\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$); в середньовіччі знайшли «травлену» кислоту (нині $\text{ZnCl}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{H}[\text{ZnCl}_3]$); А. Лібавій у 1597 р. спостерігав синє забарвлення при дії аміаку на сіль міді (нині $\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$); І. Р. Глаубер у 1648 р. розчинив AgCl в амоніаку (нині $\text{AgCl} + 2\text{NH}_3 \rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$) тощо.

На початку другого етапу було синтезовано велику кількість одноядерних комплексних сполук і встановлено їхній склад, який задавався бруто-формулами, тому що істину формулу без прямого вивчення будови і навіть при відсутності теоретичних основ можливої будови записати було неможливо. Так, у 1704 р. Ф. Дісбах одержав «берлінську блакить» (від розчинної світло-синього кольору $\text{KCN} \cdot \text{Fe}(\text{CN})_2 \cdot \text{Fe}(\text{CN})_3$ (нині $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) до темно-синього осаду $3\text{Fe}(\text{CN})_2 \cdot 4\text{Fe}(\text{CN})_3$ (нині $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$). У 1705 р. Я. Вайц синтезував солі кобальту, що змінюють свій колір під час нагрівання $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – рожева (нині $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$), $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – червона (нині $[\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$), $2\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – синьо-фіолетова (нині $\text{Co}[\text{CoCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$), 2CoCl_2 – синя (нині $\text{Co}[\text{CoCl}_4]$); у 1798 р. Тассер повідомив, що з аміачного розчину Co(II) випадають світло-червоні кристали $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ (нині $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$); у 1856 р. Несслер відкрив якісний аналітичний реактив на іон Амонію $2\text{KI} \cdot \text{HgI}_2$ (нині реактив Несслера $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$). У 1852 р. Фермі показав «кольоровий код» аміакатів кобальту(III) (Табл. 1).

У 1805 р. А. А. Мусін-Пушкін синтезував $MCl_2 \cdot PtCl_4$ (нині $Mg[PtCl_6]$, $Ba[PtCl_6]$); у 1828 р. для виготовлення платинових монет П. Г. Соболевський синтезував $2NH_4Cl \cdot PtCl_4$ (нині $(NH_4)_2[PtCl_6]$), з якої добували платину у 1850–1860 рр, К. К. Клаус відкрив Рутеній і синтезував багато його комплексів.

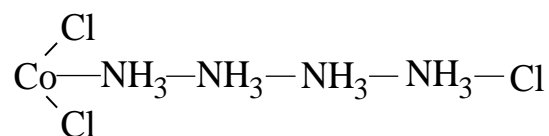
Таблиця 1

Аміакати кобальту

Склад	Колір	Назва	Формула і йони
$CoCl_3 \cdot 6NH_3$	жовтий	лутеосіль	$[Co(NH_3)_6]^{3+} 3Cl^-$
$CoCl_3 \cdot 5NH_3 \cdot H_2O$	червоний	розеосіль	$[Co(NH_3)_5(H_2O)]^{3+} 3Cl^-$
$CoCl_3 \cdot 5NH_3$	малиновий	пурпуреосіль	$[CoCl(NH_3)_5]^{2+} 2Cl^-$
$CoCl_3 \cdot 4NH_3$	зелений	празеосіль	транс – $[CoCl_2(NH_3)_4]^+ Cl^-$
	фіолетовий	віолеосіль	цис – $[CoCl_2(NH_3)_4]^+ Cl^-$

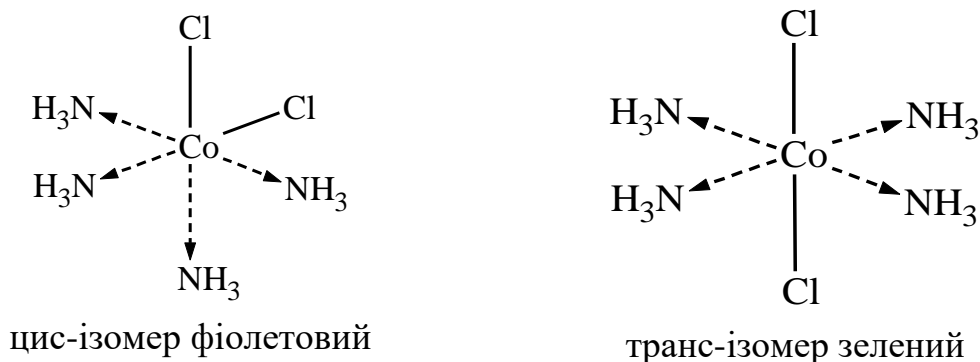
З середини XIX ст. почали з'являтися перші теорії про будову комплексів. У 1837 р. Т. Грем запропонував амонійну теорію будови, згідно з якою атом металу, відповідно його валентності, приєднує до себе певну кількість NH_3 у результаті відщеплення H^+ від NH_4^+ . Цю теорію доповнив А. В. Гофман, який припустив, що більше число N в сполуці, ніж дозволяє валентність металу можна пояснити наявністю зв'язків $N-N$: $Cl-NH_2-Ag-NH_2-Cl$ (Т. Грем), $Co-(-NH_2(Cl)-NH_3)$ (А. В. Гофман).

У 1854–1856 рр. Клаус показав, що в аміакатах усі NH_3 однакові, а їхнє число дорівнює кількості води в гідратах. Він перший, по суті, спробував сформулювати поняття ліганд і координаційне число. К. Бломстранд створив, а його учень С. Ієргенсен розвинув так звану ланцюгову теорію, згідно з якою деякі елементи можуть мати високу, нехарактерну за мірками того часу, валентність. Деякі атоми можуть подібно карбону утворювати ланцюги з молекул або кислотних залишків. Існує два типи кислотних залишків: іоногенні – здатні заміщуватися і приєднуватися до металу через H_2O або NH_3 , та неіоногенні – здатні безпосередньо приєднуватися до металу. Наприклад,



У 1891 р. А. Вернер на базі вже великого дослідницького матеріалу вивів концепцію, яка згодом увійшла в теорію як будова координаційних сполук А. Вернера. За цією концепцією в додаток до головної валентності існує побічна валентність, що дозволяє $Co(III)$, який має головну валентність 3, приєднувати

не 3, а 6 молекул аміаку. В 1893 р. А. Вернер запропонував ще одну концепцію про напрямлену валентність і показав що празео- і віолео-солі з табл. 1 є геометричними ізомерами.



Завершив свою теорію будови координаційних сполук А. Вернер у 1905 р. в першій в історії хімії монографії «Нові погляди в області неорганічної хімії». Пізніше Г. Н. Льюїс пояснив ідеї А. Вернера в рамках електронної теорії хімічного зв'язку. В 1927 р. Н. В. Сіджвік припустив, що центральний іон намагається приєднати таке число електронів лігандів, щоб його ефективний атомний номер (ЕАН) був як у сусіднього благородного газу. Так Co^{3+} має 24 електрони, 6 дають $\text{N} \begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \end{matrix} \text{H}$ 12 електронів, тоді ЕАН Co^{3+} в $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ дорівнює $24 + 12 = 36$ електронів, точно як у Кг. Значний внесок у розвиток теорії Вернера здійснили Н. С. Курнаков (правило Курнакова), Л. А. Чугаєв (правило циклів), І. І. Черняєв (правило транс-впливу). Ці правила дозволили проводити цілеспрямований синтез координаційних сполук. У середині ХХ ст. з'явилися роботи з дослідження π -комплексів, в яких ненасичені або ароматичні молекули зв'язуються з центральним атомом не одним атомом ліганду, а певним фрагментом. Усе це дозволило координаційній хімії, яка була розділом неорганічної хімії, стати окремою хімією, а її поняття та закони стали фундаментальними положеннями теоретичної хімії.

Третій, сучасний етап розвитку хімії, який почався в останні десятиріччя ХХ ст., пов'язують з бурхливим розвитком нанотехнологій та хімії поверхні. Це змусило координаційну хімію перейти від молекулярних структур до синтезу функціональних матеріалів, що мають багаторівневу просторову організацію і, фактично, започаткувало новий етап розвитку вже супрамолекулярної координаційної хімії. В 1987 р. Ж. М. Льюїс визначив *супрамолекулярну хімію* як хімію за межами молекул, що описує складні утворення, які є результатом асоціації двох або більше хімічних часток, зв'язаних разом міжмолекулярними силами. Останній етап розвитку координаційної хімії тільки-но стартував, отже, його дослідження і відкриття ще попереду.

Контрольні запитання та завдання

1. Поясніть поняття «сполуки першого і вищого порядку»? Наведіть приклад таких сполук.
2. Виберіть серед наведених сполуки першого порядку: NaCl , KNO_3 , Ca(OH)_2 , Fe_2O_3 , Pb_3O_4 , FeS , FeS_2 , H_2S , H_2SO_4 , NaCl_5 , $\text{K}_3\text{Mn(C}_2\text{O}_4)_3$.
3. Дайте визначення термінам «комплекс» та «координаційна сполука». Покажіть, чим відрізняються ці визначення.
4. Перерахуйте етапи розвитку координаційної хімії.
5. Наведіть амонійну теорію будови координаційних сполук Т. Грема. Запропонуйте графічну формулу $[\text{Cu(NH}_3)_4]\text{Cl}_2$.
6. Вкажіть механізм утворення зв'язку, що задає за Вернером головну валентність. Наведіть схему його утворення.
7. Вкажіть механізм утворення зв'язку, що задає за Вернером побічну валентність. Наведіть схему його утворення.
8. З точки зору ефективного атомного номера Н. В. Сіджвіка поясніть, чому алюміній утворює гексааміакат, а берилій тільки тетрааміакат.
9. Розділіть комплекси та координаційні сполуки: Zn(en)_3^{2+} ; $\text{Co(NH}_3)_5\text{SO}_4^+$; $\text{IrCl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{3-}$; $[\text{Cr(H}_2\text{O)}_6]_2(\text{SO}_4)_3$; $\text{K}_3\text{Mn(C}_2\text{O}_4)_3$; $[\text{V(CN)}_2\text{Br}_2]\text{Br}$; W(CO)_6 ; $\text{Rh(NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3$; $\text{Pt(NH}_3)_4(\text{I})(\text{Br})^{3+}$. Вкажіть у координаційних сполуках комплекси.

2. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ ТА ПОЗНАЧЕННЯ КООРДИНАЦІЙНОЇ ХІМІЇ

Після публікації в 1893 р. статті А. Вернера «Додаткові відомості про будову неорганічних сполук», в якій наведено основні положення координаційної теорії, з'явилася потреба введення нових понять та позначень для розгляду тоді нових неорганічних речовин, названих координаційними сполуками. Є сенс ще раз показати різницю між поняттям «координаційна сполука» та «комплекс», перед тим як розглядати їхні складові частинки. **Комплекс** – сполука вищого порядку, що утворюється внаслідок координації навколо атома певної кількості інших іонів або молекул. Ясно, що в цьому визначенні мова йде про моноядерні комплекси, якщо мати справу з поліядерними, то йони (або молекули) координуються навколо декількох атомів. **Координаційна сполука** – це нейтральний або заряджений комплекс з протийонами.

2.1. Зовнішня та внутрішні сфери координаційних сполук

Введене вище поняття про комплекс в номенклатурі IUPAC до 1991 р. називали внутрішньою сферою, а протийони координаційної сполуки – зовнішньою сферою.

Зовнішня сфера – це простий катіон, або аніон (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , SO_4^{2-} та ін.). Основною характеристикою зовнішньої сфери є заряд – додатний або від'ємний. Зовнішня сфера з внутрішньою практично завжди зв'язані йонним зв'язком.

Внутрішня сфера (комплекс) – це складний катіон, аніон або молекула, що утворюється внаслідок координації навколо атома певної кількості інших іонів або молекул. На відміну від зовнішньої сфери, комплекс може бути як зарядженим, так і нейтральним; тобто може бути три типи комплексу:

- катіонні комплекси $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$;
- аніонні комплекси $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$;
- нейтральні комплекси $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$, $\text{Co}_2(\text{CO})_9$.

Приклад 2. Покажіть зовнішню та внутрішню сфери координаційних сполук та наведіть їхні характеристики: $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Br}$, $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Розв'язання: Простий аніон Br^- – зовнішня сфера, складний катіон $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$ – внутрішня сфера.

Молекула $\text{Cr}(\text{CO})_6$ – внутрішня сфера.

Простий катіон K^+ – зовнішня сфера, складний аніон $[Fe(CN)_6]^{3-}$ – внутрішня сфера. Характеристиками зовнішньої та внутрішньої сфери є заряди, що наведені в формулах.

Частинки, що входять до внутрішньої сфери (комплексу) зв'язані між собою ковалентним зв'язком. Таким чином у водному розчині координаційні сполуки можуть бути як сильними електролітами і дисоціювати повністю на зовнішню і внутрішню сфери, так і слабкими електролітами або неелектролітами, якщо не мають зовнішньої сфери, або мова йде про неповну дисоціацію комплексу, що буває майже завжди.

Приклад 3. Спрогнозуйте поведінку у розчині частинок $H_2[PtCl_6]$, $Fe(CO)_5$, $[PtCl_2(NH_3)_2]$, $Cu(CN)_2^-$, $[Ag(NH_3)_2]OH$.

Розв'язання: При дисоціації координаційних сполук на зовнішню та внутрішню сфери утворюються йони: $2H^+$ та $[PtCl_6]^{2-}$, OH^- та $[Ag(NH_3)_2]^+$, тому ці дві сполуки – сильна кислота $H_2[PtCl_6]$ та луг $[Ag(NH_3)_2]^+$ – сильні електроліти. Комплекси (внутрішні сфери) дисоціюють не повністю, тому $[PtCl_2(NH_3)_2]$ та $[PtCl_6]^{2-}$ дають мало йонів і відносяться до слабких електролітів. Комплекс $Fe(CO)_5$ іонів не дає і тому відноситься до неелектролітів.

При написанні формул внутрішня сфера виділяється квадратними дужками, а в разі необхідності – фігурними: $[U(NCS)_8]^{4-}$ $K_4[Fe(CN)_6]$, $\{TiCl_3[N(CH_3)_3]_2\}$. Більш точним визначенням комплексу є:

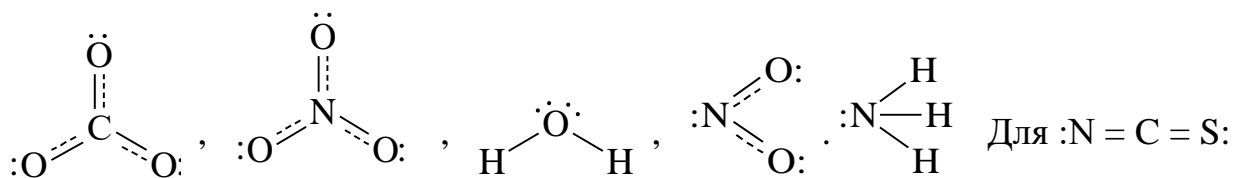
Внутрішня сфера – складна частинка, що утворюється з центрального атома та лігандів.

2.2. Ліганди та їхні характеристики

Молекули або іони, що координуються навколо центра в комплексі, називаються **лігандами** або **адентами**. Ліганди, що утворюють ковалентний зв'язок з центральним атомом за донорно-акцепторним механізмом, виступають в якості донорів. Тому до складу лігандів входять *атоми*, що несуть на собі *неподілену пару електронів*, і називаються **донорними атомами**. Найчастіше – це атоми р-неметалів: S, O, N, P, Hal, C, Se, Te та ін. Донорний атом у формулі лігандів записують першим, якщо в цьому є потреба.

Приклад 4. Вкажіть донорний атом в лігандах CO_3^{2-} , NO_3^- , NO_2^- , ONO^- , SCN^- , NCS^- , NH_3 , H_2O .

Розв'язання: в лігандах CO_3^{2-} , NO_3^- , H_2O атоми С, N та Н валентно насичені і не несуть неподіленої пари, тому донорними у них будуть атоми О:

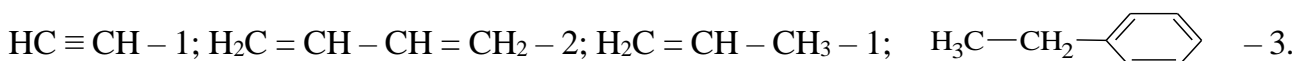


донорні атоми N, які записані першими, для $:\text{O}=\text{N}=\text{O}:$ донорний атом О, а для $:\text{S} - \text{C} \equiv \text{N}:$ – донорний атом S.

Кожний донорний атом може утворити σ -зв'язок з центральним, який надає вільну орбіталь і виступає акцептором. Цю здатність лігандів характеризує **дентатність** – число σ -зв'язків ліганда з центральним атомом, або **дентатність** – сума донорних атомів лігандів, що дають зв'язок з центральним атомом. Такі визначення не бувають актуальними для великої групи лігандів, у яких донором електронів є не неподілена пара донорного атома, а заповнені π -молекулярні орбіталі ненасичених лігандів (алкени, алкадієни, алкіни, ацени та ін.). Комплекси з такими лігандами відносять до π -комплексів, а для їхніх лігандів **дентатність** – число π -молекулярних орбіталей, що зв'язують ліганд з центральним атомом. З точки зору теорії ізоглобальності алкени та алкіни еквівалентні одному σ -ліганду, дієни двом σ -лігандам, C_5H_5^- або C_6H_6 – трьом σ -лігандам. Таким чином, їхня дентатність умовно дорівнює числу кратних зв'язків у ненасиченого вуглеводню, якщо це молекула (у випадку аніонів враховується ще й заряд). Для аніонних лігандів дентатність співпадає з зарядом аніона.

Приклад 5. З точки зору ізоглобальності вкажіть дентатність C_3H_4 , C_3H_6 , $n\text{-C}_4\text{H}_6$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5$.

Розв'язання: Дентатність дорівнює числу кратних зв'язків.



Дентатність ліганду іноді називають координаційною ємністю ліганду. Якщо ця величина дорівнює одиниці, то ліганд – монодентатний, двійці –

ді- або бідентатний, трійці – тер- або тридентатний, четвірці – тетрадентатний, п'ятірці – пентадентатний, тощо.


Приклад 6. Визначте дентатність лігандів Cl^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, PO_4^{3-} , NH_3 , $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, H_2O , $\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{NH}_2$, C_2H_4 , $n\cdot\text{C}_4\text{H}_6$, C_6H_6 , N_2H_5^+ . Обґрунтуйте визначення.

Розв'язання: В аніонних лігандів дентатність дорівнює заряду, який можна побачити на резонансній структурі (мінус на атомі, до якого приєднано електрон

заряду аніону): $:\ddot{\text{Cl}}:^-$, $:\ddot{\text{O}}^-\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\ddot{\text{O}}^-$, $\text{O}=\text{P}\begin{matrix} \text{O}^- \\ \text{O}^- \\ \text{O}^- \end{matrix}$, отже, Cl^- – моно-, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ – бі-, а PO_4^{3-} – тридентатний ліганд.

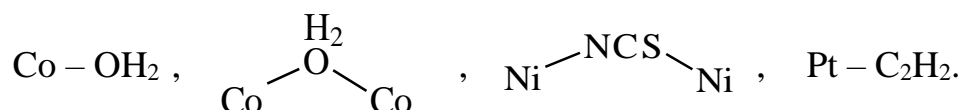
Для нейтральних дентатність – число неподілених пар електронів у різних донорних атомів: $:\text{N}\begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix}$ – моно-, $\text{H}_2\ddot{\text{N}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\ddot{\text{N}}\text{H}_2$ – бі-, $\begin{matrix} \text{H}_2\ddot{\text{N}}-\text{CH}-\text{CH}_2-\ddot{\text{N}}\text{H}_2 \\ | \\ \text{H}_2\text{C}-\ddot{\text{N}}\text{H}_2 \end{matrix}$ – тридентатний ліганди. Для монодентатної H_2O тільки

одна пара задає дентатність, тому що між О води та центральним атомом може існувати лише один σ -зв'язок. Для ненасичених вуглеводнів слід визначити число подвійних зв'язків між різними атомами С.

$\begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} > \text{C} = \text{C} < \begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix}$ – моно-, $\text{H}_2\text{C} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$ – бі-,  – тридентатні ліганди.

При визначенні дентатності слід мати на увазі, що якщо донорний атом має декілька неподілених пар, то тільки одна з них може давати σ -зв'язок з центральним атомом і давати вклад у дентатність. Такий ліганд може бути містковим, але все рівно буде монодентатним тому, що буде давати лише один σ -зв'язок на один центральний атом. При наявності потрібного зв'язку в ліганді π -комплексу лише одна π -молекулярна орбіталь (один кратний зв'язок) дає вклад в дентатність, а ліганди з четвертим зв'язком на сьогодні невідомі.

Приклад 7. Визначте дентатність ліганду в фрагментах координаційних сполук



Розв'язання: $\text{Co} - \text{OH}_2$ – (H_2O – монодентатний ліганд (друга пара на оксигені може дати π -, а не σ -зв'язок). $\begin{matrix} \text{H} & & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{O} & \\ & / & \diagdown \\ \text{Co} & & \text{Co} \end{matrix}$ – на один Co припадає один

σ-зв'язок, отже, H₂O – монодентатний ліганд. $\text{Ni}-\text{N}=\text{C}=\text{S}-\text{Ni}$ – на один Ni
 припадає один σ-зв'язок, SCN⁻ – монодентатний ліганд. $\text{Pt}-\text{III} \begin{matrix} \text{CH} \\ \text{CH} \end{matrix}$ – тільки одна
 π-зв'язуюча орбіталь дає зв'язок з Pt, C₂H₂ – монодентатний ліганд.

Таким чином, дентатність дорівнює заряду в аніонних лігандів, числу неподілених пар у катіонних та нейтральних лігандів, числу π-зв'язків у ненасичених лігандів π-комплексу. Якщо в складі ліганду різні донорні атоми, то ліганди **амполідентатні**, серед яких найчастіше бувають амбідентатні.

Приклад 8. Вкажіть амбідентатні ліганди: H₂O, OH⁻, CN⁻, SCN⁻.

Розв'язання: $\text{H}-\ddot{\text{O}}-\text{H}$, $\ddot{\text{O}}-\text{H}$, $:\text{C} \equiv \text{N}^-$, $:\text{S} - \text{C} \equiv \text{N}^-$ серед цих лігандів пари у двох різних атомів мають CN⁻ та SCN⁻, отже, вони амбідентні.

Другою характеристикою ліганду є його заряд, згідно з яким вони бувають: дуже часто нейтральні та аніонні, нечасто – катіонні.

У таблиці 2 наведено найпоширеніші серед відомих ліганди.

Таблиця 2

Назви поширених нейтральних лігандів

Формула	Назва	Донорний атом	Дентатність	Умовні позначення
H ₂ O	аква	O	1	aq
NH ₃	амін	N	1	
NH ₂ R	алкіламін	N	1	
NHR ₂	діалкіламін	N	1	
NR ₃	триалкіламін	N	1	NMe ₃
N(C ₆ H ₅) ₃	трифеніламін	N	1	NPh ₃
P(C ₂ H ₅) ₃	триетилфосфін	P	1	
NH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂	етилендіамін	N	2	en
C ₅ H ₅ N	піридин	N	1	py
NC ₅ H ₄ – C ₅ H ₄ N	біпіридил	N	2	bipy
NH ₂ CH ₂ – CH(NH ₂) – CH ₂ NH ₂	1,2,3-пропантриамін	N	3	ptn
CH ₂ = CH – C ≡ C – CH = CH ₂	дивінілацетилен			dva
C ₆ H ₆	бензол	–	3	PhH

2.3. Центральний атом та його характеристики

Центральний атом (іон) – атом, що утворює зв'язки з лігандами, або атом, навколо якого в вершинах поліедру розташовані донорні атоми лігандів. Центральний атом (комплексоутворювач) зазвичай утворює з лігандами σ -зв'язки, надає вільну орбіталь і виступає акцептором, а у випадку π -комплексів утворює багатоцентровий π -зв'язок. Найчастіше центральним атомом виступають атоми перехідних металів (d- та f-елементи), тоді як р- і особливо s-елементи до цього не дуже схильні. Центральний атом характеризується **зарядом**, який дорівнює його ступеню окиснення в координаційній сполуці або в комплексі. Найпоширенішим є додатний заряд центрального атома, тоді як нейтральний та особливо від'ємний бувають не так вже й часто. Така ситуація виникає тому, що, по-перше, додатні ступені окиснення більш характерні для елементів періодичної таблиці, ніж від'ємні, а співвідношення між ними можна приблизно оцінити по співвідношенню між металами та неметалами. По-друге, позитивно заряджені ліганди мало характерні, тому до негативно зарядженого центрального атома приєднуються, як правило, нейтральні ліганди. У випадку додатного заряду у комплексоутворювача відбувається сильне відштовхування між зарядами центрального атома та неподіленою парою ліганда, і тому такі комплекси виявляються нестійкими.

Приклад 9. Визначте заряд центрального атома (z) в $K[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]$, $Na_3[Co(NO_2)_6]$, $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$, $Mo(CO)_6$, $Fe_4(CO)_{12}$, $[CoCl_2(NH_3)_4]NO_3$, $K[BrF_4]$, $K[Co(CO)_4]$, $H[AuCl_4]$, K_2S_5 , $[Co_2(OH)_2(NH_3)_6Cl_2]SO_4$.



Розв'язання:

$[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]^-$	$z + 4 \cdot (-1) + 2 \cdot 0 = -1$	$z = 3+$
$[Co(NO_2)_6]^{3-}$	$z + 6 \cdot (-1) = 3$	$z = 3+$
$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	$z + 6 \cdot 0 = 2$	$z = 2+$
$Mo(CO)_6$	$z + 6 \cdot 0 = 0$	$z = 0$
$Fe_4(CO)_{12}$	$4z + 12 \cdot 0 = 0$	$z = 0$
$[CoCl_2(NH_3)_4]^+$	$z + 2 \cdot (-1) + 4 \cdot 0 = 1$	$z = 3+$
$[BrF_4]^-$	$z + 4 \cdot (-1) = -1$	$z = 3+$
$[Co(CO)_4]^-$,	$z + 4 \cdot 0 = -1$	$z = 1-$
$[AuCl_4]^-$	$z + 4 \cdot (-1) = -1$	$z = 3+$
K_2S_5	$2 \cdot (+1) + z + 4 \cdot 0 = 0$	$z = 2-$
$[Co_2(OH)_2(NH_3)_6Cl_2]^{2+}$	$2z + 2 \cdot (-1) + 6 \cdot 0 + 2 \cdot (-1) = 2$	$z = 3+$

Крім заряду характеристикою центрального атома є координаційне число. **Координаційне число (КЧ)** – це число σ -зв'язків центрального атома з лігандами або число донорних атомів лігандів у вершинах поліедру навколо центрального атома. Для розрахунку координаційного числа можна скористатися формулою: $KЧ = \Sigma$ (число лігандів певного сорту) \times (дентатність). У випадку монодентантних лігандів КЧ дорівнює їх числу. Для π -комплексів координаційне число, з урахуванням теорії ізоглобальності, можна визначити по числу π -зв'язуючих орбіталей лігандів, що беруть участь в утворенні зв'язків з центральним атомом. У цьому випадку слід мати на увазі, що σ -зв'язок між центральним атомом і лігандом в π -комплексі лише один, і у ліганда відсутній донорний атом. Завдяки делокалізації π -зв'язку у ненасиченого ліганда (дієна, арена та ін.), або наявності кратного зв'язку між двома карбонами (алкени, алкіни) в найближче оточення центрального атома входять всі атоми Карбону, між якими є π -зв'язок, що не враховує класичне координаційне число навіть при застосуванні наближень ізоглобальності. Так у фероцені між центральним атомом Fe^{2+} та двома лігандами $C_5H_5^-$ – два зв'язки, і тоді $KЧ = 2$, згідно з теорією ізоглобальності ліганд $C_5H_5^-$, – еквівалентний 3σ -лігандам, і тоді $KЧ = 3 \cdot 2 = 6$, а навколо Fe на практично однаковій відстані 10 атомів C, і тоді $KЧ = 10$. Проте останній випадок ніяк не підходить під класичне визначення координаційного числа. Отже, безпосередній зв'язок Fe – C в сполуці відсутній, і C – не є донорним атомом. Щоб врахувати оточення центрального атома в π -комплексах, введено поняття **гаптичність (η^n)** – число атомів C з кратним зв'язком розташованих навколо центрального атома.

Приклад 10. Визначте гаптичність (η^n) для C_2H_4 , C_2H_2 , C_3H_4 , C_6H_6 , $CH_3C_6H_5$.

Розв'язання:

$H_2C = CH_2 - \eta^2$; $HC \equiv CH - \eta^2$; $HC \equiv C - CH_3 - \eta^3$  $- \eta^6$;  $- \eta^6$
(відстань від ц. а. до радикала CH_3 більша, ніж до кільця C_6)

Координаційне число – величина змінна і залежить від природи та заряду центрального атома, від співвідношень між розміром (радіусом) центрального атома і лігандів. Чим вищий заряд центрального атома та чим більший його радіус, тим більше координаційне число. Заряд ліганда, хоча й в меншому ступені, але теж впливає на величину координаційного числа. Чим він менший, тим менше відштовхування між лігандами, та тим більше координаційне число центрального атома.

Якщо розглянути природу центрального атома, то в першу чергу слід врахувати його валентні можливості, які з теоретичної точки зору не завжди сягають можливого максимуму. Проте можна зазначити, що у центрального атома II періоду максимальна валентність, а, значить, максимальне координаційне число – чотири, в елементів III періоду – дев'ять (максимально відоме в сполуках – вісім), в елементів наступних періодів – шістнадцять (максимально відоме – тринадцять). Таким чином, у групі з ростом порядкового номеру є тенденція до росту КЧ. Так, при взаємодії ванадію з сумішшю HNO_3 та HF утворюється гексафторованадатна кислота $\text{H}[\text{VF}_6]$, тоді як у випадку ніобію та танталу гептафтороніобатна (танталатна) кислота $\text{H}_2[\text{EF}_7]$ ($\text{E} = \text{Nb}, \text{Ta}$).

Найбільші координаційні числа реалізуються в координаційних сполуках лантанідів та актинідів, у яких завдяки наявності валентних f-орбіталей координаційне число в переважній більшості випадків досягає від дев'яти до дванадцяти (хоча теоретично можливо шістнадцять).

Приклад 11. Визначте координаційне число центрального атома в сполуках:
 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $[\text{Cu}(\text{en})_2]\text{Cl}_2$, $\text{H}_2[\text{Ti}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, $\text{K}_2[\text{Co}(\text{SO}_4)\text{Cl}_2]$,
 $[\text{Mg}(\text{EDTA})]^{2-}$.

Розв'язання:

$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, ліганд монодентантний, тому $\text{КЧ} = 6 \cdot 1 = 6$.

$[\text{Cu}(\text{en})_2]\text{Cl}_2$, ліганд бідентантний, тому $\text{КЧ} = 2 \cdot 2 = 4$.

$\text{H}_2[\text{Ti}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, ліганд бідентантний, тому $\text{КЧ} = 3 \cdot 2 = 6$.

$\text{K}_2[\text{Co}(\text{SO}_4)\text{Cl}_2]$, ліганди бідентантний та два монодентантні, тому $\text{КЧ} = 1 \cdot 2 + 2 \cdot 1 = 4$.

$[\text{Mg}(\text{EDTA})]^{2-}$, ліганд гексадентантний, тому $\text{КЧ} = 1 \cdot 6 = 6$.

Приклад 12. Поясніть однакове координаційне число у випадку $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ та $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{2-}$.

Розв'язання: Все залежить від дентантності ліганда:

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, ліганд монодентантний, тому $\text{КЧ} = 6 \cdot 1 = 6$;

$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, ліганд бідентантний, тому $\text{КЧ} = 3 \cdot 2 = 6$;

$[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{2-}$, ліганд тридентантний, тому $\text{КЧ} = 2 \cdot 3 = 6$.

Вважають, що між зарядом центрального атома (z) та його координаційним числом існує проста залежність $\text{КЧ} = 2z$, якщо $z \leq 3$. У такому випадку для $z = 1$ $\text{КЧ} = 2$, для $z = 2$ $\text{КЧ} = 4$, для $z = 3$ $\text{КЧ} = 6$. Для більш високого заряду залежність

не виконується, так для $z = 4$ КЧ = 6. Слід зазначити, що таке просте співвідношення досить привабливе, хоча, на жаль, воно все ж таки дуже часто не виконується. Так, для $z = 1$ часто в комплексах КЧ = 3 і навіть 4, а для $z = 2$ – КЧ = 6 і є досить багато комплексів з КЧ = 4 у випадку заряду центрального атома $z = 3$.

Заряд лігандів також у деякій мірі впливає на координаційне число центрального атома. Відомо, що у одного й того ж центрального атома з нейтральними лігандами координаційне число часто, але не обов'язково, більше, ніж у випадку аніонних лігандів. Найімовірніше, це пов'язано з розміром ліганду.

Приклад 13. Поясніть різницю у складі фторкислот бору та силіцію.

Розв'язання: Бор – елемент II періоду (відсутні валентні d-орбітали), тому КЧ = 4 – $\text{H}[\text{BF}_4]$; силіцій – елемент III періоду КЧ = 6 – $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$.

Приклад 14. Вкажіть причину різної стабільності комплексів Ni^{2+} : $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ стабільніший за $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$; $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ стабільніший за $[\text{NiCl}_6]^{4-}$.

Розв'язання: у випадку аніонних лігандів виникає сильне відштовхування між лігандами, якого практично немає між нейтральними.

Якщо вважати, що центральний атом і ліганди сферичні, то можна розрахувати залежність координаційного числа центрального атома від співвідношення радіусів центрального атома (z_+) і лігандів (z_-) за умови, що між двома сферами є лише одна спільна точка: $z_+/z_- \leq 0,414$ КЧ = 4; $z_+/z_- > 0,732$ КЧ = 8; $0,414 < z_+/z_- < 0,732$ КЧ = 6. Такі z_+/z_- або z_-/z_+ називають критичним співвідношенням. Для інших координаційних чисел **критичні співвідношення** – величина z_+/z_- або z_-/z_+ , що задає координаційне число, приведені в таблиці 3.

Таблиця 3

Розраховані критичні співвідношення

КЧ	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$\frac{r_L}{r_{Me}}$	6,5	4,4	2,4	2,4	1,7	1,5	1,4	1,2	1,1	1,1
$\frac{r_{Me}}{r_L}$	0,15	0,22	0,41	0,41	0,59	0,65	0,73	0,83	0,90	0,90

Приклад 15. Іонні радіуси Ga^{3+} (0,062 нм), Tl^{3+} (0,105 нм) Br^- (0,196 нм). Оцініть можливість утворення комплексів MeBr_6^{3-} .

Розв'язання: треба розрахувати z_+/z_- (для утворення треба $z_+/z_- > 0,414$):

$0.062 / 0.196 = 0.316$ GaBr₆³⁻ – не утворюється;

$0.105 / 0.196 = 0.510$ TlBr₆³⁻ – утворюється.

Наведені співвідношення йонних радіусів вимагають утворення йонних зв'язків в комплексі, тоді як насправді в ньому реалізуються змішані йонно-ковалентні зв'язки. Ось чому оцінка утворення комплексів із вказаними координаційними числами досить приблизна. Насправді такі співвідношення можуть бути суттєво меншими, якщо врахувати перекриття викривлено сферичних атомів при утворенні ковалентного зв'язку (поляризації).

Одному й тому ж координаційному числу може відповідати різне розташування лігандів навколо центрального атома. **Координаційний поліедр** – це поліедр навколо центрального атома, утворений донорними атомами лігандів. Кількість вершин поліедру дорівнює координаційному числу. Форма поліедра залежить як від координаційного числа центрального атома, так і від його електронної будови та характеру взаємодії з лігандами.

Контрольні запитання та завдання

1. Дайте визначення поняттям «комплекс» та «координаційна сполука».
2. Внутрішня і зовнішня сфера, тип зв'язку між ними.
3. Перерахуйте типи комплексів, які ви знаєте. Наведіть приклади.
4. Поясніть можливу поведінку координаційних сполук у водному розчині.
5. Дайте визначення терміна «ліганд». Наведіть механізм зв'язку між лігандом та центральним атомом.
6. Дентатність і координаційна ємність ліганду. Визначення дентатності для аніонних, катіонних та нейтральних лігандів.
7. Дайте визначення центрального атома. Наведіть алгоритм визначення заряду центрального атома.
8. Координаційне число та його розрахунок. Фактори, від яких залежить КЧ.
9. Поясніть здатність атома- (іона-) комплексоутворювача мати різні координаційні числа. Наведіть приклади.
10. На прикладах поясніть поняття «гаптичність».
11. Дентатність ліганду та його значення. Наведіть приклади монодентатних, бідентатних та полідентатних лігандів.
12. Координаційний поліедр.

