

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

В.В.Скопенко, В.Я.Зуб

КООРДИНАЦІЙНА ХІМІЯ

Практикум

Рекомендовано Міністерством освіти і науки України
як підручник
для студентів хімічних факультетів університетів



УДК 546(075.8)
ББК 24.1я73

С44 В.В.Скопенко, В.Я.Зуб

Координаційна хімія. Практикум : Підручник. – К.: Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет", 2002. – 331 с.; 47 табл., 84 рис.

Рецензенти: Р.Д.Лампека, *д-р хім. наук, проф.*
Київський національний університет імені Тараса Шевченка;
В.Ф.Пульгін, *д-р хім. наук, проф.*
Таврійський національний університет

ISBN 966-594-314-6

У підручнику подано основні уявлення про координаційні сполуки, методи їх синтезу, висвітлено найважливіші питання процесів комплексоутворення в розчині, у тому числі комп'ютерних методів обробки експериментальних результатів. Розглянуто природу хімічного зв'язку в комплексах, охарактеризовано деякі фізичні методи дослідження координаційних сполук. Запропоновано ряд практичних і лабораторних робіт, контрольні запитання і задачі. Посібник розраховано на студентів хімічних спеціальностей університетів.

В учебнике даны основные представления о координационных соединениях, методах их синтеза, рассмотрены наиболее важные вопросы процессов комплексообразования в растворах, в том числе компьютерных методов обработки экспериментальных результатов. Рассматривается природа химической связи в комплексах, охарактеризованы некоторые физические методы исследования координационных соединений. Предлагается ряд практических и лабораторных работ, контрольные вопросы и задачи. Пособие рассчитано на студентов химических специальностей университетов.

*Рекомендовано до друку
вченою радою хімічного факультету
23 травня 2002 року*

ISBN 966-594-314-6

С 1704000000
ВПЦ "Київський університет", 2002

ББК 24.1я73

© В.В.Скопенко, В.Я.Зуб, 2002
© ВПЦ "Київський університет", 2002

ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА	5
Розділ 1	
ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК	
1.1. Основні поняття координаційної хімії	9
1.2. Ізомерія координаційних сполук	16
<i>Лабораторні роботи</i>	18
<i>Контрольні запитання</i>	26
<i>Література</i>	30
Розділ 2	
ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК У КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУКАХ	
2.1. Метод валентних зв'язків	33
2.2. Теорія кристалічного поля	37
2.3. Теорія поля лігандів	48
<i>Лабораторна робота</i>	51
<i>Контрольні запитання</i>	52
<i>Задачі</i>	53
<i>Література</i>	58
Розділ 3	
КОМПЛЕКСООУТВОРЕННЯ В РОЗЧИНІ	
3.1. Ступінчастий характер комплексоутворення в розчині	61
<i>Практичні роботи</i>	65
3.2. Фактори, які впливають на стійкість комплексів у розчині	69
3.3. Кінетика реакцій комплексоутворення	75
<i>Лабораторні роботи</i>	87
3.4. Експериментальні методи визначення складу	
і стійкості комплексів у розчині	90
3.4.1. Найважливіші функції, що характеризують	
комплексоутворення в розчині	91
3.4.2. Спектрофотометричний метод	98
3.4.3. Потенціометричний метод	122
3.4.4. рН-потенціометричний метод	130
<i>Лабораторні роботи</i>	144
<i>Контрольні запитання</i>	158
<i>Задачі</i>	159
<i>Література</i>	165
Розділ 4	
СИНТЕЗ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК	
4.1. Реакції приєднання та обміну	169
4.1.1. Синтез комплексів у розчинах	169
4.1.2. Екстракційний варіант синтезу координаційних сполук	182
4.1.3. Синтез координаційних сполук на поверхні кремнезему	187

Методики синтезу з водних розчинів.....	192
Методики синтезу з неводних розчинів	196
Методики екстракційного синтезу	201
Методики синтезу комплексів на поверхні кремнезему.....	201
4.2. Методи синтезу, основані на окисно-відновних реакціях	203
4.2.1. Окисно-відновні процеси синтезу комплексів у розчинах	204
4.2.2. Прямий синтез координаційних сполук.....	208
4.2.3. Електрохімічний синтез координаційних сполук.....	214
Методики синтезу.....	217
Методики прямого синтезу.....	222
Методики електрохімічного синтезу.....	224
4.3. Темплатний або матричний синтез	225
Методики темплатного синтезу.....	231
Контрольні запитання	234
Задачі	235
Література	237
Розділ 5	
ДЕЯКІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ БУДОВИ	
КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК	
5.1. Електронні спектри координаційних сполук	243
5.2. Дослідження координаційних сполук	
методом інфрачервоної спектроскопії	265
5.3. Циклічна вольтамперометрія	285
Контрольні запитання	297
Задачі	298
Література	302
ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ ДО РОЗДІЛІВ 1–5	
Лабораторна робота 1.....	305
Лабораторна робота 2.....	306
Лабораторна робота 3.....	307
Лабораторна робота 4.....	308
Лабораторна робота 5.....	309
Лабораторна робота 6.....	310
Лабораторна робота 7.....	311
Лабораторна робота 8.....	311
ДОДАТКИ	
Додаток 1. Константи стійкості деяких комплексів	315
Додаток 2. Діаграми Танабе – Сугано	320
Додаток 3. Кореляційні діаграми групових частот.....	326

ПЕРЕДМОВА

Хімія координаційних сполук є одним із важливих розділів сучасної хімії. Тому спецкурси з координаційної хімії викладаються в більшості університетів світу студентам, які спеціалізуються в галузі неорганічної, аналітичної хімії, хімії навколишнього середовища, фізичній хімії тощо.

У навчальному плані хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка для студентів кафедр неорганічної та аналітичної хімії поряд із лекційним курсом передбачено практичні й лабораторні заняття з курсу "Координаційна хімія". Даний практикум оснований на тих лабораторних і практичних роботах, які виконуються студентами третього курсу кафедри неорганічної хімії впродовж останніх років.

Практикум має за мету дати можливість студентам засвоїти різні методики дослідження процесів комплексоутворення в розчинах, ознайомитись із методами синтезу і деякими методами дослідження координаційних сполук. Крім того, передбачається ознайомити студентів у загальних рисах із можливостями сучасних комп'ютерних програм Excel, ORIGIN, CHEMDRAW, SUPERQUAD, Species тощо, які дозволяють обробляти результати експерименту (проводити розрахунки, будувати графіки, працювати зі спектрами) і належним чином оформляти їх. На старших курсах студенти кафедри неорганічної хімії поглиблюють одержані знання при вивченні

таких курсів, як "Фізичні методи дослідження будови неорганічних сполук" і "Біонеорганічна хімія".

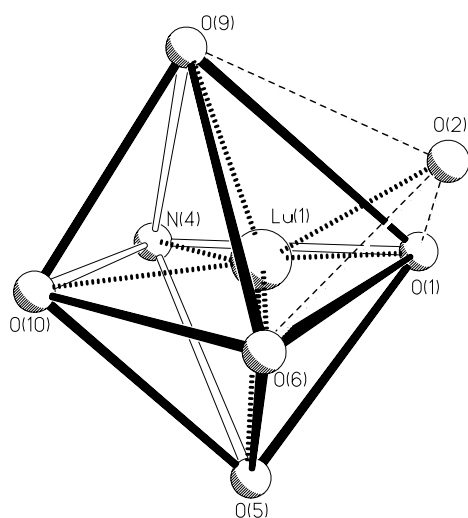
Спецкурс "Координаційна хімія" викладається студентам третього року навчання (п'ятий семестр), які тільки починають виконувати самостійні наукові дослідження. Тому передбачається, щоб кожний студент, крім традиційних лабораторних робіт, виконав одну-дві лабораторні роботи, які є моделлю невеликого завершеного наукового дослідження. Це дасть можливість допомогти студентам зрозуміти методологію наукової роботи і, таким чином, підготувати їх до виконання дипломних робіт. Приклади деяких із таких комплексних робіт наведено на с. 305–312. Проте викладачі, які проводять лабораторні заняття, можуть запропонувати свої варіанти подібних робіт, ураховуючи при цьому тематику наукових робіт відповідної кафедри. При їх виконанні студенти ведуть робочий журнал, а далі подають науковий звіт у вигляді короткої статті, написаної та оформленої за правилами одного з хімічних журналів. За результатами лабораторних робіт проводять семінар, на якому студенти представляють результати своїх досліджень у вигляді короткої наукової доповіді.

Автори виносять подяку доценту кафедри неорганічної хімії І.О.Фрицькому за допомогу в підготовці лабораторних робіт з рН-потенціометрії, а також співробітникам кафедр неорганічної та аналітичної хімії, які сприяли створенню даного посібника.

Автори будуть вдячні всім, хто надішле свої зауваження, побажання з метою подальшого удосконалення підручника.

Розділ 1

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК



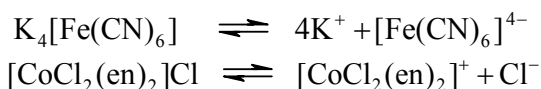
1.1. Основні поняття координаційної хімії	9
1.2. Ізмерія координаційних сполук	16
Лабораторні роботи	18
Контрольні запитання	26
Література	30



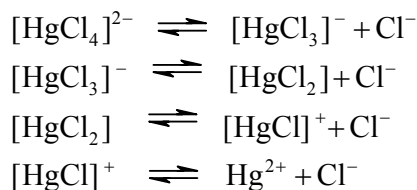
1.1. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ КООРДИНАЦІЙНОЇ ХІМІЇ

Координаційними сполуками називають речовини, які містять катіонний, аніонний або нейтральний комплекс, що складається із **центрального атома** (іона) і зв'язаних із ним молекул чи іонів – **лігандів**.

Центральний атом і ліганди утворюють так звану **внутрішню (координаційну) сферу**, наприклад: $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$, $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$. Якщо заряд у внутрішній сфері некомпенсований, координаційна сполука має **зовнішню сферу**, наприклад: $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]\text{Cl}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ тощо. У розчинах такі координаційні сполуки дисоціюють за схемою:



Внутрішня сфера далі теж частково дисоціює переважно ступінчасто (див. розд. 3):



Якщо внутрішня сфера досить міцна, тоді для підтвердження координаційної формули сполуки слід виміряти електропровідність свіжевиготовлених розчинів цієї сполуки. Експериментально було встановлено, що при 25 °С молярна електропровідність (μ) розчинів координаційних сполук



дорівнює: для 1 : 1 електролітів – близько $100 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$, для 1 : 2 електролітів – $250 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$, для 1 : 3 та 1 : 4 електролітів – відповідно 400 та $500 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

Хоч центральними атомами найчастіше є іони перехідних металів, проте в ролі центрального атома може виступати будь-який елемент періодичної системи Менделєєва, до того ж у різних ступенях окиснення. Нагадаємо, що саме за допомогою реакцій комплексоутворення вдається стабілізувати "незвичайні" ступені окиснення центрального атома, наприклад $\text{K}_4[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, $\text{Li}[\text{Ti}(\text{dipy})_3]$, $[\text{AgPy}_4](\text{ClO}_4)_2$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$ тощо.

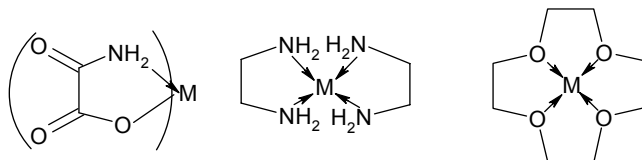
Молекули чи іони, які координуються навколо центрального атома, називаються **лігандами**. Останні найчастіше зв'язані з центральним атомом за рахунок донорно-акцепторних зв'язків. Звідси зрозуміло, що лігандами можуть бути будь-які неорганічні й органічні молекули чи іони, до складу яких входять атоми, що мають неподілені електронні пари і здатні бути донорами електронів. Ліганд може займати в координаційній сфері одне або декілька місць.

Кількість σ -зв'язків, за допомогою яких ліганд зв'язаний із центральним атомом, називається **дентатністю** ліганду. Ліганди можуть бути моно-, бі-, або полідентатними. Дентатність ліганду перш за все залежить від кількості донорних атомів, геометричної будови ліганду, від природи центрального атома. Ліганди, які мають кілька різних донорних атомів, називаються **амполідентатними**, якщо донорних атомів два – **амбідентатними**. Наприклад, NCS-групи можуть координуватись центральним атомом через азот M-NCS , утворюючи ізотіоціанатні комплекси, $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$, через сірку M-SCH , утворюючи тіоціанатні комплекси, $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$, або бути містковим лігандом, Co-NCS-Hg , $\text{Co}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$.