13. Визначте заряд комплексного іона, заряд та координаційне число центрального атома у сполуках: $K[Ag(CN)_2]$; $[Cu(NH_3)_4]SO_4$; $Na_3[Al(OH)_6]$; $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$; $[Pt(NH_3)_4][CuCl_4]$; $(NH_4)_2[Be(CO_3)_2]$.
14. При взаємодії бісмут (III) йодиду з калій йодидом утворюється $K[BiI_4]$. Наведіть складові частини сполуки.
15. Напишіть координаційні формули сполук, якщо КЧ = 6: $Fe(CN)_3 \cdot 3KCN$; $CoCl_2 \cdot 6H_2O$; $NiCl_2 \cdot 6NH_3$; $CrCl_3 \cdot 3H_2O \cdot 3NH_3$; $Sn(OH)_4 \cdot 2NaOH$; $Fe(SCN)_3 \cdot 3NH_4SCN$; $Cd(OH)_2 \cdot 2Ba(OH)_2$.
16. Напишіть координаційні формули сполук, якщо КЧ = 4: $ZnCl_2 \cdot 4NH_3$; $Ni(CN)_2 \cdot 2KCN$; $Pb(OH)_2 \cdot 2NaOH$; $BiI_3 \cdot KI$; $HgI_2 \cdot 2KI$; $AuCl_3 \cdot HCl$.
17. Напишіть координаційні формули сполук з КЧ=6 до складу яких входить Cr^{3+} , Cl^- та H_2O якщо при дії на їх розчин нітрату срібла маси осадів співвідносяться як 1:2:3.
18. Напишіть координаційну формулу сполуки с брутто формулою $CuCl \cdot 2NH_3$ якщо електропровідність її розчину незначно відрізняється від електропровідності розчину хлориду натрію.
19. Виберіть серед наведених координаційних сполук нейтральні комплекси $(NH_4)_2[Be(CO_3)_2]$, $K[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]$, $Na_3[Co(NO_2)_6]$, $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$, $Mo(CO)_6$, $Fe_4(CO)_{12}$, $[CoCl_2(NH_3)_4]NO_3$, $K[BrF_4]$, $K[Co(CO)_4]$, $H[AuCl_4]$, K_2S_5 , $[Co_2(OH)_2(NH_3)_6Cl_2]SO_4$.
20. Виберіть серед наведених координаційних сполук катіонні комплекси $(NH_4)_2[Be(CO_3)_2]$, $K[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]$, $Na_3[Co(NO_2)_6]$, $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$, $Mo(CO)_6$, $Fe_4(CO)_{12}$, $[CoCl_2(NH_3)_4]NO_3$, $K[BrF_4]$, $K[Co(CO)_4]$, $H[AuCl_4]$, K_2S_5 , $[Co_2(OH)_2(NH_3)_6Cl_2]SO_4$.
21. Виберіть серед наведених координаційних сполук аніонні комплекси $(NH_4)_2[Be(CO_3)_2]$, $K[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]$, $Na_3[Co(NO_2)_6]$, $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$, $Mo(CO)_6$, $Fe_4(CO)_{12}$, $[CoCl_2(NH_3)_4]NO_3$, $K[BrF_4]$, $K[Co(CO)_4]$, $H[AuCl_4]$, K_2S_5 , $[Co_2(OH)_2(NH_3)_6Cl_2]SO_4$.

3. НОМЕНКЛАТУРА КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК

3.1. Досистематична номенклатура

Поняття «номенклатура», яке охоплює широку гаму різних моментів та характеристик, в останні роки спростилося до правил та прийомів побудови назви сполуки та написання її формули. Таке спрощення відбулося і в координаційній хімії, номенклатуру сполук якої розроблено комісією IUPAC (Міжнародний союз теоретичної та прикладної хімії). У випадку, якщо мова йде тільки про назву координаційної сполуки, слід згадати, що перші назви сполуки отримували від дослідників-синтетиків і походили або від кольору сполуки, або від прізвища вченого, який її синтезував. До того часу, поки комплексів було синтезовано мало, підхід, який назвали тривіальною номенклатурою, мав право на життя, але навіть і тоді були очевидні його недоліки, обмеженість і неуніверсальність. Стала очевидною потреба його заміни.

Вперше логічну схему назв координаційних сполук запропонував А. Вернер. Ця схема з часом була вдосконалена і перетворилась на так звану традиційну (напівсистематичну) номенклатуру, в основі якої зберігався вернеревський підхід. Традиційна номенклатура була недостатньо уніфікована, тому в кінці минулого та на початку нинішнього сторіччя було розроблено сучасну номенклатуру IUPAC (систематична), якою користуються хіміки-дослідники і по тепер.

Між вернеровською і систематичною номенклатурами є багато спільного, особливо коли мова йде про назви лігандів. Проте в назві центрального атома в системній номенклатурі заряд його вказують цифрою, а за Вернером – відповідним закінченням (Табл. 4):

Таблиця 4

Закінчення в назві центральних атомів за Вернером

Заряд	1	2	3	4	5	6	7	8
Закінчення	-а	-о	-и	-е	-ан	-он	-ин	-ен

Наприклад: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ – тетрааміндинітрокобальти хлорид; $\text{K}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$ – діамінтетранітрокобальтіат калію. В систематичній номенклатурі від таких закінчень відмовилися в першу чергу тому, що дуже часто утворювалися такі сполучення букв, які важко навіть промовляти: $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ – диціаноаргентаат калію.

Приклад 16. Наведіть назви координаційних сполук за тривіальною та традиційною номенклатурою: $K_4[Fe(CN)_6]$, $K_3[Co(NO_2)_6]$, $[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3$, $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$, $K_4[(C_2O_4)_2Co(\mu-OH)_2Co(C_2O_4)_2]$.

Розв'язання:

Формула	Назва за номенклатурою	
	Тривіальна	Традиційна
$K_4[Fe(CN)_6]$	жовта кров'яна сіль	гексаціанофероат калію
$K_3[Co(NO_2)_6]$	сіль Фішера	гексанітрокобальтіат калію
$[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3$	сіль Чугаєва	пентаамінхлороплатине хлорид
$[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$	сіль Мангуса	тетраамінплатотетрахлороплатеноат
$K_4[(C_2O_4)_2Co(\mu-OH)_2Co(C_2O_4)_2]$	сіль Дюрана	ди- μ -гідрокситетраоксолатодикобальтіат калію

Як бачимо з наведеного вище прикладу, в традиційній номенклатурі заряд центрального атома задає відповідні закінчення в назві комплексу: – оат(+2), –іат (+3) та ін.

3.2. Систематична номенклатура

Доволі логічна номенклатура Вернера разом з тим мала досить суттєві вади, особливо коли мова йшла про назви великого числа координаційних сполук, синтезованих в останні 5–6 десятиріч. Так, за традиційною номенклатурою неможливо назвати сполуки з нульовим або від'ємним зарядом центрального атома, кластери, клатрати, донорно-акцепторні комплекси та ін.

Враховуючи це, IUPAC запропонував нові правила (1957, 1970, 1990 рр.), які зараз використовують під назвою «системна номенклатура» або «номенклатура IUPAC». Як вже зазначалося раніше, багато її положень не відрізняються від традиційної, особливо коли мова йде про ліганди. В системній номенклатурі назва координаційної сполуки будується з двох або трьох частин, в залежності від наявності зовнішньої сфери:

- перелік, кількість і назва лігандів та місткових груп;
- назва центрального атома з урахуванням його заряду та типу комплексу;
- назва зовнішньої сфери, якщо в цьому є потреба.

Якщо розглядати ці частини окремо, то має сенс починати з назви лігандів, де є декілька моментів, на які слід звернути увагу. Для більшості лігандів, що

мають у своїй назви закінчення –ат, його слід або замінити на закінчення –о, (нітрит – нітро; або додати –о в кінці карбонат – карбонато; оксалат – оксалато та ін.). Якщо назва ліганда закінчується на –ід (–ид), то до закінчення додають або –о, або –ід (–ид) замінюють на –о (азид – азидо; бромід – бромо; йодид – йодо; оксид – оксо; ціанід – ціано та ін.). Зверніть увагу: сульфід – тіо, а дисульфід – дисульфідо. Якщо у ліганда є декілька донорних атомів, то їх слід вказати відповідним хімічним символом елемента: NO_2^- – нітро або нітро (–N–); ONO^- – нітрито або нітро (–O–); SCN^- – тіоціано або тіоціано (–S–); NCS^- – ізотіоціано або тіоціано (–N–).

У випадку органічних аніонів похідних вуглеводнів до назви вуглеводню додається закінчення –ил : CH_3^- – метил, C_2H_5^- – етил, C_5H_5^- – циклопентадієніл та ін.

Приклад 17. Назвіть ліганди за систематичною номенклатурою: SO_3^{2-} , HSO_3^- , N^{3-} , CH_3COO^- , C_6H_5^- .

Розв’язання: SO_3^{2-} – сульфіто; HSO_3^- – гідросульфіто; N^{3-} – нітридо; CH_3COO^- – ацетато (монодентатний) (–O,O–) ацетато (бідентатний); C_6H_5^- – гексатрієніл.

Таблиця 5

Назви типових аніонних лігандів

Формула	Аніон	Ліганд	Формула	Аніон	Ліганд
F^-	фторид	фторо	CO_3^{2-}	карбонат	карбонато
Cl^-	хлорид	хлоро	NO_3^-	нітрат	ніtrato
Br^-	бромід	бромо	SO_4^{2-}	сульфат	сульфато
I^-	йодид	йодо	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	оксалат	оксалато
OH^-	гідроксид	гідроксо	PO_3S^{3-}	тіофосфат	тіофосфато
O^{2-}	оксид	оксо	IO_6^{5-}	ортоперіодат	ортоперіодато
N_3^-	азид	азидо	NO_2^-	нітрит	нітрито (–N–) (нітро)
NH_2^-	імід	імідо	NH_2^-	амід	амідо
O_2^{2-}	пероксид	пероксо	ONO^-	нітрит	нітрито (–O–) (нітрито)
S^{2-}	сульфід	тіо	SCN^-	тіоціанат	тіоціанато (–S–) (тіоціанато)
S_2^{2-}	дисульфід	дисульфідо	NCS^-	ізотіоціанат	тіоціанато (–N–) (ізотіоціанато)
CN^-	ціанід	ціано (–C–)	PO_4^{3-}	фосфат	фосфато
NC^-	ізоціанід	ізоціано (–N–)	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	тіосульфат	тіосульфато (–O,O–)
H^-	гідрид	гідридо	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	тіосульфат	тіосульфато (–O,S–)
N^{3-}	нітрид	нітридо	HS^-	гідросульфід	меркапто
CH_3COO^-	ацетат	ацетато	HCOO^-	форміат	форміато
ClO_4^-	перхлорат	перхлорато	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$	етілат	етілато

Нейтральні ліганди називають без закінчення, їхня назва, у більшості випадків, не відрізняється від назви молекул. Проте в деяких випадках нейтральні ліганди мають специфічні назви іноді взяті з латині, іноді – з традиційної номенклатури (вода – аква, аміак – амін, оксид карбону (II) – карбоніл, оксид нітрогену (II) – нітрозил та ін.).

Приклад 18. Наведіть назви лігандів за номенклатурою IUPAC: $N(C_2H_5)_3$; NH_2OH ; $P(C_6H_5)_3$; I_2 ; $CH_2 = CH - CH = CH_2$.

Розв’язання: $N(C_2H_5)_3$ – триетиламін; NH_2OH – гідроксиламін; $P(C_6H_5)_3$ – трифенілфосфін; I_2 – іод; $CH_2 = CH - CH = CH_2$ – бутадієн-1, 3.

Таблиця 6

Назви нейтральних лігандів

Формула	Молекула	Ліганд	Формула	Молекула	Ліганд
H_2O	вода	аква	PR_3	триалкіл-фосфін	триалкіл-фосфін
NH_3	аміак (амоніак)	амін	SO_2	діоксид сульфура	діоксо сульфур
NH_2R	алкіламін	алкіламін	PF_3	трифторид фосфора	трифтор-фосфор
NH_2CH_3		метиламін	CO	оксид карбону (II)	карбоніл
$NH_2C_2H_5$ (NH_2Et)		етиламін	NO	оксид нітрогену (II)	нітрозил
NHR_2	діалкіламін	діалкіламін	CS	сульфід карбону (II)	тіокарбоніл
$NH(C_2H_5)_2$		діетиламін	C_6H_6	бензен	бензол
$NH(C_6H_5)_2$ $NHPh_2$		дифеніламін	C_2H_2	етин	етин
NR_3	триалкіламін	триалкіламін	C_2H_4	етен	етен
$N(CH_3)_3$ NMe_3		триметиламін	C_5H_5N (Py)	піридин	піридин
$NH_2(CH_2)_2$ NH_2 (en)	етилендіамін	етилендіамін	$C_5H_4N - C$ $_5H_4N$ ($bipy$)	біпіридин	біпіридин
N_2H_4	гідразин	гідразин	$PO(CH_3)_3$	триметоксофосфін	триметоксофосфін
$(NH_2)_2CO$	карбамід	карбамід	N_2	азот	діазот
$C_5H_4NCH_3$	α -піколін	α -піколін	$C_5H_4NCH_3$	γ -піколін	γ -піколін
$C_5H_4NCH_3$	β -піколін	β -піколін	C_4H_6	бутадієн-1,3	бутадієн-1,3

Катіонні ліганди зустрічаються досить рідко і в їхніх назвах є закінчення -ій, що додається до назви нейтрального ліганда: N_2H_5^+ – гідразиній, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ – етилендіаміній, NO^+ – нітрозиній, NO_2^+ – нітроній та ін.

Кількість лігандів вказують латинськими префіксами: ди- (бі-), три- (тер-), тетра-, пента-, гекса-, гепта-, окта- та ін. Якщо в назві ліганда вже є такий латинський префікс, то число лігандів наводять грецькими префіксами: біс-, трис-, тетракіс-, пентакіс-, гексакіс-, гептакіс-, октакіс- та ін. Іноді необхідність у грецьких префіксах виникає ще й тому, що без цього можна переплутати ліганди за назвою: $\text{M}(\text{SO}_4)_2$ – біс(сульфато)- не слід називати дисульфато- тому, що такий назві може відповідати MS_2O_7 . Катіонні та нейтральні ліганди записують у назві в круглих дужках за винятком аква, амін, нітрозіл, карбоніл, тіокарбоніл, які наводять без дужок.

Важливо правильно витримувати послідовність переліку лігандів, незважаючи на певні протиріччя з цього приводу в систематичній номенклатурі. В номенклатурі IUPAC пропонується спочатку називати заряджені (правда, не зрозуміло, які першими – катіонні чи аніонні), а потім нейтральні. В той же час, з іншого боку, пропонується називати ліганди по мірі зменшення енергії їхнього зв'язку з центральним атомом. В останньому випадку при наявності різного типу лігандів спочатку називають аніонні, потім нейтральні, а останніми катіонні ліганди. Саме таку послідовність і використовують в останні роки в більшості випадків при назві координаційних сполук. Якщо є декілька лігандів одного типу, то відповідно до однієї з рекомендацій IUPAC, спочатку називають в алфавітному порядку органічні, а потім неорганічні. За іншою рекомендацією, послідовність переліку визначається положенням донорного атома в періодичній системі елементів. Віддати перевагу якомусь із цих положень практично неможливо, проте в останні роки частіше називають в алфавітному порядку. В назвах поліядерних комплексів першими називають місткові ліганди в порядку зменшення їхньої місткової ємності. І в цьому випадку спочатку вказують аніонні, а потім нейтральні місткові ліганди в алфавітному порядку. Перед кожним містковим лігандом записують грецьку букву і дефіс μ -. Для π -комплексів у назві ліганда спочатку вказують гаптичність (η), а після дефіса – назву ліганда.

Приклад 19. Розташуйте ліганди в порядку послідовності їхньої назви в комплексі: OH^- ; N_3^- ; Cl^- ; $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$; CH_3COO^- ; NH_3 ; H_2O ; CO ; $\text{N}(\text{CH}_3)_3$.

Розв'язання: Послідовність назви: ацетато, оксалато, азидо, гідроксо, хлоро, аква, амін, карбоніл, триметиламін.

При назві центрального атома в першу чергу слід враховувати тип комплексу. У випадку аніонних комплексів до латинського кореня назви центрального атома додають суфікс –ат: купрат, ферат, нікелат, хромат, меркурат, кобальтат та ін. У випадку нейтральних комплексів наводять в називному відмінку або українську, або латинську назву центрального атома: мідь (купрум), залізо (ферум), нікель (нікол), хром (хром), ртуть (меркурій), кобальт (кобальт) та ін. Для катіонних комплексів назву центрального атома можна дати як на українській мові, так і на латині (в родовому або називному відмінку): [міді (мідь), купруму (купрум)], [заліза (залізо), ферума (ферум)], [нікеля (нікель), нікола (нікол)], [хрома (хром)], [ртуті (ртуть), меркурію (меркурій)], [кобальта (кобальт)] та ін. Якщо в координаційній сполуці катіон називають першим, то в називному відмінку, а якщо другим, то в родовому. Завершує назву центрального атома цифра, що вказує його заряд, яка буває двох видів:

- за Штоком це римська цифра в круглих дужках: феррат (II), меркурат (I), кобальту (III) та ін.

- за Евансом–Бассетом це арабська цифра зі знаком в круглих дужках: феррат (+2); меркурат (+1); кобальту (+3).

Метод Еванса–Бассета використовується не так часто як Штока, проте він дуже зручний у двох випадках. По-перше, якщо є необхідність вказати заряд центрального атома, особливо якщо він від’ємний: кобальтат (+3) або кобальтат (–1), а по-друге, – коли він нульовий.

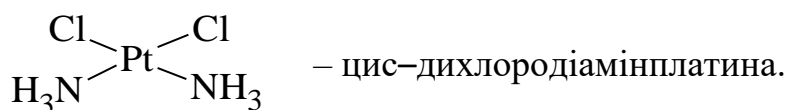
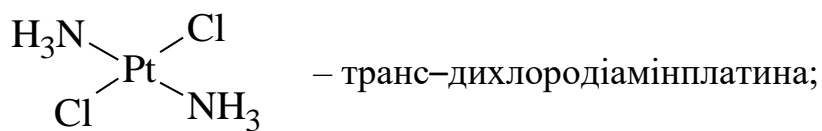
Якщо визначити заряд центрального атома неможливо або він невідомий, то вказують заряд всього комплексу в дужках (спочатку цифру, потім знак): $[\text{Hg}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ – катіон діаквадиртуті (2+) (діаквадимеркурій (2+)); $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]\text{Cl}$ – додекахлорогексаніобій (1+) хлорид, хлорид додекахлорогекса ніобію (1+). В назвах нейтральних комплексів вказувати заряд центрального атома можливо, проте не обов’язково.

У випадку координаційних сполук-електролітів, згідно з IUPAC, спочатку називають катіон, а потім аніон. Проте в ряді мов, у тому числі і в українській, допускається більш зручна назва, в якій першим йде аніон, а другим – катіон в родовому відмінку. У випадку кислот назва включає два слова, друге з яких кислота, а перша – назва аніона, до якої додається закінчення –на:

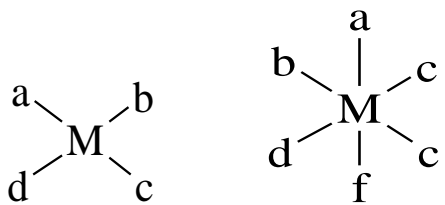
$\text{H}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – гексаціанофератна (III) кислота;

$\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ – гексафторосилікатна (IV) кислота.

При назві геометричних ізомерів у простих випадках використовують префіксом цис– або транс–, рац– або мер–.

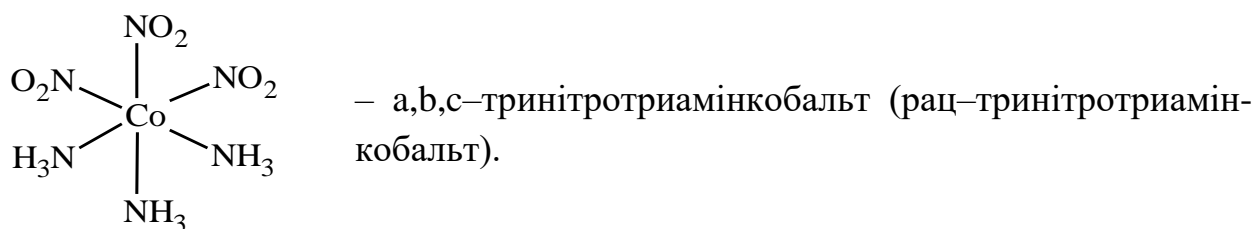
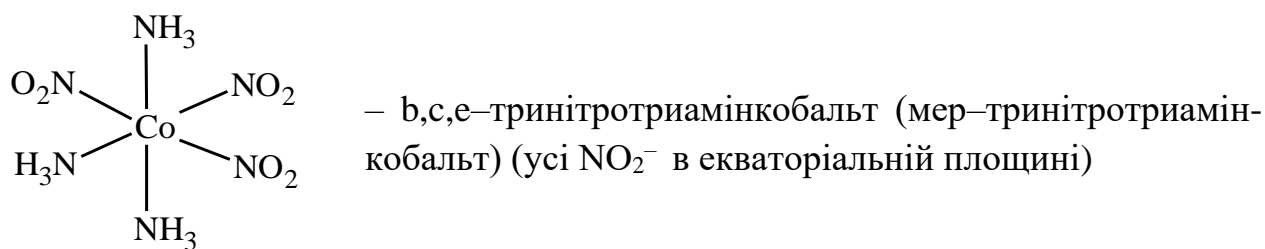
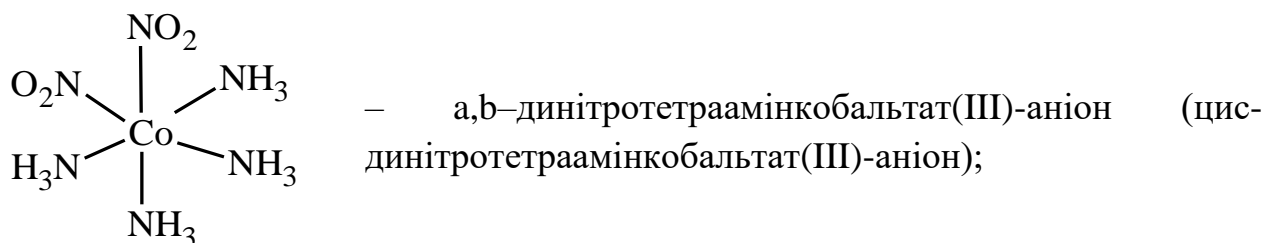
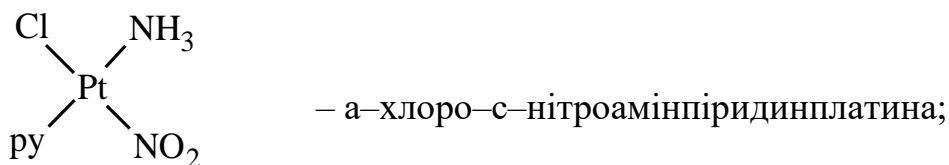


У більш складних випадках використовують букви: в квадратних комплексах транспозиції a, c або b, d в октаедричних a, f або b, e або c, d.



Приклад 20. Наведіть назви комплексів (структурна формула).

Розв'язання:



Зв'язок метал–метал в двоядерному кластері показують в комплексі префіксом бі– перед назвою центрального атома. Слід зазначити, що це правило працює лише у випадку дуже простих кластерів, тоді як для складних ще й досі використовують тривіальні назви, що викликано труднощами в побудові назв кластерів з великою нуклеарністю за IUPAC:



Згідно з номенклатурою IUPAC, формулу координаційної сполуки записують відповідно до загальної рекомендації наступним чином:

- першим записують катіон, а потім (незалежно від того, який з іонів є комплексом) аніон;

- зовнішньосферні аніони пишуть справа [Kat]An, а зовнішньосферні катіони зліва від внутрішньої сфери Kat[An];

- комплекс записують у квадратних дужках [...], а ліганди в круглих [M(...)] і навіть фігурних [M{[(...)]}], для нейтральних комплексів та йонів допускається запис без квадратних дужок;

- першим записують центральний атом, а за ним ліганди в послідовності, протилежній їхньому переліку в назві першими катіонні, потім нейтральні, за ними аніонні і останніми місткові [M(L⁺)(L⁻)(L⁻)(μ-L)];

- однотипні ліганди записують в алфавітному порядку (H₂O, NH₃, C₅H₅N);

- прості ліганди вказують лівіше за складні (N₂, NH₃, N₂H₄, NH₂OH);

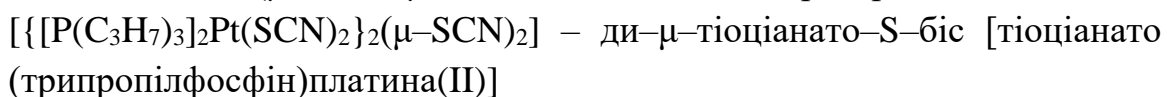
- у багатоядерних комплексах число центральних атомів вказують нижнім індексом (M_xL_y);

- у випадку π-комплексів у формулі вказують гаптичність, верхній індекс якої показує число атомів, що утворюють π-систему (проте це робити не обов'язково): [U(η⁸-1,3,5,7-C₈H₈)₂] – біс(η⁸-1,3,5,7-циклооктатетраєн) уран дозволено [U(C₈H₈)₂];

- для йонів після квадратних дужок верхнім індексом вказують заряд;

- число лігандів вказують після дужок нижнім індексом;

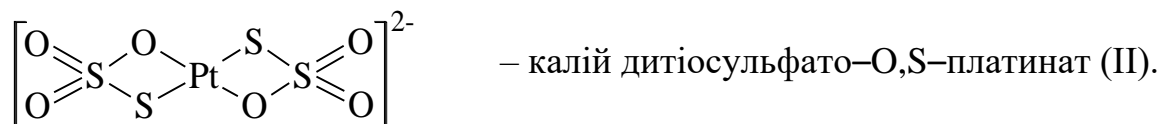
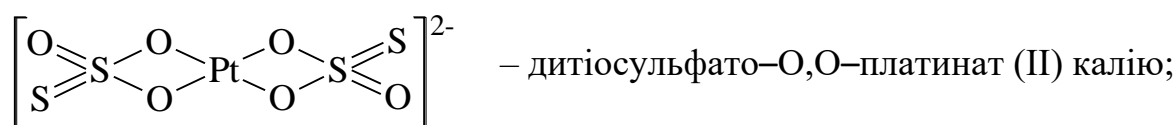
- місткові ліганди записують у порядку збільшення місткової ємності, яка вказується нижнім індексом після μ, якщо вона більша за два.



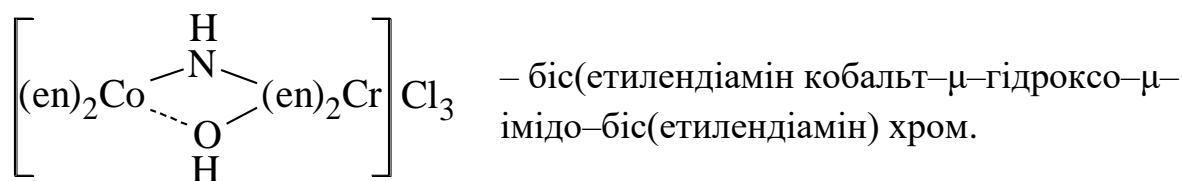
Нижче наведено **приклад** назв деяких типів координаційних сполук:

1. K₃[FeH₂O(CN)₅] – пентаціаноакваферат (II) калію або калій пентаціаноакваферат (II).

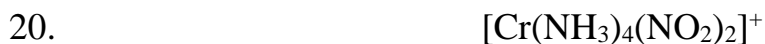
2. $\text{Li}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{N}_3]$ – азидопентаціаноферат(II) літію або літій азидопентаціаноферат (II).
3. $\text{Na}[\text{CrNH}_3(\text{N}_2\text{H}_4)(\text{N}_2\text{H}_4)(\text{NCS})_4]$ – тетраізотіоціанатоамінгідразинхромат (III) натрію або натрій тетраізотіоціанатоамінгідразинхромат(III).
4. $[\text{Cu}\{\text{SC}(\text{NH}_2)_2\}\text{Br}_3]^-$ – трибромоди(тіокарбамід)купрат(II)-аніон.
5. $\text{HCo}(\text{CO})_4$ – тетракарбонілкобальтатна(-1) кислота.
6. $\text{K}[\text{Zr}(\text{bipy})_3]$ – трис(біпіридин)цирконат(-1) калію або калій трис(біпіридин)цирконат(-1).
7. $\text{K}_6[(\text{CN})_5\text{CoCNFe}(\text{CN})_5]$ – калій пентаціанокобальтат-μ-ціанопентаціаноферат(6+).
8. $\text{K}_4[\{\text{Co}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\}_2(\mu\text{-OH})_2]$ – ди-μ-гідроксо-біс(діоксалато)кобальтат(III) калію.
 $\text{K}_4[\text{Co}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4(\mu\text{-OH})_2]$ – ди-μ-гідроксотетраоксалатокобальтат(III) калію.
9. $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{S}_2\text{O}_5)_2]$



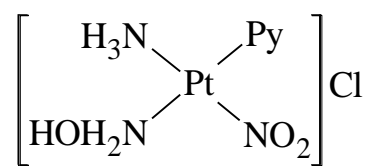
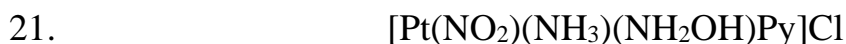
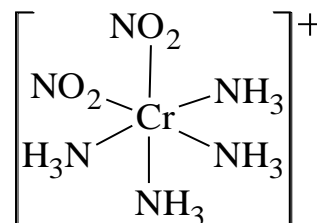
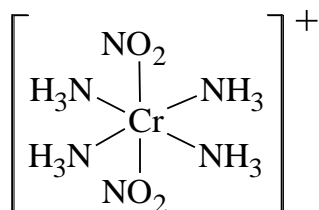
10. $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ – хлорид діамінаргентуму(I) або діамінаргентум(I) хлорид.
11. $[\text{Pt}(\text{en})_2(\text{CN})(\text{NO}_2)]\text{SO}_4$ – цис-нітроціаноди(етилендіамін)платинат(IV) сульфат.
12. $[\text{Pt}(\text{N}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2]\text{Br}_2$ – дихлорогідразинплатина(II) бромід.
13. $[\text{CoCr}(\text{en})_4(\mu\text{-NH})(\mu\text{-OH})]\text{Cl}_3$



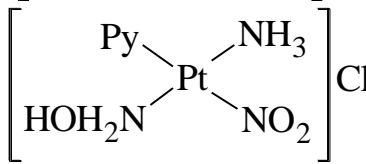
14. $[\text{Cr}(\text{en})_2\text{NH}_3\text{Cl}]^{2+}$ – дихлороамінбіс- (етилендіамін)(III) –катіон.
15. $[\text{Zn}(\text{py})_4](\text{OH})_2$ – тетра(піридин)цинк (II) гідроксид або гідроксид тетра(піридин) цинку.
16. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$ – тринітротриамінкобальт.
17. $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ – біс(η⁵-циклопентадієніл)ферум.
18. $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]^+$ – трикарбоніл(η⁷-циклопентатрионіліум)молібден (1+).
19. $[\text{Ir}(\text{Py})(\text{NO}_2)_2][\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]$ – динітротетрапридин(III) динітроаргентат(I).



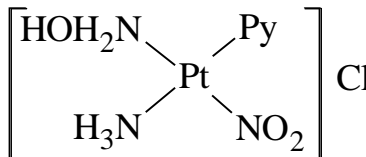
Транс–динітротетраамінхром(III) катіон або а,b–динітротетраамінхром(III) катіон



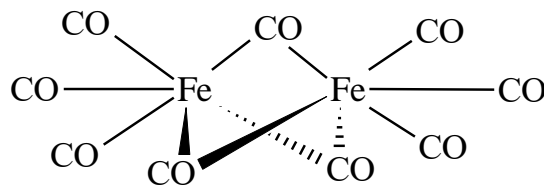
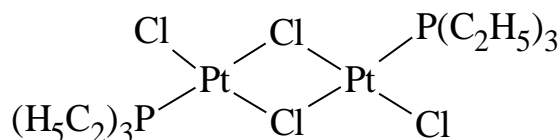
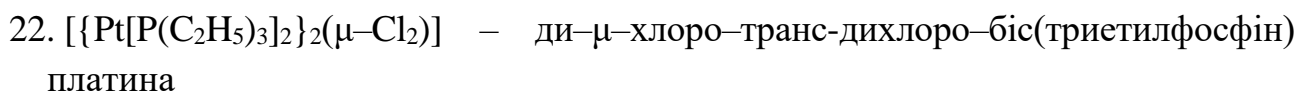
– а–нітро–d–амін–b–гідроксиламін–с–піридин платина(II) хлорид



– а–нітро–с–амін–b–гідроксиламін–d–піридин платина(II) хлорид



– а–нітро–b–амін–с–гідроксиламін–d–піридинплатина (II) хлорид



Контрольні запитання та завдання

1. Назвіть види номенклатур, які ви знаєте. Вкажіть спільне та відмінне, що є між ними.
2. Наведіть 5 різних типів комплексів та дайте їм назву за традиційною

номенклатурою та за номенклатурою IUPAC.

3. Які ліганди називають містковими (μ -ліганд) та для яких комплексів вони характерні? Наведіть приклади КС з містковими лігандами.
4. Складіть координаційні формули сполук платини сумарного складу $PtCl_4 \cdot 2NH_3$; $PtCl_4 \cdot 4NH_3$; $PtCl_4 \cdot 6NH_3$, враховуючи, що координаційне число платини (IV) дорівнює 6. Назвіть сполуки, які відносяться електролітів.
5. Вкажіть особливості назви для π -комплексів. Наведіть приклади.
6. Вкажіть особливості назв геометричних ізомерів та наведіть приклади.
7. Дайте назву наступним сполукам: $[Ru^{III}(NH_3)_6][Fe^{II}(CN)_5(py)]$; $[Fe(dtc)_3][BF_4]$; $[W(CO)_5(thf)]$; $[Cr(H_2O)_4(OH)_2]$; $[Ru(CO)_2(py)_2I_2]$; $(NH_4)_3[Fe(SO_3)_3]$; $[Co(NH_3)_5(SO_4)]HSO_4$; $[Co(NH_3)_5(H_2O)]_2[Pt^{IV}Cl_6]_3$. Наведіть послідовність назви лігандів у координаційній сфері.
8. Напишіть координаційні формули і назви сполук з КЧ=6 до складу яких входить Co^{2+} , Cl^- та H_2O якщо при дії на їх розчин нітрату срібла маси осадів співвідносяться як 1:2:3.
9. Напишіть координаційну формулу і назву сполуки с брутто формулою $AuCl \cdot 2NH_3$ якщо електропровідність її розчину незначно відрізняється від електропровідності розчину хлориду натрію.
10. Наведіть назву координаційних сполук $(NH_4)_2[Be(CO_3)_2]$, $K[BrF_4]$, $K[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]$, $Na_3[Co(NO_2)_6]$, $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$, $Mo(CO)_6$, $Fe_4(CO)_{12}$, $[CoCl_2(NH_3)_4]NO_3$, $K[Co(CO)_4]$, $H[AuCl_4]$, K_2S_5 , $[Co_2(OH)_2(NH_3)_6Cl_2]SO_4$.

4. ПРОСТОРОВА ІНТЕРПРЕТАЦІЯ КООРДИНАЦІЙНИХ ЧИСЕЛ

Будова координаційних сполук залежить від електронної будови центрального атома, природи та розміру лігандів. Відомо багато методів визначення просторової будови сполук у всіх агрегатних станах, що дало змогу дослідити велику кількість координаційних сполук з різними координаційними числами і просторовою будовою. Слід зазначити, що зазвичай хіміки уявляють ідеалізовану геометрію комплексу у вигляді правильного невикривленого поліедра, але рентгеноструктурний аналіз показує, що в більшості випадків поліедри комплексів викривлені. Отож, розглянемо форму можливих поліедрів в залежності від координаційного числа, вважаючи, що в будові комплексів вони практично не викривлені і мають симетричну форму.

Координаційне число 2 найбільш характерне для елементів підгрупи міді у ступені окиснення +1 (Cu(I), Au(I), Ag(I)), з електронною конфігурацією $(n - 1)d^{10}ns^0np^0$. У першу чергу координаційне число 2 зустрічається не в молекулах, а в йонах Ag (I) і Au (I). Їхні галогенідні і ціанідні аніонні комплекси типу $[MX_2]^-$, а також катіонні аміакати типу $[M(NH_3)_2]^+$ мають або лінійну, або кутову конфігурацію (Рис. 2). Наприклад, $[CuCl_2]^-$, $K[AgI_2]$, $[Ag(NH_3)_2]Cl$, $K[Au(CN)_2]$, $[Cu(tu)_2]Cl$ (tu – тіосечовина).