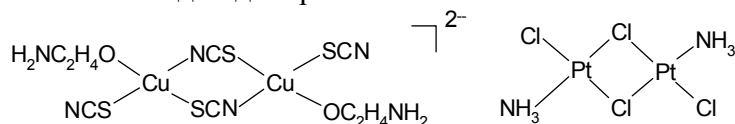


Амбідентатні ліганди можуть утворювати ізомери зв'язку (див. нижче). Деякі найпоширеніші ліганди наведено в табл. 1.1.

Полідентатні ліганди утворюють із центральним атомом цикли:



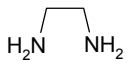
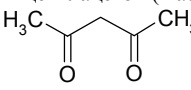
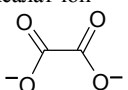
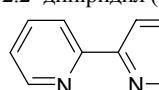
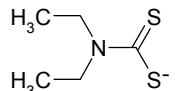
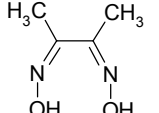
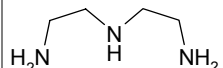
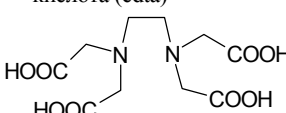
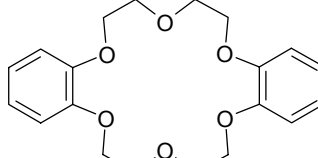
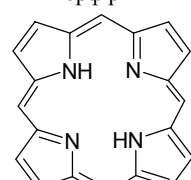
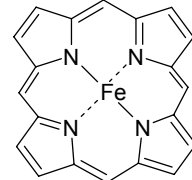
Якщо ліганд має кілька донорних атомів, але за стеричними причинами не може утворювати замкнений цикл, то він координується як монодентатний ліганд. Так, гідразин, 4,4'-дипіридил, хоч і містять два потенційних донорних атоми азоту, є монодентатними або містковими лігандами. Для гідразину, наприклад, є характерним утворення комплексів типу $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_6]^{2+}$. Бі- і полідентатні ліганди можуть відігравати місткову функцію, утворюючи **поліядерні комплекси**. Містковими можуть бути також одноатомні іони або ліганди, що мають лише один донорний атом:

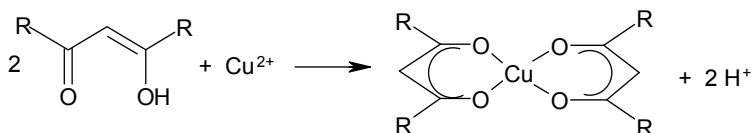


Якщо замикання циклів відбувається за участі протонвмісних бі- або полідентатних лігандів, що мають слабкі кислотні властивості, то при цьому утворюються нейтральні комплекси, які називаються **внутрішньоконплєксними сполуками**.



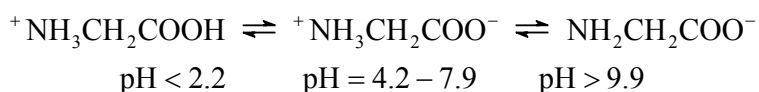
Таблиця 1.1. Деякі найпоширеніші ліганди

Ліганди		Комплекси
Монодентатні		
H ₂ O вода	F ⁻ фторид-іон	[Cr(H ₂ O) ₆] ³⁺ , [AlF ₆] ³⁻ ,
Cl ⁻ хлорид-іон	I ⁻ йодид-іон	[Pt(SCN) ₄] ²⁻ ,
NH ₃ амоніак	[O=N=O] ⁻ нітрит-іон	[Co(NCS) ₄] ²⁻ ,
(CH ₃) ₂ SO диметилсульфоксид (ДМСО)	[O-H] ⁻ гідроксид-іон	[Co(NO ₂) ₆] ³⁻ , [Ni(NH ₃) ₆] ²⁺
Бідентатні		
Етилендіамін (en) 	Ацетилацетон (Насас) 	Fe(acac) ₃
Оксалат-іон 	2,2'-дипіридил (dipy) 	[Ni(en) ₃] ²⁺
Діетилдитіокарбамат-іон (dtc ⁻) 	Диметилглюксим (Hdmg) 	[Cu(dtc) ₂] [Ni(dmg) ₂] [Fe(dipy) ₃] ²⁺ [Cr(C ₂ O ₄) ₃] ³⁻
Полідентатні		
Діетилентриамін (dien) 	Етилендіамінтетраоцтова кислота (edta) 	[Mg(edta)] ²⁻ [Ni(dien) ₂] ²⁺
Макроциклічні		
Дибензо-18-краун-6 	Порфірин 	

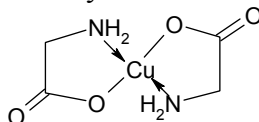


Важливим параметром, який характеризує кислотну функцію протонвмісних лігандів, є константа їх кислотної дисоціації, замість якої частіше використовують $pK_a = -\lg K_a$. Ліганди, які є слабкими кислотами (HL), залежно від умов синтезу комплексів, можуть координуватись як нейтральні молекули з утворенням катіонних комплексів типу $[\text{M}(\text{HL})_m]^{n+}$, або відщеплювати протон і утворювати внутрішньокмплесні сполуки $[\text{ML}_n]^0$.

Органічні молекули, які містять у своєму складі як кислотні, так і основні групи і можуть дисоціювати і за кислотним і за основним типом, називаються **амфолітами**. Найважливішим представником цієї групи лігандів є амінокислоти:

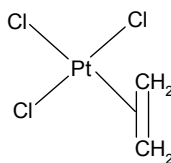
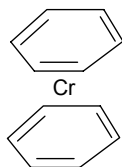


У кислих розчинах вони знаходяться у вигляді катіона ${}^+\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$, у лужних розчинах – у вигляді аніона $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$, а в межах проміжних значень pH – у вигляді біполярного іона, який називається **Цвітер-іоном** – ${}^+\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$. Тому при взаємодії амінокислот із солями металів у нейтральних і слаболужних розчинах утворюються внутрішньокмплесні сполуки:





Існує група лігандів, у яких донором електронів є заповнені π -молекулярні орбіталі; при цьому зв'язки метал – ліганд є багатоцентровими. До таких відносяться координовані молекули бензолу, ненасичених вуглеводнів, циклопентадієніл-іон (Cp^-) тощо.



Комплекси такого типу називають π -комплексами: $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$, $\text{Na}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]$, $\text{Fe}(\text{Cp})_2$.

Н **Задача.** Одержано сполуку складу $\text{PtCl}_4 \cdot 4\text{Py}$. Молярна електропровідність її свіжевиготовленого розчину становить близько $250 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Якою має бути координаційна формула синтезованої сполуки?

Л **Розв'язок.** Оскільки для платини(IV) найбільш характерним є координаційне число 6, то наведеному складу відповідають дві формули: $[\text{PtCl}_4\text{Py}_2] \cdot 2\text{Py}$ та $[\text{PtCl}_2\text{Py}_4]\text{Cl}_2$. Розчин першої сполуки не повинен проводити електричний струм, розчин другої є електролітом типу 1 : 2, тобто саме друга формула відповідає одержаним експериментальним результатам.

Кількість зв'язків, за допомогою яких ліганди зв'язані з центральним атомом, визначає **координаційне число** центрального атома. Координаційні числа можуть змінюватись від 2 до 12, проте найбільш вивченими є сполуки з координаційними числами від 2 до 9 (див. табл. 1.2). Координаційне число – величина, як правило, змінна і залежить



від заряду, іонного радіуса й електронної конфігурації центрального атома, природи лігандів, а також від умов синтезу сполук. Одному і тому ж координаційному числу можуть відповідати різні **координаційні поліедри** (табл. 1.2 і с. 2 обкладинки).

Таблиця 1.2. Координаційне число і форма координаційного поліедра

Координаційне число	Форма поліедра	Приклади	
2	Лінійна	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{CuCl}_2]^-$, $[\text{AuCl}_2]^-$	
3	Трикутник	$(\text{CH}_3)_3\text{S}[\text{HgI}_3]$, $[\text{Ti}\{\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3\}_3\}]^{3+}$	
4	Плоский квадрат	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, $\text{Ni}(\text{dmg})_2$, $\text{Pd}(\text{acac})_2$	
4	Тетраедр	$[\text{CdCl}_4]^{2-}$, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$	
5	Квадратна піраміда	$[\text{Cu}(\text{acac})_2\text{Py}]$, $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$, $[\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})]$	
5	Тригональна біпіраміда	$[\text{CuCl}_5]^{3-}$, $[\text{Cu}(\text{dipy})_2\text{I}]^+$, $[\text{TiCl}_3(\text{NMe}_3)_2]$	
6	Октаедр Тетрагональна біпіраміда	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$, $[\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_4]$	
6	Тригональна призма	$[\text{Mo}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3]$	
7	Пентагональна біпіраміда	$[\text{UF}_7]^{3-}$, $[\text{ZrF}_7]^{3-}$, $[\text{V}(\text{CN})_7]^{4-}$, $[\text{UO}_2(\text{NCS})_5]^{3-}$	
7	Одношапковий октаедр	$[\text{NbOF}_6]^{3-}$	
7	Одношапкова тригональна призма	$[\text{NbF}_7]^{2-}$, $[\text{TaF}_7]^{2-}$, $[\text{Mo}(\text{tret-BuNC})_6\text{Br}]^+$	
8	Куб	$(\text{Et}_4\text{N})_4[\text{U}(\text{NCS})_8]$	
8	Квадратна антипризма	$[\text{Zr}(\text{acac})_4]$, $\text{La}(\text{acac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,	



		$[\text{TaF}_8]^{3-}$
9	Тришарпова тригональна призма	$[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9](\text{BrO}_3)_3$, $[\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3(\text{OPCl}_3)_3]$

1.2. ІЗОМЕРІЯ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК

Для координаційних сполук дуже характерним є явище **ізомерії**, тобто багато з них мають однаковий склад, але різну будову. Ізомери можна поділити на дві групи: структурні та стереоізомери. **Структурними ізомерами** є комплекси, які мають однаковий хімічний склад, але різну послідовність зв'язків між атомами (сольватна ізомерія, координаційна ізомерія, ізомерія зв'язку).

Стереоізомери мають однаковий хімічний склад, але різне просторове розташування атомів (геометрична й оптична ізомерія). У табл. 1.3. наведено основні типи ізомерії координаційних сполук.

Формальною ознакою існування оптичної ізомерії є відсутність у комплексі таких елементів симетрії, як дзеркальна площина симетрії й центр інверсії. Оптичні ізомери завжди існують парами, у яких один ізомер є дзеркальним відображенням іншого. Пари ізомерів називаються **енантіомерами**. У стані рівноваги в розчині утворюється суміш, яка містить однакову кількість енантіомерів. Така суміш називається **рацематом**.

N

Задача 1. Чи можуть існувати ізомери зв'язку для SO_3^{2-} і SO_4^{2-} лігандів?



Л **Розв'язок.** Атом сірки в сульфат-іоні має неподілену пару електронів, тому цей іон може координуватись як через атом кисню, так і через атом сірки. У сульфат-іоні сірка не має неподілених електронних пар, тому цей іон може координуватись лише через кисень (один або два).

Таблиця 1.3. Основні типи ізомерії координаційних сполук

Структурна ізомерія	
Сольватна ізомерія (неоднаковий розподіл молекул розчинника між внутрішньою і зовнішньою координаційною сферою)	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ і $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $[\text{PtCl}_4\text{Py}_2] \cdot 2\text{Py}$ і $[\text{PtCl}_2\text{Py}_4]\text{Cl}_2$ $[\text{Co}(\text{NO}_3)(\text{NH}_3)_5](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ і $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5](\text{NO}_3)_3$
Координаційна ізомерія (центральні атоми двох комплексних іонів "міняються" лігандами)	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ і $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{CuCl}_4]$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$ і $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ і $[\text{PtCl}(\text{NH}_3)_3][\text{PtCl}_3(\text{NH}_3)]$
Ізомерія зв'язку (зв'язок ліганду із центральним атомом здійснюється через різні донорні атоми)	$[\text{CoNO}_2(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ і $[\text{CoONO}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ $[\text{Pt}(\text{NCS})_2(\text{PPh}_3)_2]$ і $[\text{Pt}(\text{SCN})_2(\text{PPh}_3)_2]$
Сtereoізомерія	
Геометрична ізомерія Ліганди по-різному розташовані у просторі навколо центрального атома. Для плоскоквадратних комплексів типу MA_2B_2 й октаедричних комплексів типу MA_4B_2 геометричні ізомери називають <i>цис</i> - і <i>транс</i> -ізомерами; для октаедричних комплексів типу	<p><i>цис</i>-ізомер <i>транс</i>-ізомер</p>



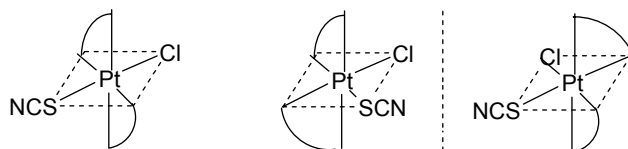
MA ₃ B ₃ геометричні ізомери називають <i>fac</i> - і <i>mer</i> -ізомерами.	<i>mer</i> -ізомер	<i>fac</i> -ізомер
Оптична ізомерія Молекула та її дзеркальне відображення не можуть бути суміщені; оптичні ізомери обертають площину поляризації світла у протилежних напрямках.		