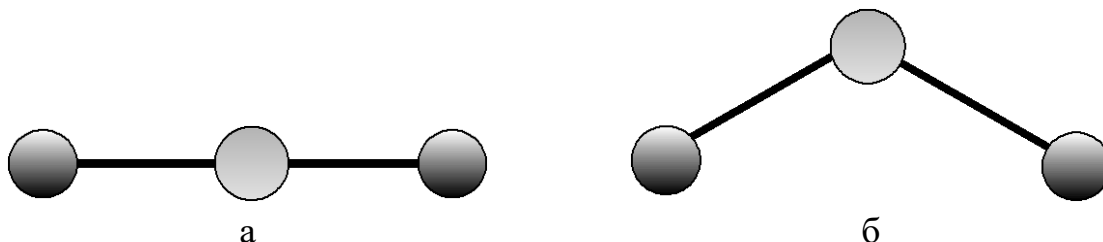


Рис. 2 – Геометричні конфігурації з КЧ=2 (лінійна (а), кутова (б))

Сполук з **координаційним числом 3** небагато. Такі сполуки відомі для міді (I), наприклад, сполука міді $K[Cu(CN)_3]$ та неодиму $Nd\{N[Si(CH_3)_3]_2\}_3$, комплексні йони яких мають конфігурацію трикутника. Дуже цікавою виявилася сполука $[(CH_3)_3S][HgI_3]$, в якій як катіон, так і аніон мають трикутну конфігурацію. Часто центральний атом розташовується не в центрі трикутника, а над ним і тоді утворюється тригональна піраміда. Таку будову мають, наприклад, сполуки $[AgL_3]Cl$ і $[CuL_3]_2SO_4$ (де L – етилетіосечовина).

У деяких випадках, наприклад, у фторидних іонів ксенону реалізується Т-подібна конфігурація: $[XeF_3]^+$; $[XeF_3]^-$.

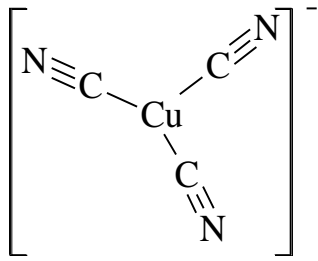


Рис. 3 – Трикутна просторова будова $[Cu(CN)_3]^-$

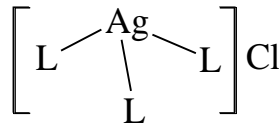


Рис. 4 – Пірамідальна просторова будова $[AgL_3]Cl$, де L – етилентіосечовина

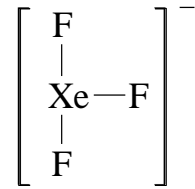


Рис. 5 – T-подібна просторова будова $[XeF_3]^+$; $[XeF_3]^-$.

Для координаційного числа 4 ще А. Вернер запропонував квадратну будову для сполук платини (II). Окрім платини таку просторову будову мають сполуки Cu^{2+} , Ni^{2+} , Au^{3+} , Pt^{2+} , Pd^{2+} та ін. (наприклад, $[Au(SCl_2)Cl_3]$; $[PdCl_2(py)_2]$; $[Pd(NH_3)_4]Cl_2 \cdot H_2O$; BrF_4^- ; ICl_4^- ; $[Pd\{C_6H_5C(O)CHC(O)CH_3\}_2]$) (Рис. 6). Катіони, що утворюють квадратні комплекси, характеризуються електронною конфігурацією $(n-1)d^8ns^0np^0$. Вісім електронів утворюють чотири пари, які заповнюють всі d-орбіталі, крім $d_{x^2-y^2}$. Остання разом з вільними s -, p_x - і p_y - орбіталями утворює чотири гібридні dsp^2 -орбіталі, що спрямовані до вершин квадрата та виступають акцепторами при утворенні зв'язку з лігандами-донорами. Для р-елементів квадратні комплекси мало характерні, проте вони зустрічаються у йонів інтергалідів $[IF_4]^-$. Часто квадратна будова обумовлена не електронною конфігурацією центрального атома, а стеричністю ліганду, якщо він полідендатний $[Cu(bipy)_2]Cl_2$.

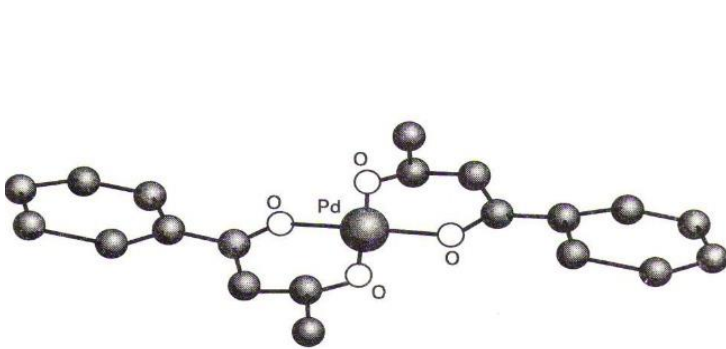


Рис. 6 – Просторова будова квадратного комплексу $[Pd\{C_6H_5C(O)CHC(O)CH_3\}_2]$

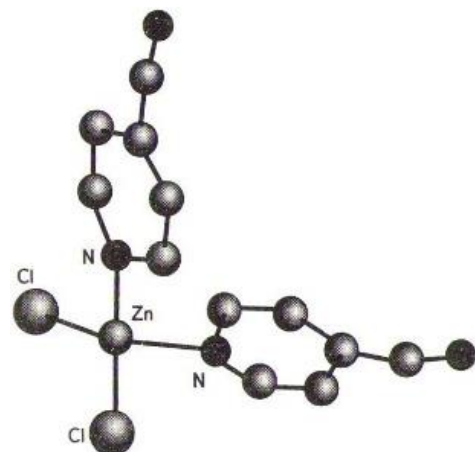


Рис. 7 – Будова тетраедричного комплексу $[Zn(4-CN-py)_2Cl_2]$

Тетраедричну будову комплексів найчастіше утворюють неперехідні метали та перехідні, що стоять в кінці ряду d-металів в межах періоду (d-елементи). Наприклад, $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$; $\text{Ni}(\text{CO})_4$; $[\text{Zn}(4\text{-CN-пу})_2\text{Cl}_2]$ (Рис. 7). Досить часто стехіометрія не відповідає типу поліедра в будові сполуки. Так, $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_3$, незважаючи на КЧ = 3 в твердому стані містить нескінченні ланцюги з тетраедрів $[\text{CuCl}_4]$ з'єднаних спільними вершинами.

За останні десятиріччя досить стрімко набула розвитку хімія комплексних сполук з **координаційним числом 5**. Довгий час вважалося, що це координаційне число незвичайне і малопоширене, але дослідження останніх років дають підставу стверджувати, що КЧ = 5 зустрічається майже так само часто, як КЧ 4 та 6. Синтезовано та структурно охарактеризовано велике число комплексів для Феруму(II), Кобальту(II) і Ніколу(II).

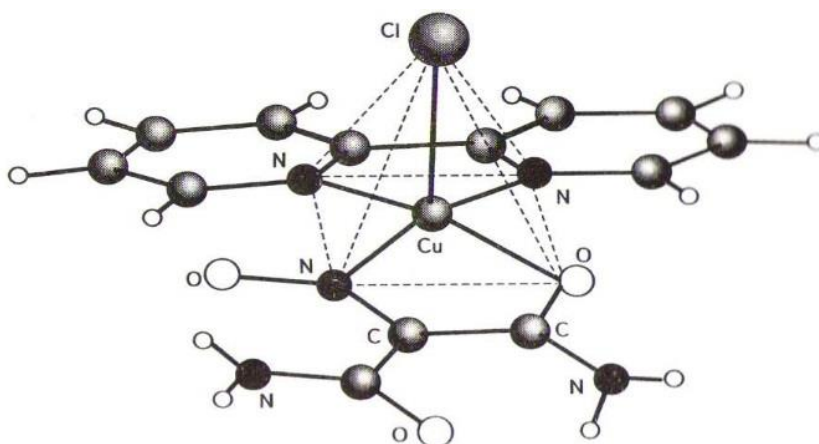


Рис. 8 – Просторова будова $[\text{CuCl}(\text{bipy})\{\text{ONC}(\text{CN})\text{C}(\text{O})\text{NH}_2\}] \cdot \text{H}_2\text{O}$

У випадку КЧ = 5 поліедри мають форму або тетрагональної піраміди (наприклад, $[\text{CuCl}(\text{bipy})\text{L}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Рис. 8) та $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ (Рис. 9)), або тригональної біпіраміди ($[\text{CuCl}_5]^{3-}$ у координаційній сполуці $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{CuCl}_5]$ (Рис. 10)).

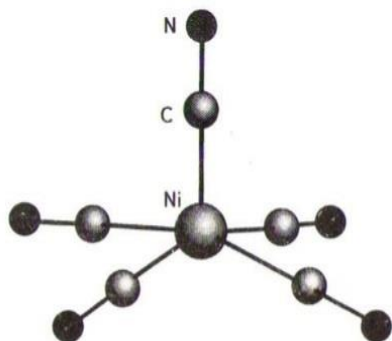


Рис. 9 – Будова $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ у сполуці $[\text{Cr}(\text{en})_3][\text{Ni}(\text{CN})_5]$

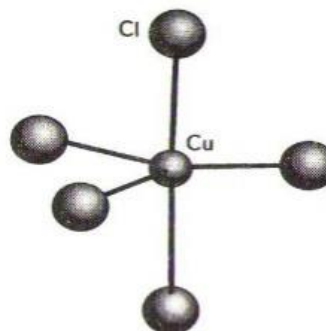


Рис. 10 – Будова $[\text{CuCl}_5]^{3-}$ у сполуці $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{CuCl}_5]$

На перший погляд дві ці конфігурації здаються дуже різними, проте відмінність у їхніх енергіях не дуже значна, і одна форма легко може перейти в іншу за рахунок незначних змін кутів та довжин зв'язків. З цієї причини ряд комплексів мають проміжну будову – середню між цими двома.

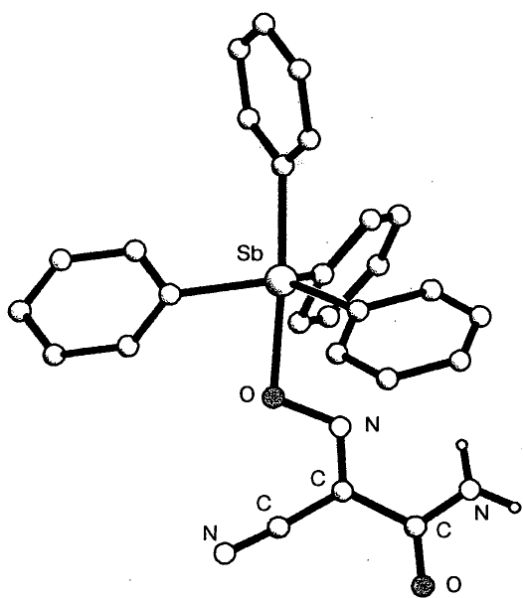


Рис. 11 – Тригональна біпіраміда у сполуці $[SbLPh_4]$, (де $L - ONC(CN)C(O)NH_2^-$)

Такі комплекси називають стехіометрично нежорсткими, їхні ліганди не закріплені на певних місцях і можуть швидко змінювати своє положення. Прикладом двох таких геометричних форм є іон $[Ni(CN)_5]^{3-}$, в кристалічній солі $K_3[Ni(CN)_5]$ обидві ці форми присутні. В той же час $[Ni(CN)_5]^{3-}$ у координаційній сполуці $[Cr(en)_3][Ni(CN)_5]$ має форму тільки тетрагональної піраміди. У сполуці $[SbLPh_4]$, (де $L - ONC(CN)C(O)NH_2^-$) координаційний поліедр – майже правильна тригональна біпіраміда, в якій екваторіальні положення зайняті атомами вуглецю фенільних груп, четверта фенільна група та

ціаноксімальний ліганд, що знаходиться в транс-положенні один до одного займають аксиальні положення.

Комплекси, в яких комплексоутворювач має **координаційне число 6**, вивчені краще за інші координаційні сполуки. Їх утворюють більшість елементів Періодичної системи, особливо кобальт(III), кобальт(II), платина(IV), іридій(III), родій(III), хром(III), ванадій(III), нікель(II), мідь(II), цинк(II), кадмій(II), манган(II), лантаноїди(III). Найчастіше центральний атом з КЧ = 6 знаходиться в центрі тетрагональної біпіраміди (викривлений октаедр). Наприклад, в $[Au(en)_2Cl_2]Cl$ центральний атом розташований в центрі квадрата, утвореного атомами азоту молекул етілендіаміна, а два хлори (Cl^-) розташовані в аксиальних положеннях. Слід зазначити, що відстані $Au-Cl$ перевищують суму радіусів Au і Cl , але менші суми Ван-дер-Вальсових радіусів. Катіонний комплекс $Co(III)$ $[Co(NH_3)_5S_2O_3]^+$ має такий же, як і описана сполука золота, тетрагонально викривлений октаедр. У випадку, коли всі відстані центральний атом – ліганд однакові, тетрагональна біпіраміда стає октаедром, що в реальних комплексах зустрічається нечасто. Наприклад, в розбавлених водних розчинах Кобальт(II) і Нікол(II) знаходяться у вигляді невикривлених октаедричних комплексів $[Co(H_2O)_6]^{3+}$ і $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$.

І вже зовсім рідко КЧ = 6 реалізується у вигляді тригональної призми, наприклад, у сполуці $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3]$ (Рис. 12). Подібний склад мають етилендитолатні сполуки вольфраму, молібдену, ренію.

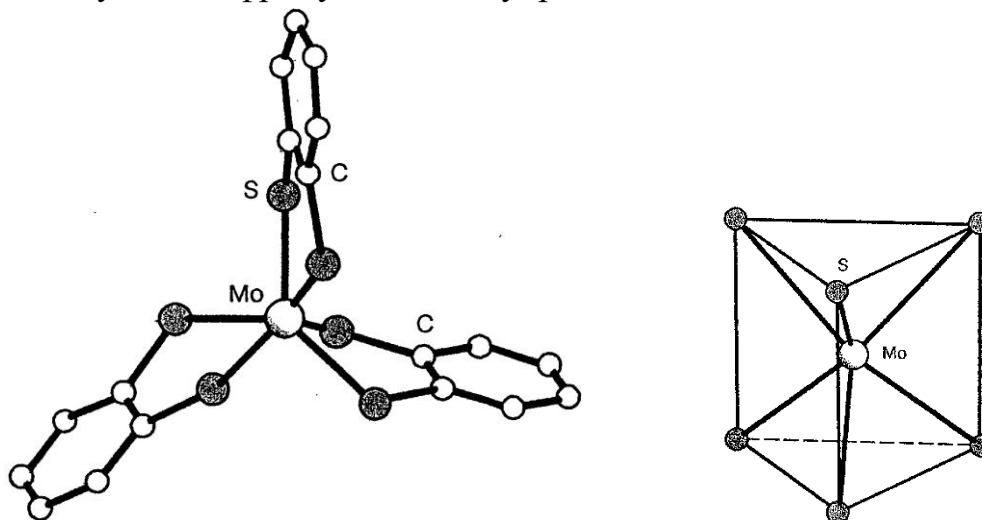


Рис. 12 – Просторова будова $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3]$ та окремо винесений поліедр Мо

Комплексні сполуки з **координаційним числом 7** зустрічаються досить рідко. У випадку такого координаційного числа можливі три структури: одношарковий октаедр (одна з граней октаедра є основою тригональної піраміди); одношаркова тригональна призма (одна з граней якої є основою тетрагональної піраміди); пентагональна біпіраміда. Комплексний іон гептафторцирконата калію $\text{K}_3[\text{ZrF}_7]$ в кристалічному стані побудований за типом одношаркового октаедра, який дещо викривлений через розштовхування сьомого ліганду над однією з граней октаедра (Рис. 13), а $[\text{MoBr}(\text{t-BuNC})_6]\text{Br}$ – одношаркової призми (Рис. 14).

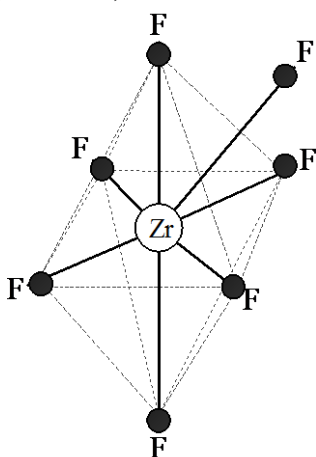


Рис. 14 – Просторова будова $[\text{ZrF}_7]^{3-}$

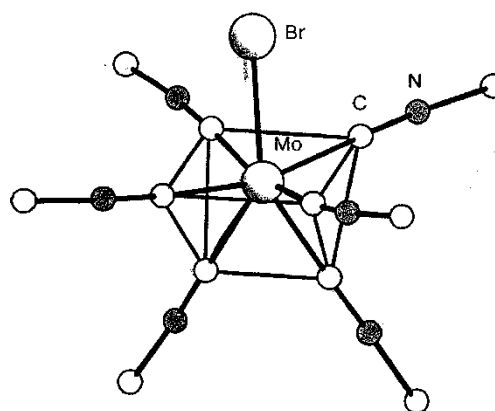


Рис. 134 – Просторова будова $[\text{MoBr}(\text{t-BuNC})_6]\text{Br}$

У комплексі молібдену $[\text{MoBr}(t\text{-BuNC})_6]\text{Br}$ один зі зв'язків $\text{Mo}-\text{Br}$ має надзвичайно велику довжину, а всі сім лігандів ізонітрилу однаково приєднані до центрального йону, що приводить до утворення одношаркової тригональної призми. Таку ж саму просторову будову має і $\text{MoC}_{12}(\text{CO})_2\{\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\}_3$. Гептафторидні комплекси елементів п'ятої групи типу $[\text{MF}_7]^{2-}$ (де $\text{M} = \text{Sb}(\text{V}), \text{Nb}(\text{V}), \text{Ta}(\text{V})$) також побудовані за типом тригональної призми з сьомим лігандом над однією з граней.

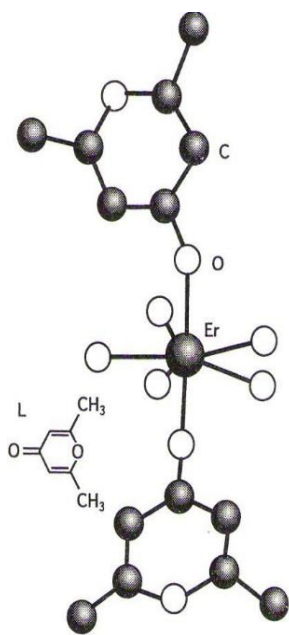


Рис. 15 – Будова $[\text{ErL}_7]^{4-}$

У комплексі $[\text{ErL}_7](\text{ClO}_4)_3$ (де L – 2,6-діметил- γ -пірон) центральний атом знаходиться в площині п'яти донорних атомів ліганду, а два інших знаходяться вище і нижче цієї площини, утворюючи пентагональну біпіраміду (Рис. 15). Просторову будову у формі пентагональної біпіраміди мають також наступні комплекси: $\text{UO}_2(\text{NCS})_5^{3-}$, $\text{K}_4\text{V}(\text{CN})_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ та ін.

У комплексі $[\text{ErL}_7](\text{ClO}_4)_3$ (де L – 2,6-діметил- γ -пірон) центральний атом знаходиться в площині п'яти донорних атомів ліганду, а два інших знаходяться вище і нижче цієї площини, утворюючи пентагональну біпіраміду (Рис. 15). Просторову будову у формі пентагональної біпіраміди мають також наступні комплекси: $\text{UO}_2(\text{NCS})_5^{3-}$, $\text{K}_4\text{V}(\text{CN})_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ та ін.

Координаційне число 8 досить поширене серед комплексних іонів рідкісноземельних елементів і актинідів, такі сполуки часто зустрічаються у $\text{Y}(\text{III}), \text{Zr}(\text{IV}), \text{Hf}(\text{IV}), \text{Nb}(\text{V}), \text{Ta}(\text{V}), \text{Mo}(\text{IV}), \text{Mo}(\text{V}), \text{W}(\text{IV}), \text{W}(\text{V})$ (Рис. 16).

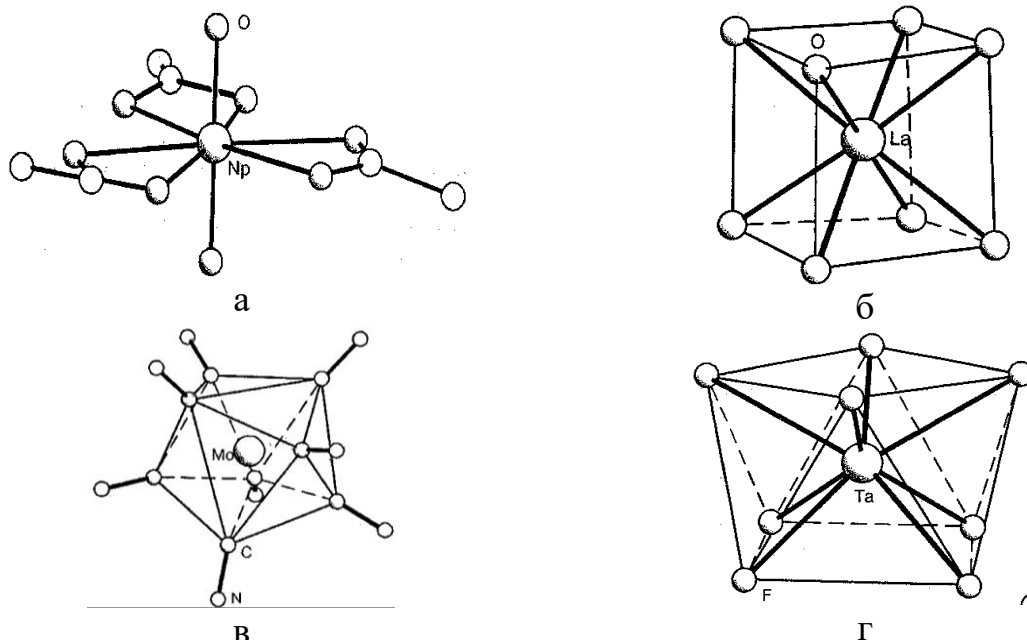


Рис. 16 – Просторова будова деяких сполук з $\text{КЧ} = 8$ (а – гексогональна біпіраміда $[\text{NbO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]^{2-}$; б – куб $[\text{La}(\text{bpyO}_2)_4]^{4+}$; в – додекаедр $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{3-}$; г – квадратна антипіраміда $[\text{TaF}_8]^{3-}$)

Найважливішими факторами, що зумовлюють утворення комплексів з координаційним числом 8, є відносно великий розмір центрального іона при порівняно високому ступеню окислення. Сполукам із КЧ = 8 можуть відповідати наступні поліедри (Рис. 16):

- гексагональна біпіраміда, наприклад, в сполуці $\text{Ba}[\text{NbO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]$;
- куб, наприклад, в сполуці $\{[\text{La}(\text{bpyO}_2)_4](\text{ClO}_4)_3\}$;
- додекаедр, наприклад, в сполуці $\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4^{4-}$, $[\text{Bu}_4\text{N}]_3[\text{Mo}(\text{CN})_8]$;
- квадратна антипризма, наприклад, в сполуці $\text{Na}_3[\text{TaF}_8]$.

Координаційне число 9 найхарактерніше для лантаноїдів. Якщо ліганди монодентатні, то координаційним поліедром буде тригональна призма з додатковими лігандами напроти центру кожної грані (тришпикова тригональна призма). Така будова буває у гідратованих $\text{Ln}(\text{OH})_3$, LnBr_3 , LnCl_3 , NaLnF_4 , $[\text{Ln}(\text{N}_2\text{H}_4)_3(\text{NO}_3)_3]$ (де Ln – рідкісноземельні елементи), $[\text{Yb}(\text{H}_2\text{O})_9](\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$, $[\text{Nd}(\text{OPCl}_3)_3(\text{ClO}_4)_3]$ (Рис. 17).

Координаційний поліедр $[\text{Yb}(\text{H}_2\text{O})_9](\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ має шість лігандів з дев'яти, розташованих у вершинах тригональної призми. Решта розташовуються на лініях, перпендикулярних до трьох граней призми. Такий же координаційний поліедр утворюється і в сполуці $[\text{Nd}(\text{OPCl}_3)_3(\text{ClO}_4)_3]$, оскільки число зв'язків неодиму з киснем дорівнює дев'яти (шість атомів кисню від бідентатних ClO_4^- – груп і 3 атоми Оксигену від лігандів OPCl_3).

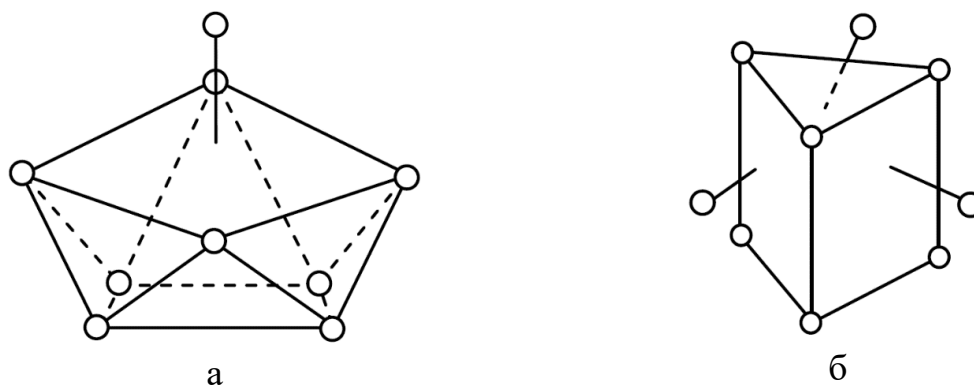


Рис. 17 – Загальний вигляд комплексних сполук з КЧ = 9 (а – одношпикова квадратна антипризма; б – тришпикова тригональна призма)

Серед координаційних сполук лантанідів зустрічаються такі, що побудовані за типом одношпикової квадратної антипризми (Рис. 17). До цього типу належить полімерний комплекс ербію $\text{Er}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{HC}_2\text{O}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, оксалатні групи якого бідентатні і всі їхні чотири атоми Оксигену беруть участь у координації. Іон ербію (III) оточують вісім атомів кисню оксалатних лігандів, які утворюють

викривлену квадратну антипризму, а одна з молекул води займає «далеке» положення над однією з площин антипризми.

Координаційні числа 10 і вище не досить поширені. Описана невелика кількість комплексів з КЧ = 10; для яких найчастіше зустрічається форма двошпальної квадратної антипризми. Вважають, що в тетраформіатному комплексі $[\text{Th}(\text{HCOO})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ координаційне число торію дорівнює десяти. В ньому центральний атом пов'язаний бідентатними форміатними групами, атоми Оксигену яких розташовані в вершинах викривленої квадратної антипризми, а атоми кисню двох молекул води займають місця над квадратними гранями антипризми. Відомі сполуки з КЧ = 10, що містять бідентатно пов'язані нітрат або карбонат-аніони, наприклад, $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_5]^{2-}$. Досить часто поліедрами у комплексів з координаційним числом 10 є додекаедр з роздвоєною вершиною або двошпальковий додекаедр. Прикладами комплексів, побудованих за першим типом, є $\text{La}(\text{DMCO})_4(\text{NO}_3)_3$ і $\text{Nd}(\text{DMCO})_4(\text{NO}_3)_3$, всі три нітрат-аніони в них бідентатні (Рис. 18).

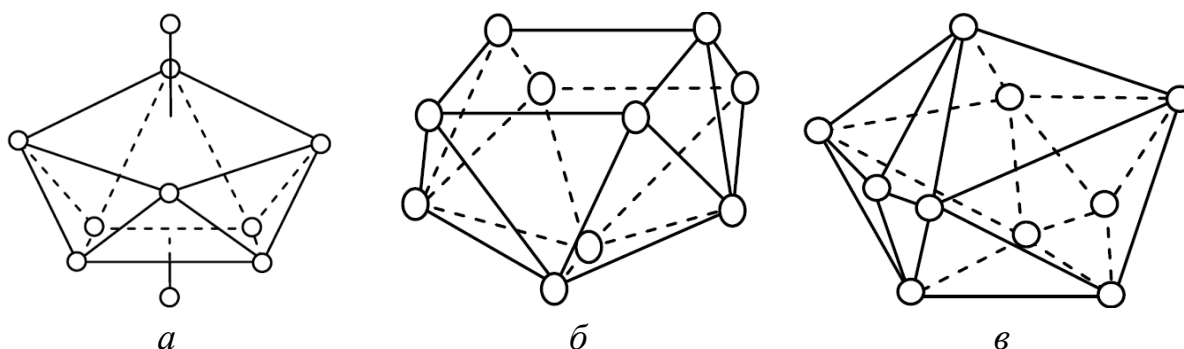


Рис. 18 – Загальний вигляд комплексних сполук з КЧ = 10 (а – двошпалькова квадратна антипризма; б – двошпальковий додекаедр; в – додекаедр з роздвоєною вершиною)

Першою структурно охарактеризованою комплексною сполукою з КЧ = 11 була $[\text{Th}(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_5]$ (Рис. 19). Координаційних сполук з КЧ = 12 відомо набагато більше, до їхнього числа відносяться $\text{M}[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ і $\text{M}[\text{Th}(\text{NO}_3)_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (де М – Mg (II), Co (II), Ni (II), Mn (II), Zn (II)). Поліедр отриманих сполук – ікосаедр, утворений атомами кисню бідентатних лігандів (Рис. 20). Не так давно синтезовано сполуку $\text{U}(\text{BH}_4)_4 \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})$, в якій координаційне число центрального атома дорівнює 14, за рахунок того, що уран пов'язаний з 12 атомами водню і двома атомами кисню.

Слід зазначити, що встановлення координаційного числа є складним завданням, тому що формульний склад сполуки не завжди дає правильну інформацію про будову. Єдиним надійним методом, за допомогою якого вдається однозначно визначити координаційне число центрального атома, є на сьогодні рентгеноструктурний аналіз.

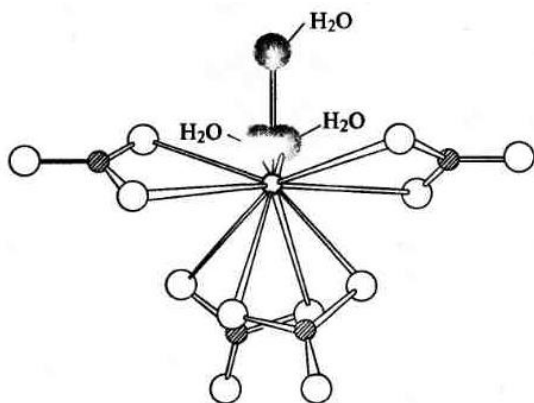


Рис. 19 – Просторова будова $[Th(NO_3)_4(H_2O)_5]$ з КЧ = 11

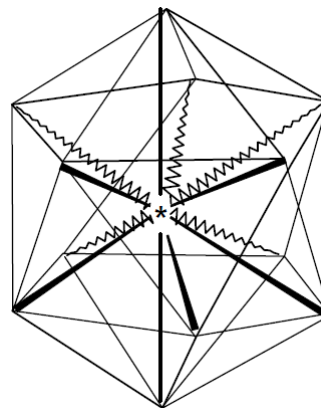


Рис. 20 – Загальний вигляд комплексних сполук з КЧ = 12

Контрольні запитання та завдання

1. Напишіть координаційні формули таких сполук: натрію тетрагідроксоцинкат (II), сульфатопентамінкобальту (III) нітрат, хлороаквадіамінопаладію (II) хлорид, калію пентагідроксохлороплатинат (IV), трихлоротриамінкобальт, тетрамінпаладію (II) тринітрохлоропаладат (II). Вкажіть, які з них є електролітами, а які – неелектролітами.
2. Наведіть поліедри, що характерні для будови комплексів з координаційним числом від 2 до 6?
3. Наведіть поліедри комплексів з координаційним числом від 7 до 10. Вкажіть центральні атоми, для яких вони характерні.
4. Намалюйте поліедр аніону в сполуці $[Cr(en)_3][Ni(CN)_5]$, якщо всі валентні кути в ній 90° та 180° .
5. Намалюйте поліедр аніону в сполуці $[Cr(NH_3)_6][CuCl_5]$, якщо валентні кути в ній 90° , 120° та 180° .

5. ІЗОМЕРІЯ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК

Аналіз великого числа синтезованих координаційних сполук показав, що серед них доволі часто зустрічаються сполуки однакового складу, які мають різні фізичні властивості. Зрозуміло, що за аналогією з органічною хімією, мова йде про ізомери. *Ізомери* – сполуки, що мають однаковий склад, але різну будову. В ранній період, коли координаційна стереохімія активно розвивалася, цілеспрямований синтез ізомерів був дуже популярним, проте в теперішній час цей синтез вже не такий розповсюджений. Які саме зміни в будові координаційної сполуки або комплексу викликають виникнення ізомерів? У найбільш розповсюджених типах ізомерії це може бути різниця між:

- зовнішньою та внутрішньою сферами (сольватна та іонізаційна);
- типом поліедра навколо центрального атома (конформаційна);
- складом катіонної та аніонної частини координаційної сполуки (координаційна);
- можливістю утворення мономерного або бімерного комплексу (координаційна полімерія);
- розташуванням лігандів навколо центрального атома (геометрична);
- несумісністю дзеркальних відображень двох комплексів (оптична);
- координацією ліганду до центрального атома різним донорним атомом (ізомерія зв'язку).

5.1. Іонізаційна ізомерія

Іонізаційні ізомери виникають при обміні зарядженими лігандами між зовнішньою та внутрішньою сферами. В такому випадку можуть змінюватися і заряд, і координаційне число центрального атома. В першу чергу мова йде про обмін кислотних залишків, а значить, ця ізомерія виникає в тому випадку, коли комплекс при дисоціації дає у розчині різні іони. Якщо у розчині є йони SO_4^{2-} , Br^- та $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{3+}$, то можливі наступні ізомери:

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}(\text{SO}_4)]$ – бромосульфатопентаамінкобальт (III);

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$ – сульфат бромопентаамінкобальта (III);

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$ – сульфатопентаамінкобальт (III) бромід.

Приклад 21. Назвіть йонізаційні ізомери для $0,5 \text{PtCl}_4 \cdot 0,5 \text{PtBr}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ та $0,33 \text{CoCl}_3 \cdot 0,5 \text{Co}(\text{NO}_2)_3 \cdot 0,33 \text{Co}(\text{SCN})_3 \cdot 2\text{en}$.

Розв'язання:

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Br}_2$ – дихлоротетраамінплатина (IV) бромід;

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{Cl}_2$ – дибромотетраамінплатина (IV) хлорид;

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{BrCl}_2]\text{Br}$ – бромодихлоротетраамінплатина (IV) бромід;

$[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}(\text{NO}_2)]\text{SCN}$ – нітрохлоробіс(етилендіамін)кобальт (III) тіоціанат;

$[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}(\text{SCN})]\text{NO}_2$ – тіоціанатохлоробіс(етилендіамін)кобальт (III) нітрит;

$[\text{Co}(\text{en})_2(\text{SCN})(\text{NO}_2)]\text{Cl}$ – хлорид нітротіоціанатобіс(етилендіамін)кобальту(III).

Для виникнення такої ізомерії необхідно, щоб зовнішньосферний протійон був зв'язаний з комплексом іонним типом зв'язку.

5.2. Сольватна ізомерія

У *сольватних ізомерах* молекула розчинника може виконувати функцію або ліганда, або бути зовнішньосферною з утворенням сольвату (гідрату):

$[\text{Pt}(\text{Py})_2\text{Cl}_4] \cdot 2\text{Py}$ – тетрахлородипіридинплатина (IV) дипіридинат;

$[\text{Pt}(\text{Py})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ – дихлоротетрапіридинплатина (IV) хлорид.

У більшості відомих випадків йдеться про гідратну ізомерію як окремий випадок сольватної. В такому разі між зовнішньою та внутрішньою сферами мігрує молекула води, і мова йде про координаційні сполуки, отримані з водного розчину.

Для гідратів сульфату ванадилу $\text{VO}\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ відомо дві кристалічні модифікації, які відповідають різним комплексам:

$[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{SO}_4$ – пентаакваванадил (IV) сульфат;

$[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_4\text{SO}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ – сульфатотетраакваванадил (IV) моногідрат.

Сполука з брутто формулою $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ існує в трьох формах:

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ – гексааквахром (III) хлорид (фіолетового кольору);

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – хлоропентааквахром (III) хлорид моногідрат (блідо-зеленого кольору);

транс- $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – транс-дихлоротетрааквахром (III) хлорид дигідрат (темно-зеленого кольору).

Слід зазначити, що такі формули цієї солі запропоновані тому, що при дії на їхній розчин AgNO_3 маси осаду AgCl співвідносяться як 3:2:1. Разом з тим рентгеноструктурними дослідженнями доведено існування лише двох ізомерів $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ та транс- $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Приклад 22. Наведіть гідратні ізомери $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, якщо при додаванні розчину Ag^+ маси осадів відносяться як 1:2:3, а координаційне число 6.

Розв'язання: В осад AgCl переходять тільки зовнішньосферичні Cl^- . Тоді $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ – гексааквакобальт (III) хлорид; $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ – хлоропентааквакобальт (III) хлорид; $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ – дихлоротетрааквакобальт (III) хлорид.

5.3. Конформаційна ізомерія

Якщо розглядати поліедри, що утворюють ліганди навколо центрального атома, то можна констатувати можливість існування декількох структур, які б відповідали одному й тому ж координаційному числу:

КЧ = 3 – трикутник та тригональна піраміда;

КЧ = 4 – тетраедр та квадрат;

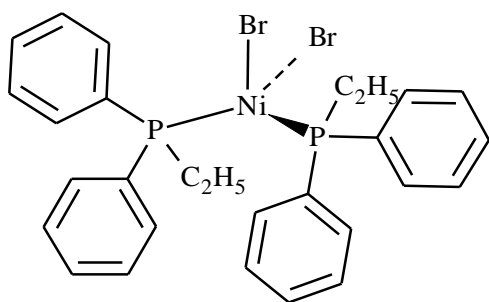
КЧ = 5 – тригональна біпіраміда та квадратна піраміда;

КЧ = 6 – тетрагональна біпіраміда, октаедр та тригональна призма;

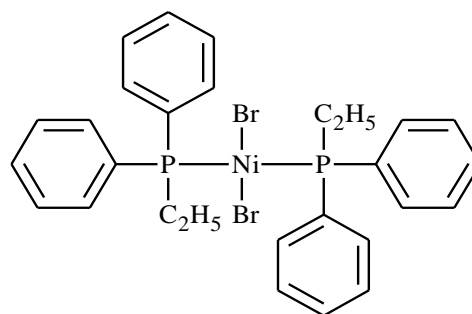
КЧ = 8 – куб, додекаедр та квадратна (Архімедова) антипризма.

Конформаційна ізомерія – це утворення лігандами різних поліедрів навколо центрального атома при сталому координаційному числі. Слід зазначити, що енергії утворення таких конкуруючих структур дуже близькі, і тому отримати два стійких ізомери досить важко. Незначний енергетичний бар'єр їхнього взаємоперетворення майже завжди робить можливим виділення тільки одного більш стабільного ізомеру. В інших випадках при синтезі виділяється суміш ізомерів, про що свідчать незвичайні величини магнітного моменту μ , які бувають проміжними між значеннями в окремих ізомерів. Так синтезовано два різних комплекси.

$[\text{Ni}(\text{PEtPh}_2)_2\text{Br}_2]$ – дибромобіс(етилдифенілфосфін)нікол



Викривлений тетраедр



Квадрат

У цьому випадку для синтезованого в органічному розчиннику комплексу значення $\mu \approx 2$ свідчить про існування суміші діамагнітного ($\mu = 0$) квадратного та парамагнітного ($\mu = 2,82$) тетраедричного комплексів. Октаціаномолібдат (IV) – аніон $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ може існувати як у формі квадратної антипризми в розчині, так і додекаедра у твердому стані.

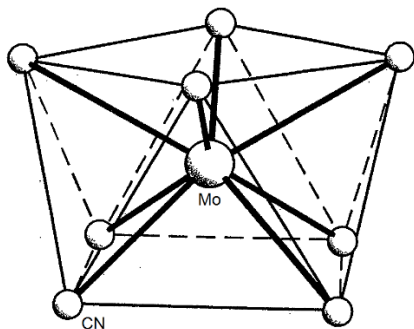


Рис. 21 – Просторова будова комплексу у розчині $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{3-}$

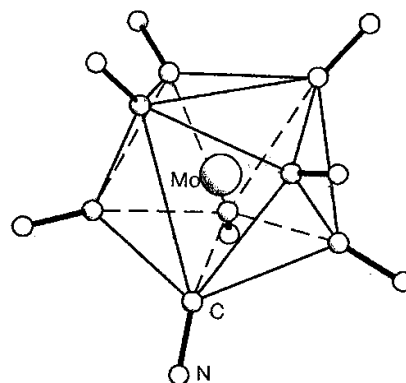
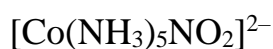
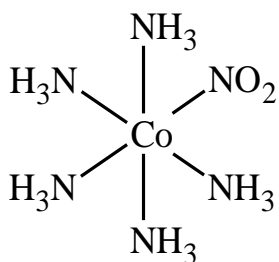


Рис. 22 – Просторова будова комплексу $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{3-}$ в твердому стані

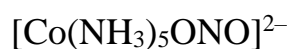
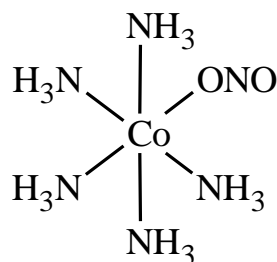
5.4. Ізомерія зв'язку

Ізомерія зв'язку можлива в амбідентатних лігандів, якщо вони координуються до центрального атома різними донорними атомами. Проте амбідентатність не є гарантією обов'язкового утворення ізомерів зв'язку, мова йде лише про можливість їхнього утворення, а не про те, що їх можна виділити в індивідуальному стані. На сьогоднішній день для одного й того ж валового складу найбільш відомі ізомери зв'язку для NO_2^- – нітро ліганд, ONO^- – нітрино ліганд, які можуть координуватися або азотом – перший, або киснем – другий. Саме з ними С. М. Ієргенсенем були отримані перші ізомери зв'язку:



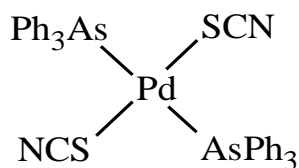
нітропентаамінкобальт(III)–аніон

та

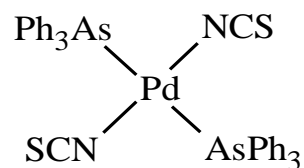


нітринопентаамінкобальт(III)–аніон

У меншій мірі ізомери зв'язку відомі для аніонів NCS^- – ізотіоціано (тіоціано – N) та SCN^- – тіоціано (тіоціано – S):

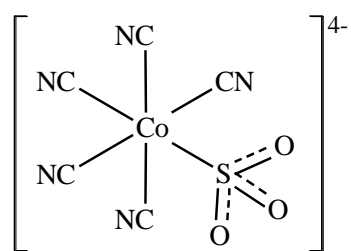


транс- $[\text{Pd}(\text{AsPh}_3)_2(\text{SCN})_2]$
 транс-дитіоціано-S-
 біс(трифеніларсин) паладій
 або транс-дитіоціана-
 тобіс(трифеніларсин) паладій

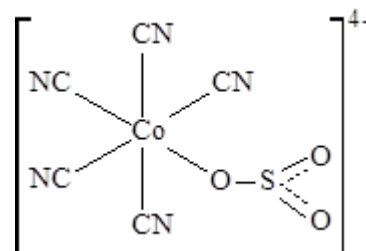


та транс- $[\text{Pd}(\text{AsPh}_3)_2(\text{NCS})_2]$
 транс-дитіоціано-N-біс(трифеніларсин)
 паладій або транс-діізо-
 тіоціанатобіс(трифеніларсин) паладій.

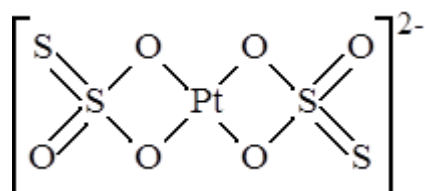
І вже, як окремі випадки, можна згадати ізомерію синтезованих сульфатів та тіосульфатів:



$[\text{Co}(\text{SO}_3)(\text{CN})_5]^{4-}$ – сульфіто-S-
 пентаціанокобальтат (III) – аніон

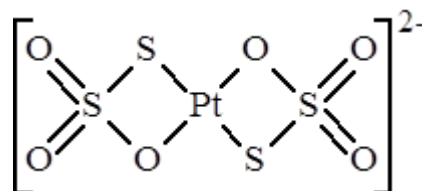


$[\text{Co}(\text{OSO}_2)(\text{CN})_5]^{4-}$ – сульфіто-O-
 пентаціанокобальтат (III) – аніон



$[\text{Pt}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$ – дитіосульфато-O,O-
 платинат (II) – аніон ($[\text{Pt}(\text{OOS}_2\text{O})_2]^{2-}$)

та



$[\text{Pt}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$ – дитіосульфато-O,S-
 платинат (II) – аніон ($[\text{Pt}(\text{SOSO}_2)_2]^{2-}$)

Приклад 23. У двох роданідних (CNS^-) комплексах Pt^{2+} є різні довжини зв'язку CN^- (близько до подвійного або потрійного). Вкажіть вид ізомерії та намалуйте фрагмент зв'язку Pt з CNS .

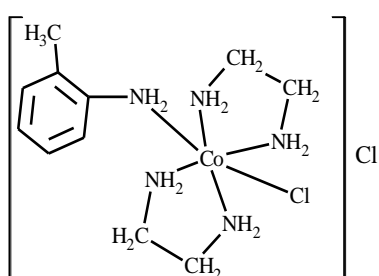
Розв'язання: Мова йде про ізомерію зв'язку, коли ліганд CNS^- може координуватися донорним атомом S (тіоціанато) $\text{Pt} - \text{S} - \text{C} \equiv \text{N}$, або N (ізотіоціанато) $\text{Pt} - \text{N} = \text{C} = \text{S}$.

Ізомери зв'язку найкраще визначити рентгеноструктурним аналізом, проте іноді буває досить УФ-спектроскопії.

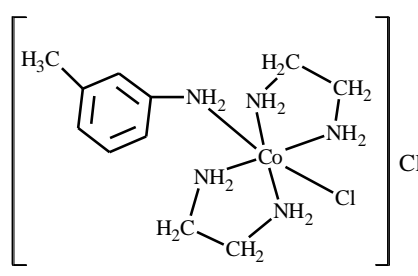
5.5. Ізомерія лігандів

Якщо ліганди можуть існувати у вигляді різних ізомерів, то і комплекси, що вони утворюють, будуть ізомерними.

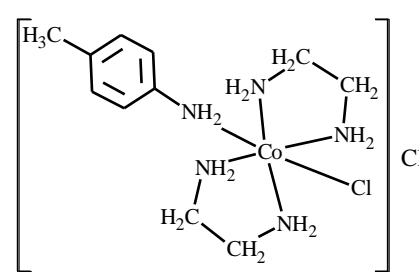
Така ізомерія отримала назву ізомерії лігандів, які в основному відносяться до органічних. Так, для $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Mo})\text{Cl}]\text{Cl}_2$ толуїдин може бути в трьох формах (орто-, мета-, пара-) і утворювати три ізомерних комплекси.



Хлоро(орто-толуїдін)біс(етилендіамін)кобальт (III) хлорид



Хлоро(мета-толуїдін)біс(етилендіамін)кобальт (III) хлорид



Хлоро(пара-толуїдін)біс(етилендіамін)кобальт (III) хлорид

Приклад 24. Виберіть комплекси, для яких можлива ізомерія ліганду $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCH}_3)_4\text{Cl}_2]$; $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4\text{Cl}_2]$.

Розв'язання: У випадку піколіну (метилпіридин) можливе утворення трьох ізомерів. – α -піколін – β -піколін – γ -піколін.

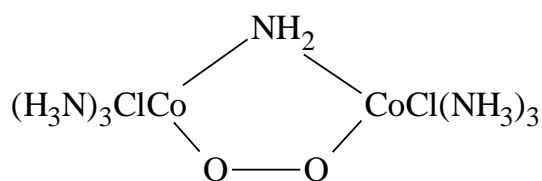
дихлоротетра (α -піколін) залізо; дихлоротетра (β -піколін) залізо; дихлоротетра (γ -піколін) залізо.

5.6. Координаційна ізомерія та координаційна полімерія

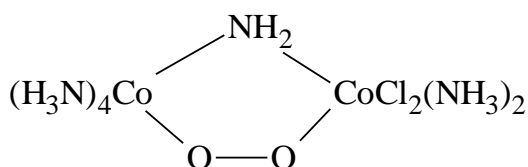
У координаційних сполуках, що мають у складі комплексні катіон та аніон, можливе різне розподілення лігандів між двома центральним атомами – **координаційна ізомерія**.

$[\text{Co}(\text{en})_3][\text{Cr}(\text{CN})_6]$ Гексаціанохромат (3+) трис(етилендіамін) кобальту(3+)	та	$[\text{Cr}(\text{en})_3][\text{Co}(\text{CN})_6]$ Гексаціанокобальтат(3+) трис(етилендіамін)хрома(3+)
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ Татраамінкупрум (2+) тетрахлороплатинат (2+)	та	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{CuCl}_4]$ Тетраамінплатина(2+) тетрахлорокупрат(2+)

Якщо два центри не входять в різні комплекси, а зв'язані містками, то утворюються координаційні ізомери положення:



– μ -амідо-пероксо-
біс(хлоротриамінкобальт)(1-) – аніон;

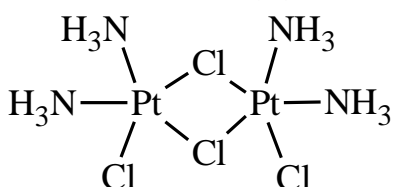


– тетраамінкобальт- μ -амідо, μ -пероксо-
дихлородіамін кобальт(-1) – аніон.

Існують координаційні ізомери в результаті зміни ступеня окиснення центрального атома одного й того ж d-металу. Наприклад, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2][\text{PtCl}_4]$ дихлоротетраамінплатина (IV) тетрахлороплатинат (II) та $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_6]$ тетраамінплатина (II) гексахлороплатинат (IV).

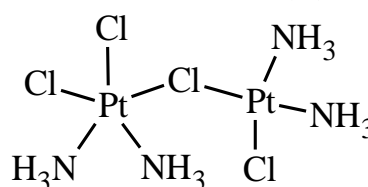
Якщо від найпростішої формули можна утворити полімери з різним ступенем полімеризації, то при цій ізомерії практично завжди виникають декілька різних ізомерів. Таку ізомерію П. Пфейфер назвав **координаційною полімерією**. Так, при подвоєнні мономера $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ утворюються різні координаційні полімери із загальною формулою $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]_2$, наприклад:

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$
тетраамінплатина (II) тетрахлоро
платинат(II)



μ, μ -дихлоро-біс-
{хлородіамінплатина(II)}

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}][\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]$
хлоротриамінплатина (II) трихлоро
амінплатинат (II)



дихлороамінплатина- μ -хлоро-
хлородіамінплатина

Для сполуки $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_3)_3]_n$ на сьогодні синтезовано вже 7 ізомерів для різних значень $n = 2, 3, 4$.

Приклад 25. Наведіть два можливих моноядерних ізомери $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]_2$.

Розв'язання: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4][\text{Co}(\text{NO}_2)_4]$ – тетранітрокобальтат тетраамінкобальту;
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{NO}_2][\text{Co}(\text{NH}_3(\text{NO}_2)_3]$ – тринітроамінкобальтат триаміннітрокобальту.

5.7. Геометрична ізомерія

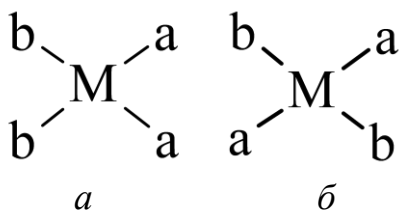


Рис. 23 – Цис-(а) і транс-(б) ізомери

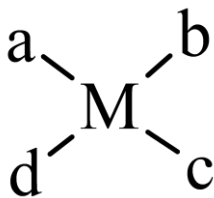
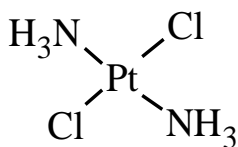
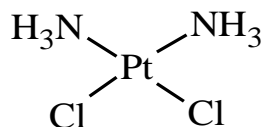


Рис. 24 – Моноядерний квадратний комплекс

У випадку КЧ = 4 при тетраедричному розташуванні лігандів в $[\text{M}(\text{a}_2\text{b}_2)]$ всі позиції в тетраедрі ідентичні, і геометричні ізомери не виникають. При квадратному розташуванні лігандів виникає два ізомери, в яких Ma_2 може або мати центр симетрії (a-M-a), і утворюється транс-форма (Рис. 23(б)), або не мати центру симетрії з утворенням цис-форми (Рис. 23(а)). Цис- і транс- ізомери мають різні фізичні властивості, що дало змогу А. Вернеру довести площинно-квадратну будову синтезованого на той час комплексу $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, для якого з часом було синтезовано індивідуальні обидва ізомери.



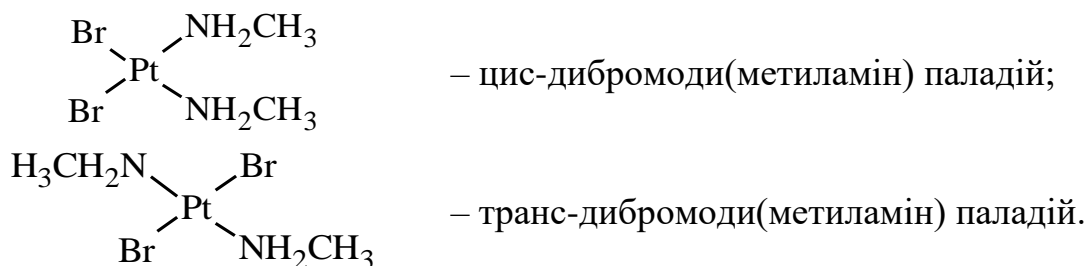
транс-дихлородіамінплатина (II)



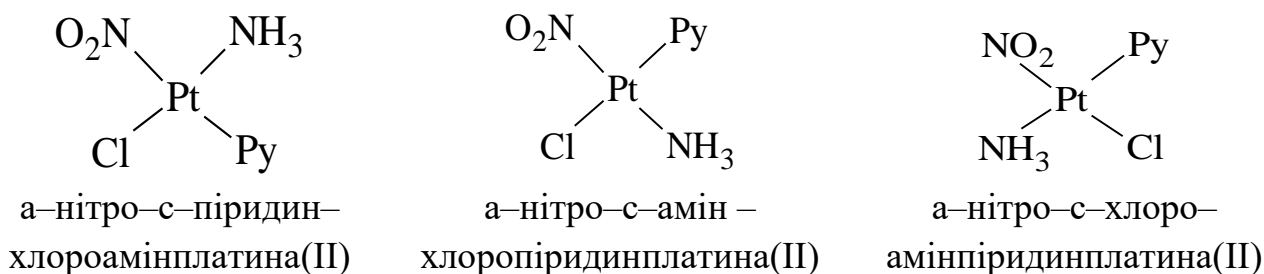
цис-дихлородіамінплатина (II)

Приклад 26. Наведіть будову ізомерів $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2\text{Br}_2]$ і назвіть їх.

Розв'язання:



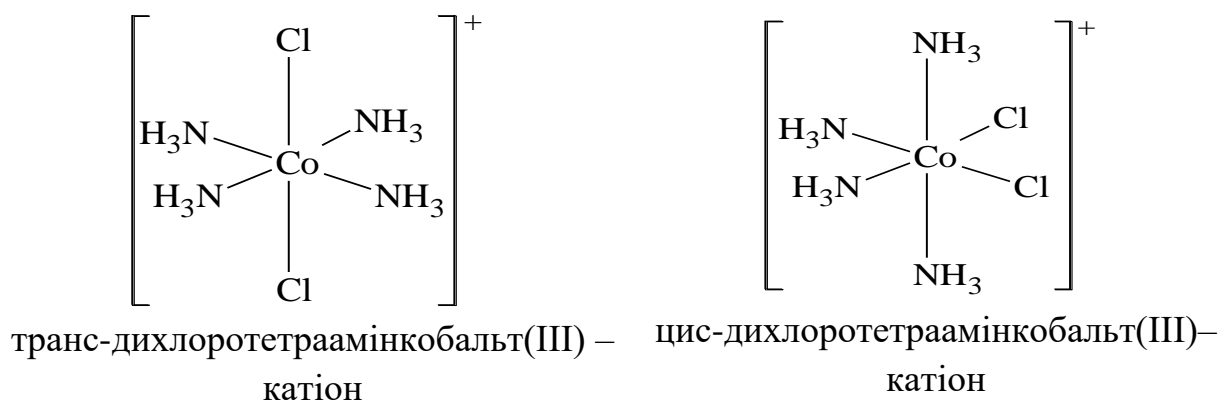
Моноядерний квадратний комплекс, до складу якого входять чотири різні ліганди, може існувати в трьох ізомерних формах. При побудові назви достатньо вказати ліганди в *a* та *c* положенні (транс-положення). Так, для $[\text{PtPyNH}_3\text{ClNO}_2]$ назви трьох ізомерів наступні:



Приклад 27. Скільки геометричних ізомерів має Mea_2bc ?

Розв'язання: Є два ізомери, в яких ліганди *a* або *b* в цис- або в транс- положенні.

Октаедричні комплекси Ma_2b_4 існують у вигляді двох ізомерів, різне розташування лігандів яких відбувається в квадратній основі біпіраміди, як і у випадку площинно-квадратного комплексу, наприклад, $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$:



Ці два ізомери відрізняються за фізичними властивостями. Цис-ізомер має більшу розчинність і зелений колір, а транс-ізомер фіолетового кольору.

Якщо в складі псевдооктаедричних комплексів шість різних лігандів, то число геометричних ізомерів сягає 15.

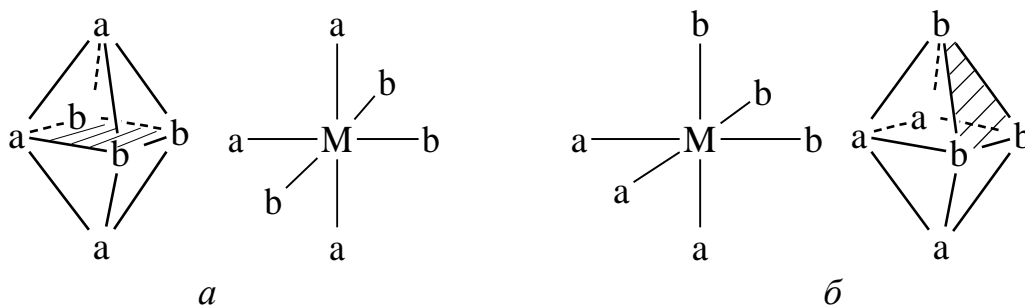
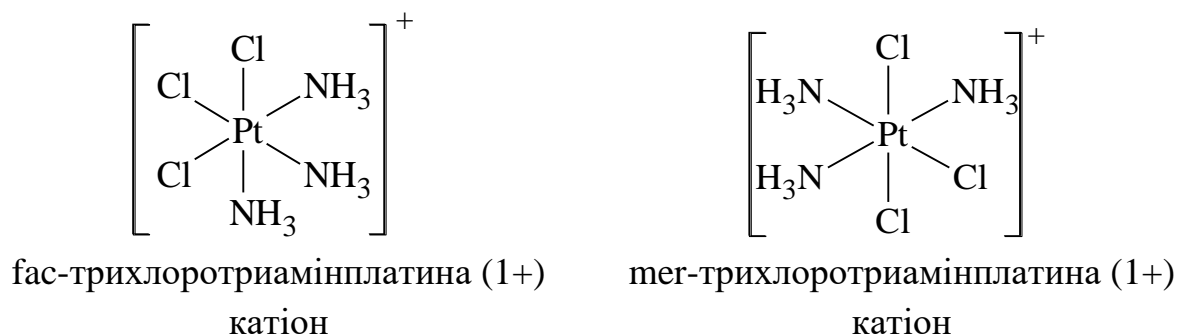
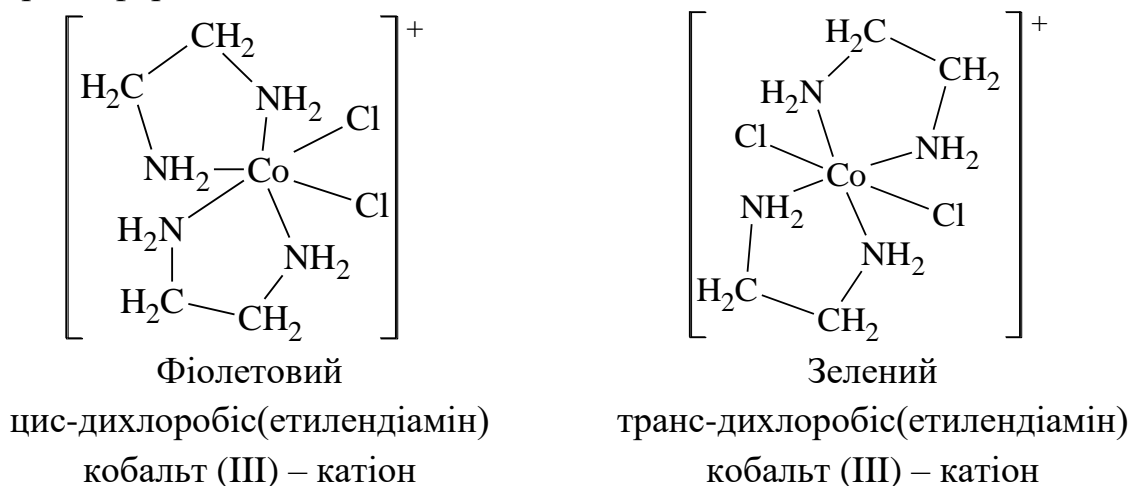


Рис. 25 – Комплекси складу Ma_3b_3

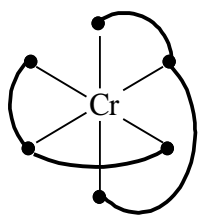
Для комплексів Ma_3b_3 три ліганди можна розташувати двома способами (Рис. 25 (а)). Три ліганди в екваторіальній площині октаедру і ізомер називають осьовим (ос) або меридіанним (mer). Ліганди на грані октаедру (Рис. 25 (б)) називають граньові (гран) або фаціальні (fac). Так, у трихлоротриамінплатини (IV) $[Pt(NH_3)_3Cl_3]^+$ є два ізомери:



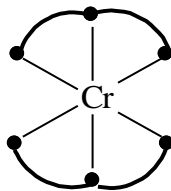
Полідентатні ліганди також можуть утворювати різні геометричні ізомери. Дихлоробіс(етилендіамін) кобальт (III) – катіон $[Co(en)_2Cl_2]^+$ існує у двох ізомерних формах:



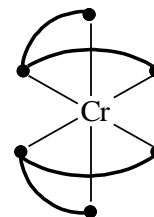
Триамінпропан ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{—CHNH}_2\text{—CH}_2\text{NH}_2$) виступає тридентантним лігандом (\curvearrowright) в комплексі $[\text{Cr}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{—CHNH}_2\text{—CH}_2\text{NH}_2)_2]^{3+}$ з утворенням трьох геометричних ізомерів.



мер-біс(1,2,3-триамінопропан) хром (III) – катіон



сим-фац-біс(1,2,3-триамінопропан) хром (III) – катіон



асим-фац-біс(1,2,3-триамінопропан) хром (III) – катіон

Дуже часто при нагріванні відбувається перехід між геометричними ізомерами, а в розчині на цей перехід впливає ще й природа розчинника.

5.8. Оптична ізомерія

Деякі комплекси в розчині обертають площину поляризації поляризованого світла. Один з ізомерів (енантиомерів) обертає площину праворуч – d-ізомер, а другий ліворуч – l-ізомер. У звичайного світла електромагнітні коливання відбуваються однаково інтенсивно у всіх напрямках (Рис. 26(а)), у поляризованого світла – в одній площині (Рис. 26(б)) і вона називається площиною поляризації. При проходженні поляризованого світла через розчин комплексу ця площина обертається праворуч (d-енантиомер) (Рис. 26(в)), або ліворуч (l-енантиомер) (Рис. 26(г)).

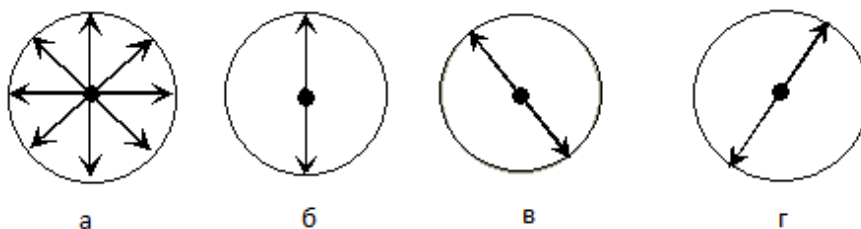
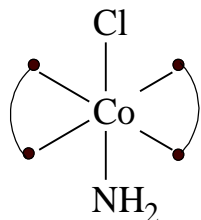


Рис. 26 – Площини поляризації

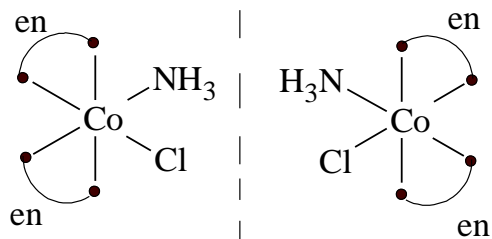
Якщо в молекулі відсутні площини симетрії (площина, що ділить молекулу на однакові частини), то молекули називають асиметричними, і вони мають

оптичні ізомери. Якщо ізомери є дзеркальним відображенням один одного, то ізомерію називають оптичною або дзеркальною.

Ще в 1911 р. А. Вернер з'ясував, що $[\text{CoNH}_3\text{en}_2\text{Cl}]\text{Cl}_2$ може існувати у вигляді двох геометричних ізомерів, один з яких існує у вигляді двох енантіомерів.



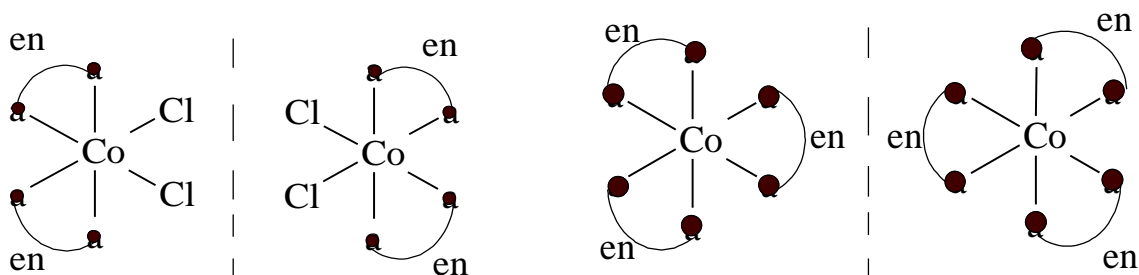
транс-хлороамінбіс(етилендіамін)
кобальт (III)



цис-хлороамінбіс(етилендіамін)
кобальт (III)

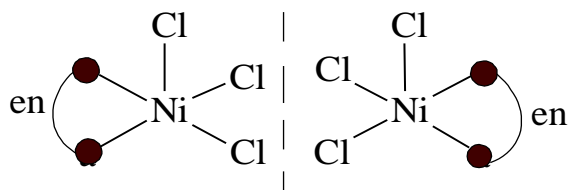
У випадку транс-ізомера існує площина симетрії, що проходить через вершини, зайняті NH_3 та Cl , тоді як у цис-ізомера така площина відсутня, його молекула асиметрична, й існують два оптичних енантіомери.

Оптичні ізомери зберігаються і тоді, коли монодентатні ліганди однакові, $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ – дихлоробіс(етилендіамін)кобальт (1+), або всі ліганди бідентатні $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ – трис(етилендіамін)кобальт (3+):

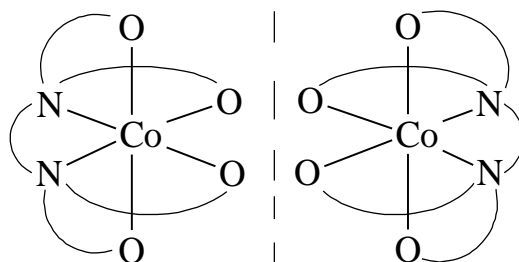


Приклад 28. Наведіть оптичні ізомери, якщо вони є у комплексі: цис-трихлоро(етилендіамін)ніколат(II)-аніон
транс-трихлоро(етилендіамін)ніколат(II)-аніон.

Розв'язання: У цис-ізомера можлива оптична ізомерія:



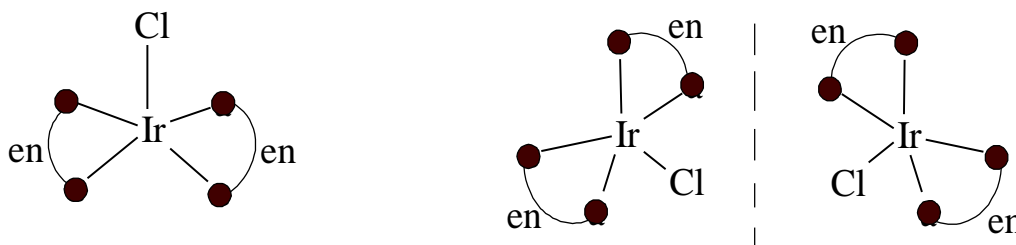
Навіть гексадентатний ліганд ЕДТА дає можливість утворення оптичних ізомерів $\text{Co}(\text{EDTA})^-$ – етилендіамінтетраацетатокобальт (1–)



Теоретично серед октаедричних комплексів оптичні ізомери можуть бути у MeA_2BCDE , MeA_3BCDE та MeABCDEF . Як вже зазначалося раніше, останній комплекс може мати 15 геометричних ізомерів, а значить 30 енантіомерів. Наявність дисиметрії (відсутність площини симетрії, центру симетрії, невластних осей) у молекули свідчить про можливість утворення ізомерів.

Приклад 29. Покажіть, що тільки один з геометричних ізомерів хлоробіс(етилендіамін)іридію має оптичний ізомер.

Розв'язання:



транс-ізомер має площину, σ_x -оптична ізомерія відсутня

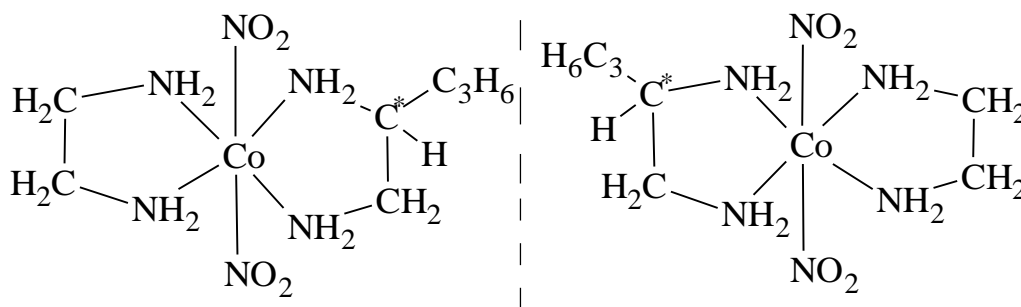
цис-ізомер дисиметричний і має оптичну ізомерію

Дисиметрія комплексу може бути зумовлена:

- розташуванням монодентатних лігандів;
- розташуванням циклів;
- конформацією циклів;
- несиметричністю полідентатних лігандів;
- наявністю оптичної активності ліганда.

Слід зазначити, що наявність оптичної активності ліганда може призвести до утворення енантіомерів, що показав ще А. Вернер на прикладі

$[\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_6)(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2]^+$ – 1,2-динітро(пропанетилендіамін)(етилендіамін) кобальт (1+).



В ліганді є асиметричний атом карбону (C^*), що стало причиною оптичної ізомерії комплексу.

Різниця в енергіях Гіббса енантіомерів незначна, проте вона дозволяє знаходити мольну частку ізомеру за формулою.

$$\chi_i = \frac{\exp(-\Delta G_i^o / RT)}{\sum_i \exp(-\Delta G_i^o / RT)}$$

Для координаційного числа 4 оптичні ізомери бувають лише у тетраедричних комплексах складу MABCD .

$[\text{Zn}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})\text{BrCl}]$ – бромохлороакваамінцинк(II)



Контрольні запитання та завдання

1. Дайте визначення поняття «ізомер».
2. Перерахуйте види ізомерії, які ви знаєте.
3. Вкажіть види ізомерії координаційних сполук, що не пов'язані з ізомерією комплексного іона. Наведіть приклади.

6. ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК У КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУКАХ

Для більшості координаційних сполук зв'язок між зовнішньою та внутрішньою сферами майже йонний, і немає такого великого різноманіття як зв'язок між складовими частинами комплексу. Останнє обумовлено можливістю утворення між центральним атомом і лігандами ковалентного зв'язку різної полярності та різного ступеню, причому не тільки π -зв'язку, але й досить часто σ -зв'язку, можливістю викривлення поліедру центрального атома при утворенні різнолігандних комплексів або при несиметричному заповненні електронами вироджених орбіталей, можливістю переносу заряду з ліганду на орбіталі комплексу та ін. Важко уявити, що все це різноманіття можна успішно показати з використанням лише одного з напівемпіричних підходів квантової хімії, які сьогодні використовують в найпоширеніших методах опису хімічного зв'язку, таких як метод валентного зв'язку (ВЗ), теорія кристалічного поля (ТКП) та теорія поля лігандів (ТПЛ), яка є різновидом методу молекулярних орбіталей (МО). Тому є сенс розглянути далі основні положення всіх трьох цих методів.

6.1. Метод валентного зв'язку в координаційній хімії

Основи використання методу валентного зв'язку для опису хімічного зв'язку в координаційних сполуках заклав Полінг, який виходив з класичних положень цього методу, розроблених для сполук першого порядку:

- для розв'язання варіаційного рівняння Шредінгера $E = \int \frac{\Psi H \Psi^*}{\Psi^2} dv$ слід

скористатися одноелектронним наближенням в одному з напівемпіричних методів, краще за все в методі самоузгодженого поля;

- усі зв'язки в комплексі розглядати як двохцентрові, що виникають за участю однієї орбіталі від центрального атому і однієї – від ліганда;

- при утворенні системи σ -зв'язків вигідно використовувати гібридні орбіталі, які збільшують відносну силу зв'язку (Табл. 7) (силу ненапрявленого зв'язку, що утворений s-орбіталю, прийнято за одиницю):

Таблиця 7

Відносна сила зв'язку, утвореного гібридними орбіталями

орбіталь	p	sp	sp ²	dsp ²	d ² sp ³
сила зв'язку	1,73	1,93	1,99	2,69	2,92

- враховувати адіабатичне наближення, згідно з яким різниця в енергіях електронних рівнів (орбіталей) набагато більша за енергію коливального кванта, і тоді коливальні рівні можна не враховувати;

- скористатися енергетичним наближенням, відповідно з яким в гібридизації та в утворенні зв'язків можуть брати участь орбіталі, близькі за енергією (ns , np , $(n-1)d$ та не так часто nd);

- враховувати правило заборони симетрії, за яким в утворенні σ -зв'язків беруть участь симетричні відносно лінії зв'язку атомні або гібридні орбіталі, а в утворенні π -зв'язку – несиметричні атомні (для октаедричного комплексу симетричними будуть гібридні, утворені атомними s -, p_x -, p_y -, p_z -, $d_{x^2-y^2}$ - та d_{z^2} -орбіталі, а несиметричними – атомні d_{xy} -, d_{yz} - та d_{zx} -орбіталі);

- хвильова функція для пари елеронів зв'язку має вигляд $\psi = \phi_{Me}(1)\phi_L(2) + \phi_{Me}(2)\phi_L(1) + \lambda\phi_L(1)\phi_L(2)$, де ϕ_{Me} та ϕ_L – гібридні атомні орбіталі, член $\lambda\phi_L(1)\phi_L(2)$ враховує вклад іонного зв'язку.

Є сенс розглянути деякі положення Полінга для комплексів у сучасній інтерпретації. В методі ВЗ всі σ -зв'язки в комплексі утворюються за донорно-акцепторним механізмом, коли центральний атом – акцептор, а ліганди-донори за рахунок неподіленої пари електронів у донорного атома. Вільні орбіталі центрального атома ns , np , $(n-1)d$ і nd беруть участь у гібридизації, яка відповідає формі поліедру, та утворюють ліганди навколо центрального атома (Табл. 8). Якщо виходити з позицій енергетичного наближення, то більш міцні зв'язки утворюються при використанні ns - і $(n-1)d$ -орбіталей, енергія яких менше відрізняється між собою, ніж у випадку np -орбіталей. Використання ж nd -орбіталей насправді малоімовірне, і гібридизація sp^3d^2 є вимушеною, що є одним з основних недоліків методу ВЗ.

Таблиця 8

Основні типи гібридизації комплексних сполук

Координаційне число	Тип гібридизації	Форма комплексу	Приклад
1	2	3	4
2	sp	лінійна	$Au(NH_3)_2^+$
3	sp^2	трикутна	$[Cu(CN)_3]^-$
3	sp^3	тригональна піраміда	$\left[Ag \left(\begin{array}{c} \text{HN} \text{---} \text{C} \text{---} \text{NH} \\ \\ \text{S} \end{array} \right)_3 \right]^+$
4	sp^3	тетраедр	ICl_4^- , $Ni(CO)_4$
4	d^3s	тетраедр	TiO_4^{4-}
4	dsp^2	квадрат	$[PtCl_4]^{2-}$

1	2	3	4
5	d^2sp^2, dsp^3	тетрагональна піраміда	$[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$
5	dsp^3	тригональна біпіраміда	$[\text{CuCl}_5]^{3-}$
6	d^2sp^3	октаедр	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$
6	sp^3d^2	октаедр	$[\text{CoF}_6]^{3-}$

Приклад 30. Для двох комплексів MeL_5 виявилось однакова гібридизація центрального атома (dsp^3), а геометрична форма різна (тригональна біпіраміда та квадратна піраміда). Поясніть різню конфігурацію комплексів.

Розв'язання: У випадку квадратної піраміди гібридизація $d_{x^2-y^2} sp^3$, а у випадку тригональної біпіраміди $d_{z^2} sp^3$.

Після утворення σ -зв'язків, d -орбіталі центрального атома, що залишилися, можуть брати участь в утворенні π -зв'язків. Останні можуть реалізуватися двома способами: або за донорно-акцепторним механізмом, коли центральний атом – акцептор, а ліганди – π -донори, або за дативним механізмом, коли центральний атом – π -донор, а ліганди – π -акцептори. Слід зазначити, що в утворенні σ -зв'язків беруть участь симетричні відносно лінії зв'язку орбіталі центрального атома і лігандів, а в утворенні π -зв'язків – асиметричні.

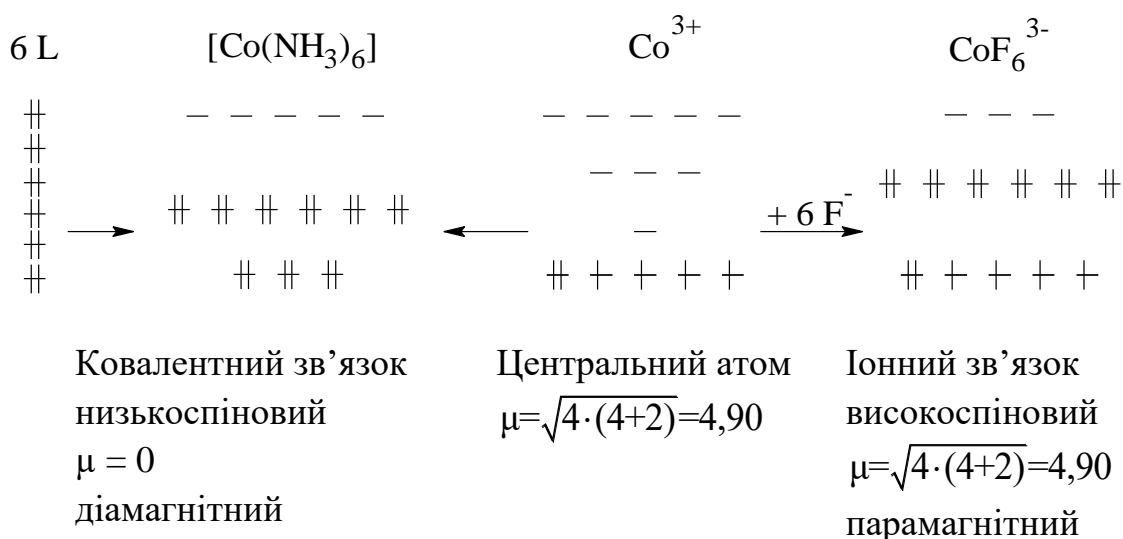
У випадку σ -зв'язків електронна густина завжди передається з ліганда на центральний атом $\text{Me} \leftarrow \text{L}$, тоді як у випадку π -зв'язків можливі два варіанти:

- при донорно-акцепторному механізмі ліганд π -донор і передача густини відбувається з нього на центральний атом $\text{Me} \rightarrow \text{L}$, що підвищує кратність зв'язку, проте не найоптимальнішим методом. Це викликано тим, що на вільній орбіталі Me вже відбувся перенос пари електронів від L при утворенні σ -зв'язку, на Me зменшився додатній заряд, і переносити ще одну пару з L на Me можливо, але не максимально вигідно, тому що додатній заряд на Me бажано збільшувати, а не зменшувати.

- при дативному механізмі утворення π -зв'язку, коли L є π -акцептором, перенос електронів відбувається з Me на його вільні орбіталі $\text{Me} \leftarrow \text{L}$, і додатній заряд на Me збільшується. Такий варіант утворення π -зв'язку найоптимальніший, при ньому максимально збільшується кратність і енергія зв'язку.

Не часто крім σ - та π - можуть утворюватися ще й δ -зв'язки, якщо у Me є підходящі за симетрією d-орбіталі, а комплекс як мінімум двоядерний і відноситься до кластерних.

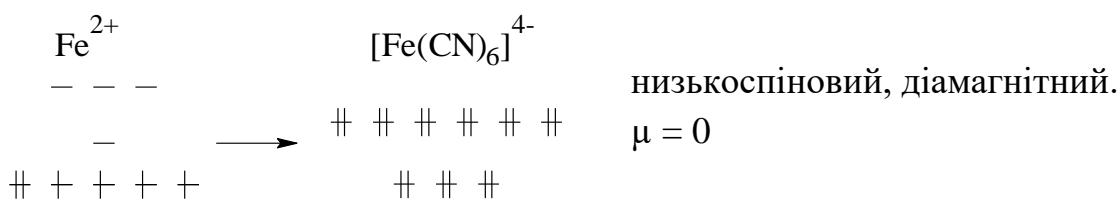
У положеннях Полінга багато уваги приділяється магнітним властивостям. Аналізуючи відомі на той час дані для низки комплексів він дійшов висновку, що спіновий магнітний момент, який можна розрахувати за формулою $\mu = \sqrt{n(n+2)}$, де n – число неспарених електронів, в комплексі може залишатися таким, як у центрального атома, і комплекс буде високоспіновим, а може бути меншим, і тоді комплекс низькоспіновий (магнітно-аномальний). Полінг постулював, що сильно електронно-донорні ліганди схильні до утворення ковалентних зв'язків з центральним атомом, тоді як сильно електронегативні схильні до утворення йонних зв'язків. У такому випадку високоспінові комплекси будуть іонними, а низькоспінові – ковалентними.



Діамагнітні комплекси відштовхуються магнітним полем і мають $\mu = 0$ (відсутні неспарені електрони), а парамагнітні – втягуються магнітним полем і мають $\mu > 0$.

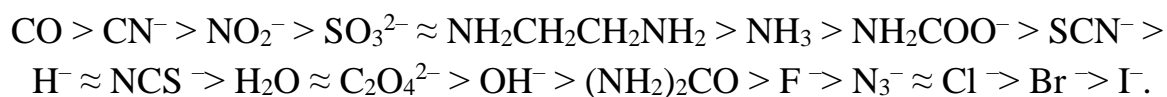
Приклад 31. Опишіть магнітні властивості комплексу $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ та розрахуйте спіновий магнітний момент.

Розв'язання:



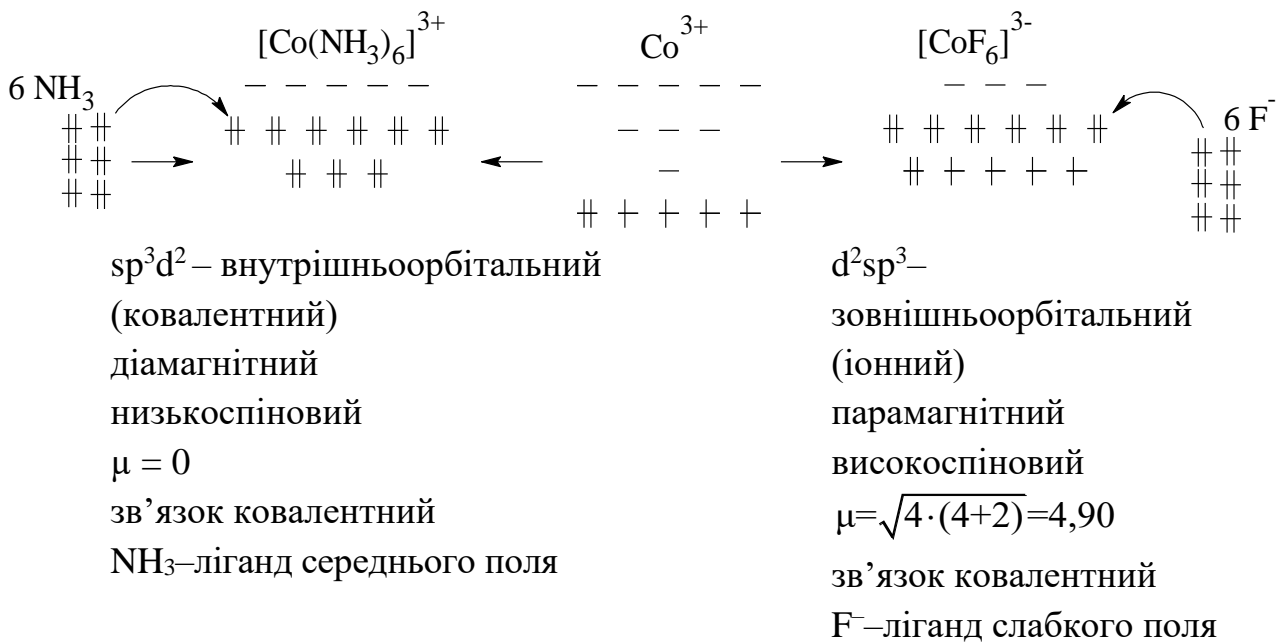
Не слід плутати Полінгові поняття про йонні та ковалентні комплекси з поняттями про слабкі і сильні зв'язки в комплексі та зі здатністю комплексів до дисоціації в газуватій або твердій фазі. З часом було синтезовано велике число комплексів, які згідно Полінгу відносяться до йонних, тоді як за властивостями було очевидно, що зв'язок в них ковалентний. Типовим прикладом таких комплексів можуть бути внутрішньокмлексні солі, які навіть у водному розчині практично не дисоціюють, що свідчить про високий ступінь ковалентності зв'язку. Крім того досить важко уявити собі, що у випадку комплексів вклад у Ψ іонної складової $\lambda_{\text{FL}}(1)\varphi_{\text{L}}(2)$ виявиться суттєвішим за вклад ковалентної $\lambda_{\text{FM}}(1)\varphi_{\text{L}}(2) + \lambda_{\text{FL}}(1)\varphi_{\text{FM}}(2)$. Ось чому для пояснення, в першу чергу магнітних властивостей, було запропоновано інший підхід, на деякі положення якого слід звернути особливу увагу і розглянути їх на прикладі октаедричних комплексів.

По-перше, сильно електронодонорні ліганди можуть спарювати електрон на $(n-1)d$ -орбіталях (внутрішні d -орбіталі), а сильно електронегативні – ні. Виходячи з цієї здатності, ліганди можна розташувати в ряд, який нині отримав назву спектрохімічного:

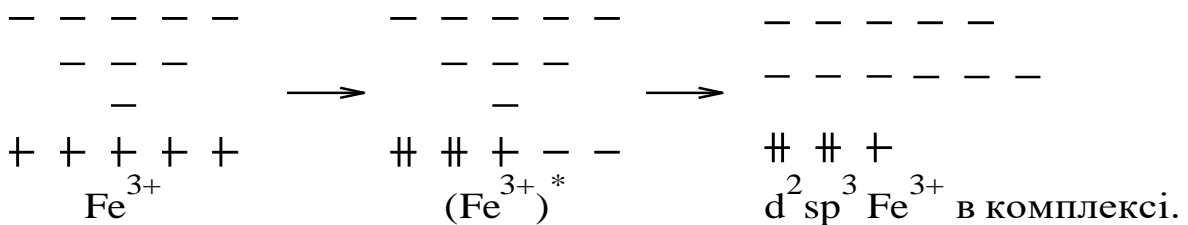


На початку ряду стоять ліганди сильного поля ($\text{CO} \div \text{SO}_3^{2-}$), в середині – середнього поля ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \div \text{OH}^-$), а в кінці ряду ліганди слабого поля ($\text{F}^- \div \text{I}^-$). Ліганди сильного поля та більшість лігандів середнього поля можуть викликати спарювання на внутрішніх d -орбіталях.

По-друге, при відсутності двох вільних внутрішніх $(n-1)d$ орбіталей може відбутися sp^3d^2 -гібридизація за участю зовнішніх (nd) орбіталей. Безумовно, якщо є дві вільні $(n-1)d$ -орбіталі або їх можна отримати за рахунок спарювання електронів під дією лігандів сильного та середнього поля, відбувається d^2sp^3 -гібридизація. В результаті Басоло запропонував іонні комплекси називати зовнішньо-орбітальними, тому що в гібридизації sp^3d^2 у центрального атома беруть участь зовнішні nd -орбіталі, а ковалентні – внутрішньоорбітальними, тому що в гібридизації d^2sp^3 беруть участь внутрішні $(n-1)d$ -орбіталі центрального атома. Безумовно, внутрішньоорбітальні комплекси більш стабільні, а відповідно до енергетичного наближення досить велика різниця в енергії між ns - та nd -орбіталями робить використання останніх небажаним. Проте якоїсь іншої ідеї, що пояснювала б різницю у властивостях комплексів, у властивостях комплексів, у методі ВЗ не запропоновано. Таким чином, у методі ВЗ використовують наступні характеристики комплексів, які можна показати на прикладі $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ і $[\text{CoF}_6]^{3-}$:



Слід зазначити, що в першу чергу використання однієї з d^2sp^3 або sp^3d^2 гібридизацій залежить від електронної конфігурації центрального атома і від наявності у нього двох вільних d-орбіталей ($d_{x^2-y^2}$ і d_{z^2}), а в другу чергу – від сили ліганда і можливості під його впливом спарювати d-електрони, щоб звільнити дві d-орбіталі, навіть якщо їх немає у незбудженому стані центрального атома:



Слід мати на увазі, що спарювання відбувається лише в тому випадку, якщо виграв в енергії за рахунок використання внутрішніх орбіталей перебільшує програш в результаті спарювання електронів.

Виходячи з цих двох положень, можна проілюструвати схильність центрального атома IV періоду до d^2sp^3 або sp^3d^2 гібридизації (Табл. 9) в залежності від його електронної конфігурації та сили поля, яку створюють навколо нього шість лігандів. Останню можна визначити, скориставшись наведеним раніше спектрохімічним рядом.

По-третє, якщо ліганд може утворювати π -зв'язки, то у центрального атома переважно внутрішні d-орбіталі беруть участь як в гібридизації ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} , sp^3), так і в утворенні π -зв'язків (d_{xy} , d_{yz} , d_{zx}).

Гібридизація центрального атома в октаедричних комплексах

Електронна конфігурація	Гібридизація										
	d^0	d^1	d^2	d^3	d^4	d^5	d^6	d^7	d^8	d^9	d^{10}
Ліганд сильного поля	d^2sp^3	d^2sp^3	d^2sp^3	d^2sp^3	d^2sp^3	d^2sp^3	d^2sp^3	dsp^3d	sp^3d^2	sp^3d^2	sp^3d^2
Ліганд слабого поля	d^2sp^3	d^2sp^3	d^2sp^3	d^2sp^3	sp^3d^2	sp^3d^2	sp^3d^2	sp^3d^2	sp^3d^2	sp^3d^2	sp^3d^2

По-четверте, якщо центральний атом є елементом V–VII періодів, то для нього більш характерно використовувати в гібридизації внутрішні $(n-1)d$ -орбіталі, що відноситься не тільки до октаедричних комплексів.

По-п'яте, збільшення заряду на центральному атомі сприяє утворенню зв'язків з використанням внутрішніх d -орбіталей, тобто сприяє реалізації d^2sp^3 -гібридизації.

У випадку, коли координаційне число дорівнює чотирьом можливе утворення квадратних (планарних) або тетраедричних комплексів. Виходячи з енергетичного наближення у тетраедричних комплексах, теоретично найхарактернішою є d^3s -гібридизація, але у реальних комплексах вона зустрічається нечасто, тому що не завжди бувають у наявності три вільні внутрішні d -орбіталі. Частіше за неї буває sp^3 -гібридизація, вільні p -орбіталі для якої завжди є в наявності, незважаючи на те, що ns і $(n-1)d$ за енергією ближчі за ns і np (Табл. 10). У випадку комплексів з КЧ = 4, на відміну від комплексів з КЧ = 6, не виникає потреби у використанні гібридизації зовнішніх nd -орбіталей, що, безумовно, є позитивним моментом.

Гібридизація центрального атома для тетраедричних та квадратних комплексів

Електронна конфігурація	Гібридизація										
	d^0	d^1	d^2	d^3	d^4	d^5	d^6	d^7	d^8	d^9	d^{10}
Ліганд сильного поля	d^3s	d^3s	d^3s	d^3s	sp^3	sp^3	sp^3	sp^3	dsp^2 ; sp^3	sp^3	sp^3
Ліганд слабого поля	d^3s	d^3s	d^3s	sp^3	sp^3	sp^3	sp^3	sp^3	sp^3 ; dsp^2	sp^3	sp^3

Якщо відбувається d^3s гібридизація, то в утворенні σ -зв'язків беруть участь гібридні d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} , s -орбіталі, а в утворенні π -зв'язків p_x , p_y , p_z , $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} -орбі-

талі. У випадку sp^3 -гібридизації σ -зв'язки утворюються за рахунок $sp_xp_y p_z$ -гібридних орбіталей, а π -зв'язки – за участі всіх d -орбіталей (d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} , $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}). Для квадратних комплексів, які відомі для електронної конфігурації центрального атома d^8 (Ni^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , Au^{3+} , Rh^+ , Ir^+ та ін.), гібридні $d_{x^2-y^2} sp_xp_y$ утворюють σ -зв'язки, а d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} – π -зв'язки. Безумовно, про π -зв'язки можна говорити за умови орбіталей, які підходять за симетрією.

6.2. Теорія кристалічного поля

Однією з перших теорій хімічного зв'язку була електростатична теорія, великий вклад в яку здійснили ван Аркель, де Бур і особливо Гаррік. У цій теорії на базі рівнянь електростатики можна визначити потенційні енергії, координаційні числа, форму поліедрів навколо центрального атома та ін. Через вираз для потенціальної енергії, що включає заряди і розміри центрального атома та заряди, дипольні моменти, поляризуємість і розміри ліганду, можна було оцінити енергію зв'язку між центральним атомом і лігандами та його довжину, які і є основним характеристиками зв'язку $Me-L$. Так, для октаедричного комплексу цей вираз має вигляд:

$$U = -\frac{6q(\mu_0 + \mu_i)}{r^2} + \frac{6(\mu_0 + \mu_i)^2}{r^3} + \frac{6\mu_i^2}{2\alpha} + \frac{6V}{r^9}, \text{ де } q - \text{заряд центрального атома,}$$

μ_0 – дипольний момент ліганда, μ_i – індукований дипольний момент ліганда.

$$\mu_i = \frac{\alpha(q/r^2 - 2,37\mu_0/r^3)}{1 + 2,37\alpha/r^3}, \text{ де } r - \text{відстань між центральним атомом і лігандами,}$$

α – поляризуємість ліганда. Після перетворення для потенціальної енергії можна

$$\text{отримати інше рівняння: } U = 6 \left[\frac{-\mu_0 q/r^2 - q^2 L/2r^4 + 2,37 \mu_i^2/2r^3}{1 + 2,37L/r^3} \right] + \frac{V}{r^9}, \text{ де перший}$$

член рівняння ілюструє взаємодію між центральним іоном і диполями, другий – взаємодію між центральним іоном і індукованими диполями, третій – відштовхування диполей, четвертий – вандервальсове відштовхування між центральним іоном і диполями. Аналітичні рівняння для потенціальної енергії були виведені і для інших поліедрів навколо центрального атома.

В електростатичній теорії вважалося, що заряд сферичного центрального атома рівномірно розподілено на сфері, а навколо утворюється сферичне поле. По суті, це невілює особливості електронної будови центрального атома, а

результати теоретичних розрахунків не завжди узгоджується з експериментальними даними. Більш точне врахування властивостей центрального атома дається в теорії кристалічного поля, запропонованій Бете і далі розвиненій в першу чергу в працях Шляппа, Пенні, ван Флека і особливо Гартмана. На базі електростатичної теорії було постульовано, що навколо центрального атома утворюється не сферичне поле, а поле, форма якого повторює форму поліедру з лігандів. У такому випадку d-орбіталі центрального атома вже не будуть мати однакову енергію, буде зніматися їхнє виродження і відбудеться їхнє розщеплення в полі лігандів, причому різне в залежності від форми поліедру. При цьому враховується, що d-орбіталі розташовані вздовж лінії зв'язку будуть отримувати від поля більшу енергію, ніж орбіталі, розташовані між зв'язками, а сумарна енергія розщеплених орбіталей залишиться такою ж, як була б у нерозщеплених у сферичному полі.

У теорії кристалічного поля характер розщеплення d-орбіталей центрального атома, в результаті зняття виродження, залежить у першу чергу від симетрії поля, що утворюється точковими одиничними зарядами – лігандами. Якщо електростатичне поле лігандів має сферичну симетрію, то всі п'ять орбіталей отримують від нього однакову додаткову енергію і залишаються п'ятикратно виродженими. Реальних комплексів d-елементів з такою симетрією поля невідомо, а у випадку f-елементів семикратне виродження орбіталей залишається в ікосаедричному полі в комплексах типу MeL_{12} (КЧ = 12), тобто ікосаедричне поле працює як сферичне.

Має сенс більш детально розглянути розщеплення атомних орбіталей або термів (ефект Штарка) на прикладі октаедричних та тетраедричних електростатичних полів лігандів. Як відомо, d-орбіталі можна розбити на дві групи: дві d-орбіталі, що розташовані на осях декартової систем координат ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} або ϵ , або e_g), та три d-орбіталі, що розташовані на бісектрисах декартових осей (d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} або γ , або t_{2g}).

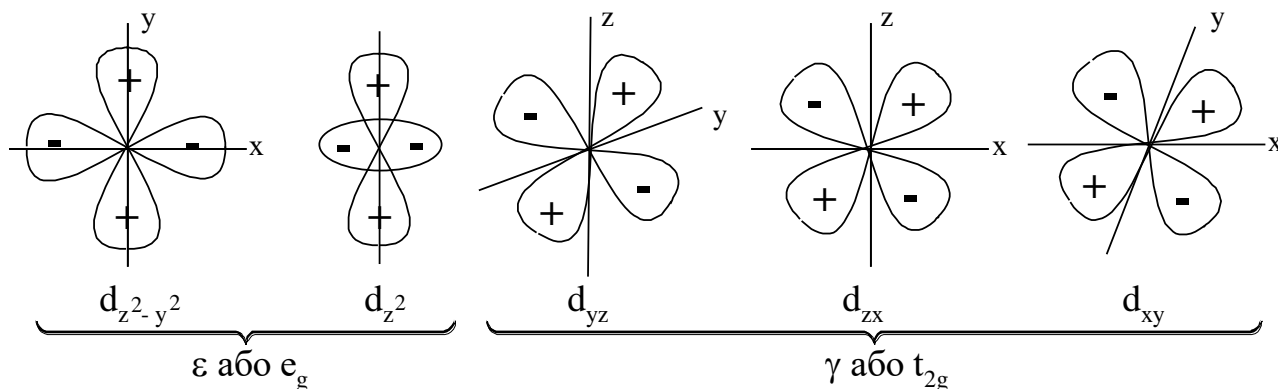


Рис. 27 – Розташування d-орбіталей відносно декартових осей

В октаедрі валентні кути становить 90° та 180° , що свідчить про розташування лігандів по два на кожній з декартових осей на рівній відстані від ядра (Рис. 27). У такому випадку орбіталі розташовані на осях будуть ближче до лігандів і отримають від поля більшу енергію, ніж орбіталі, що розташовані між осями (Рис. 28).

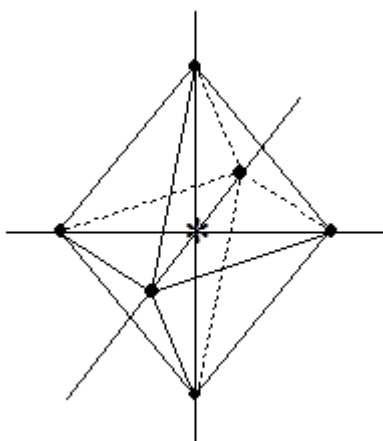


Рис. 28 – Розташування лігандів (•) у вершинах октаедру навколо центрального атома (*)

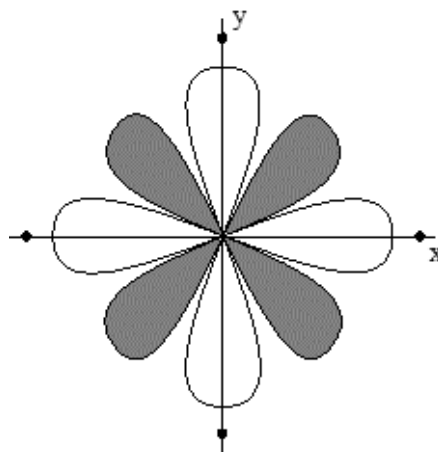


Рис. 29 – Розташування (біла) $d_{x^2-y^2}$ -орбіталь та (сіра) d_{xy} -орбіталь відносно ліганда (•) в октаедрі

Якщо вважати, що сумарна енергія при цьому залишиться такою ж, яка була б у сферичному полі, то в результаті розподілу дві орбіталі, що лежать на осях, будуть мати енергію на $\frac{1}{4}$ (25 %) більшу, а три орбіталі, що лежать між осями, на $\frac{1}{6}$ (16,67 %) меншу, ніж у сферичному полі. В результаті не буде порушуватися закон збереження енергії ($2 \cdot 25 - 3 \cdot 16,67 = 0$).

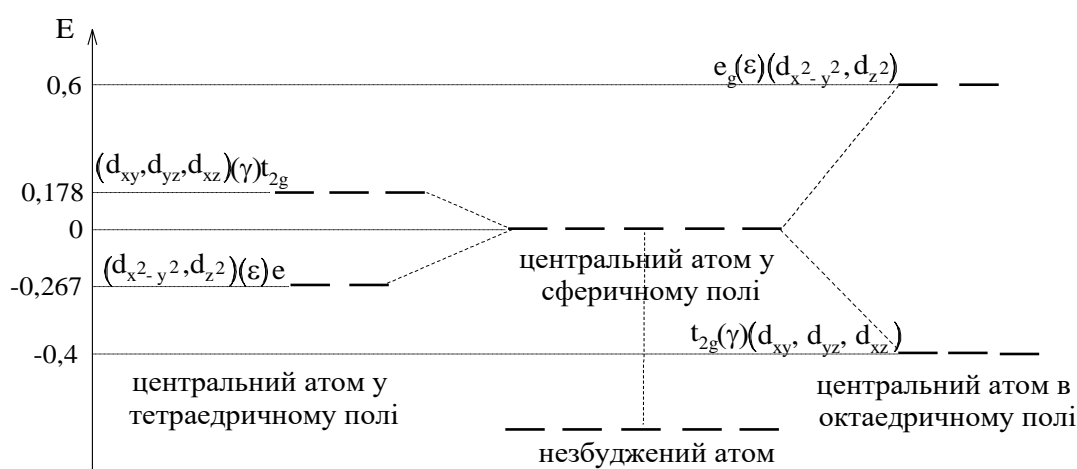


Рис. 30 – Енергії d-орбіталей в полях різної симетрії

У тетраедричних комплексів валентні кути $109,5^\circ$, тому ліганди розташовано між осями в декартовій системі координат (Рис. 30). Тоді більшу енергію отримають три орбіталі, які розташовані між осями (d_{xy} , d_{yz} , d_{zx}), а меншу ті дві,

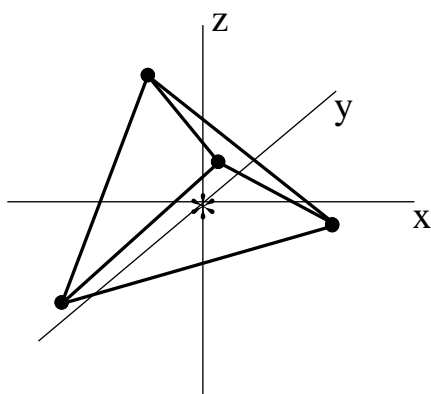


Рис. 31 – Розташування ліганди (•) в вершинах тетраедру навколо центрального атома (*)

які розташовані на осях ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}) у порівнянні з енергією в сферичному полі лігандів. Тобто розташування двічі та тричі вироджених розщеплених орбіталей в тетраедрі зворотне, ніж в октаедрі. (Рис. 29) Аналогічно можна проаналізувати вплив симетрії координаційного оточення на характер розщеплення d-орбіталей і у випадку інших поліедрів. Зі зменшенням симетрії останніх відбувається подальше розщеплення двічі (e) та тричі (t) вироджених підрівнів з утворенням невивіржених a та b підрівнів.

Приклад 32. Проаналізуйте вплив квадратного поля лігандів, що розташовані в площині xy , на енергію d-орбіталей в квадратному комплексі.

Розв'язання: В квадраті, як і в октаедрі, валентні кути 90° та 180° , а ліганди що розташовані на осях x та y . Тому найбільший вплив поля лігандів буде на орбіталь $d_{x^2-y^2}$, менший на d_{xy} (лежать в площині xy), ще менший на d_{z^2} (лежить на осі z не в площині xy) і найменший – на d_{yz} і d_{zx} (лежать між осями не в площині xy). Таким чином за зменшенням енергії орбіталі будуть розташовані: $d_{x^2-y^2} > d_{xy} > d_{z^2} > (d_{yz}; d_{zx})$.

Якісна схема розщеплення d-орбіталей в полях різної симетрії, що призводить до утворення різних за енергією орбіталей (термів) залежить від складу комплексу та наявності в нього відповідного набору елементів симетрії. До останніх відносяться E – тотожне перетворення, i – центр інверсії, C – поворотні осі, σ – площини симетрії, S – дзеркально-поворотні осі, сукупність яких задає точкову групу симетрії (T_d , O_h , D_{4d} та ін.). Отже, схема розщеплення в такому випадку має наступний вигляд:

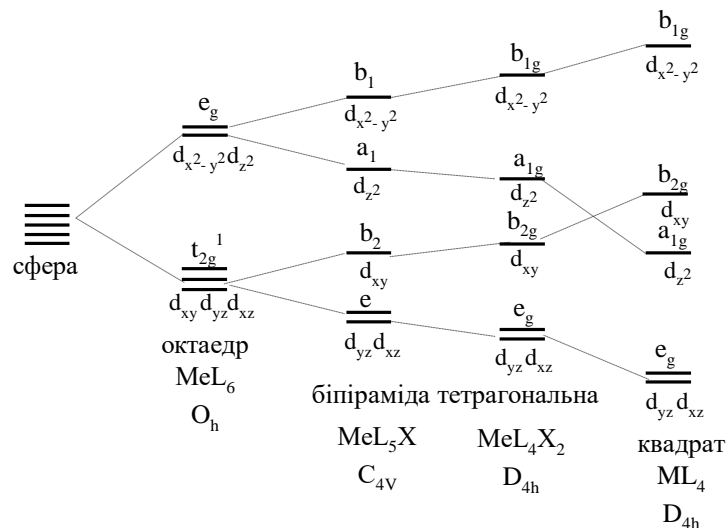


Рис. 32 – Розщеплення d -орбіталей при викривленні октаедру

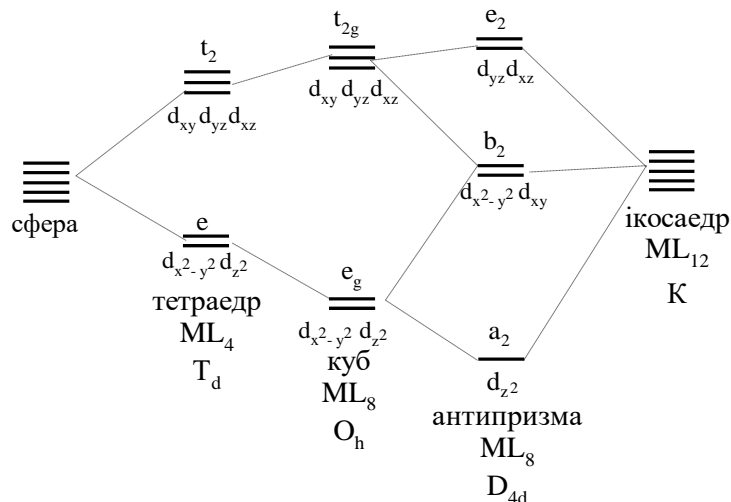


Рис. 33 – Розщеплення d -орбіталей при викривленні тетраедру

Схема показує, як при зниженні симетрії кристалічного поля відбувається зняття виродження і поступове розщеплення t_{2g} і e_g рівней (при тетрагональному викривленні з'являються a , b та e рівні, а при діагональному відбудеться розщеплення, ще й двічі виродженою e – на a – і b –рівні).