N

Задача 2. Які ізомери можуть існувати для комплексу $[\text{PtCl}(\text{SCN})(\text{en})_2]^{2+}$?

Л

Розв'язок. Для цього комплексу існують *цис*- і *транс*-ізомери. Оскільки *цис*-ізомер не має ні дзеркальної площини симетрії, ні центра симетрії, то він є хіральним, тобто може мати оптичний ізомер. *Транс*-ізомер має дзеркальну площину симетрії, таким чином він не може мати оптичного ізомеру.



Крім того, оскільки тіоціанат-іон є амбідентатним лігандом, тобто може координуватись як через сірку, так і через азот, то для кожного з наведених стереоізомерів можуть існувати ізомери зв'язку. Таким чином, комплекс указанного складу теоретично може мати шість ізомерів.

ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ



Лабораторна робота 1

Встановлення координаційної формули сполук за даними електропровідності

Завдання. Встановити склад внутрішньої та зовнішньої координаційної сфери для сполук складу: $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$, $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ і $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$.

На початку роботи необхідно виміряти опір розчинника. Останній об'ємом 15 мл поміщають в електрохімічну комірку (рис. 1.1), приєднують її до приладу і проводять вимірювання згідно з інструкцією з експлуатації омметра.

Після цього у комірку додають 15 мл свіжевиготовленого 0.1 М розчину досліджуваної речовини і проводять перший вимір. Усі виміри виконуються при 25 °С. Кожний наступний вимір здійснюється після додавання 5 мл розчинника і ретельного перемішування розчину за допомогою пропускання в комірку повітря або інертного газу. Після того, як об'єм розчину досягне 100 мл, розчинник додають порціями по 10 мл. Дані вимірів заносять у таблицю.

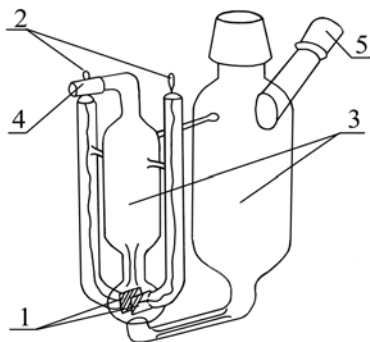


Рис. 1.1. Електрохімічна комірка для вимірювання електропровідності розчинів:

- 1 – платинові електроди;
- 2 – провідники (мідь);
- 3 – посудини для розчинів;
- 4, 5 – отвори для інертного газу

Використовуючи виміряні значення опору R , необхідно розрахувати питому електропровідність χ і концентрації розчинів C_M на кожному етапі вимірювання з розрахунку, що вихідний розчин (об'єм 15 мл) містить 0.0015 моль речовини:



$$\chi = \frac{1}{R} \cdot \frac{L}{S} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}, \text{ де } \left(\frac{L}{S} \right) - \text{константа комірки,} \quad (1.1)$$

$$C_M = \frac{1.5}{V}, \text{ де } V - \text{загальний об'єм розчину (мл).} \quad (1.2)$$

Константа комірки визначається на основі вимірювання електропровідності розчинів KCl. Значення питомої електропровідності 0.02 н розчину KCl за температури 18 °C дорівнює $0.002501 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Молярна електропровідність μ розчину координаційної сполуки розраховується за формулою:

$$\mu = \frac{(\chi - \chi_{\text{р-ка}}) \cdot 1000}{C_M} (\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}) \quad (1.3)$$

де $\chi_{\text{р-ка}}$ розраховується за формулою для питомої електропровідності. Отримані результати заносять в електронну таблицю програми Excel (нижче наведено таблицю), проводять у цій програмі математичну обробку одержаних експериментальних даних і будують графік у координатах $\mu - \sqrt{C_M}$. Екстраполяцією на нульову концентрацію комплексу знаходять значення молярної електропровідності, визначають тип електроліту і склад внутрішньої і зовнішньої сфери комплексу:

	A	B	C	D	F	G
1	$V,$ мл	$R,$ Ом	$C_M,$ моль \cdot л $^{-1}$	$\sqrt{C_M}$	$\chi,$ Ом $^{-1} \cdot$ см $^{-1}$	μ Ом $^{-1} \cdot$ см $^2 \cdot$ моль $^{-1}$
2						
3						
4

Нижче наведено приклад визначення електропровідності розчину $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, результати якого (табл. 1.4, рис. 1.2) показали, що $\mu = 358 \text{ Ом}^{-1}$



$^1 \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$, тобто досліджена сполука є електролітом типу 1 : 3.

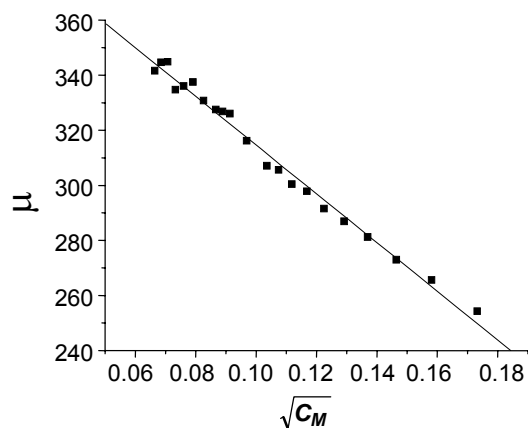


Рис. 1.2. Графік залежності молярної електропровідності розчину $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ від його концентрації

Таблиця 1.4. Результати вимірювання і розрахунків в електронній таблиці Excel молярної електропровідності розчину $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$

	A	B	C	D	F	G
1	V , мл	R , Ом	C_M , моль \cdot л $^{-1}$	$\sqrt{C_M}$	χ , Ом $^{-1} \cdot$ см $^{-1}$	μ , Ом $^{-1} \cdot$ см $^2 \cdot$ моль $^{-1}$
2	25	47	0.03	0.173	0.0068	225.1
3	30	54	0.025	0.158	0.0059	235.1
4	35	61.3	0.0214	0.146	0.0052	241.6
5	40	68	0.0187	0.137	0.0047	248.9
6	45	75	0.0166	0.129	0.0042	253.9
7	50	82	0.015	0.122	0.0039	258.1
8	55	88.3	0.0136	0.117	0.0036	263.6
9	60	95.5	0.0125	0.112	0.0033	265.9



10	65	101.7	0.0115	0.107	0.0031	270.5
11	70	109	0.0107	0.103	0.0029	271.8
12	75	117	0.01	0.100	0.0027	271.3
13	80	121	0.0094	0.097	0.0026	279.8
14	85	122	0.0088	0.094	0.0026	294.8
15	90	132	0.0083	0.091	0.0024	288.5
16	95	139	0.0079	0.089	0.0023	289.2
17	100	146	0.0075	0.086	0.0022	289.9
18	110	159	0.0068	0.082	0.0020	292.8
19	120	170	0.0063	0.079	0.0019	298.7
20	130	185	0.0058	0.076	0.0017	297.4
21	140	200	0.0054	0.073	0.0016	296.2
22	150	208	0.005	0.07	0.0015	305.2
23	160	222	0.0047	0.068	0.0014	305.0
24	170	238	0.0044	0.066	0.0013	302.3

**Лабораторна робота 2****Визначення констант дисоціації лігандів****методом рН-потенціометричного титрування**

Прилади та обладнання: цифровий рН-метр, магнітна мішалка з якорем, мікробюретка, скляні стаканчики на 50 мл, 0.1 М розчин лугу, 0.1 М розчин HCl, буферні розчини, мірні колби на 50 мл.

Хід роботи

1. Калібрування рН-метра: рН-метр калібрується за допомогою стандартних буферних розчинів, причому калібрування проводять за розчинами з $\text{pH} = 1.68$ та $\text{pH} = 6.86$, а правильність калібрування визначають за буферним розчином із $\text{pH} = 9.18$. Значення рН другого



калібрувального розчину ($\text{pH} = 6.86$) не повинно змінюватись протягом 15 хв.

2. Приготування вихідних розчинів: 0.1 М розчин хлороводневої кислоти готується з фіксаналу, розчин лугу – зі свіжого (який не містить карбонатів) NaOH або KOH із розрахунку, щоб його концентрація приблизно дорівнювала 0.10 моль/л. Для приготування розчину потрібно використовувати дистильовану воду, звільнену від вуглекислого газу кип'ятінням. Точну концентрацію лугу визначають рН-потенціометричним титруванням розчином HCl.

3. Готують 0.005 М розчин слабкої кислоти. З цією метою наважку попередньо висушеної у вакуумному ексікаторі кислоти, взяту на аналітичних вагах, кількісно переносять у мірну колбу на 50 мл та розчиняють у невеликій кількості свіжепрокип'яченої (для позбавлення від CO_2) дистильованої води. Після повного розчинення додають для створення іонної сили NaNO_3 так, щоб його концентрація становила 0.1 моль/л, та доводять об'єм розчину до мітки.

4. Аліквоту (20 мл) ретельно перемішаного розчину кислоти переносять у стаканчик для титрування з якорем, встановлюють його на магнітній мішалці та занурюють у розчин електроди (електроди мають заглиблюватись у розчин не менш як на 1 см, не торкаючись якоря магнітної мішалки). Після цього підключають комірку до потенціометра (рН-метра) та чекають, поки значення рН розчину стане постійним. Далі починають титрувати, приливаючи кожен раз по 0.03–0.04 мл розчину лугу. Під час повторного титрування поблизу точки еквівалентності розчин лугу додають меншими порціями. Магнітна мішалка вмикається тільки під час додавання лугу. Результати титрування заносять в електронну таблицю Excel і будують криву титрування (рис. 1.3 а). У табл. 1.5 і на рис. 1.3 для прикладу наведено дані титрування бурштинової кислоти.