Якщо для по-різному заповнених електронами d -орбіталей розглянути Рассел–Саундерівські терми (Табл. 11), то можна побачити, що основний стан (стан з найбільшою мультиплетністю, а якщо таких станів декілька, то такий, – де більше L) буває або D , або F і тільки для d^5 -конфігурації – S .

Рассел–Саундеровські терми d-конфігурацій

Конфігурація	Терми (перший–основний стан)
d^1 або d^9	2D
d^2 або d^8	${}^3F; {}^3P, {}^1G, {}^2F, {}^1D, {}^1S$
d^3 або d^7	${}^4F, {}^4P; {}^2H, {}^2G, {}^2F, {}^2D, {}^2P$
d^4 або d^6	${}^5D; {}^3H, {}^3G, {}^3F, {}^3D, {}^3P, {}^1I, {}^1G, {}^1F, {}^1D, {}^1S$
d^5	${}^6S, {}^4G, {}^4F, {}^4D, {}^4P, {}^2I, {}^2H, {}^2G, {}^2F, {}^2D, {}^2P, {}^2S$

$L = \sum l_i$ сумарне орбітальне квантове число (l_i – орбітальні квантові числа неспарених електронів); $S = \sum s_i$ – сумарне спінове квантове число (s_i – спінові квантові числа неспарених електронів); мультиплетність = $2S + 1$; терм ${}^{2S+1}L$

У полях різної симетрії терми з різним значенням $L = \sum l_i$ розщеплюються по-різному (Табл. 12).

Таблиця 12

Розщеплення L термів у полях різної симетрії

Терм (L)	Симетрія поля					
	O_h	T_d	D_3	D_{4h}	C_{4v}	C_{2v}
S (0)	A_{1g}	A_1	A_1	A_{1g}	A_1	A_1
P (1)	T_{1u}	T_2	A_2+E	$A_{2u}+E_u$	A_1+E	$A_1+B_1+B_2$
D (2)	E_g	E	E	$A_{1g}+B_{1g}$	A_1+B_1	$2A_1$
	T_{2g}	T_2	A_1+E	$B_{2g}+E_g$	B_2+E	$A_2+B_1+B_2$
F (3)	A_{2u}	A_1	A_2	B_{1u}	B_2	A_2
	T_{1u}	T_2	A_2+E	$A_{2u}+E_u$	A_1+E	$A_1+B_1+B_2$
	T_{2u}	T_1	A_1+E	$B_{2u}+E_u$	B_1+E	$A_1+B_1+B_2$
G (4)	A_{1g}	A_1	A_1	A_{1g}	A_1	A_1
	E_g	E	E	$A_{1g}+B_{1g}$	A_1+B_1	$2A_1$
	T_{1g}	T_1	A_2+E	$A_{2g}+E_g$	A_2+E	$A_2+B_1+B_2$
	T_{2g}	T_2	A_1+E	$B_{2g}+E_g$	B_2+E	$A_2+B_1+B_2$

* A – однократно вироджене симетричне відносно головної осі; B – однократно вироджене асиметричне відносно головної осі; E та T – двічі та тричі вироджене; g – симетричне відносно центру симетрії; U – асиметричне відносно центру симетрії; 1 – симетрично, а 2 – асиметрично відносно інших операцій, крім головної осі.

Після з'ясування впливу симетрії кристалічного поля на ефект Штарка (характер розщеплення термів) слід розглянути напівкількісні величини, що

характеризують розщеплення. На останні впливають як властивості центрального атома, так і характеристики поля лігандів. Перші визначаються зарядом ядра, електронною конфігурацією, координаційним числом та зарядом центрального атома, а другі залежать від заряду та дипольного моменту лігандів. Усі ці величини в першу чергу впливають на різницю в енергії між розщепленими d-орбіталями. Таку різницю в енергіях молекулярних термів можна отримати як з експериментальних даних, так і квантово-механічними розрахунками.

Знайдена експериментально з електронних спектрів або розрахована теоретично з урахуванням енергії електрон-електронної взаємодії (E_e), електростатичної енергії кристалічного поля ($E_{\text{кп}}$) та, не завжди, енергії спин-орбітальної взаємодії (E_c) величина, що характеризує енергетичну відстань між розщепленими орбіталями, називається **параметром розщеплення** $\Delta = 10Dq$ (Dq – умовна одиниця енергії). Саме цей параметр і залежить в першу чергу від природи лігандів, які можна розташувати в ряд Фаянса–Чучида по мірі збільшення параметра розщеплення під їхнім впливом: $I^- < Br^- < Cl^- \approx SCN^- \approx N_3^- < (C_2H_5O)PS_2 < F^- < (NH_2)_2CO < OH^- < C_2O_4^{2-} \approx H_2O < NCS^- \approx H^- < NC^- < NH_2CH_2CO^- < NH_3 \approx C_5H_5N < NH_2CH_2CH_2NH_2 \approx SO_3^{3-} < NH_2OH < NO_2^- < 1,10\text{-фенантролін} < CN^- < CO$. На параметр розщеплення впливає і заряд центрального атома, що можна проілюструвати рядом Йоргенсена, в якому під впливом катіонів Δ збільшується в ряду: $Mn^{2+} < Co^{2+} \approx Ni^{2+} < U^{2+} < Fe^{3+} < Cr^{3+} < Mn^{4+} < Mo^{3+} < Rh^{3+} < Ir^{3+} < Re^{4+} < Pt^{4+}$. Аналіз ряду свідчить, що чим більший заряд центрального атома з одного й того періоду, тим більший параметр розщеплення. Відомо, що при збільшенні номера періоду, в якому розташовано центральний атом параметр розщеплення також збільшується. Так, для центральних атомів з 4d-орбіталями (V період) параметр розщеплення на 50 %, а з 5d-орбіталями (VI період) на 100 % більший, ніж у випадку 3d-орбіталей (IV період).

Для того, щоб уніфікувати величину Δ , використовують одиницю енергії Dq , яка для кожного комплексу має своє значення в кДж (eV), проте завжди для октаедра виконуються рівності $\Delta_0 = 10Dq$ та $10Dq \approx 5e\mu a^4/z^6$ (e – заряд електрона, μ – дипольний момент шести лігандів, r – відстань між центральним атомом та лігандом, a – середня відстань між електроном та ядром). За результатами аналізу електронних спектрів та квантово-хімічних розрахунків було визначено енергії розщеплених орбіталей в одиницях Dq для полей різної симетрії (Табл. 13).

Для інших за симетрією комплексів (полей лігандів) величину Δ_i порівнюють з Δ_0 і також задають в величинах Dq . Так, для тетраедра – $\Delta_T = 4/9\Delta_0$, для квадрата – $\Delta_K = \Delta_0$, для куба – $\Delta_K = 8/9\Delta_0$ та ін.

Енергії d-орбіталей в одиницях Dq для різної симетрії

Симетрія поля	Енергія d-орбіталей, Dq				
	$d_{x^2-y^2}$	d_{z^2}	d_{xy}	d_{yz}	d_{xz}
Лінійна	-6,28	10,28	-6,28	1,14	1,14
Трикутна	5,46	-3,21	5,46	-3,86	-3,86
Тетраедрична	-2,67	-2,67	1,78	1,78	1,78
Квадратна	12,28	-4,28	2,28	-5,14	-5,14
Октаедрична	6,00	6,00	4,00	4,00	4,00
Квадратна піраміда	9,14	0,86	-0,86	-4,57	-4,57
Тригональна піраміда	0,82	7,07	-0,82	-2,72	-2,72

Приклад 33. В одиницях Dq намалюйте енергетичну діаграму розщеплених d-орбіталей для октаедричного та тетраедричного комплексів. Розрахуйте Δ_0 і Δ_T та порівняйте їх.

Розв'язання: Енергії орбіталей в одиницях Dq октаедра візьмемо з Таблиця 13, що дозволяє визначити параметр розщеплення:

Октаедр

$$(E_{t_{2g}} = -4; E_{e_g} = 6)$$

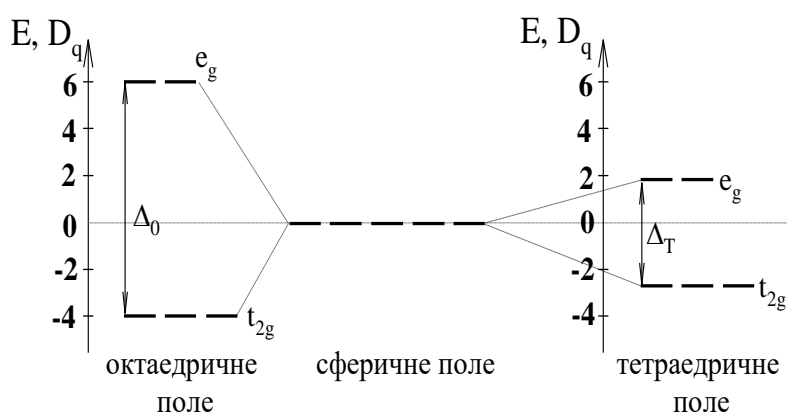
$$\Delta_0 = 6 - (-4) = 10 \text{ (Dq)}$$

Тетраедр

$$(E_{t_2} = 1,78; E_e = -2,67)$$

$$\Delta_T = 1,78 - (-2,67) = 4,46 \text{ (Dq)}$$

В одиницях Dq енергетична діаграма має вигляд:



$$\text{Співвідношення в параметрах розщеплення: } \Delta_T = \frac{4,45}{10} \Delta_0 = \frac{4}{9} \Delta_0.$$

Дані таблиці 13 також дозволяють побудувати діаграму розщеплення d-орбіталей в полях різної симетрії (Рис. 33).

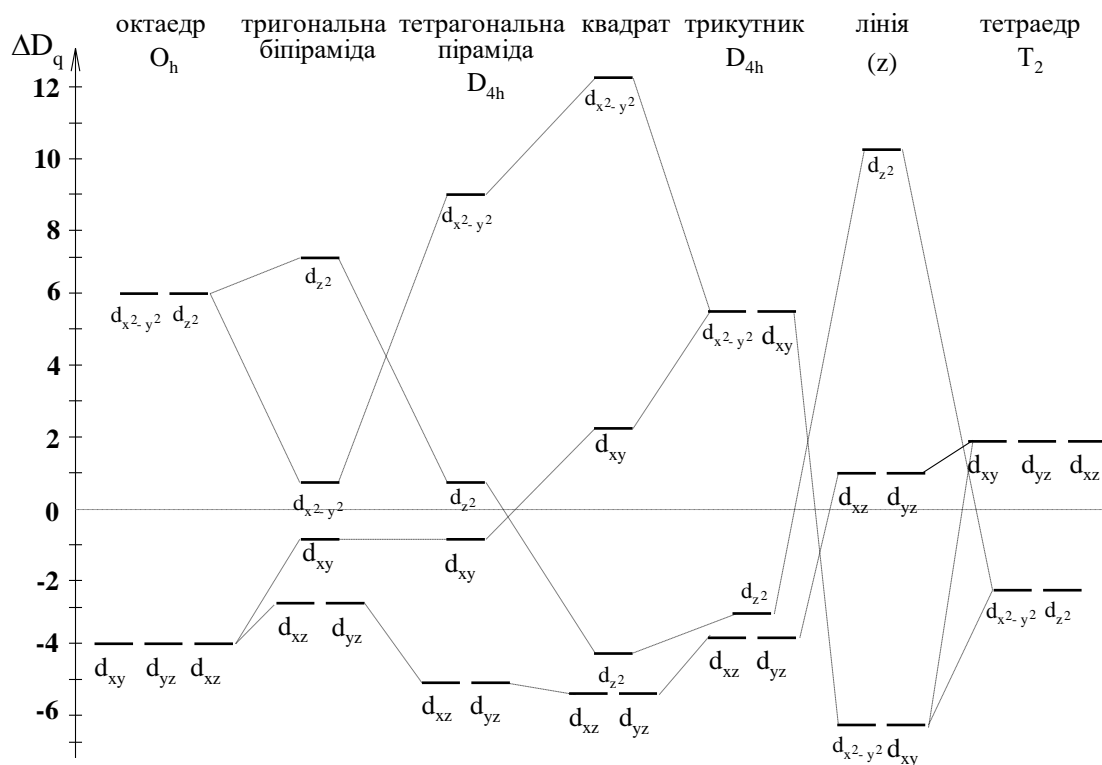


Рис. 34 – Діаграма розщеплення d-орбіталей в полях різної симетрії

Приклад 34. Доведіть, що в октаедричному комплексі при розщепленні d-орбіталей t_{2g} рівень має енергію $-4Dq$, а e_g має енергію $6Dq$.

Розв’язання: Величина параметра розщеплення дорівнює $\Delta_0 = E_{e_g} - E_{t_{2g}}$, а згідно з правилом збереження енергії, $2E_{e_g} + 3E_{t_{2g}} = 0$. Тоді $E_{e_g} = -3/2 E_{t_{2g}}$, а $\Delta_0 = -3/2 E_{t_{2g}} - E_{t_{2g}} = -5/2 E_{t_{2g}}$. Тоді $E_{t_{2g}} = -2/5 \Delta_0$, $E_{e_g} = \Delta_0 - 2/5 \Delta_0 = 3/5 \Delta_0$. Якщо $\Delta_0 = 10Dq$, то $E_{t_{2g}} = -2/5 \cdot 10Dq = -4Dq$, а $E_{e_g} = 10 - 4Dq = 6Dq$.

Знак мінус у $E_{t_{2g}}$ показує, що t_{2g} – підрівень, стійкіший за нерозщеплений в сферичному полі d-підрівень, а знак плюс у E_{e_g} – про те, що e_g – підрівень, менш стійкіший за нерозщеплений. У такому випадку заповнення електронами t_{2g} -підрівня буде супроводжуватися виграшом енергії, а e_g – програшом енергії на відповідні величини Dq . Послідовність заповнення вироджених орбіталей електронами буде визначатися величиною Δ_0 , яка в першу чергу залежить саме від поля лігандів. Якщо ліганди сильного поля, то заповнення відбувається

відповідно до правила мінімальних енергій: спочатку шість електронів заповнюють три орбіталі t_{2g} -підрівня, що супроводжуються виграшом енергії, а потім заповнюються чотири електрони на e_g -підрівень з програшом енергії.

d^0	d^1	d^2	d^3	d^4	d^5	d^6	d^7	d^8	d^9	d^{10}
$t_{2g}^0 e_g^0$	$t_{2g}^1 e_g^0$	$t_{2g}^2 e_g^0$	$t_{2g}^3 e_g^0$	$t_{2g}^4 e_g^0$	$t_{2g}^5 e_g^0$	$t_{2g}^6 e_g^0$	$t_{2g}^6 e_g^1$	$t_{2g}^6 e_g^2$	$t_{2g}^6 e_g^3$	$t_{2g}^6 e_g^4$

У випадку лігандів слабого поля п'ять електронів заповнюють по одному t_{2g} і e_g – підрівні згідно з правилом Хунда, а потім по-другому.

d^0	d^1	d^2	d^3	d^4	d^5	d^6	d^7	d^8	d^9	d^{10}
$t_{2g}^0 e_g^0$	$t_{2g}^1 e_g^0$	$t_{2g}^2 e_g^0$	$t_{2g}^3 e_g^0$	$t_{2g}^3 e_g^1$	$t_{2g}^3 e_g^2$	$t_{2g}^4 e_g^2$	$t_{2g}^5 e_g^2$	$t_{2g}^6 e_g^2$	$t_{2g}^6 e_g^3$	$t_{2g}^6 e_g^4$

Вплив на параметр розщеплення центрального атома, як зазначалося раніше, такий, що збільшення заряду та головного квантового числа d -орбіталей збільшує величину Δ_0 . Найбільше цей вплив фіксується для лігандів середнього поля ($L_{сер}$), які знаходяться в ряду Фаянса–Чучіда від $(NH_2)_2CO$ до $NH_2CH_2CH_2NH_2$. Так, в комбінації $3d Me^{2+}-L_{сер}$ – поле слабе, а в комбінаціях $3d Me^{3+}-L_{сер}$; $3d Me^{4+}-L_{сер}$; $4d Me^{n+}-L_{сер}$; $5d Me^{n+}-L_{сер}$ – поле сильне для однакових лігандів.

Поправки до енергії розщеплених d -рівнів при заповненні їх електронами називається енергією стабілізації кристалічним полем (ЕСКП), або енергією екстрастабілізації (Таблиця 14).

Таблиця 14

Енергії стабілізації кристалічним полем в одиницях Dq

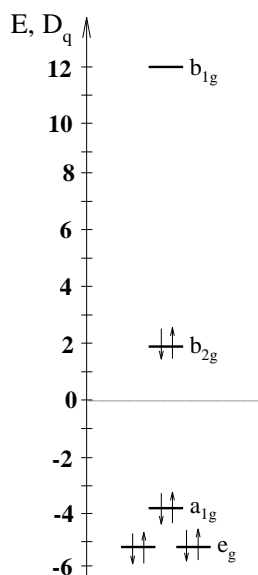
d-електрони	Октаедр		Квадрат		Тетраедр
	слабе поле	сильне поле	слабе поле	сильне поле	слабе поле
1	2	3	4	5	6
0	0	0	0	0	0
1	4,00	4,00	5,14	5,14	2,67
2	8,00	8,00	10,28	10,28	5,34
3	12,00	12,00	14,56	14,56	3,56
4	6,00	16,00	12,28	19,70	1,78
5	0	20,00	0	24,84	0
6	4,00	24,00	5,14	29,12	2,67
7	8,00	18,00	10,28	26,84	5,34
8	12,00	12,00	14,56	24,56	3,56
9	6,00	6,00	12,28	12,28	1,78
10	0	0	0	0	0

Якщо розглянути види енергії ($E_{кп}$ – енергія кристалічного поля; E – енергія електрон-електронної взаємодії; E_c – енергія спин-орбітальної взаємодії), що

впливають на величину Δ , то у випадку сильного поля $E_{\text{кп}} > E_e \gg E_c$ ($E_{\text{кп}} > E_e$ без урахування спин-орбітальної взаємодії), у випадку слабкого поля $E_e > E_c > E_{\text{кп}}$, а у випадку середнього поля $E_e > E_{\text{кп}} \gg E_c$ ($E_e > E_{\text{кп}}$). Слід зазначити, що врахування сили поля лігандів найбільш важливе для октаедричних та квадратних комплексів, у яких параметр розщеплення Δ досить великий, а у тетраедричних, що мають малий параметр $\Delta_T = 4/9\Delta_0$, поле лігандів практично завжди слабке. Енергії стабілізації ЕСКП наведено в таблиці 14.

Приклад 35. В одиницях Dq (Табл. 13) побудуйте діаграму для діаманітного $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, розрахуйте ЕСКП та параметр розщеплення Δ_k .

Розв'язання: Для комплексу с КЧ = 4 та центральним атомом d^8 можливі дві конфігурації: тетраедрична (парамагнітна) та квадратна (діаманітна). Комплекс $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ – квадратний ($E_{e_g} = -5,14$; $E_{a_{1g}} = -4,28$; $E_{b_{2g}} = 2,28$; $E_{b_{1g}} = 12,28 Dq$)



$$\text{ЕСКП} = 4 \cdot (-5,14) + 2 \cdot (-4,28) + 2 \cdot 2,28 = 24,56 (Dq).$$

У Табл. 14 для квадратної конфігурації наведено саме так ЕСКП для центрального атома d^8 .

$$\Delta_k = E_{b_{1g}} - E_{b_{2g}} = 12,28 - 2,28 = 10(Dq).$$

Як уже зазначалося раніше, $\Delta_k = \Delta_0$.

Рис. 35 – Діаграма ТКП $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$

Абсолютне значення ЕСКП для різних комплексів коливається в межах від 50 до 200 кДж/моль, що значно менше за енергію взаємодії $\text{Me} - \text{L}$ та енергію відштовхування $\text{L} - \text{L}$. Тому великого вкладу в енергії зв'язку ЕСКП не дає, проте може суттєво впливати на

властивості координаційних сполук, особливо ті, що переважно визначаються властивостями центрального атома.

У першому наближенні характер розщеплення d -рівня та енергія екстрастабілізації впливають на стехіометрію комплексу. Так, для високоспінових комплексів, у яких заповнення орбіталей відбувалося за правилом Хунда, теорія передбачає наступні поліедри навколо центрального атома залежно від його електронної конфігурації:

- d^0 ($t_{2g}^0 e_g^0$ або $e_g^0 t_{2g}^0$), d^{10} ($t_{2g}^6 e_g^4$ або $e_g^4 t_{2g}^6$), d^5 ($t_{2g}^3 e_g^2$ або $e_g^2 t_{2g}^3$)
правильний октаедр або тетраедр;

- d^4 ($t_{2g}^3 e_g^1$ або $e_g^2 t_{2g}^2$), d^9 ($t_{2g}^6 e_g^3$ або $e_g^4 t_{2g}^5$) тетрагональна біпіраміда або квадрат d^9 ($e_g^4 a_{1g}^2 b_{2g}^2 b_{1g}^1$);
- d^3 ($t_{2g}^3 e_g^0$ або $e_g^2 t_{2g}^1$), d^8 ($t_{2g}^6 e_g^2$ або $e_g^4 t_{2g}^4$) октаедр або викривлений тетраедр;
- d^2 ($t_{2g}^2 e_g^0$ або $e_g^2 t_{2g}^0$), d^7 ($t_{2g}^5 e_g^2$ або $e_g^4 t_{2g}^3$) викривлений октаедр або тетраедр;
- d^1 ($t_{2g}^1 e_g^0$ або $e_g^1 t_{2g}^0$), d^6 ($t_{2g}^4 e_g^2$ або $e_g^3 t_{2g}^3$) викривлений октаедр або викривлений тетраедр.

Для низькоспінових комплексів, у яких заповнення розщеплених орбіталей відбувається за правилом мінімальних енергій, передбачаються наступні поліедри:

- d^3 ($t_{2g}^3 e_g^0$ або $e_g^3 t_{2g}^0$) правильний октаедр або тетраедр;
- d^4 ($t_{2g}^4 e_g^0$ або $e_g^4 t_{2g}^0$) викривлений октаедр або тетраедр;
- d^5 ($t_{2g}^5 e_g^0$ або $e_g^4 t_{2g}^1$) викривлений октаедр або викривлений тетраедр;
- d^6 ($t_{2g}^6 e_g^0$ або $e_g^4 t_{2g}^2$) октаедр або викривлений тетраедр;
- d^7 ($t_{2g}^6 e_g^1$ або $e_g^4 t_{2g}^3$) тетрагональна біпіраміда або квадрат;
- d^8 ($t_{2g}^6 e_g^2$ або $e_g^4 t_{2g}^4$) тетрагональна біпіраміда або квадрат;
- d^9 ($t_{2g}^6 e_g^3$ або $e_g^4 t_{2g}^5$) викривлений октаедр або квадрат;
- $d^0 d^1 d^2 d^{10}$ – як у випадку високоспінових комплексів.

Безумовно, немає сенсу розглядати такий прогноз як абсолютний, адже він побудований лише на енергії екстрастабілізації та на силі поля лігандів, і не завжди виконується. Так, для конфігурації d^4 не синтезовано жодного квадратного комплексу, у платини, паладію, золота (d^8) більш характерні квадратні комплекси незалежно від сили поля лігандів, у кобальта (d^7) досить характерні тетраедричні комплекси, навіть якщо вони низькоспінові та ін.

Якщо розглядати можливість утворення ідеальних октаедричних комплексів, то слід зазначити, що навіть у випадку шести однакових лігандів комплексу часто має так зване тетрагональне викривлення. Воно виявляється таким же, як і викривлення в результаті заміни одного або двох лігандів, в октаедрі на інші $MeL_6 \rightarrow MeL_5X$ або $MeL_6 \rightarrow MeL_4X_2$. Останнє викликає розщеплення t_{2g} та e_g підрівнів та появу нових a_g та b_g підрівнів. Крім заміни лігандів слід розглянути ще один фактор, який впливає на конфігурацію комплексу. Дуже часто в комплексах чотири екваторіальні ліганди ближче розташовані до центрального атома ніж два транс-розташованих аксіальних. У такому випадку зменшується енергія кристалічного поля, яка буде визначатися в першу чергу цими чотирма лігандами, незважаючи на те, що координаційне число шість зберігається. Цей ефект **тетрагонального викривлення (ефект Яна–Теллера)** буде спостерігатися у всіх комплексів крім лінійних. Він є наслідком загального положення про те, що

система, яка має вироджені рівні, буде нестійкою, і в ній виникнуть викривлення, які знімуть виродження і зроблять один рівень більш стійким. Саме це положення і пояснює те, що октаедрична конфігурація не завжди буде найстійкішою. В більшості випадків в ній виникнуть викривлення, які призведуть до тетрагональної і навіть ромбічної конфігурації. Такі викривлення залежать від числа електронів та сили поля, що створюють ліганди. Тільки у випадку однакового заповнення розщеплених t_{2g} та e_g орбіталей електронами комплекс буде мати ідеальну октаедричну конфігурацію в інших випадках виникнуть тетрагональні викривлення (Табл. 15).

Таблиця 15

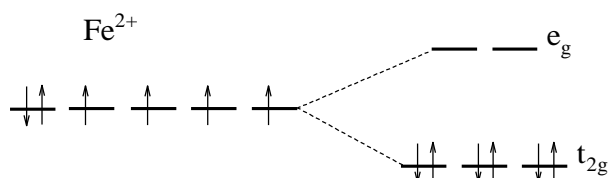
Ефект Яна–Теллера в октаедричних комплексах (є +, немає –)

Електрона конфігурація ц. а.	d^0	d^1	d^2	d^3	d^4	d^5	d^6	d^7	d^8	d^9	d^{10}
Сильне поле	–	+	+	–	+	+	–	+	–	+	–
Слабке поле	–	+	+	–	+	–	+	+	–	+	–

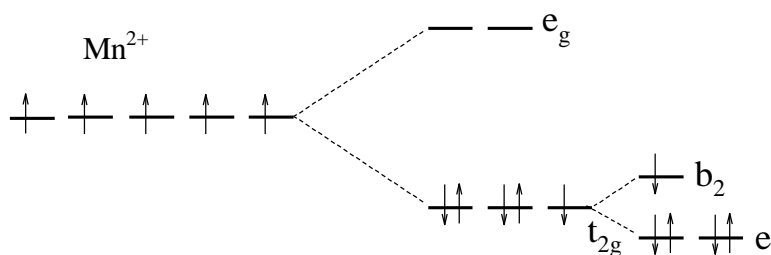
Таким чином, лише у випадку парамагнітних d^3 , d^5 , d^8 та діамагнітних d^0 , d^6 , d^{10} октаедричних комплексів відсутній ефект Яна–Теллера (вібрійонне викривлення), і комплекси мають ідеальну октаедричну конфігурацію (O_h). У всіх інших випадках комплекси будуть тетрагонально викривлені (викривлений октаедр).

Приклад 36. Методом ТКП опишіть комплекси $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ та $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$ (NH_3 та CN^- – ліганди сильного поля).

Розв’язання. У першому комплексі центральний атом Fe^{2+} має d^6 електронну конфігурацію, і у випадку ліганда сильного поля ефект Яна–Теллера не виникає, тому що орбіталі t_{2g} і e_g симетрично заповнені електронами.



У другого комплексу Mn^{2+} має d^5 електронну конфігурацію. При наявності сильного поля ліганда орбіталі t_{2g} заповнені не симетрично – виникає ефект Яна–Теллера і t_{2g} -рівень розщеплюється на e та b_2 .



Іншою ілюстрацією впливу ЕСКП є будова оксидів типу шпінелей ($\text{Me}^{2+}\text{Me}_2^{3+}\text{O}_4$). Так, для $\text{Mn}^{2+}(\text{d}^5)$ відсутня екстрастабілізація як в октаедричному, так і в тетраедричному полях, тоді як у $\text{Mn}^{3+}(\text{d}^4)$ ЕСКП більша в октаедричному ($6,00\text{Dq}$), ніж в тетраедричному ($1,78\text{Dq}$) полях. Тому Mn_3O_4 – нормальна шпінель, в якій Mn^{3+} має октаедричне оточення. У випадку залізної шпінелі катіони $\text{Fe}^{3+}(\text{d}^5)$ мають нульову енергію екстрастабілізації, тоді як катіони $\text{Fe}^{2+}(\text{d}^6)$ мають більшу ЕСКП при октаедричному ($4,00\text{Dq}$) оточенні, ніж при тетраедричному ($2,67\text{Dq}$) оточенні киснем (слабке поле). Ось чому Fe_3O_4 відноситься до оберненої шпінелі, в якій октаедричні порожнини зайняті Fe^{2+} .

Енергія екстрастабілізації може помітно змінювати константи швидкості та константи рівноваги. Вважається, що зміна енергії на $5,8\text{--}6,0$ кДж/моль може змінити константу рівноваги на порядок. Вплив ЕСКП на константу утворення (β) можна проілюструвати на прикладі низькоспінових етилендіамінових комплексів двозарядних катіонів IV періоду (Рис. 36):

Катіон	Ca^{2+}	V^{2+}	Cr^{2+}	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
$\rho\beta_3$	2,03	8,91	9,85	5,79	9,70	14,06	18,28	19,07	12,92

Залежність $\rho\beta_3$ від z повинна наближатися до лінійної і відповідати значенням на пунктирній лінії. Більші значення β свідчать про вклад в них енергії стабілізації кристалічним полем, яка у випадку катіонів Ca^{2+} , Mn^{2+} та Zn^{2+} дорівнює нулю.

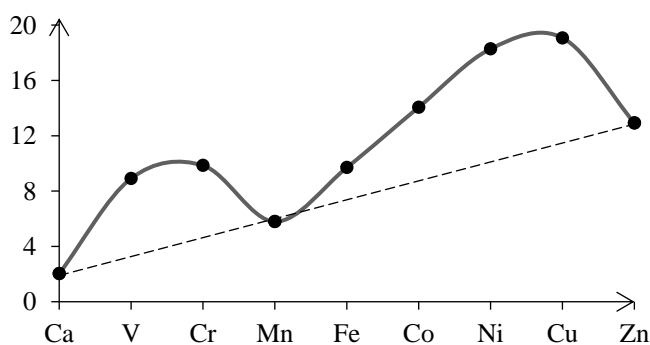


Рис. 36 – Зміна констант утворення (β) етилендіамінових комплексів двозарядних катіонів IV періоду

Аналогічно змінюється й ентальпія гідратації цих катіонів, що також свідчить про вплив ЕСКП.

Катіон	Ca ²⁺	Ti ²⁺	V ²⁺	Cr ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺
Ентальпія гідратації кДж/моль	382	436	453	460	445	460	497	507	507	492

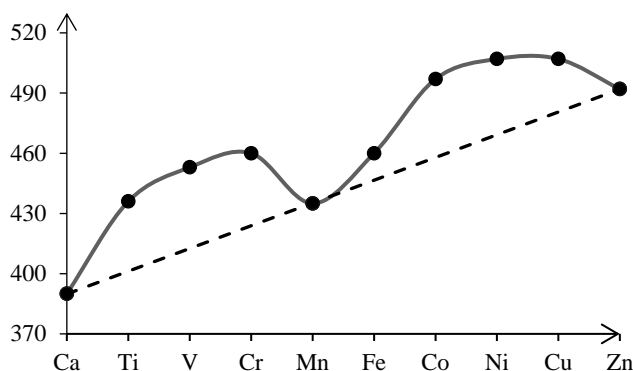
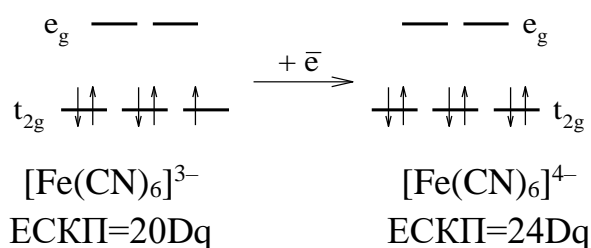
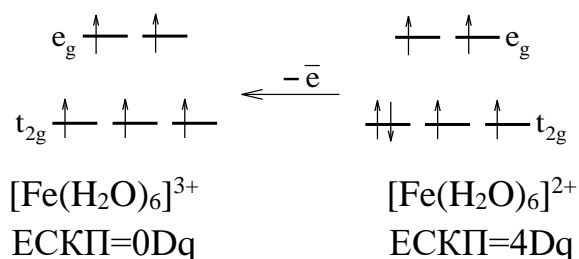


Рис. 37 – Зміна ентальпії гідратації етилендіамінових комплексів двозарядних катіонів IV періоду

Енергія екстрастабілізації може впливати на окислювально-відновні властивості комплексів. Так, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ використовують як окислювач, а $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ – як відновник, причому в першому випадку в результаті ОВР утворюється низькоспіновий комплекс $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, а в другому – високоспіновий $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.



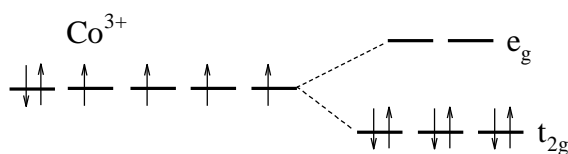
У результаті відновлення Fe^{3+} до Fe^{2+} ЕСКП зростає на $24 - 20 = 4Dq$. Крім того повністю заповнений t_{2g}^6 – підрівень, стабільніший за t_{2g}^5 .



У результаті окислення Fe^{2+} до Fe^{3+} , незважаючи на програш в ЕСКП $= -4Dq$, процес відбувається, тому що утворюється стабільний наполовину заповнений t_{2g} -підрівень.

Приклад 37. Поясніть стабільність низькоспінового комплексу $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, якщо у випадку некомплексних сполук для кобальта ступінь окиснення +3 мало характерний.

Розв'язання: Якщо ліганд середнього поля NH_3 утворює з Co^{3+} низькоспіновий комплекс, то параметр розщеплення Δ_0 великий, і заповнення t_{2g} і e_g підрівнів відбувається за правилом мінімальних енергій.



Стабілізація нехарактерного ступеня окиснення у Co^{3+} відбувається завдяки максимальному значенню ЕСКП $= 6 \cdot 4 = 24Dq$.

Поряд з величиною ЕСКП на властивості комплексів сильно впливає заселеність розщеплених t_{2g} і e_g підрівнів електронами. Так, в наведених вище комплексах важливу роль відіграє стабілізація наполовину або повністю заповнених електронами підрівнів.

Не менш важливим є характер заповнення електронами t_{2g} - і e_g -орбіталей для аналізу магнітних властивостей. При наявності неспарених електронів комплекс парамагнітний, а у випадку всіх спарених електронів – діамагнітний. Крім того, менше значення у спінового магнітного моменту комплексу, $\mu = \sqrt{n(n+2)}$, ніж у вільного центрального атома, свідчить про те, що комплекс низькоспіновий, а ліганд тоді відноситься до сильного поля (у формулі $\mu = \sqrt{n(n+2)}$) величина μ в магнетонах Бора (μ_B), а n – число неспарених електронів; у загальному вигляді $\mu = e\hbar/m\sqrt{S(S+1)} = 2\mu_B\sqrt{S(S+1)}$, де \hbar – квант дії ($\hbar = h/2\pi$); e , m – заряд і маса електрона; S – сумарний спін $S = n \cdot |1/2|$). Для октаедричних комплексів можливі значення μ наведені у таблиці 16.