Таблиця 1.5. Приклад титрування бурштинової кислоти

V, ml	pH	V, ml	pH	V, ml	pH	V, ml	pH	V, ml	pH
0	3.33	0.50	4.23	1.00	5.00	1.51	5.75	1.97	7.37
0.11	3.57	0.60	4.38	1.05	5.06	1.56	5.80	2.00	9.32
0.15	3.65	0.66	4.47	1.15	5.22	1.60	5.87	2.05	10.38
0.20	3.73	0.71	4.52	1.21	5.31	1.65	6.00	2.10	10.81
0.25	3.86	0.75	4.62	1.28	5.42	1.70	6.06	2.13	10.98
0.29	3.92	0.80	4.68	1.33	5.47	1.75	6.21	2.16	11.14
0.32	3.98	0.85	4.73	1.39	5.52	1.79	6.31	2.20	11.24
0.36	4.02	0.90	4.83	1.42	5.58	1.83	6.41	2.23	11.33
0.40	4.07	0.93	4.89	1.45	5.64	1.88	6.54	2.30	11.46
0.45	4.18	0.96	4.94	1.48	5.69	1.93	6.93	2.40	11.57

Розрахунок проводять за програмою SUPERQUAD або:

$$K_2 = K_w \cdot \frac{[L^{2-}]}{[LH^-][H^+]},$$

де $[L^{2-}]$, $[LH^-]$ та $[H^+]$ – рівноважні концентрації ди- і монодепротонованої форм кислоти та іонів гідрогену в точці еквівалентності. $C_{\text{лугу}} = 0.096$ моль/л, $pH_{\text{т.е.}} = 9.33$,

$V_{\text{лугу}} = 2.021$ мл, звідки: $[H^+] = 10^{-pH} = 4.68 \cdot 10^{-10}$ моль/л,

$[L^{2-}] = 2.16 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[LH^-] = 1.72 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

$$K_2 = K_w \cdot \frac{[L^{2-}]}{[LH^-][H^+]} = 2.55 \cdot 10^{-6}$$

(за літературними даними $K_2 = 2.3 \cdot 10^{-6}$)

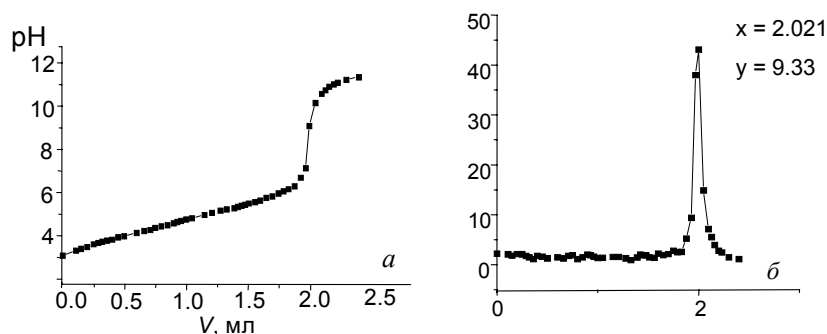
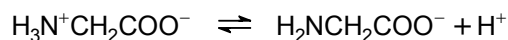
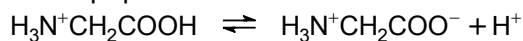


Рис. 1.3. Крива титрування (а) та її перша похідна (б)

Завдання 1. Визначити константи кислотної дисоціації амінооцтової кислоти (гліцину)

Гліцин – $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$ – у водному розчині може існувати в таких формах:



яким відповідають константи рівноваги (константи кислотної дисоціації):

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HL}]}{[\text{H}_2\text{L}^+]}$$

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{L}^-]}{[\text{HL}]}$$

Методика титрування. Приготування вихідних розчинів і калібрування рН-метра описано вище. Готують 20 мл 0.005 М розчину амінооцтової кислоти (гліцину), у якому за допомогою KNO_3 створюють іонну силу $\mu = 0.1$, додають 2.5 мл 0.1 М розчину HNO_3 для переведення гліцину у протоновану форму (H_2L^+). Одержаний розчин титрують 0.1 М розчином KOH .

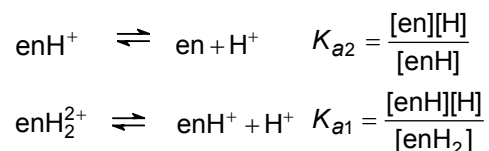


Розрахунок констант кислотної дисоціації здійснюють за допомогою комп'ютерної програми SUPERQUAD. За літературними даними $pK_{a1} = -\lg K_{a1} = 2.412$,

$$pK_{a2} = -\lg K_{a2} = 9.643.$$

Завдання 2. Визначити константи кислотної дисоціації етилендіаміну.

Молекула етилендіаміну, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, (en), може приєднувати іони гідрогену, утворюючи дві кислотні форми етилендіаміну enH^+ і enH_2^{2+} . Наведені нижче рівноваги характеризуються відповідними константами кислотної дисоціації K_{a1} і K_{a2} , які є важливою характеристикою етилендіаміну як ліганду і використовуються при розрахунках констант стійкості його комплексів (заряди для простоти не вказано):



Методика титрування. Готують 20 мл 0.005 М розчину етилендіаміну, у якому за допомогою KNO_3 створюють іонну силу $\mu = 0.1$, додають 3.0 мл 0.1 М розчину HNO_3 для переведення етилендіаміну у протоновану форму (enH_2^{2+}). Одержаний розчин титрують 0.1 М розчином KOH . Розрахунок констант кислотної дисоціації здійснюють за допомогою комп'ютерної програми SUPERQUAD (детальніше див. підрозд. 3.4.3). За літературними даними, $pK_{a1} = -\lg K_{a1} = 7.412$, $pK_{a2} = -\lg K_{a2} = 9.643$.

**КОНТРОЛЬНІ
ЗАПИТАННЯ****Основні поняття координаційної хімії**

1. Дати визначення поняття координаційна сполука. Чи є відмінність між координаційними сполуками і подвійними солями?
2. Як можна встановити склад внутрішньої й зовнішньої координаційної сфери для комплексів, що мають склад $\text{PtCl}_4 \cdot 3\text{NH}_3$, $\text{PtCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ і $\text{PtCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$?
3. У чому відмінність у хімічній поведінці солей $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{KF}$ і $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{NH}_3$ і $\text{NiSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$?
4. Маємо дві солі: $\text{CrCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ і $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$. Яка будова цих солей, якщо відомо, що за допомогою розчину нітрату срібла з розчину одного моля однієї солі осаджується три моля хлориду срібла, а з розчину іншої – тільки два?
5. Розташувати наведені сполуки в ряд у міру зростання електропровідності їх розчинів: K_2PtCl_4 , $\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2$, $\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_4$, $\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_5$, $\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_6$, $\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_4$, $\text{PtCl}_4(\text{NH}_3)_6$.
6. Які молекули чи іони можуть бути лігандами?
7. Що таке донорний атом? Чи обов'язково ліганд повинен мати донорний атом?
8. Що таке дентатність ліганду? Чи є правильним твердження, що дентатність ліганду дорівнює числу донорних атомів, які входять до його складу?
9. Навести приклади комплексів із сульфат- і сульфат-іонами як лігандами. Як зв'язані ці іони із центральним атомом? Яка їх дентатність?



10. Яку дентатність можуть мати такі ліганди: NCS^- , N_2H_4 , $\text{NH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--NH}_2$, $\text{NH}_2\text{--(CH}_2\text{)}_5\text{--NH}_2$, CN^- ?

11. За яких умов молекула або іон може бути містковим лігандом? Навести приклади сполук із містковими лігандами.

12. Який іон металу входить до складу гемоглобіну, вітаміну B_{12} , хлорофілу? Які спільні особливості в будові цих комплексів?

13. Нижче наведено два визначення координаційного числа. Яке з них, на ваш погляд, є більш правильним? Дати мотивовану відповідь.

▪ Число лігандів безпосередньо зв'язаних із даним центральним атомом називається координаційним числом.

▪ Число σ -зв'язків, за допомогою яких ліганди безпосередньо зв'язані із центральним атомом, називається координаційним числом.

14. Як співвідносяться величина координаційного числа і число лігандів? Навести приклади комплексів, у яких координаційне число центрального атома дорівнює 6, які у внутрішній координаційній сфері містять 6, 5, 4, 3, 2, 1 ліганди.

15. Навести і проаналізувати не менше чотирьох факторів, що впливають на величину координаційного числа центрального атома?

16. Для яких центральних атомів є характерними координаційні числа 2 і 3? Навести приклади. Яку геометричну конфігурацію вони можуть мати?

17. Які координаційні числа є характерними для кобальту(III), платини(II), платини(IV)?

18. Чому берилій і бор мають координаційні числа не більше 4?



19. Чому платина(IV) утворює октаедричні комплекси, а платина(II) – квадратні?

20. Для яких іонів є характерними координаційні числа більше 7? Навести приклади таких комплексів?

21. Чому в комплексах із нейтральними лігандами координаційне число центрального атома часто більше, ніж у комплексах з аніонними лігандами, наприклад $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{NiCl}_4]^{2-}$?

22. Як, на ваш погляд, мають змінюватись координаційні числа однотипних комплексів у ряду РЗЕ, з чим це пов'язано?

23. Ви хочете синтезувати комплекси хлориду кобальту(II) з диметилсульфоксидом, $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ і трифенілфосфіноксидом, $\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$. На яку відмінність у їх складі можна чекати? Чому?

24. Які ліганди сприяють утворенню комплексів із високими координаційними числами, з незвичайними ступенями окиснення центрального атома? Навести приклади.

25. Які координаційні поліедри можуть мати комплекси з координаційними числами 4 і 6? Які з них енергетично вигідніші за умови, що всі ліганди однакові? Запропонувати методи, за допомогою яких можна довести, що даний комплекс має ту чи іншу будову.

Ізомерія координаційних сполук

1. Назвати відомі вам типи ізомерії координаційних сполук.

2. При нагріванні розчину хлориду платини(II) з триетилфосфіном одержали дві сполуки (білу і жовту). Хімічний аналіз показав, що вони мають однаковий склад: Pt



38.8 %, Cl 14.1 %, C 28.7 %, P 12.4 % H 6.02 %. Написати структурні формули і дати систематичні назви ізомерів.

3. Ізомери зв'язку відносяться до структурних ізомерів чи до стереоізомерів? Дати пояснення.

4. Які з лігандів можуть утворювати ізомери зв'язку: SCN^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, HS^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} ? Відповіді пояснити.

5. Яка основна умова утворення оптичних ізомерів?

6. Пояснити поняття енантіомер, рацемат, рацемізація.

7. Скільки ізомерів можуть мати $[\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_3]$, $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]^+$? Чи є серед них оптичні ізомери?

8. Навести формули можливих ізомерів для $[\text{Pt}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2]$.

9. Як можуть ліганди розташовуватись навколо центрального атома в комплексах загального складу $\text{M}(\text{AB})_2$ і Mabcd , де AB – бідентатний ліганд, a, b, c, d – монодентатні ліганди. Які ізомери можна передбачити для плоскочватратних і тетраедричних комплексів?

10. Написати всі можливі ізомери і дати їм назву за міжнародною номенклатурою:

$\text{CrCl}_3(\text{NH}_3)_4$	$\text{CoClC}_2\text{O}_4(\text{en})_2$	$\text{ZnFCl}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)$
$\text{Pt}_2\text{Cl}_4(\text{NH}_3)_4$	$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{ZnF}_2(\text{en})$
$\text{CuPtCl}_4(\text{NH}_3)_4$	$\text{CoCl}_2\text{NO}_2(\text{en})_2$	$\text{Ni}(\text{NO}_2)_2(\text{en})_2$
$\text{CoBr}(\text{NCS})_2(\text{en})_2$	$\text{Co}_2(\text{NO}_2)_6(\text{NH}_3)_6$	$[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2\text{Py}_2]^+$

11. Написати всі можливі стереоізомери загального складу $\text{Ma}_2\text{b}_2\text{c}_2$, $\text{M}(\text{AA})_3$, $\text{M}(\text{AA})_2\text{b}_2$, $\text{M}(\text{AB})_3$, $\text{M}(\text{AA})_2\text{bc}$, де a, b, c – монодентатні, (AA) та (AB) – бідентатні ліганди.

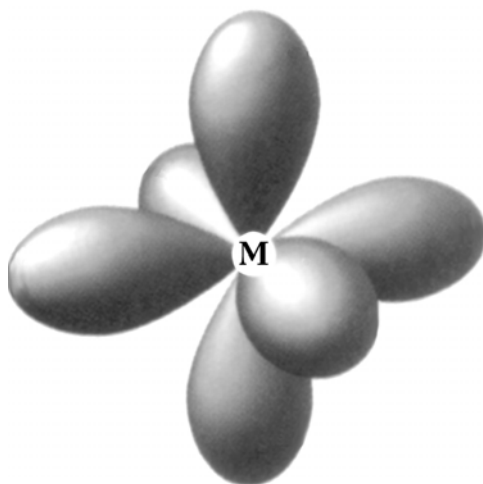


а ЛІТЕРАТУРА

1. Скопенко В.В., Савранський Л.І. Координаційна хімія. – К.: Либідь, 1997.
2. Голуб А.М., Скопенко В.В. Основи координаційної хімії. – К.: Вища шк., 1977.
3. Гарновский А.Д., Васильченко И.С., Гарновский Д.А. Современные аспекты синтеза металлокомплексов. Основные лиганды и методы. – Ростов на/Д.: ЛаПО, 2000.
4. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. – М.: Высш. шк., 1985.
5. Костромина Н.А., Кумок В.Н., Скорик Н.А. Химия координационных соединений. – М.: Высш. шк., 1990.
6. Михайлов О.В. Многоликая изомерия координационных соединений // Природа. – 2002. – № 5. – С. 1.

Розділ 2

ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК У КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУКАХ

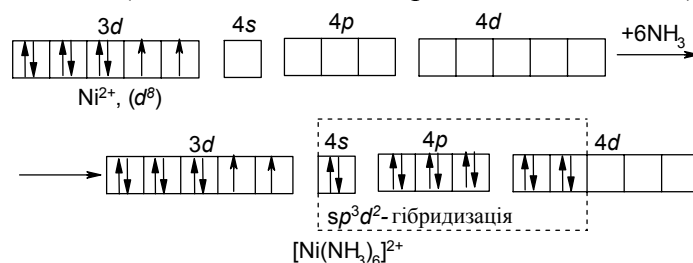


2.1. Метод валентних зв'язків	33
2.2. Теорія кристалічного поля.....	
2.3. Теорія поля лігандів	48
<i>Лабораторна робота</i>	51
<i>Контрольні запитання</i>	52
<i>Задачі</i>	53
<i>Література</i>	58

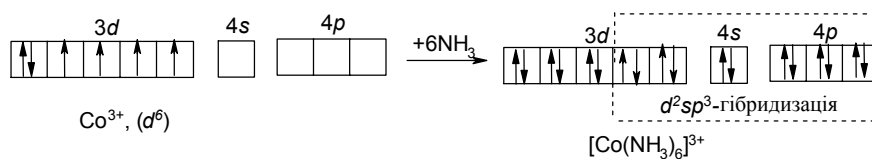


2.1. МЕТОД ВАЛЕНТНИХ ЗВ'ЯЗКІВ

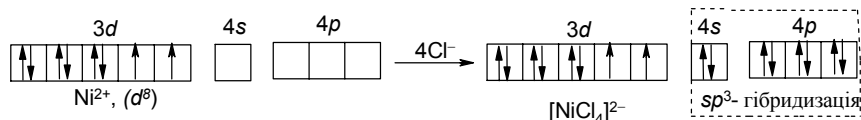
Для пояснення природи хімічного зв'язку в координаційних сполуках існують різні теорії. Так, утворення комплексних іонів, їх геометричну будову і магнітні властивості вперше було пояснено в межах **методу валентних зв'язків (МВЗ)**. Згідно з МВЗ комплекси утворюються за рахунок донорно-акцепторного (координаційного) зв'язку за участі неподілених електронних пар донорного атома ліганду і вільних орбіталей центрального атома. Для пояснення геометричної будови комплексів у МВЗ використовується поняття про гібридизацію орбіталей. Так, октаедрична конфігурація характеризується sp^3d^2 -гібридизацією (так звані зовнішньоорбітальні комплекси):



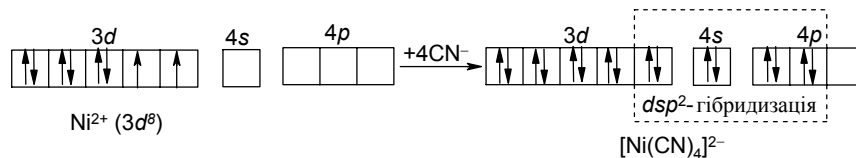
або d^2sp^3 -гібридизацією (внутрішньоорбітальні комплекси):



При реалізації sp^3 -гібридизації утворюються тетраедричні комплекси:



А у випадку плоскочватратних комплексів маємо dsp^2 -гібридизацію:



У табл. 2.1 наведено основні типи гібридизації, які характеризують утворення правильних координаційних поліедрів.

Таблиця 2.1. Найпоширеніші типи гібридизації

Геометрія комплексу	Тип гібридизації
ML_2 , лінійна	sp, dp
ML_3 , плоский трикутник	sp^2, dp^2
ML_4 , тетраедр	sp^3, d^3s
ML_4 , квадрат	dsp^2
ML_5 , квадратна піраміда	d^2sp^2, p^3d^2
ML_5 , трикутна біпіраміда	dsp^3
ML_6 , октаедр	d^2sp^3, sp^3d^2

МВЗ дає можливість передбачити магнітні властивості координаційних сполук, оскільки в першому наближенні магнітні властивості визначаються кількістю неспарених електронів (n), а ефективний магнітний момент (у магнетонах Бора) можна оцінити за формулою $\mu_{\text{еф}} = \sqrt{n(n+2)}$. З наведених вище схем видно, що октаедричні й тетраедричні сполуки нікелю(II) повинні бути парамагнітними, а



комплекси нікелю, що мають площинну будову – діамагнітними. Це підтверджується експериментально. Тому в деяких випадках значення магнітного моменту може вказати і на будову комплексу.

Внутрішньоорбітальні комплекси Co(III) – діамагнітні, бо не мають "вільних" електронів. Це добре видно з наведеної вище схеми.

При утворенні донорно-акцепторних зв'язків частіше ліганд є донором, а центральний атом – акцептором електронів, проте може спостерігатись і обернена картина, коли донором електронів є заповнена орбіталь металу, а акцептором електронів – близькі за енергією вільні атомні чи молекулярні орбіталі (МО) ліганду. Такий варіант донорно-акцепторного зв'язку називають **π -дативним** зв'язком. Такі зв'язки утворюються між металами, які мають більше ніж наполовину заповнені d -орбіталі, і донорними атомами третього і подальших періодів (P, S, As), які мають вакантні орбіталі (рис. 2.1), або лігандами, що мають низькі за енергією незаповнені π -антизв'язуючі МО (CO , C_2H_4) (рис. 2.2). Утворення π -дативних зв'язків веде до значного підвищення стійкості комплексів і сприяє стабілізації комплексів із низьким ступенем окиснення центрального атома.

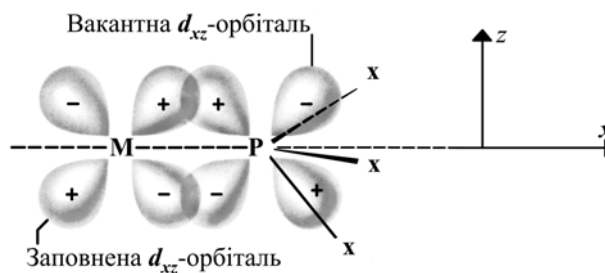


Рис. 2.1. Утворення π -дативного зв'язку між заповненою d -орбіталлю металу і вакантною $3d$ -орбіталлю фосфору у фосфінових комплексах

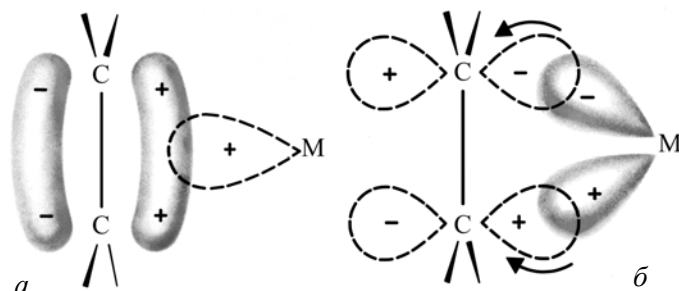


Рис. 2.2. Утворення зв'язку метал – етен: донорно-акцепторний зв'язок між заповненою π -МО етену і вакантною d -орбіталлю металу (а); π -дативний зв'язок між заповненою d -орбіталлю металу і вакантною π^* -МО етену (б)

Недоліки МВЗ полягають у тому, що він не може пояснити електронні спектри комплексів, а також будову комплексів із делокалізованими зв'язками типу циклопентадієнілів.

N

Задача 1. Чи можуть берилій і магній утворювати октаедричні комплекси?

Л

Розв'язок. Утворення октаедричних комплексів вимагає d^2sp^3 -гібридизації орбіталей центрального іона металу. Електронна конфігурація $\text{Be}^{2+} - 2s^0 2p^0$, а електронна конфігурація $\text{Mg}^{2+} - 3s^2 3p^0 3d^0$. Оскільки берилій не має валентних d -орбіталей, то він не може утворювати октаедричні комплекси, а лише тетраедричні, наприклад $[\text{BeF}_4]^{2-}$ з sp^3 -гібридизацією. Іони Mg^{2+} можуть утворювати октаедричні комплекси, наприклад $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, оскільки вони мають вакантні d -орбіталі, які можуть брати участь в утворенні d^2sp^3 -гібридних орбіталей.

N

Задача 2. Чи можуть іони Ni^{2+} утворювати внутрішньо-орбітальні октаедричні комплекси?



Л **Розв'язок.** Ni^{2+} має електронну конфігурацію $3d^8 4s^0 4p^0 4d^0$. Для розташування восьми електронів потрібно не менше чотирьох $3d$ -орбіталей, отже він може мати лише одну вакантну $3d$ -орбіталь, а тому не може утворювати внутрішньоорбітальних комплексів з $d^2 sp^3$ -гібридизацією, а лише зовнішньоорбітальні октаедричні комплекси (див. с. 33). Одночасна участь $3d$ - і $4d$ -орбіталей в утворенні гібридних орбіталей неможлива, тому що вони значно різняться за енергією.

2.2. ТЕОРІЯ КРИСТАЛІЧНОГО ПОЛЯ

Електронні спектри комплексів, а також їх магнітні властивості пояснила **теорія кристалічного поля (ТКП)**, яка є однією з найпростіших сучасних теорій, що пояснює будову та деякі властивості координаційних сполук. У ТКП ліганди розглядаються як точкові негативні заряди чи диполі, які внаслідок електростатичної взаємодії з d -орбіталями металів викликають їх розщеплення. Таким чином ТКП враховує лише електронну будову центрального атома. Характер розщеплення орбіталей металу залежить від симетрії координаційного поліедра (симетрії кристалічного поля, яке створюють ліганди). У випадку октаедричних комплексів енергія $d_{x^2-y^2}$ - і d_{z^2} -орбіталей (згідно з теорією груп це двічі вироджені e_g -орбіталі), які направлені на ліганди, підвищується, а енергія d_{xy} -, d_{xz} -, d_{yz} -орбіталей (тричі вироджені t_{2g} -орбіталі) знижується. Різниця в енергії між утвореними рівнями e_g і t_{2g} називається **енергією розщеплення кристалічним полем Δ_o** (рис. 2.3).



Характер розщеплення орбіталей у полях нижчої симетрії можна визначити на основі теорії груп; на рис. 2.3 показано розщеплення орбіталей для тетраедра, витягнутої біпіраміди і плоского квадрата.

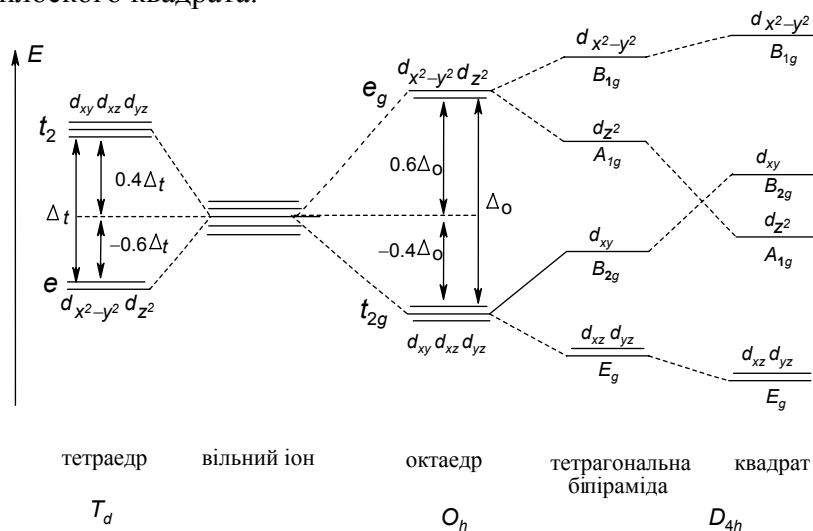


Рис. 2.3. Розщеплення d -орбіталей у комплексах різної симетрії

Електронні спектри комплексів

Одне з основних досягнень теорії кристалічного поля (ТКП) полягає в тому, що вона пояснила походження спектрів поглинання координаційних сполук перехідних металів у видимій області, тобто пояснила колір цих комплексів. Виявилось, що енергія розщеплення Δ_o у октаедричних комплексах d -металів приблизно дорівнює енергії електромагнітного випромінювання близького УФ, ІЧ або видимого світла. Тому, поглинаючи світловий квант з енергією $h\nu$, електрон із нижньої t_{2g} -орбіталі переходить на верхню e_g -орбіталь, і в електронному спектрі ми



спостерігаємо смугу поглинання, яка відповідає переходу $e_g \leftarrow t_{2g}$ (рис. 2.4). Такі переходи називаються $d-d$ -переходами і саме вони в більшості випадків визначають забарвлення сполук перехідних металів. Наприклад, у спектрі комплексу $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ переходу $e_g \leftarrow t_{2g}$ відповідає смуга поглинання у видимій області при 20300 см^{-1} , яка обумовлює червоно-фіолкове забарвлення розчинів, які містять цей комплекс. У даному випадку величину Δ_o можна встановити спектроскопічним методом, визначивши положення смуги поглинання в електронному спектрі комплексу $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Як видно з рис. 2.4, величина $\Delta_o = 20300 \text{ см}^{-1}$.