Значення μ для октаедричних комплексів

Електронна конфігурація	d^0	d^1	d^2	d^3	d^4	d^5	d^6	d^7	d^8	d^9	d^{10}
Терм в слабкому полі / μ	$\frac{t_{2g}^0 e_g^0}{0}$	$\frac{t_{2g}^1 e_g^0}{1,73}$	$\frac{t_{2g}^2 e_g^0}{2,83}$	$\frac{t_{2g}^3 e_g^0}{3,87}$	$\frac{t_{2g}^3 e_g^1}{4,90}$	$\frac{t_{2g}^3 e_g^2}{5,82}$	$\frac{t_{2g}^4 e_g^2}{4,80}$	$\frac{t_{2g}^5 e_g^2}{3,87}$	$\frac{t_{2g}^6 e_g^2}{2,83}$	$\frac{t_{2g}^6 e_g^3}{1,73}$	$\frac{t_{2g}^6 e_g^4}{0}$
Терм в сильному полі / μ	$\frac{t_{2g}^0 e_g^0}{0}$	$\frac{t_{2g}^1 e_g^0}{1,73}$	$\frac{t_{2g}^2 e_g^0}{2,83}$	$\frac{t_{2g}^3 e_g^0}{3,87}$	$\frac{t_{2g}^4 e_g^0}{2,83}$	$\frac{t_{2g}^5 e_g^0}{1,73}$	$\frac{t_{2g}^6 e_g^0}{0}$	$\frac{t_{2g}^6 e_g^1}{1,73}$	$\frac{t_{2g}^6 e_g^2}{2,83}$	$\frac{t_{2g}^6 e_g^3}{1,73}$	$\frac{t_{2g}^6 e_g^4}{0}$

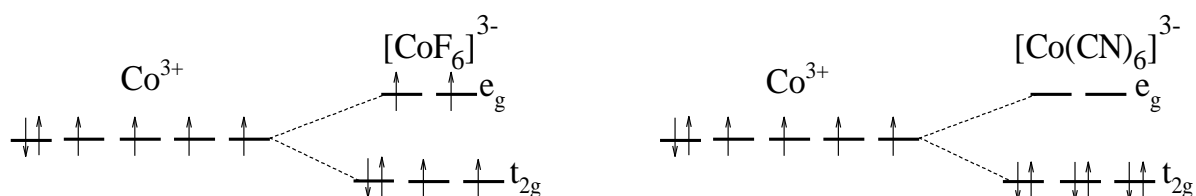
Наведені дані свідчать про те, що діаманітними будуть октаедричні комплекси з електронною конфігурацією центрального атома d^0 і d^{10} для будь-якого поля лігандів та d^6 у випадку лігандів сильного поля, а для інших конфігурацій комплекси будуть парамагнітними. До низькоспінових відносяться октаедричні комплекси з конфігурацією d^4 , d^5 , d^6 , d^7 і лігандами сильного поля, а всі інші будуть високоспіновими. Слід зазначити, що магнітний момент комплексів з лігандами слабого поля залишається таким, яким він є у вільного центрального атома, а проведений аналіз відноситься до ідеального октаедру з симетрією O_h .

У випадку тетрагонального викривлення октаедра з O_h до C_{4v} або D_{4h} аналіз магнітних властивостей не завжди відповідає наведеному вище. Крім того невідповідність розрахованих значень μ з експериментальними може бути викликано вкладом в магнітний момент не тільки спінової, а ще й орбітальної складової.

У випадку тетраедричних комплексів необхідність у такому аналізі стає менш актуальною, тому що більшість з них високоспінові і парамагнітні, незалежно від сили поля лігандів тому, що параметр розщеплення у тетраедра Δ_t набагато менший, ніж у октаедра $\Delta_t = 4/9\Delta_0$. Разом з тим комплекси з конфігурацією центрального атома d^0 і d^{10} та, у випадку лігандів сильного поля, d^2 (часто) і d^3 (іноді) бувають діаманітними, а у двох останніх випадках ще й низькоспіновими. Квадратні комплекси з конфігурацією d^8 практично завжди діаманітні, низькоспінонові, а з d^7 і d^9 – парамагнітні.

Приклад 38. Наведіть основні характеристики комплексів $[\text{CoF}_6]^{3-}$ і $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ на основі ТКП і порівняйте їх з даними, отриманими методом ВЗ.

Розв'язання: F^- – ліганд слабого поля; CN^- – ліганд сильного поля.



ВЗ	ТКП $\mu = 4,80$	ВЗ	ТКП $\mu = 0$
зовнішньо-орбітальний	внутрішньо-орбітальний	внутрішньо-орбітальний	внутрішньо-орбітальний
високоспіновий	високоспіновий	низькоспіновий	низькоспіновий
парамагнітний іонний	парамагнітний	діамагнітний	діамагнітний
–	забарвлений	–	забарвлений
–	ЕСКП = 4	–	ЕСКП = 24

У більшості випадків властивості, що отримують двома методами, співпадають, проте переваги ТКП очевидні і зв'язані в першу чергу з використанням лише внутрішніх $(n-1)d$ -орбіталей. Крім того ТКП, на відміну від ВЗ, може пояснити оптичні властивості, в тому числі і забарвлення, комплексів. Число значень ΔE можливих переходів між розщепленими рівняннями, а ΔE дорівнює $\Delta E = h\nu = hc/\lambda = hc\tilde{\nu}$ ($h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с – стала Планка, ν – частота, $\lambda = c/\nu$ – довжина хвилі, $\tilde{\nu} = 1/\lambda$ – хвильове число), задає число ліній в спектрі за відповідної довжини хвилі λ . При електронних переходах поглинається енергія, що відповідає переходу електронів з одного розщепленого рівня на інший. Якщо така енергія співпадає з довжинами хвилі видимого електромагнітного випромінювання, то з'являється додаткове до поглинутого забарвлення (Табл. 17).

Таблиця 17

Спектральне та додаткове забарвлення

Довжина поглинутої хвилі, нм	Колір	Додатковий колір
≥ 630	червоний	зелений
590–630	оранжевий	синьо-зелений
570–590	жовтий	синій
550–570	жовто-зелений	фіолетовий
510–550	зелений	червоний
430–510	синьо-зелений	оранжевий
450–480	синій	жовто-оранжевий
≤ 450	фіолетовий	жовтий

Приклад 39. Параметр розщеплення в октаедричному комплексі $\Delta_0 = 226 \text{ кДж/моль}$. Визначте λ (нм) смуги в електронному спектрі, що відповідає $t_{2g} - e_g$ переходу. Оцініть колір комплексу.

Розв'язання: Виходячи з рівняння Планка–Ейнштейна, $E = h\nu$ або $E = hc/\lambda$,

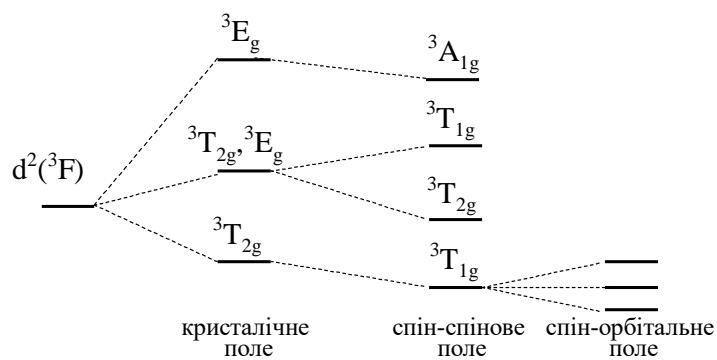
визначаємо $\lambda = E/h\nu$. Для моля комплексу $\frac{E}{N_A} = \frac{hc}{\lambda}$. Тоді,

$$\lambda = \frac{hcN_A}{E} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 3 \cdot 10^8}{226 \cdot 10^3 \cdot 10^{-9}} = 530 \text{ (нм)}.$$

За даними таблиці 17, при поглинанні зеленого випромінювання ($\lambda = 510 - 550 \text{ нм}$) додаткове забарвлення комплексу – червоне.

Аналогічними розрахунками можна розшифрувати й електронні спектри, але число смуг поглинання в них практично завжди перевищує прогнозоване з урахуванням лише енергії кристалічного поля. Якщо додати, ще спін-спінову та спін-орбітальну взаємодію, то відбудеться подальше розщеплення Рассел-Саундерівських термів, наведених в таблиці 11, число підрівнів (термів) зростає, і число смуг в електронному спектрі зростає.

Так, наприклад, в сильному октаедричному полі лігандів для електронної конфігурації d^2 розщеплення має вигляд:



Характер розщеплення Рассел-Саундерівських термів наведено в таблиці 18.

Таблиця 18

Розщеплення основних Рассел-Саундерівських термів в слабкому октаедричному кристалічному полі

Основний стан йона	Конфігурація Терм	d^1	d^2	d^3	d^4	d^5	d^6	d^7	d^8	d^9
		$2D$	$3F$	$4F$	$5D$	$6S$	$5D$	$4F$	$3F$	$2D$
Розщеплення	Компоненти розщеплення	$2T_{2g}$ $2E_g$	$3T_{1g}$ $2T_{2g}$ $3A_{2g}$	$4A_{2g}$ $4T_{2g}$ $4T_{1g}$	$5E_g$ $5T_{2g}$	$6A_{1g}$	$5T_{2g}$ $5E_g$	$4T_{1g}$ $4T_{2g}$ $4A_{2g}$	$3A_{2g}$ $3T_{2g}$ $3T_{1g}$	$2E_g$ $2E_{2g}$
	E_0, Dq	-4 +6	-6 +2 +12	-12 -2 +6	-6 +4	0	-4 +6	-6 +2 +12	-12 -2 +6	-6 +4

Аналіз таблиці свідчить, що знак розщеплення є оберненим для конфігурацій d^n та d^{10-n} ; знаки для конфігурацій d^n та d^{5+n} або d^{10-n} та d^{5-n} однакові. Слід зазначити, що для тетраедричного поля конфігурації d^n та d^{5+n} будуть мати знак обернений за такий в октаедричному полі, а для d^{10-n} та d^{5-n} знаки будуть однакові. В сильному полі характер розщеплення для конфігурацій d^1, d^2, d^3, d^8, d^9 такий самий, як і у випадку слабкого поля.

Залежність енергії термів від величини Δ зручно наводити у вигляді діаграм Танабе-Сугано. Так, для конфігурації d^2 терми розщепляються наступним чином: 1G ($^1T_{2g}, ^1E_g, ^1T_{1g}, ^1A_{1g}$); F^3 ($^3T_{1g}, ^3T_{2g}, ^3A_{2g}$); 1D ($^1T_{2g}, ^1E_g$); 3P ($^3T_{1g}$); 1S ($^1A_{1g}$), і діаграма Танабе-Сугано має вигляд:

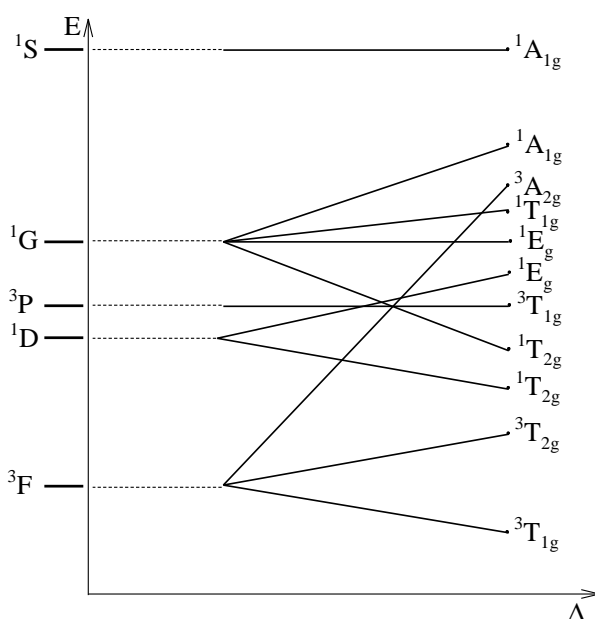


Рис. 38 – Діаграма Танабе-Сугано для конфігурації d^2

З діаграми видно, що лінії зміни енергії деяких термів можуть перетинатися, що призводить до зміни порядку їхнього розташування за енергією в полях різної сили. З квантової хімії відомо лише заборону на перетинання термів однакової симетрії. Тому не можуть перетинатися $^3T_{1g}(^3F)$ і $^3T_{1g}(^3P)$ або $^1A_{1g}(^1G)$ і $^1A_{1g}(^1S)$ та ін., а перетинання різних за симетрією термів можливе. В деяких випадках таке перетинання може навіть змінити основний стан, що можна проілюструвати на прикладі конфігурації d^5 з основним термом 6S : 6S ($^6A_{1g}$); 4D ($^4T_{2g}, ^4E_g$); 4G ($^4T_{2g}, ^4E_g, ^4T_{1g}, ^4A_{1g}$); 2I ($^2A_{1g}, ^2A_{2g}, ^2E_g, ^2T_{1g}, ^2T_{2g}$).

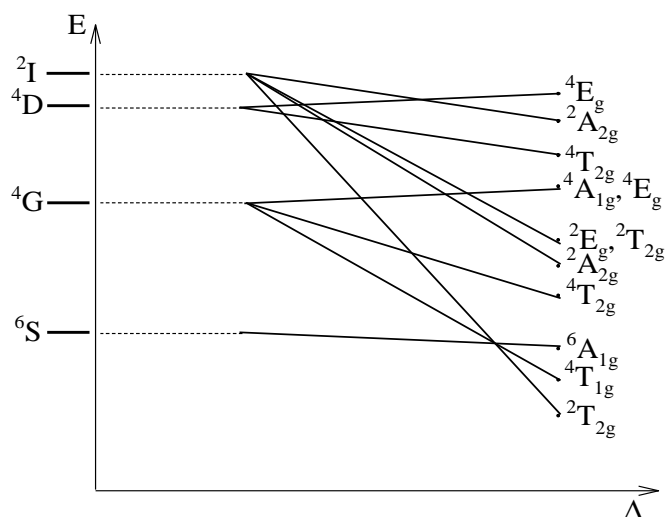


Рис. 39 – Діаграма Танабє-Сугано для конфігурації d^5

Аналіз діаграми показує, що в слабких поля основним станом конфігурації $d^5(6S)$ є терм $6A_{1g}$ (п'ять неспарених електронів, високоспіновий комплекс, тоді як в сильному полі основним станом буде $2T_{2g}$ (один неспарений електрон, низькоспіновий комплекс). Розщеплення термів слід враховувати не тільки при інтерпретації електронних спектрів, але й при аналізі забарвлення, магнітних властивостей, окислювально-відновних властивостей стабільності комплексів та ін.

Таким чином теорія кристалічного поля з одного боку найпоширеніша у застосуванні в порівнянні з методами ВЗ та МО, проте має обмежене використання в першу чергу тому, що не дає інформації про механізми утворення зв'язку і в багатьох випадках не може пояснити існування та характеристики сполук з переважно ковалентним зв'язком між центральним атомом і лігандами.

6.3. Метод молекулярних орбіталей

Розглянута вище теорія кристалічного поля на сьогодні є найбільш популярною та поширеною для характеристики будови координаційних сполук. Ця теорія за допомогою не дуже складного математичного апарату досить просто дає можливість отримати велике число характеристик комплексу в першу чергу таких як енергія зв'язку, розщеплення орбіталей в кристалічному полі, характеристики спектрів електронної та коливальної спектроскопії, магнітні властивості тощо. Проте, на жаль, у ряді випадків такі характеристики не досить добре співпадають з експериментальними величинами. Це й не дивно, адже в ТКП ліганди розглядаються як одиничні точкові заряди, що не мають розміру, а значить і відсутні їхні квантово-хімічні характеристики, а взаємодія між ними і

центральним атомом лише електростатична. Тобто утворення ковалентної складової хімічного зв'язку взагалі не розглядається. В цьому випадку слід зазначити, що простота ТКП виявилася, на жаль, і її слабкістю. З іншого боку, результати методів ВЗ та МО дуже важко взагалі перевірити на предмет адекватності теорії та практики, тому що більшість характеристик неможливо розрахувати на базі того дуже складного, в порівнянні з ТКП, математичного апарату, що використовується в цих методах.

Разом з тим метод молекулярних орбіталей, мабуть, в принципі є найбільш підходящою теорією для опису координаційних сполук; тим більше, що ряд характеристик комплексів, які дає ТКП, можна отримати і в МО. Ось чому, незважаючи на те, що МО не така кількісна як ТКП, а у більшій мірі якісна теорія, вона сьогодні дуже популярна не тільки у теоретиків, а й у експериментаторів.

Одним із перших описати хімічний зв'язок в координаційних сполуках спробував ван Флек. Він запропонував молекулярні орбіталі вибирати як лінійні комбінації атомних, а при утворенні двоцентрового зв'язку одна атомна орбіталь центрального атома (ϕ_M) перекривається з однією орбіталлю ліганду (ϕ_L). В результаті утворюються дві локалізовані молекулярні орбіталі: зв'язуюча (Ψ)

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{1+\lambda^2}}(\phi_L + \lambda\phi_M) \text{ та антизв'язуюча } (\Psi^*) \quad \Psi^* = \frac{1}{\sqrt{1+\lambda^2}}(\lambda\phi_L - \phi_M), \text{ де } \lambda - \text{коєфі-}$$

цієнт змішування, який визначається з умови мінімальної енергії.

Обидві орбіталі ортогональні $\int \Psi \Psi^* dV = 0$ та нормовані $\int \Psi \Psi^* dV = 1$. Якщо у варіаційному рівнянні Шредінгера $E = \int \frac{\Psi H \Psi}{\Psi^2} dV$ для зручності використовують

$q_M = \int \phi_M H \phi_M dV$, $q_L = \int \phi_L H \phi_L dV$ – кулонівські інтеграли та $\beta = \int \phi_L H \phi_M dV$ – обмінний інтеграл, де H – одноелектронний оператор Гальмінтона, то енергію можна визначити через детермінант:

$$\begin{vmatrix} q_L - E & \beta \\ \beta & q_M - E \end{vmatrix} = 0$$

$$(q_L - E)(q_M - E) - \beta^2 = 0$$

$$E^2 - (q_M - q_L)E - (\beta^2 - q_L q_M) = 0.$$

Для двох електронів:

$$E = (q_L + q_M) + \sqrt{(q_L - q_M)^2 + 4\beta^2} \text{ (енергія зв'язуючої орбіталі);}$$

$$E^+ = (q_L + q_M) - \sqrt{(q_L - q_M)^2 + 4\beta^2} \text{ (енергія антизв'язуючої орбіталі).}$$

Енергія зв'язуючої орбіталі буде більш від'ємна за суму атомних $q_L + q_M$, тому що q_L, q_M та $\beta < 0$, а енергія антизв'язуючої орбіталі більш додатня. Параметр λ можна визначити через частку йонного характеру зв'язку (x):

$$x = \frac{1 - \lambda^2}{1 + \lambda^2} = \frac{q_L - q_M}{\sqrt{(q_L - q_M)^2 + 4\beta^2}}$$

Якщо $(q_L - q_M) \ll \beta$, то x прямує до 1, і зв'язок маже йонний, а якщо $(q_L - q_M) \gg \beta$, то прямує до 0, і зв'язок ковалентний. У разі можливості врахувати залежність кулонівського інтегралу від x , можна отримати кращі розв'язки для енергії:

$$q_M = -I_M$$

$$q_L = -(1-x)I_L - \frac{x(I_L + A_L)}{2} - \frac{x}{2R}, \text{ де } I_M \text{ та } I_L - \text{ потенціали іонизації,}$$

а A_L – спорідненість до електрону, R – рівноважна відстань між M та L ;

$E = (1+x)q_L + 2(1-x^2)^{1/2}\beta + (1-x)q_M + e^{-\alpha\lambda}$ – енергія пари електронів на зв'язуючій орбіталі.

Згідно з теорією, запропонованою ван Флеком для багатоатомних молекул, електрони рухаються на молекулярних орбіталах, що утворені одночасовим перекриттям орбіталі центрального атома і всіх орбіталей лігандів, ще мають підходящу симетрію. Тому молекулярні орбіталі утворюються лінійною комбінацією орбіталей центрального атома (атомні) і лігандів (атомні або молекулярні). Якщо розглядати такий підхід на прикладі октаедричних комплексів без π -зв'язування, то від центрального атома в утворенні зв'язуючих та антизв'язуючих молекулярних орбіталей беруть участь симетричні відносно лінії зв'язку $a_{1g}(ns)$, $t_{1u}(np_x, np_y, \text{ та } np_z)$ і $e_g((n-1)d_{x^2-y^2}, d_{z^2})$ атомні орбіталі, а від лігандів симетричні атомні (s, p) або симетричні молекулярні (σ) орбіталі. Несиметричні відносно лінії зв'язку орбіталі центрального атома $t_{2g}((n-1)d_{xy}, d_{xz}, d_{zx})$ в такому випадку беруть участь в утворенні π -незв'язуючих (π^H) молекулярних орбіталей тому, що у ліганда відсутні потрібні за симетрією для утворення π -зв'язку орбіталі. Якщо орбіталі від всіх лігандів зразу перекриваються орбіталлю центрального атома, буде зручно зробити з них одну так звану **колективну (групову) орбіталь σ_L** як лінійну комбінацію з σ_i орбіталей лігандів. Вона буде далі комбінуватися з σ_M з утворенням зв'язуючої

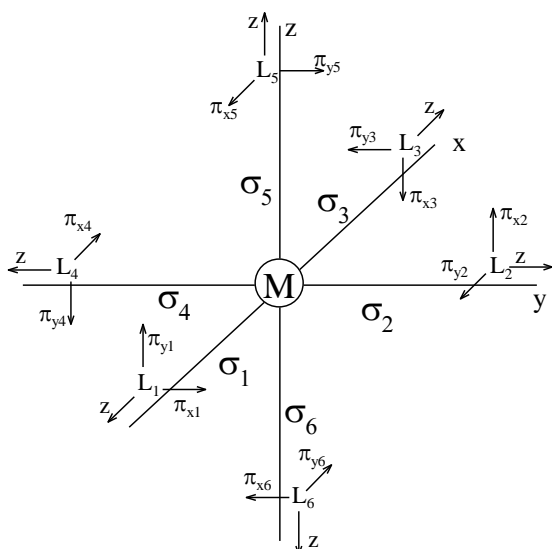


Рис. 40 – Локальні системи координат в октаедричному комплексі

$\psi = \frac{1}{\sqrt{1+\lambda^2}}(\sigma_L + \lambda\sigma_M)$ та антизв'язуючої $\psi^* = \frac{1}{\sqrt{1+\lambda^2}}(\sigma_L - \lambda\sigma_M)$ молекулярних орбіталей комплексу, як це вже описано вище для двоцентрового випадку. Таким чином колективна орбіталь трансформує розгляд багатоцентрового зв'язку до двоцентрового, суттєво спрощуючи математичний апарат. Для створення колективних орбіталей та їхніх комбінацій з орбіталями центрального атома зручно скористатися координатною сіткою для σ - та π -зв'язуючих молекулярних орбіталей октаедричного комплексу MeL_6 (Рис. 40), як це запропоновано в працях Грея та Бальхаузена.

Якщо в центр координаційної сітки помістити a_{1g} (ns) орбіталь центрального атома, то вона перекривається зі всіма σ_i -орбіталями лігандів (Рис. 41, а) і молекулярні орбіталі будуть наступними:

$$\psi = \frac{\lambda}{(1+\lambda^2)^{1/2}} S + \frac{1}{(6+6\lambda^2)^{1/2}} (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6)$$

$$\psi_s^* = \frac{1}{(1+\lambda^2)^{1/2}} S - \frac{\lambda}{(6+6\lambda^2)^{1/2}} (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6),$$

де в дужках наведено колективну орбіталь, а λ визначається з мінімальної енергії і є функцією обмінних інтегралів β , електронегативностей Me та L , загального числа електронів та ін. У випадку s -орбіталі центрального атома однаковий знак всіх σ_i орбіталей лігандів обумовлено одним знаком хвильової функції s -орбіталі. Аналогічно в комбінації з несиметричними t_{1u} (np)-орбіталями колективні орбіталі ліганду утворюються як сума двох σ_i з протилежними знаками, що відповідають знакам p -орбіталі (Рис. 41 б), де лінія відповідна ось координат в координатній сітці. Враховуючи знаки хвильових функцій e_g -орбіталей колективні орбіталі мають наступний вигляд: для $d_{x^2-y^2}$, (Рис. 41 в) ($\sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4$), а для d_{z^2} (Рис. 41 г) ($2\sigma_5 + 2\sigma_6 - \sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4 - \sigma_5$). Більш точно колективні орбіталі для утворення σ молекулярних орбіталей октаедричного комплексу наведено в таблиці 19.

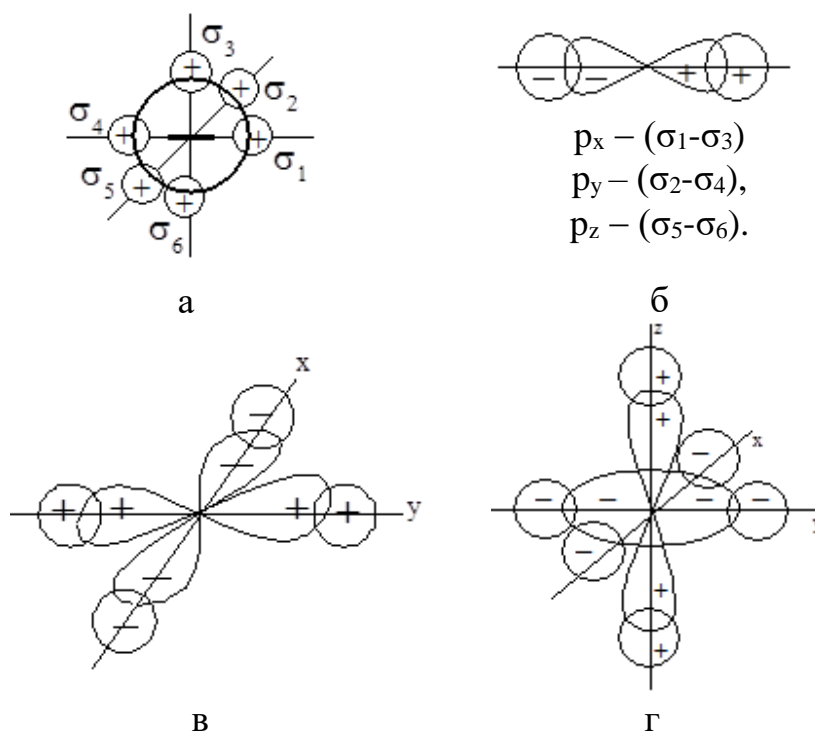


Рис. 41 – Схематичне зображення орбіталей

Таблиця 19

Орбіталі для утворення зв'язків в октаедричному комплексі

Символи Шенфліса орбіталей Ме/зв'язок	Орбіталі Ме	Коллективні орбіталі лігандів L_i	Молекулярні орбіталі
1	2	3	4
a_{1g} / σ	s	$\frac{1}{\sqrt{6}}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6)$	$\sigma_s; \sigma_s^*$
$t_{1u} / \sigma, \pi$	p_x	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1 - \sigma_3)$	$\sigma_x; \sigma_x^*$
	p_y	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_2 - \sigma_4)$	$\sigma_y; \sigma_y^*$
	p_z	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_5 - \sigma_6)$	$\sigma_z; \sigma_z^*$

1	2	3	4
e_g / σ	d_{z^2}	$\frac{1}{2\sqrt{3}}(2\sigma_5+2\sigma_6-\sigma_1-\sigma_2-\sigma_3-\sigma_4)$	$\sigma_{z^2}; \sigma_{z^2}^*$
	$d_{x^2-y^2}$	$\frac{1}{2}(\sigma_1-\sigma_2+\sigma_3-\sigma_4)$	$\sigma_{x^2-y^2}; \sigma_{x^2-y^2}^*$
t_{2g} / π^H	d_{xy}	$\frac{1}{2}(\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3+\sigma_4)$	π_{xy}^H
	d_{yz}	$\frac{1}{2}(\sigma_2+\sigma_4+\sigma_5+\sigma_6)$	π_{yz}^H
	d_{zx}	$\frac{1}{2}(\sigma_1+\sigma_3+\sigma_5+\sigma_6)$	π_{zx}^H

Після створення комбінацій з атомних орбіталей отримані хвильові функції, типу наведених вище для ψ_s та ψ_s^* , підставляють у варіаційне рівняння Шредінгера $E = \int \frac{\psi H \psi}{\psi^2} dV$. Далі одним з напівемпіричних методів, найчастіше методом самоузгодженого поля Хартрі-Фока, виконують розрахунки на ЕОМ, та визначають коефіцієнт змішування λ , енергії всіх молекулярних орбіталей та будують відповідну **енергетичну діаграму**, яка, по суті, без використання шкали енергій, є простою схемою рівнів енергій молекулярних орбіталей.

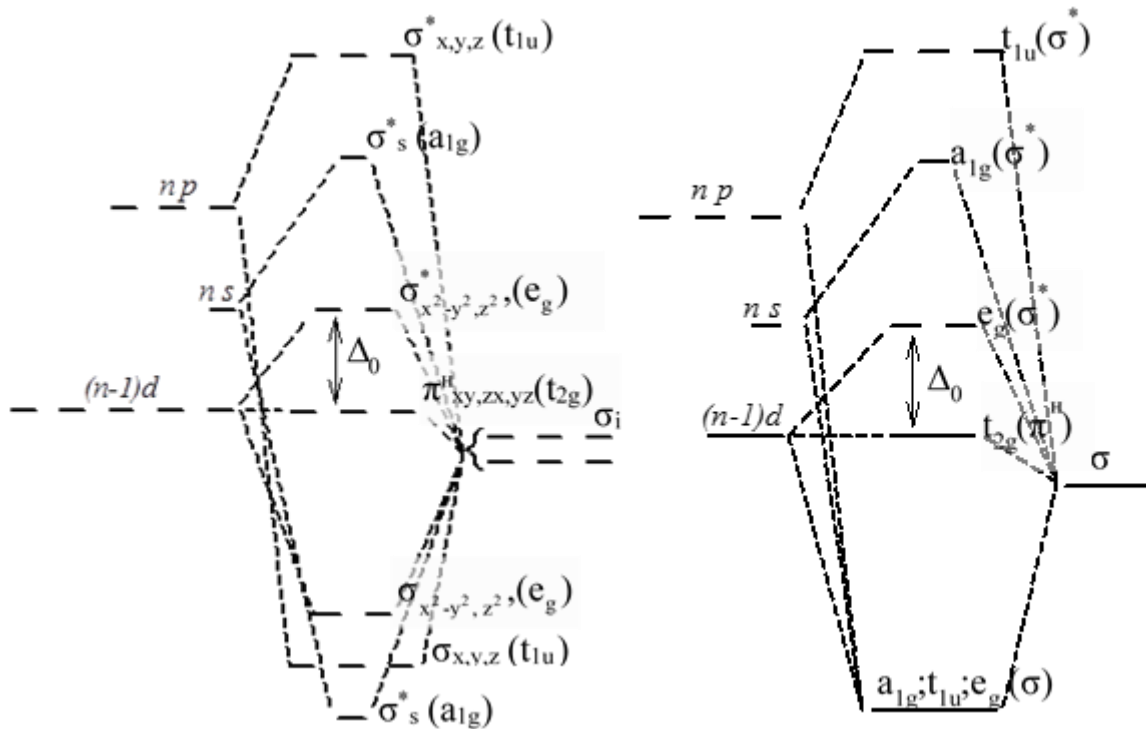


Рис. 42 – Діаграма молекулярних орбіталей октаедричного комплексу без π -зв'язку

При побудові такої діаграми слід врахувати, що енергія кулонівської взаємодії зростає при переході $\sigma - \pi - L(\sigma) - L(\pi) - Me[(n-1)d] = \pi^n - Me(ns) - L(\pi^*) - Me(np) - \pi^* - \sigma^*$: зв'язуючі σ -орбіталі мають меншу енергію за зв'язуючі π , а антизв'язуючі σ^* – більшу за антизв'язуючі π^* . Діаграму молекулярних орбіталей без π -зв'язку можна представити двома способами: повна діаграма на рис. 42 зліва та справа діаграма з локалізованими молекулярними орбіталями, про які піде мова пізніше.

Слід звернути увагу на те, що σ -зв'язуючі орбіталі за енергією ближчі до орбіталей ліганду, а антизв'язуючі – до орбіталей центрального атома. Тому $12\bar{e}$ лігандів ($6 \cdot 2 = 12\bar{e}$) переходять на σ -зв'язуючі орбіталі комплексу, а електрони центрального атома заповнюють t_{2g} та e_g молекулярні орбіталі, енергетична різниця між якими відповідає параметру розщеплення (Δ_0), аналогічному параметру розщеплення в ТКП. Тому заповнення цієї частини діаграми молекулярних орбіталей залежить від сили ліганду, а, значить, від його положення в спектрохімічному ряду. Ліганди сильного поля і більшість лігандів середнього поля у випадку центрального атома з V–VI періодів роблять параметр розщеплення великим, і заповнення відбувається згідно з правилом мінімальних енергій: спочатку $6\bar{e}$ займають менші за енергією t_{2g} -орбіталі з врахуванням принципу Паулі, а починаючи з сьомого \bar{e} , знову ж таки за принципом Паулі, заповнюються e_g -орбіталі. У випадку ліганда слабого поля і іноді середнього особливо для d-металів IV періоду параметр Δ_0 маленький і заповнення електронами відбувається згідно з принципом Паулі: t_{2g} - і e_g -орбіталі спочатку заповнюють перші п'ять \bar{e} по одному з паралельними спінами, а потім ще п'ять по другому. Таким чином, як і у випадку ТКП, порядок заповнення орбіталей t_{2g} і e_g залежить від сили поля лігандів та природи центрального атома. Так двозарядні центральні атоми більш схильні до утворення слабких полей, тоді як тризарядні – до утворення сильних, що в першу чергу стосується лігандів середнього поля.

Якщо у ліганда є підходящі за симетрією для утворення π -зв'язків орбіталі, то вони перекривається з орбіталями d_{xy} , d_{yz} і d_{zx} центрального атома. Комбінації таких перекривань (Табл. 20) можна створити, якщо скористатися наведеною раніше координаційною сіткою.

Орбіталі для утворення π -зв'язків

Символи Шенфліса орбіталь /зв'язок	Орбіталі Me	Колективні орбіталі лігандів L_i	Молекулярні орбіталі
t_{1u} / π	p_x p_y p_z	$\frac{1}{2}(\pi_{y_2} + \pi_{x_5} - \pi_{y_4} + \pi_{x_6})$ $\frac{1}{2}(\pi_{x_1} + \pi_{y_5} - \pi_{x_3} + \pi_{x_6})$ $\frac{1}{2}(\pi_{x_2} + \pi_{y_1} - \pi_{x_3} + \pi_{y_4})$	π_x π_y π_z $\pi_{t_{1u}}$
t_{2g} / π	d_{xy} d_{yz} d_{zx}	$\frac{1}{2}(\pi_{x_1} + \pi_{y_2} + \pi_{x_4} + \pi_{y_3})$ $\frac{1}{2}(\pi_{x_2} + \pi_{y_5} + \pi_{x_6} + \pi_{y_4})$ $\frac{1}{2}(\pi_{x_2} + \pi_{y_5} + \pi_{x_3} + \pi_{y_6})$	π_x π_y π_z $\pi_{t_{2g}}$
t_{2u} / π		$\frac{1}{2}(\pi_{y_2} - \pi_{x_4} + \pi_{y_6} - \pi_{x_5})$ $\frac{1}{2}(\pi_{x_1} - \pi_{y_5} + \pi_{x_6} + \pi_{y_3})$ $\frac{1}{2}(\pi_{y_1} - \pi_{x_2} - \pi_{x_3} + \pi_{y_4})$	$\pi_{t_{2u}}^H$
t_{1g} / π		$\frac{1}{2}(\pi_{y_1} - \pi_{x_5} + \pi_{x_3} - \pi_{y_6})$ $\frac{1}{2}(\pi_{x_1} - \pi_{y_5} + \pi_{y_4} - \pi_{x_6})$ $\frac{1}{2}(\pi_{x_1} + \pi_{y_3} - \pi_{x_4} - \pi_{y_2})$	$\pi_{t_{1g}}^H$

Центральний атом не має таких же за симетрією орбіталей як колективні $t_{2g}(\pi)$ та $t_{1g}(\pi)$ орбіталі лігандів тому за правилом заборони симетрії останні будуть в комплексі π -незв'язуючими (π^H). Якщо у лігандів відсутній π -зв'язок, а значить, відсутні π^* -орбіталі, то діаграму (схему) молекулярних орбіталей можна представити наступним чином (Рис. 43).

Типовим прикладом такого випадку є комплекси з одноатомними лігандами та з гідроксогрупою, які мають неподілені пари електронів і можуть утворювати π -зв'язок з центральним атомом за донорно-акцепторним механізмом при наявності в останнього вільних t_{1u} або t_{2g} орбіталей. Відповідно до правил заборони симетрії, ті орбіталі лігандів, що симетричні відносно осі z , беруть участь в σ -перекритті (σ_i), тоді як асиметричні відносно z – в π -перекритті (π_i), якщо головна ось молекули співпадає із z .