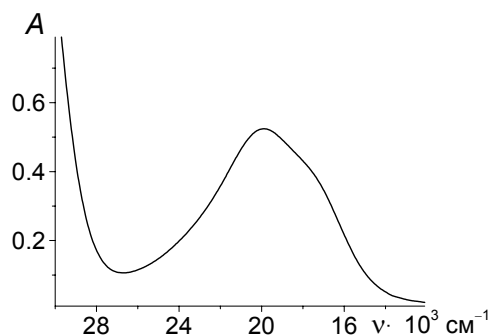


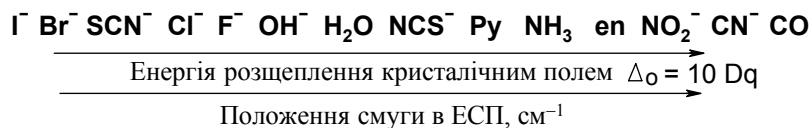
Рис. 2.4. Електронний спектр поглинання $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

Такий підхід є справедливим лише для комплексів, у яких центральний атом має конфігурацію d^1 . Якщо центральний іон має два або більше електронів, спектр ускладнюється, тому що енергія орбіталей залежить не лише від симетрії поля, але і від енергії міжелектронного відштовхування. Електронні спектри багатоелектронних атомів будуть розглядатися в розд. 5.

Величина розщеплення d -орбіталей у кристалічному полі залежить від природи лігандів. Дослідження електронних спектрів поглинання дозволили розмістити ліганди за силою кристалічного



поля, яке вони створюють, у ряд, який називається спектрохімічним рядом:



Таким чином, заміна ліганду слабкого поля в координаційній сфері комплексу лігандом більш сильного поля буде приводити до зсуву смуги поглинання у високочастотну (короткохвильову) область. Так, наприклад, при підвищенні концентрації піридину в системі $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{Py} - \text{H}_2\text{O}$ в електронних спектрах поглинання (ЕСП) спостерігається високочастотний (короткохвильовий) зсув смуги поглинання, що свідчить про поступову заміну молекул води в аквакомплексі на молекули піридину, який створює більш сильне поле лігандів (рис. 2.5), а тому енергія розщеплення e_g - і t_{2g} -орбіталей у комплексах із піридином більша, ніж в аквакомплексах.

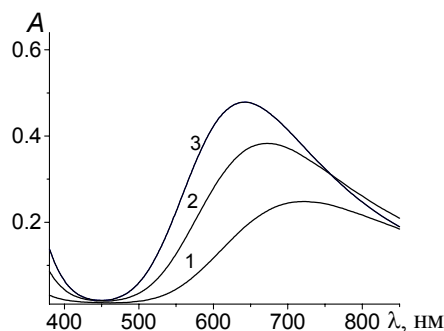


Рис. 2.5. Електронні спектри водних розчинів $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (1) і його сумішей із піридином при мольному співвідношенні $\text{Cu} : \text{Py} - 1 : 4$ (2) і $1 : 8$ (3)

Значення енергії розщеплення Δ_o залежить також від заряду центрального атома та його положення в періодичній системі:



енергія розщеплення збільшується приблизно на 50 % при збільшенні заряду центрального іона на одиницю, а також при переході від $3d$ - до $4d$ -металів. Так, наприклад, смуги поглинання в електронних спектрах аквакомплексів $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ і $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ знаходяться відповідно в області 14000 см^{-1} і 20000 см^{-1} , хоча ці іони мають однакову електронну конфігурацію d^4 . Збільшення енергії розщеплення для металів $4d$ - і $5d$ -ряду приводить до зміщення смуг поглинання $d-d$ -переходів із видимої в ультрафіолетову область, тому більшість сполук цих металів, на відміну від $3d$ -металів, безбарвні або мають жовте забарвлення.

Н **Задача 3.** Який із наведених нижче комплексів має жовте, який зелене, а який синє забарвлення: $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{CoF}_6]^{3-}$? Чому?

Л **Розв'язок.** Згідно зі спектрохімічним рядом амоніак серед даних лігандів створює найсильніше поле (Δ_o – найбільше), а фторид-іон – найслабше (Δ_o – найменше). Чим більше значення Δ_o , тим більша частота поглинання світла і тим менша частота відбитого світла, яке визначає забарвлення комплексу. Найменшу частоту має жовте світло, а найбільшу – синє. Отже, амінокомплекс буде мати жовте забарвлення, аквакомплекс – зелене, а фторидний комплекс – синє забарвлення.

***Енергія стабілізації кристалічним полем.
Магнітні властивості комплексів***

Як ТКП пояснює утворення хімічного зв'язку в комплексних іонах? За рахунок того, що енергія t_{2g} -орбіталей октаедричного комплексу на $0.4\Delta_o$ нижче від енергії орбіталей вільного іона, при утворенні комплексу



отримуємо виграш в енергії на величину, яка називається **енергія стабілізації кристалічним полем (ЕСКП)** (див. рис. 2.3). Для конфігурації $(t_{2g})^x(e_g)^y$

$$\text{ЕСКП} = (-0.4x + 0.6y)\Delta_o. \quad (2.1)$$

Таким чином, ЕСКП є мірою виграшу в енергії при утворенні комплексу.

Заповнення орбіталей в октаедричних комплексах починається з нижнього t_{2g} -рівня і здійснюється згідно з правилом Хунда, тобто $3d^1$ -іони мають конфігурацію $(t_{2g})^1$, d^2 -іони – конфігурацію $(t_{2g})^2$, d^3 -іони – конфігурацію $(t_{2g})^3$. Значення ЕСКП для цих іонів – $(-0.4x)\Delta_o$ (табл. 2.2).

Таблиця 2.2. Енергії стабілізації кристалічним полем для $3d$ -металів

d^n	Приклад	ЕСКП (октаedr, слабе поле)	ЕСКП (октаedr, сильне поле)	ЕСКП (тетраedr)
d^0	$\text{Ca}^{2+}, \text{Ti}^{4+}$	$(t_{2g})^0(e_g)^0 \quad 0\Delta_o$	$(t_{2g})^0(e_g)^0 \quad 0\Delta_o$	$(e)^0(t_2)^0 \quad 0\Delta_t$
d^1	$\text{Ti}^{3+}, \text{V}^{4+}$	$(t_{2g})^1(e_g)^0 \quad -0.4\Delta_o$	$(t_{2g})^1(e_g)^0 \quad -0.4\Delta_o$	$(e)^1(t_2)^0 \quad -0.6\Delta_t$
d^2	V^{3+}	$(t_{2g})^2(e_g)^0 \quad -0.8\Delta_o$	$(t_{2g})^2(e_g)^0 \quad -0.8\Delta_o$	$(e)^2(t_2)^0 \quad -1.2\Delta_t$
d^3	$\text{Cr}^{3+}, \text{V}^{2+}$	$(t_{2g})^3(e_g)^0 \quad -1.2\Delta_o$	$(t_{2g})^3(e_g)^0 \quad -1.2\Delta_o$	$(e)^2(t_2)^1 \quad -0.8\Delta_t$
d^4	$\text{Cr}^{2+}, \text{Mn}^{3+}$	$(t_{2g})^3(e_g)^1 \quad -0.6\Delta_o$	$(t_{2g})^4(e_g)^0 \quad -1.6\Delta_o$	$(e)^2(t_2)^2 \quad -0.4\Delta_t$
d^5	$\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$	$(t_{2g})^3(e_g)^2 \quad 0\Delta_o$	$(t_{2g})^5(e_g)^0 \quad -2.0\Delta_o$	$(e)^2(t_2)^3 \quad 0\Delta_t$
d^6	$\text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{3+}$	$(t_{2g})^4(e_g)^2 \quad -0.4\Delta_o$	$(t_{2g})^6(e_g)^0 \quad -2.4\Delta_o$	$(e)^3(t_2)^3 \quad -0.6\Delta_t$
d^7	Co^{2+}	$(t_{2g})^5(e_g)^2 \quad -0.8\Delta_o$	$(t_{2g})^6(e_g)^1 \quad -1.8\Delta_o$	$(e)^4(t_2)^3 \quad -1.2\Delta_t$
d^8	Ni^{2+}	$(t_{2g})^6(e_g)^2 \quad -1.2\Delta_o$	$(t_{2g})^6(e_g)^2 \quad -1.2\Delta_o$	$(e)^4(t_2)^4 \quad -0.8\Delta_t$
d^9	Cu^{2+}	$(t_{2g})^6(e_g)^3 \quad -0.6\Delta_o$	$(t_{2g})^6(e_g)^3 \quad -0.6\Delta_o$	$(e)^4(t_2)^5 \quad -0.4\Delta_t$
d^{10}	$\text{Cu}^+, \text{Zn}^{2+}$	$(t_{2g})^6(e_g)^4 \quad 0\Delta_o$	$(t_{2g})^6(e_g)^4 \quad 0\Delta_o$	$(e)^4(t_2)^6 \quad 0\Delta_t$

Для d^4 -іонів виникає альтернатива:



1. Четвертий електрон посідає нижчий за енергією t_{2g} -рівень, що можливо за рахунок спарювання електронів (рис. 2.6 а); при цьому виникає кулонівське відштовхування, яке називають **енергією спарювання (P)**. Комплекс із конфігурацією $(t_{2g})^4$ буде мати згідно з формулою (2.1) ЕСКП = $-1.6\Delta_o$. У цьому випадку комплекс має два неспарених електрони і значення магнітного моменту $\mu = \sqrt{2(2+2)} = 2.8 \mu_B$ (рис. 2.6 а).

2. Четвертий електрон займає вищу за енергією e_g -орбіталь, але при цьому треба витратити додаткову енергію Δ_o порівняно з першим випадком (рис. 2.6 б). Комплекс буде мати конфігурацію $(t_{2g})^3(e_g)^1$, ЕСКП = $(-0.4) \cdot 3 + 0.6 = -0.6 \Delta_o$. Кількість неспарених електронів дорівнює 4; $\mu = \sqrt{4(4+2)} = 4.9 \mu_B$.

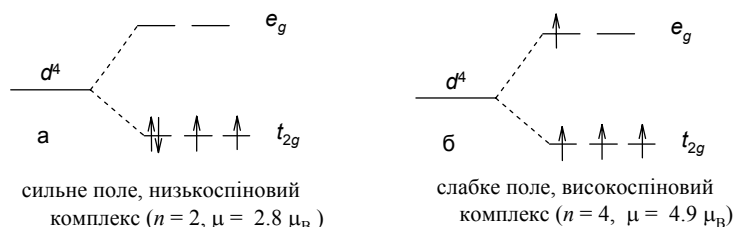


Рис. 2.6. Електронна будова октаедричних комплексів для випадку сильного (а) і слабого (б) полів

Таким чином, для іонів з електронною конфігурацією d^4 можливо існування двох типів комплексів – високоспінових і низькоспінових. Аналогічна картина спостерігається і для іонів із конфігураціями d^5 – d^7 .

Якщо $\Delta_o < P$ (випадок слабого поля), то електрону енергетично більш вигідно посісти вищу e_g -орбіталь, а якщо $\Delta_o > P$ (випадок сильного поля), то електрон буде займати



нижчу t_{2g} -орбіталь. Таким чином, у випадку слабого поля утворюються високоспінові, а у випадку сильного поля – низькоспінові комплекси. Для октаедричних комплексів металів із конфігурацією d^n при $n = 1-3$ і $8-10$ поняття низькоспіновий і високоспіновий не вживаються, тому що вони утворюють комплекси *лише* одного типу. Значення ЕСКП для низькоспінових і високоспінових октаедричних комплексів наведено в табл. 2.2.

Існують певні закономірності, що дають змогу передбачити, які комплекси будуть утворюватись – високоспінові чи низькоспінові:

- Низькоспінові октаедричні комплекси металів, як правило, утворюються з лігандами дуже сильного поля, такими як CN^- , CO , NO_2^- .

- Для $3d$ -металів із лігандами слабого поля, такими як Hal^- , OH^- , H_2O , NCS^- , завжди утворюються високоспінові комплекси.

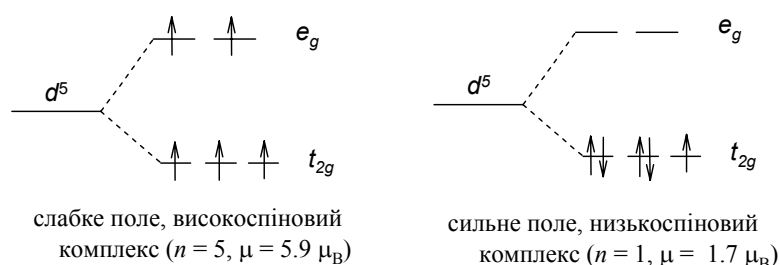
- Комплекси $4d$ - і $5d$ -металів утворюють низькоспінові октаедричні комплекси незалежно від природи лігандів, тому що енергія розщеплення Δ_o для них приблизно на 50 % більша, ніж для $3d$ -аналогів.

- Енергія спарювання (P) залежить від електронної конфігурації іонів металів, для конфігурації d^6 вона менша, оскільки повністю заповнена $(t_{2g})^6$ -орбіталь є енергетично вигідною, а для конфігурації d^5 – значно більша через енергетичну вигідність наполовину заповнених $(t_{2g})^3(e_g)^2$ -орбіталей. Тому іони металів із конфігурацією d^5 , наприклад Mn^{2+} , Fe^{3+} , значно рідше утворюють низькоспінові комплекси.



Н **Задача 4.** Вимірювання магнітної сприйнятливості для октаедричного комплексу мангану(II) дали значення $\mu = 5.9 \mu_B$. Яка електронна конфігурація цього комплексу?

Л **Розв'язок.** Електронна конфігурація $Mn^{2+} - 3d^5$. Для такої конфігурації у випадку слабого поля утворюються високоспінові комплекси $(t_{2g})^3(e_g)^2$, які мають п'ять неспарених електронів, а у випадку сильного поля – низькоспінові комплекси $(t_{2g})^5$, які мають один неспарений електрон:



Розраховані магнітні моменти для них рівні відповідно 5.9 і 1.73 μ_B . Таким чином, визначений експериментально магнітний момент вказує, що даний комплекс – високоспіновий (слабке поле) і має конфігурацію $(t_{2g})^3(e_g)^2$.

Розщеплення орбіталей для тетраедричних комплексів має обернений вигляд до розщеплення в октаедричних комплексах (рис. 2.3); енергія розщеплення в тетраедричному полі (Δ_t) менша: $\Delta_t = 4/9\Delta_o$. Тому тетраедричні комплекси є високоспіновими (слабке поле). Значення ЕСКП для тетраедричних комплексів наведено в табл. 2.2. Утворення тетраедричних комплексів є характерним, як правило, для іонів M^{2+} з ацидолігандами,



наприклад $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$, $[\text{NiCl}_4]^{2-}$, або з об'ємними нейтральними лігандами, такими як трифенілфосфіноксид, наприклад $[\text{MCl}_2(\text{OPPh}_3)_2]$, де М – двозарядний іон металу.

Для іонів металів Ni(II), Pd(II), Pt(II), Au(III), Rh(I), які мають конфігурацію d^8 є характерним утворення низькоспінових плоскочватратних комплексів (D_{4h} симетрія). Конфігурація центрального атома в цьому випадку – $(e_g)^4(b_{2g})^2(a_{1g})^2(b_{1g})^0$ (рис. 2.3). Порівняно з октаедричними комплексами d^8 -металів чватратні комплекси додатково стабілізуються внаслідок розташування електронів на більш низькій за енергією a_{1g} -орбіталі, проте утворюватись такі комплекси можуть лише у випадку сильного поля ($P < \Delta$), коли створюються сприятливі енергетичні умови для спарювання електронів.

Теорема Яна – Телера

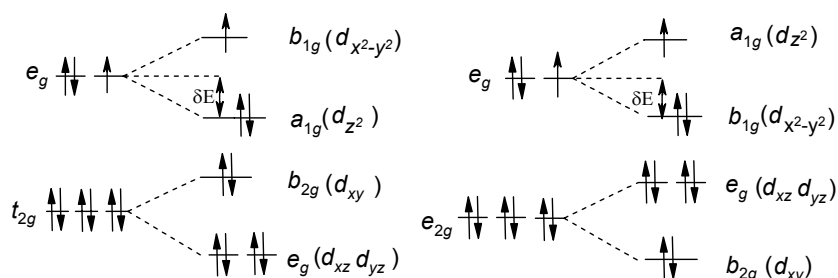
Комплекси, основний стан яких вироджений, є нестійкими і деформуються так, щоб ліквідувати це виродження і досягти виграшу в енергії. Так, наприклад, октаедричні d^9 -комплекси купруму(II) орбітально двічі вироджені, тому що неспарений електрон може займати або $d_{x^2-y^2}$, або d_{z^2} -орбіталь, які мають однакову енергію. Зняти виродження можна, наприклад, при деформації октаедра в тетрагональну біпіраміду, причому найчастіше утворюється видовжена біпіраміда. При цьому вироджена конфігурація $(t_{2g})^6(e_g)^3$ переходить у конфігурацію $(e_g)^4(b_{2g})^2(a_{1g})^2(b_{1g})^1$ і в результаті досягається виграш в енергії (рис. 2.7).

Найбільші деформації комплексів спостерігаються при виродженні e_g -орбіталей, які направлені на ліганди. При



виродженні t_{2g} -орбіталей деформації комплексів є значно меншими.

Теорема Яна – Телера дозволяє передбачити геометричну конфігурацію комплексів. Так, правильні октаедричні комплекси можуть утворюватись для іонів металів з d^0, d^3, d^5 (високоспінові), d^6 (низькоспінові), d^8 і d^{10} електронними оболонками, які мають відповідно конфігурацію $(t_{2g})^3(e_g)^0$; $(t_{2g})^3(e_g)^2$; $(t_{2g})^6(e_g)^0$; $(t_{2g})^6(e_g)^2$ і $(t_{2g})^6(e_g)^4$. Це, наприклад, комплекси Ti^{4+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , високоспінові Mn^{2+} , низькоспінові Co^{3+} тощо.



O_h (октаедр) D_{4h} (витягнута біпіраміда) O_h (октаедр) D_{4h} (стиснута біпіраміда)

Рис. 2.7. Деформація комплексів купруму(II) як прояв ефекту Яна – Телера

Задача 5. Користуючись теоремою Яна – Телера, передбачити структуру $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$.

Розв'язок. Cr^{2+} має електронну конфігурацію d^4 . Аквакомплекс $3d$ -металів високоспінові, тому що вода є лігандом слабкого поля. Електронна конфігурація високоспінових комплексів хрому(II) у випадку утворення октаедричних комплексів повинна бути $(t_{2g})^3(e_g)^1$. Рівень e_g для такої конфігурації вироджений, отже аквакомплекс хрому має бути



тетрагонально деформованим, бо саме внаслідок тетрагональної деформації знімається виродження e_g -рівня. Таким чином, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ буде мати структуру видовженої біпіраміди з електронною конфігурацією іона металу $(e_g)^2(b_{2g})^1(a_{1g})^1(b_{1g})^0$.

N

Задача 6. Електронний спектр Ti^{3+} приписують одному електронному переходу $e_g \leftarrow t_{2g}$, проте смуга на рис. 2.4 – асиметрична. Пояснити це, користуючись теоремою Яна – Телера.

Л

Розв'язок. Ti^{3+} має електронну конфігурацію d^1 . У випадку правильного октаедричного комплексу основний стан $(t_{2g})^1$ вироджений, тому комплекси Ti^{3+} є деформованими, хоч і значно менше, ніж комплекси з виродженням e_g -рівнем. Таке виродження можна зняти при тетрагональній деформації (*стиснена біпіраміда*); картину розщеплення енергетичних рівнів наведено на рис. 2.7. Основний стан – $(b_{2g})^1$; в електронному спектрі можливі три переходи: $b_{2g} \leftarrow e_g$, $b_{2g} \leftarrow b_{1g}$, і $b_{2g} \leftarrow a_{1g}$, які не розділені, а лише спричиняють асиметричну форму спектра поглинання.

2.3. ТЕОРІЯ ПОЛЯ ЛІГАНДІВ

Головний недолік ТКП в тому, що вона не враховує природи ліганду та ковалентність зв'язків у комплексі й тому не може пояснити, наприклад, положення лігандів у спектрохімічному ряду, утворення π -комплексів, природу спектрів перенесення заряду. Цей недолік відсутній у **теорії поля лігандів (ТПЛ)**, яка використовує теорію МО для пояснення характеру хімічного



зв'язку в комплексах. МО комплексу утворюються при перекриванні атомних орбіталей (АО) металу і відповідних за симетрією лінійних комбінацій АО ліганду. МО мають вигляд $\psi = c_M \phi_M \pm c_L \phi_L$. Квадрат коефіцієнту c_M^2 характеризує вірогідність знаходження електрона на АО металу, а c_L^2 – на орбіталях ліганду. Схему МО для октаедричного комплексу, утвореного лише за рахунок σ -зв'язків, зображено на рис. 2.8.

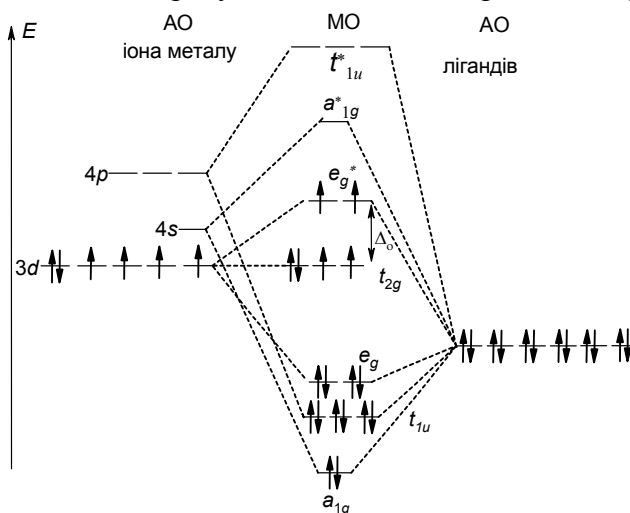


Рис. 2.8. МО в октаедричному комплексі без π -зв'язків

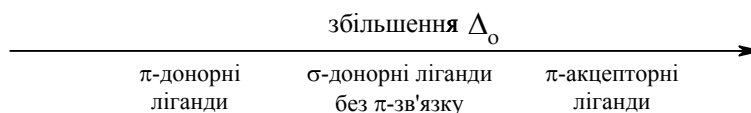
Оскільки заповнені АО лігандів нижчі за енергією, то вони вносять значно більший внесок у шість зв'язуючих МО комплексу ($c_L^2 > c_M^2$); 12 електронів лігандів заселяють саме ці орбіталі. В антизв'язуючі орбіталі, навпаки, більший внесок вносять АО металу ($c_M^2 > c_L^2$). Тому при електронних переходах зі зв'язуючих на антизв'язуючі орбіталі фактично відбувається перенесення електронів із ліганду на метал. Спектри, які при



цьому спостерігаються, називаються **спектрами перенесення заряду**.

Параметр розщеплення у кристалічному полі Δ_o в ТПЛ відповідає різниці в енергії між вищою зайнятою молекулярною орбіталлю (ВЗМО) і нижчою вакантною МО. Енергія розщеплення Δ_o і положення лігандів у спектрохімічному ряду залежить від ковалентності σ -зв'язків М–L: чим більш ковалентні σ -зв'язки, тим більша енергія розщеплення орбіталей і тим правіше ліганд знаходиться у спектрохімічному ряду.

Якщо ліганд, крім σ -зв'язків, утворює π -зв'язки донорно-акцепторного типу, то це приводить до зменшення Δ_o (рис. 2.9 а). Утворення π -дативного зв'язку веде до збільшення параметра розщеплення кристалічним полем (рис. 2.9 б). Тому ліганди, які можуть бути акцепторами електронів і утворювати π -дативні зв'язки є лігандами сильного поля. Таким чином, положення лігандів у спектрохімічному ряду визначається їх здатністю до утворення π -зв'язків того чи іншого типу:



Типовими представниками π -донорних лігандів є галогенід-іони, а також ліганди, у яких донорним атомом є кисень. До лігандів π -акцепторного типу належать ціанід-іон, СО, етен і його гомологи. Характерною особливістю π -акцепторних лігандів є утворення низькоспінових комплексів, а також стабілізація низьких ступеней окиснення металів.