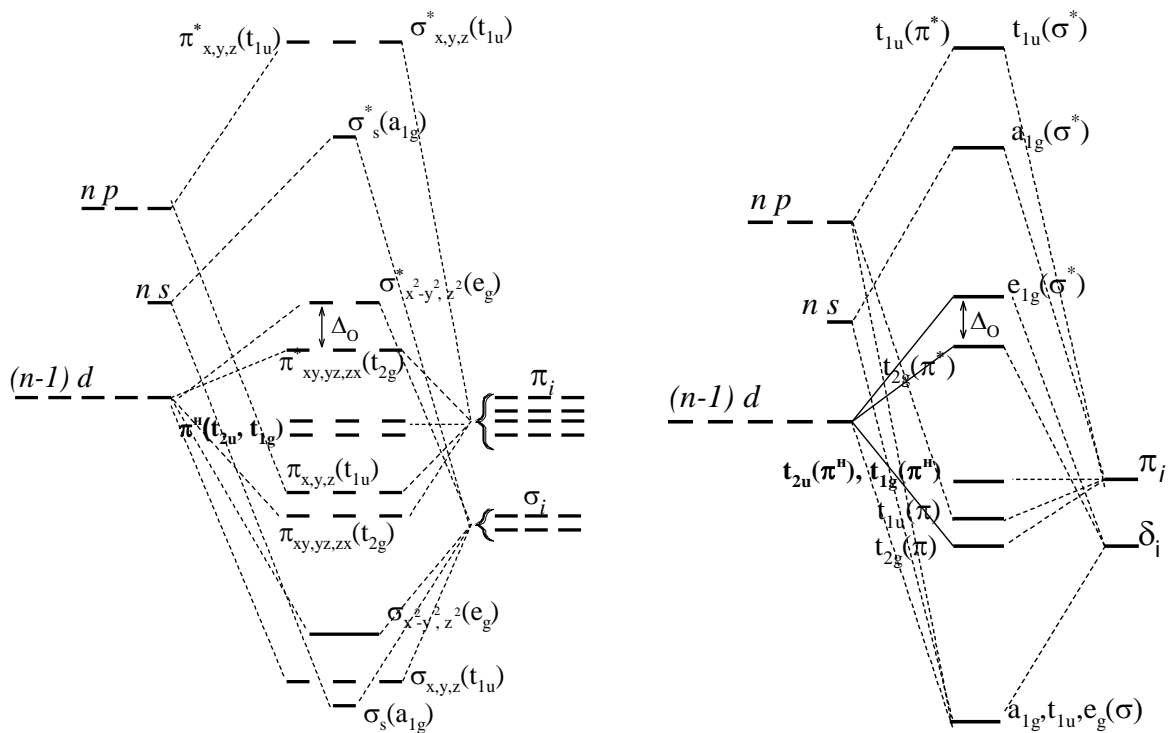


Рис. 43 – Діаграми молекулярних орбіталей октаедричного поля з π -зв'язком

Якщо у ліганда є π -зв'язок, а значить, є π і π^* -орбіталі, замість донорно-акцепторного реалізується дативний механізм утворення π -зв'язку між центральним атомом і лігандами в комплексі. В такому механізмі ліганди за рахунок π^* -орбіталі виступають акцепторами, а центральний атом за рахунок неподіленої пари – донором електронів. Обов'язково повинно виконуватися енергетичне правило, згідно з яким енергія вільних π^* -орбіталей ліганда має бути меншою за енергію π -орбіталей центрального атома. Типовими прикладами таких лігандів є двоатомні молекули другого періоду, що мають вільні π^* -орбіталі (CO , NO , CN^- , N_2 та ін.). При цьому взаємодія d -електронів центрального атома з вільними π^* -орбіталями ліганда стабілізує ті молекулярні орбіталі, які за енергією ближчі до енергії орбіталей центрального атома. Діаграма молекулярних орбіталей з утворенням дативного π -зв'язку має наступний вигляд (Рис. 44).

Таким чином молекулярні орбіталі октаедричних комплексів можуть бути трьох типів:

- включають σ -зв'язування за рахунок ліганда – донора та центрального атома – акцептора: $\text{M} \leftarrow \text{L}$;

- включають σ -зв'язування $\text{M} \leftarrow \text{L}$ і π -зв'язування $\text{M} \leftarrow \text{L}$ за рахунок пари електронів ліганда та вільної орбіталі центрального атома (донорно-акцепторний механізм): у сумі $\text{M} \leftarrow \text{L}$;

- включають σ -зв'язування $M \leftarrow L$ і π -зв'язування $M \overset{\curvearrowright}{L}$ за рахунок пари електронів центрального атома та вільної π^* -орбіталі ліганда (дативний механізм ліганда): в сумі $M \overset{\curvearrowright}{L}$.

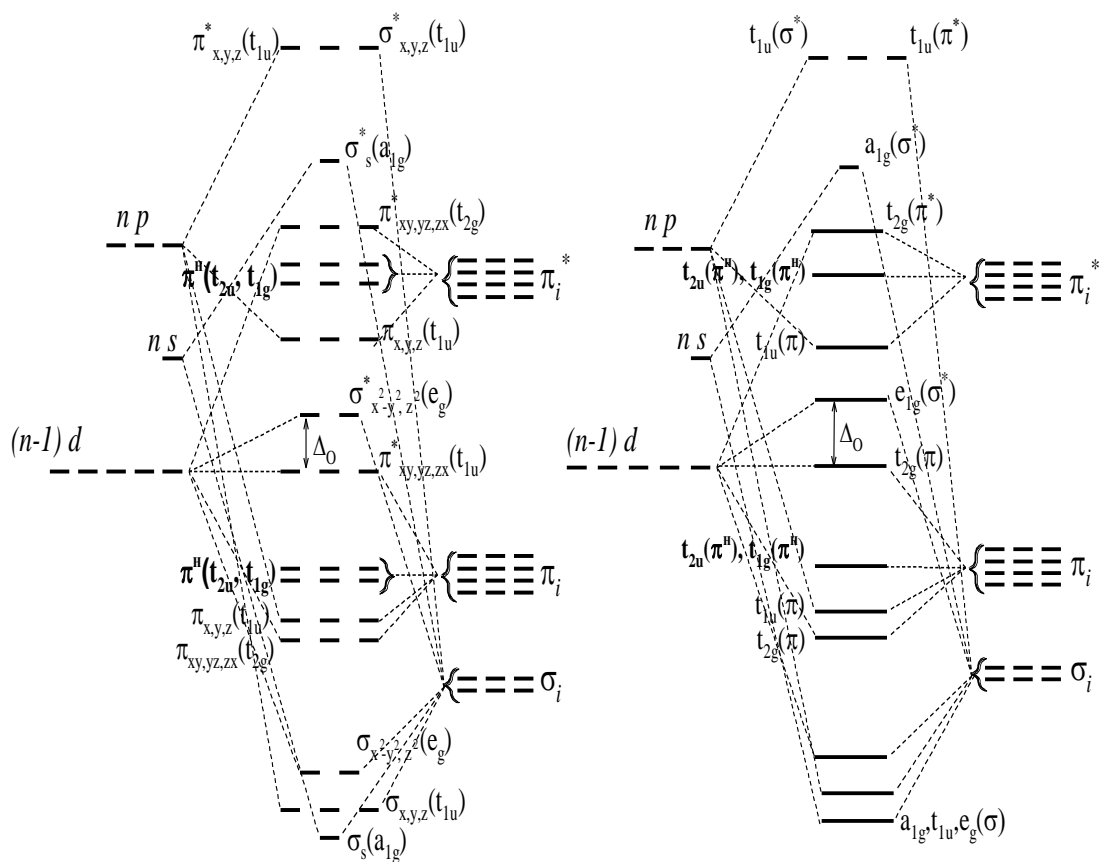
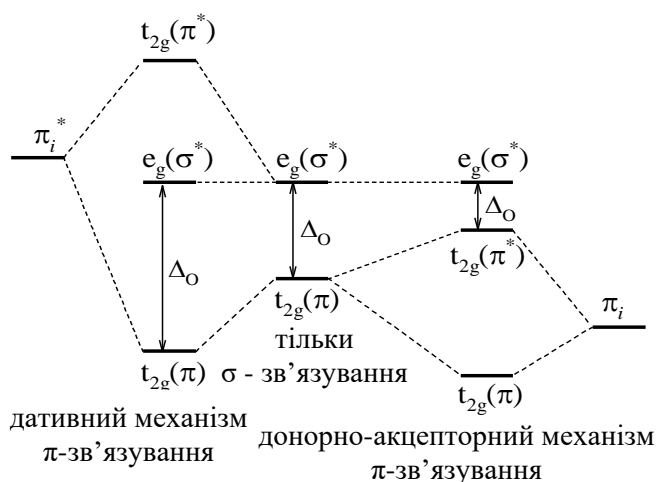


Рис. 44 – Діаграма молекулярних орбіталей октаедричних комплексів з утворенням дативного π -зв'язку

Безумовно, найефективнішим є останній тип, бо саме він дає найбільш міцні зв'язки центрального атома з лігандом. Наявність π -зв'язування робить зв'язок $Me-L$ міцнішим, ніж у випадку лише σ -зв'язування, а при утворенні π -зв'язування першість віддається дативному механізму, при використанні якого суттєво збільшується параметр розщеплення Δ_0 у порівнянні з комплексом тільки з σ -зв'язуваннями, і зростає енергія стабілізації кристалічним полем (ЕСКП), як це буде показано нижче. У випадку донорно-акцепторного π -зв'язування параметр Δ_0 зменшується у порівнянні з комплексом тільки з σ -зв'язуванням. Таким чином в області Δ_0 можливі два варіанти, що наведені на фрагменті діаграми МО. Наявність трьох варіантів величини параметра розщеплення пояснює розташування лігандів в ряду Фаянса-Чучіда (спектрохімічний ряд). У випадку



донорно-акцепторного π -зв'язування параметр розщеплення невеликий, ліганди створюють слабе поле і розташовані спочатку ряду. У випадку тільки σ -зв'язування параметр розщеплення – середній, ліганди середнього поля розташовані в середині ряду. У випадку дативного π -зв'язування параметр розщеплення великий, ліганди сильного поля стоять в кінці ряду. Як

і у випадку ТКП, від величини параметра розщеплення залежить порядок заповнення орбіталей електронами, величина екстрастабілізації, магнітні властивості, тетрагональні викривлення та інше, що детально описано і показано на прикладах у розділі 6.2.

У тетраедричному комплексі чотири σ та від нуля до п'яти π -зв'язки утворюються за рахунок a_1 , t_1 , t_2 та e орбіталей. Якщо орбіталі t_2 (d_{xy} , d_{xz} , d_{zx}) беруть участь в σ -перекритті, то t_1 (p_x , p_y , p_z) і e ($d_{x^2-y^2, z^2}$) перекриваються з орбіталями лігандів за π -типом (Рис. 45 а).

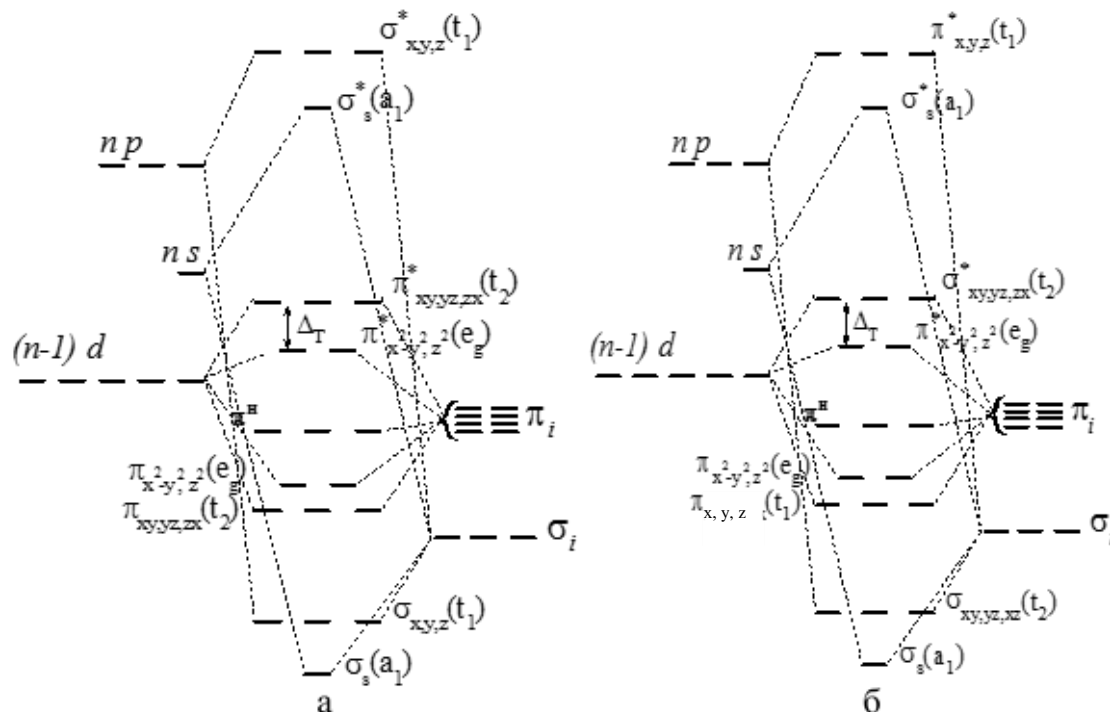


Рис. 45 – Діаграма молекулярних орбіталей тетраедричних комплексів

В тому ж випадку, коли σ -перекриття реалізується за рахунок t_1 -орбіталей центрального атому, то в π -перекритті беруть участь t_2 та e_g -орбіталі центрального атому (Рис. 45 б). Число π -зв'язків у комплексі залежить від заповненості π та π^* -рівнів і максимальне значення п'ять відповідає повністю заповненому π та вільному π^* -рівню (Рис. 45, 46).

Для квадратних комплексів у σ -перекритті беруть участь $ns(a_{1g})$, pr_x і pr_y (e_u) $(n-1)d_{x^2-y^2}$ (b_{1g}), $(n-1)d_{z^2}$ (a_{1g}) – орбіталі центрального атому, а в π -перекритті $pr_z(a_{2u})$, $pr_{x,y}(e_u)$, $(n-1)d_{xy}$ (b_{2g}), $(n-1)d_{xz}$ d_{yz} d_{xy} (e_g)-орбіталі (Рис. 47).

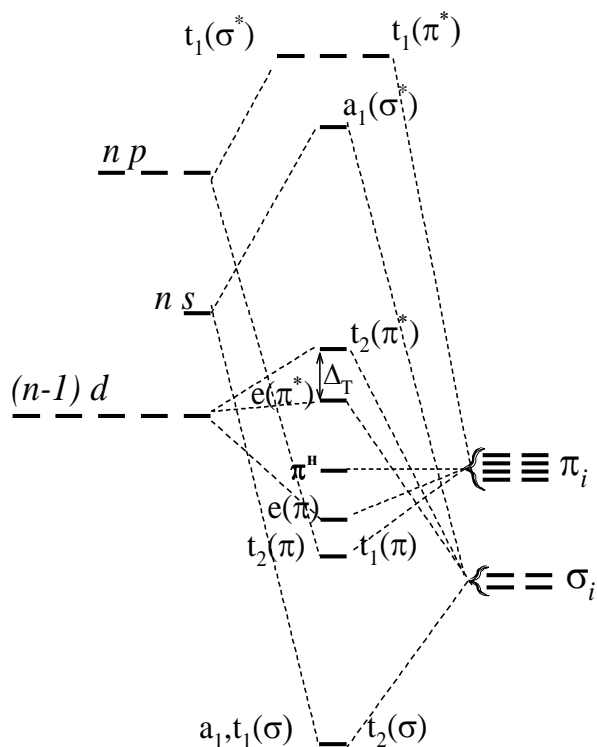


Рис. 46 – Діаграма локалізованих молекулярних орбіталей тетраедричних комплексів

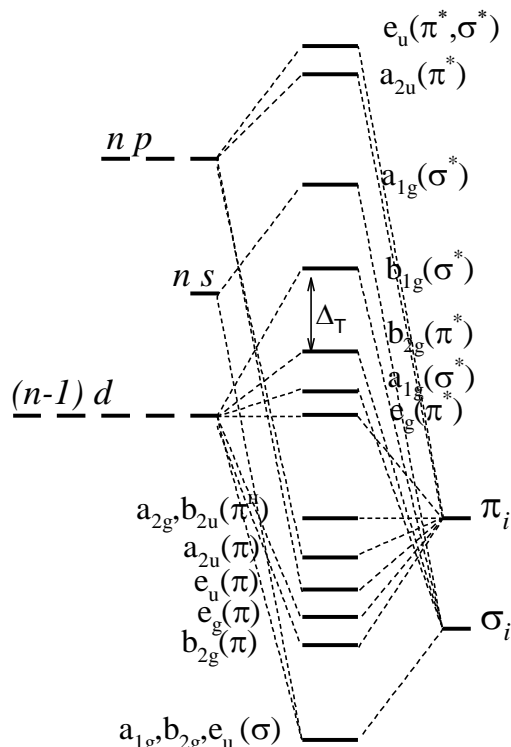


Рис. 47– Діаграма молекулярних орбіталей для квадратних комплексів

Таким чином метод молекулярних орбіталей завдяки наявності параметру розщеплення Δ надає таку ж саму інформацію, що і теорія кристалічного поля, тому для комплексів перехідних металів метод МО часто називають теорією поля лігандів, підкреслюючи її зв'язок з ТКП. Основною перевагою теорії МО над іншими є можливість врахувати будь-який ступінь ковалентності зв'язку без використання великого числа резонансних форм, як в методі ВЗ, та з врахуванням реальних орбіталей ліганду, на відміну від точкових зарядів в ТКП, які краще підходять для опису йонного зв'язку.

6.4. Локалізовані молекулярні орбіталі

У математичному плані метод МО достатньо складний, але його можна суттєво спростити, якщо скористатися концепцією локалізованих молекулярних орбіталей (ЛМО). Виходячи з одноелектронного наближення, набір молекулярних орбіталей, про який йшла мова вище, можна перетворити в інший, в якому будуть розглядатися зв'язки між двома (іноді трьома) атомами. Таким чином багатоцентрові молекулярні орбіталі перетворюються на двоцентрові (іноді трицентрові) локалізовані молекулярні орбіталі. Новий набір, як і попередній (звичайний) багатоцентровий, буде лінійною комбінацією попереднього, а значить, буде виконуватися і правило нормування, і правило взаємної ортогональності.

Для молекули MeL_2 звичайні молекулярні орбіталі $\psi_s = \frac{1}{\sqrt{2}}S + \frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2)$; $\psi_x = \frac{1}{\sqrt{2}}P + \frac{1}{2}(\sigma_1 - \sigma_2)$ можна перетворити на локалізовані як суму і різницю Ψ_s і Ψ_x орбіталей.

$$\Psi_{sp} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_s - \psi_x) = \frac{1}{\sqrt{2}}\sigma_1 + \frac{1}{2}(P + S)$$

$$\Psi_{sp} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_s - \psi_x) = \frac{1}{\sqrt{2}}\sigma_2 + \frac{1}{2}(P - S).$$

Наведені в дужках $(P + S)$ та $(P - S)$ орбіталі в методі ВЗ відносилися до гібридних, а значить, ЛМО включають гібридні орбіталі центрального атома. Ленард-Джонс показав, що для молекули завжди можна створити такі комбінації локалізованих орбіталей, які будуть подібні у всьому, крім орієнтації у просторі. В такому випадку напрямок гібридної орбіталі центрального атома такий, що при утворенні σ -зв'язку вона буде комбінуватися лише з однією орбіталлю одного з лігандів. Слід зазначити, що таке наближення відноситься тільки до тих звичайних молекулярних орбіталей, які будуть повністю заповнені електронами, а частково заповнені або вільні орбіталі залишаються звичайними. Отже, мова йде лише про зв'язуючі молекулярні орбіталі, які в октаедричному комплексі утворенні a_{1g} , e_g та t_{1u} орбіталями центрального атома. Незв'язуючі та антизв'язуючі в концепції локалізованих орбіталей участі не беруть. Для порівняння діаграми з ЛМО наведено раніше разом з діаграмами звичайних МО.

6.5. Ізоlobalність

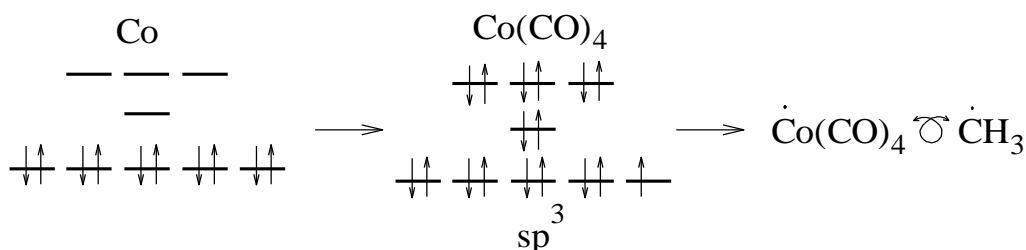
У методі валентного зв'язку гібридизацію можна використовувати з точки зору аналогії в побудові сполук різного класу, які в хімічному плані не мають

між собою практично нічого спільного. *Такого типу структурно аналогічні фрагменти в будові називають ізолобальними.* Два фрагменти вважаються ізолобальними, якщо їхні найбільш високі за енергією орбіталі мають однакову симетрію, близьку енергію та однакове заповнення електронами. Щоб показати, що два фрагменти ізолобальні, використовують знак $\overline{\circ}$. В ізолобальних фрагментах, які найчастіше використовують в координаційній хімії, буває один, два або три неспарених електрони, що можна показати ізолобальними рядами:

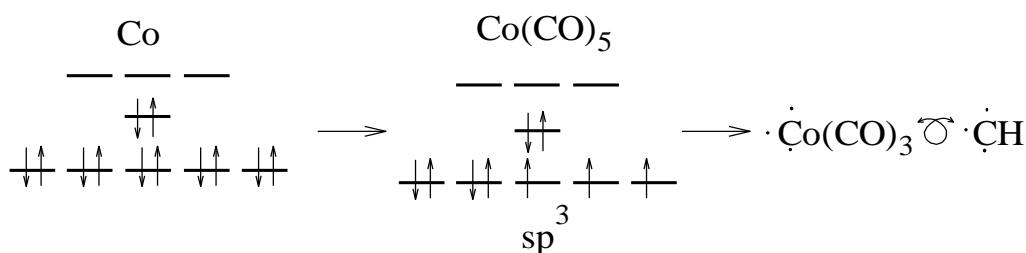
- ряд з одним неспареним електроном $\dot{\text{H}} \overline{\circ} \dot{\text{C}}\text{H}_3 \overline{\circ} \dot{\text{Br}} \overline{\circ} \dot{\text{Mn}}(\text{CO})_5,$
- ряд з двома неспареними електронами $\dot{\text{O}} \overline{\circ} \dot{\text{C}}\text{H}_2 \overline{\circ} \dot{\text{Fe}}(\text{CO})_4,$
- ряд з трьома неспареними електронами $\cdot\dot{\text{C}}\text{H} \overline{\circ} \cdot\dot{\text{N}} \overline{\circ} \cdot\dot{\text{Co}}(\text{CO})_3.$

Приклад 40. Вкажіть, до якого ряду ізолобальності відносяться $\text{Co}(\text{CO})_4$, $\text{Co}(\text{CO})_3$.

Розв'язання: Для утворення чотирьох зв'язків $\text{Co}-\text{CO}$ використовуються чотири sp^3 гібридні орбіталі і залишається один неспарений електрон



Для $\text{Co}(\text{CO})_3$ для трьох зв'язків $\text{Co}-\text{CO}$ використано три sp^3 гібридних орбіталей (одна неподілена пара) і залишається три неспарених електрони.



Метод ізолобальної аналогії доводить можливість існування сполук, будова яких складається з ізолобальних фрагментів. Так, ізолобальні 3 фрагменти $\text{Co}(\text{CO})_3$ та один CH за прогнозом можуть об'єднатися між собою та утворити $[\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CH}]$ (Рис. 48). Після прогнозу цю сполуку вже було добуто за реакцією $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ з хлороформом і структурно охарактеризовано як викривлений тетраedr.

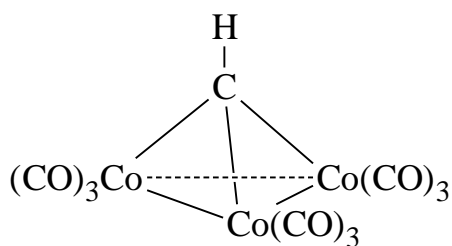


Рис. 48 – Просторова будова $[Co_3(CO)_9CH]$

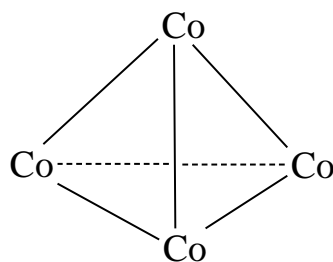
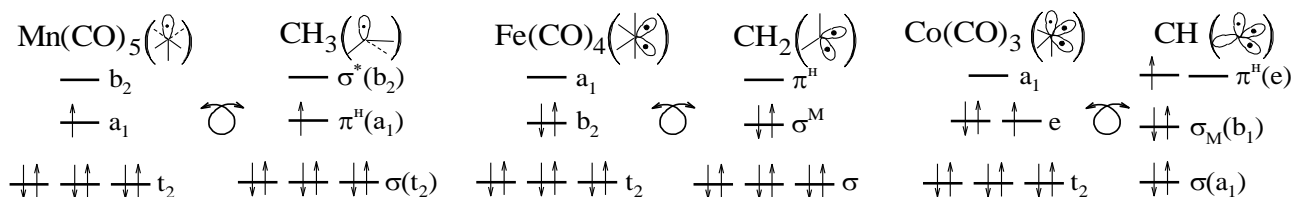


Рис. 49 – Просторова будова кластера Co_4

Ізолобальна аналогія використовується для пояснення зв'язків у металічних кластерах, що було предметом Нобелівської лекції Р. Хофмана [Angew.Chem. Int.Ed.Eng., 21, 711, (1982)]. Так, $Co_4(CO)_{12}$ можна побудувати з ізолобальних фрагментів $Co(CO)_3$, в яких три неспарених електрони у Co йдуть на утворення тетраедричного кластера Co_4 (Рис. 49).

У випадку молекулярних орбіталей ізолобальність можна розглядати лише для локалізованих молекулярних орбіталей. Розглядаються так звані **граничні орбіталі**, до яких відносяться *верхні заповнені та нижні пусті молекулярні орбіталі*:



Наявність однакового числа електронів та схожа симетрія граничних орбіталей дозволяє наведені вище фрагмента діаграми молекулярних орбіталей використовувати для виявлення ізолобальної аналогії з таким самим успіхом, як і фрагменти будови методу ВЗ. Для того, щоб з'ясувати число таких електронів, слід враховувати ще й число електронів у повністю заповненому зовнішньому рівні.

Приклад 41. Доведіть, що число граничних електронів однакове у $Co(CO)_4$ і CH_3 ; у $Re(CO)_4$ і CH .

Розв'язання: В утворенні зв'язків в CH_3 беруть участь $4 + 3 \cdot 1 = 7$ електронів, повністю заповнений зовнішній рівень у Карбона має 8 електронів. Число граничних: $8 - 7 = 1$ електрон. Для $Co(CO)_4$ $9 + 2 \cdot 4 = 17$ електронів, а число граничних $18 - 17 = 1$ електрон. Для радикала CH ($4 + 1 = 5 \bar{e}$), для $Re(CO)_4$

($7 + 4 \cdot 2 = 15 \bar{e}$), число граничних СН ($8 - 5 = 3 \bar{e}$), для $\text{Re}(\text{CO})_4$ ($18 - 15 = 3 \bar{e}$). Отже, CH_3 : $\text{Co}(\text{CO})_4$; СН і $\text{Re}(\text{CO})_4$ можуть бути ізолобальними аналогами.

Таким чином, якщо врахувати умови ізолобальності, до яких відноситься однакове число граничних орбіталей і електронів, близька енергія, подібна симетрія, то можна створити діаграму ізолобальної аналогії.

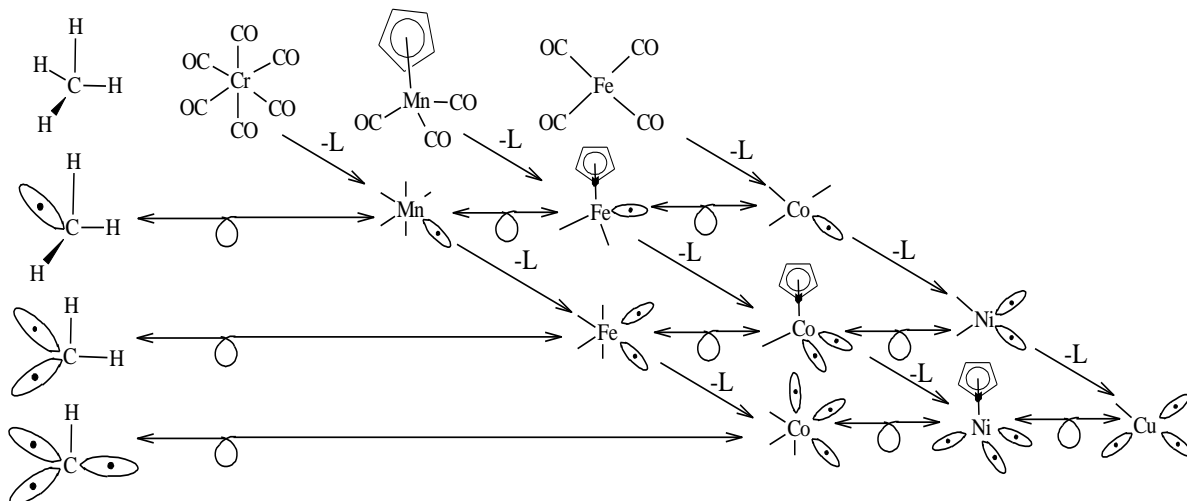


Рис. 50 – Діаграма ізолобальних аналогів

Цю діаграму зручно використовувати для виявлення ізолобальної аналогії фрагментів будови карбонілів. Такого типу діаграми можна створювати і для інших металокомплексів, в першу чергу кластерної будови.

Завершуючи розділ 6, слід зазначити, що для аналізу хімічного зв'язку в координаційних сполуках можна скористатися будь-якою теорією, які проаналізовані вище. Незважаючи на приблизний характер, кожна з них знайшла свою область застосування в тих характерних випадках, коли вона найбільш оптимальна.

Контрольні запитання і завдання

1. Наведіть положення методу ВЗ, які пояснюють утворення комплексів.
2. Вкажіть тип гібридизації, характерний для комплексів тетраедричної, плоскочватратної та октаедричної конфігурацій. Наведіть приклади комплексів для кожного типу та розподіл електронів за орбіталями.
3. Поясніть, чому в комплексах берилію координаційне число завжди дорівнює 4, тоді як у магнію – переважно 6. Вкажіть тип гібридизації орбіталей цих центральних атомів у їхніх комплексах.

4. Наведіть d-орбіталі (d_{xz} , d_{xy} ...), які використовують центральний атом при утворенні плоскоквадратних та тетраедричних комплексів.
5. Для октаедричних комплексів тип гібридизації записують як sp^3d^2 або d^2sp^3 . Поясніть різницю в цих записах. Наведіть приклади комплексів.
6. π -дативні зв'язки та механізм їх утворення. Наведіть центральні атоми і ліганди, що схильні до утворення π -дативних зв'язків.
7. Основні положення методу ВЗ та недоліки методу.
8. Магнітний момент та формули для його розрахунку.
9. І нікель (II), і платина (II) мають однакову електронну конфігурацію. Поясніть чому більшість комплексів платини діамагнітні, а нікелю – парамагнітні.
10. Сильне і слабе поле лігандів та фактори, що впливають на силу поля.
11. Поясніть положення лігандів у спектрохімічному ряду.
12. Сформулюйте основні положення теорії кристалічного поля. Назвіть переваги ТКП перед ВЗ.
13. Поясніть, чому виникає енергія стабілізації кристалічним полем (ЕСКП).
14. Чому в тетраедричних комплексах енергія рівнів t_{2g} і e_g має обернену порівняно з октаедричними комплексами послідовність?
15. Назвіть фактори, які впливають на величину розщеплення d-орбіталей у кристалічному полі.
16. Ізоглобальність та її використання.
17. Методами ВЗ, ТКП та МО опишіть будову йону $[\text{RuBr}_6]^{2-}$ (Br^- – ліганд слабого поля). Розрахуйте кратність зв'язку, спин та вкажіть магнітні властивості цього йону.
18. Поясніть, чому для «легких» металів фторидні комплекси міцніші, ніж йодидні, які в деяких випадках взагалі не утворюються, а для «важких» металів, навпаки, найміцніші – йодидні комплекси.
19. Поясніть на основі методу ВЗ, чому іон $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ – парамагнітний, а іон $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ – діамагнітний.
20. Поясніть з точки зору методу ВЗ такі просторові координації комплексних іонів: а) Cu^+ та Ag^+ утворюють лінійні іони; б) Al^{3+} ; Zn^{2+} та Co^{2+} утворюють тетраедричні іони; в) Cr^{3+} ; Co^{3+} та Pt^{4+} утворюють октаедричні іони.
21. Поясніть, чому тетрааміакати платини (II) та нікелю (II) мають різну геометричну конфігурацію, а тетраціанокомплекси – однакову.
22. Поясніть, чому комплекси Pt^{2+} мають квадратну структуру, а комплекси Pt^{4+} – октаедричну.
23. Діамагнітний комплекс кобальту (III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ має оранжево-жовте забарвлення, а парамагнітний комплекс $[\text{CoF}_6]^{3-}$ – блакитне. Поясніть це явище з точки зору ТКП.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Скопенко В. В. Координаційна хімія / В. В. Скопенко, Л. І. Савранський. – К.: Либідь, 2004. – 424 с.
2. Киселев Ю. М. Химия координационных соединений / Ю. М. Киселев, Н. А. Добрынина. – М.: Академия, 2007. – 352 с.
3. Dieter Wohrle Metal Complexes and Metals in Macromolecules / Dieter Wohrle, Anatolii D. Pomogailo – Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003. – 667 p.
4. Костромина Н. А. Химия координационных соединений / Н. А. Костромина, В. Н. Кумок, Н. А. Скорик. – М.: Высшая школа, 1990. – 208 с.
5. Луцкий Д. Л. Координационные соединения / Д. Л. Луцкий, А. А. Николаев. – М.: Академия естествознания, 2005. – 76 с.
6. Алексеев С. О. Хімія комплексних сполук: навчальний посібник / С. О. Алексеев. – К. : ВПЦ «Київський університет», 2010. – 159 с.
7. Chunhui Huang Rare earth coordination chemistry / H. Chunhui – Singapore: John Wiley & Sons, 2010. – 588 p.
8. Гельфман М. И. Неорганическая химия. Комплексные соединения: учебное пособие / М. И. Гельфман, В. П. Юстратов. – Кемерово: КТИПП, 2004. – 112 с.
9. Гринвуд Н. Химия элементов: в 2 т. / Н. Гринвуд, А. Эрншо. – М.: Бинум, 2008. – Т. 1–2.
10. Гринберг А. А. Введение в химию комплексных соединений / А. А. Гринберг. – М.: Химия, 1986. – 632 с.
11. Скопенко В. В. Основы координаційної хімії / А. М. Голуб, В. В. Скопенко. – К.: Вища школа, 1977. – 304 с.
12. Басоло Ф. Химия координационных соединений / Ф. Басоло, Р. Джонсон. – М.: Мир, 1966. – 200 с.
13. Кукушкин Ю. Н. Химия координационных соединений / Ю. Н. Кукушкин. – М.: Высш. шк., 1985. – 455 с.
14. Бек М. Исследование комплексообразования новейшими методами / М. Бек, И. Надьпал; пер. с англ. С. Л. Давидова. – М.: Мир, 1989. – 413 с.
15. Спицин В. И. Координационная химия редкоземельных элементов / В. И. Спицин, Л. И. Мартыненко. – М.: Изд-во Московского университета, 1979. – 254 с.
16. Басоло Ф. Механизмы неорганических реакций / Ф. Басоло, Р. Пирсон. – М.: Мир, 1971. – 591 с.
17. Уэллс А. Структурная неорганическая химия: в 3 т. / А. Уэллс – М.: Мир, 1987 – 203 с.

Навчальне видання

Розанцев Георгій Михайлович
Радіо Сергій Вікторович
Борисова Катерина Володимирівна
Гумерова Надія Ісмагілівна
Єрошина Катерина Вікторівна

**КООРДИНАЦІЙНА ХІМІЯ.
НОМЕНКЛАТУРА, ІЗОМЕРІЯ І БУДОВА**

*Навчальний посібник для студентів спеціальності «Хімія»
денної і заочної форм навчання*

Редактор
Технічний редактор

І. М. Колесникова
Т. О. Важеніна

Підписано до друку 25.05.2017
Формат 60 x 84/16. Папір офсетний.
Друк – цифровий. Умовн. друк. арк. 5,92
Тираж 32 прим. Зам. 21

Донецький національний університет (Вінниця)
21021, м. Вінниця, 600-річчя, 21
Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи
до Державного реєстру
серія ДК № 1854 від 24.06.2004