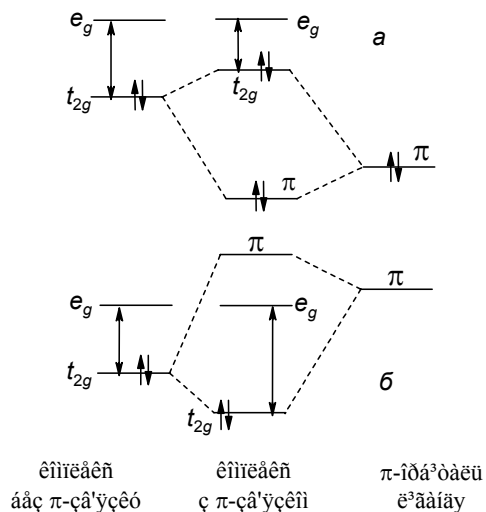


Рис. 2.9. Вплив π-зв'язків на енергію розщеплення Δ_0 :

- (а) π-донорний ліганд зменшує розщеплення;
 (б) π-акцепторний ліганд збільшує розщеплення



Лабораторна робота

Визначення положення ліганду у спектрохімічному ряду за електронними спектрами поглинання комплексів кобальту(III)

Завдання. Приготувати водні розчини комплексів кобальту(III) загального складу $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{L}]$, де $\text{L} = \text{NH}_3, \text{Cl}^-, \text{H}_2\text{O}, \text{NO}_2^-, \text{NO}_3^-$, і записати їх електронні спектри поглинання в області $12000\text{--}35000\text{ см}^{-1}$. Пояснити причину зсуву смуг у спектрах поглинання і за їх положенням встановити місце ліганду L у спектрохімічному ряду.



КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Як метод валентних зв'язків пояснює утворення комплексів?
2. Який тип гібридизації є характерним для комплексів із тетраедричною, плоскочватратною й октаедричною конфігурацією. Навести два приклади комплексів для кожного типу гібридизації, зобразивши розподіл електронів за орбіталями.
3. Чому в комплексах берилію координаційне число завжди дорівнює 4, тоді як у магнію переважно – 6? Указати тип гібридизації орбіталей цих металів у їх комплексах.
4. Які саме d -орбіталі (d_{xy} , d_{xz} ...) використовують метали при утворенні плоскочватратних, тетраедричних комплексів?
5. Для октаедричних комплексів тип гібридизації валентних орбіталей записують як d^2sp^3 або sp^3d^2 . Чи відрізняються ці два записи? Якщо так, то в чому між ними різниця? Навести приклади комплексів із цими типами гібридизації.
6. Що таке зовнішньоорбітальні й внутрішньоорбітальні комплекси? У чому проявляється відмінність у їх властивостях?
7. Що таке π -дативні зв'язки, який механізм їх утворення? Для яких центральних атомів і яких лігандів є характерним утворення π -дативних зв'язків?
8. Які основні недоліки МВЗ для характеристики будови комплексів?
9. Сформулювати основні положення теорії кристалічного поля.



10. Чому в тетраедричних комплексах енергія рівнів t_{2g} і e_g має обернену порівняно з октаедричними комплексами послідовність?

11. Указати не менше чотирьох факторів, які впливають на величину розщеплення у кристалічному полі.

12. І нікель(II), і платина(II) мають однакову електронну конфігурацію. Як тоді можна пояснити той факт, що комплекси платини, як правило, є діамагнітними, а комплекси нікелю – частіше парамагнітні?

13. Чим визначається межа між сильним і слабким полем, які фактори впливають на неї?

14. Пояснити положення лігандів у спектрохімічному ряду, виходячи з їх здатності утворювати π -зв'язки.

ЗАДАЧІ

Задача 1. За допомогою методу валентних зв'язків пояснити утворення комплексів: $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, $[\text{NiCl}_4]^{2-}$.

Задача 2. Використовуючи МВЗ, пояснити існування високоспінових і низькоспінових комплексів кобальту(III) і мангану(II) і розрахувати теоретичні значення їх спінових магнітних моментів.

Задача 3. Використовуючи правило Сіджвіка, вказати хімічні формули карбонілів мангану, феруму, кобальту і нікелю.

Задача 4. Пояснити, чому стійкість комплексу $[\text{AgPPh}_3]^+$ вища, ніж $[\text{AgNPh}_3]^+$?



Задача 5. Унаслідок відновлення $K_2[Ni(CN)_4]$ амальгамою натрію утворюється діамагнітна сполука з емпіричною формулою $K_2[Ni(CN)_3]$. Пояснити її можливу будову.

Задача 6. Відомо, що енергія розщеплення залежить від природи центрального атома і лігандів.

а) Який із комплексів має більше значення Δ : $[Co(CN)_6]^{3-}$ чи $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[PdCl_4]^{2-}$ чи $[PtCl_4]^{2-}$, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ чи $[CoF_6]^{3-}$, $[VCl_4]^0$ чи $[CoCl_4]^{2-}$, $[PtI_4]^{2-}$ чи $[PtCl_4]^{2-}$, $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ чи $[Co(H_2O)_6]^{3+}$? Відповідь пояснити.

б) Розташувати наведені нижче комплекси в ряд у міру зростання енергії розщеплення: $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Co(NCS)_4]^{2-}$, $[Ir(NH_3)_6]^{3+}$, $[Rh(NH_3)_6]^{3+}$.

в) Чому комплекси платини(II) утворюють переважно плоскочватратні комплекси, а комплекси нікелю – октаедричні?

Задача 7. Нижче наведено значення ефективних магнітних моментів деяких комплексів перехідних металів. Встановити, чи відносяться вони до числа високоспінових або низькоспінових, внутрішньоорбітальних або зовнішньоорбітальних. Описати електронні конфігурації, які відповідають вибраній вами класифікації і значенням магнітних моментів.

	μ_{ef}		μ_{ef}
1) $[Cr(dipy)_3]^{2+}$	3.3	9) $[Fe(phen)_3]^{3+}$	2.5
2) $[Mn(CN)_6]^{4-}$	1.8	10) $[CoF_6]^{3-}$	4.3
3) $[Mn(CN)_6]^{3-}$	3.2	11) $[Co(NO_2)_6]^{4-}$	1.8



4) $[\text{Mn}(\text{NCS})_6]^{4-}$	6.1	12) $[\text{CoCl}_4]^{2-}$	4.7
5) $[\text{Mn}(\text{acac})_3]^0$	5.0	13) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	0
6) $[\text{Fe}(\text{en})_3]^{2+}$	5.5	14) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	5.0
7) $[\text{Fe}(\text{dipy})_3]^{2+}$	0	15) $[\text{Ni}(\text{CO})_4]^0$	0
8) $[\text{FeF}_6]^{3-}$	6.0	16) $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	0

Задача 8. Розташувати наведені нижче комплекси кобальту в ряд у міру зростання частоти поглинання в їх електронних спектрах: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$, $[\text{CoF}_6]^{3-}$, $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$.

Задача 9. Пояснити, чому блакитний розчин сульфату купруму(II) у концентрованій соляній кислоті набуває зеленого забарвлення? Передбачити зсув смуги поглинання в електронних спектрах сульфату купруму в солянокислих розчинах і розчині амоніаку.

Задача 10. Метал утворює октаедричні комплекси складу $[\text{ML}']^{2+}$ і $[\text{ML}'']^{2+}$. Перший із них має фіалкове забарвлення. Яке забарвлення може мати другий комплекс, якщо відомо, що ліганд L'' створює більш слабе поле, ніж L' ?

Задача 11. Комплекс $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ – фіалковий, а комплекс $[\text{CrL}_6]^{2+}$ – зелений. Чи може ліганд L бути а) ціанід-іоном, б) хлорид-іоном?

Задача 12. Показати схематично розщеплення орбіталей у кристалічному полі для комплексу $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2$. Які магнітні властивості можна передбачити для цього комплексу?

Задача 13. Як у теорії кристалічного поля пояснюється утворення діамагнітних і парамагнітних комплексів феруму(II)?



Задача 14. Пояснити, чому октаедричні комплекси хрому(III) мають близькі за значенням магнітні моменти незалежно від природи ліганду, тоді як магнітні властивості октаедричних комплексів кобальту(III) залежать від природи лігандів.

Задача 15. Які комплекси нікелю(II) є низькоспіновими? А яку будову можуть мати високоспінові комплекси нікелю(II)? Спробуйте передбачити магнітні властивості комплексу $[\text{NiL}_4]^{2-}$ (L – монодентатний ліганд). Як вони будуть залежати від природи ліганду?

Задача 16. Нижче наведено теплоти гідратації ΔH (при 25°C) і величини розщеплення в октаедричному полі лігандів для деяких двовалентних металів. Побудувати графік залежності ΔH від числа d -електронів. Визначити енергію стабілізації в полі лігандів в одиницях Δ_o для різних високоспінових конфігурацій (від d^1 до d^9), пояснити загальне збільшення теплоти гідратації (ΔH) і наявність двох максимумів на одержаній кривій.

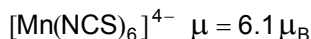
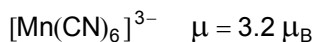
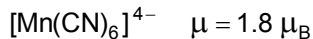
Іон металу	$-\Delta H$, ккал/моль	Δ_o , cm^{-1}
Ca^{2+}	590	0
V^{2+}	664	12600
Cr^{2+}	668	13900
Mn^{2+}	654	7800
Fe^{2+}	680	10400
Co^{2+}	697	9300
Ni^{2+}	716	8500
Cu^{2+}	717	12600
Zn^{2+}	701	0

Задача 17. Макроциклічний ліганд, який має чотири донорні атоми, утворює з перхлоратом нікелю діамант-



ний комплекс червоного кольору, а з тіоціанатом нікелю – парамагнітний комплекс блакитного кольору. Яка будова цих комплексів?

Задача 18. Пояснити причину різних значень магнітного моменту для комплексів мангану:



Задача 19. Відомо, що іони Co^{2+} і Mn^{2+} досить часто утворюють тетраедричні комплекси, а для іонів Ni^{2+} тетраедрична конфігурація зустрічається значно рідше. Пояснити ці факти, виходячи з ТКП. Використати значення ЕСКП, наведені в табл. 2.2.

Задача 20. Побудувати діаграми енергетичних рівнів і показати, як знімається виродження $3d$ -орбіталей в октаедричному і тетраедричному полях. Використати ці енергетичні діаграми і показати, як заселені орбіталі в таких випадках:

d^4 , октаедричне поле, низькоспіновий комплекс;

d^6 , тетраедричне поле, високоспіновий комплекс;

d^9 , плоскочватратне поле;

d^7 , октаедричне поле, високоспіновий комплекс.

Задача 21. Для комплексів яких іонів металів можна чекати правильних октаедричних комплексів: $\text{Cr}(\text{III})$, $\text{Mn}(\text{III})$, $\text{Mn}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{III})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$? Дати пояснення.

Задача 22. Який тип деформації координаційного поліедра можна чекати для октаедричних сполук титану(III), ванадію(IV)?

Задача 23. У чому різниця між лігандами сильного поля і лігандами слабого поля? Чому хлорид-іон є



лігандом слабого поля, тоді як нейтральна молекула амоніаку – лігандом кристалічного поля середньої сили, а неполярна молекула C_2H_4 – лігандом сильного поля?

Задача 24. Які орбіталі центрального атома в октаедричних комплексах можуть брати участь в утворенні π -зв'язків? Як впливає утворення донорно-акцепторних π -зв'язків на стійкість комплексів?

а ЛІТЕРАТУРА

1. Берсукер *И.Б.* Электронное строение и свойства координационных соединений. – Л.: Химия, 1986.
2. Костромина *Н.А.*, Кумок *В.Н.*, Скорик *Н.А.* Химия координационных соединений. – М.: Высш. шк., 1990.
3. Минкин *В.И.*, Симкин *Б.Я.*, Минаев *Р.М.* Теория строения молекул. – М.: Высш. шк., 1998.
4. Ордел *Л.* Введение в химию переходных металлов. – М.: Мир, 1964.
5. Стицин *В.И.*, Мартыненко *Л.И.* Неорганическая химия. – М.: Изд-во МГУ. – Ч. 1. – 1991; Ч. 2. – 1994.
6. Яцимірський *К.Б.*, Яцимірський *В.К.* Хімічний зв'язок. – К.: Вища шк., 1993.

Розділ 3

КОМПЛЕКСООУТВОРЕННЯ В РОЗЧИНІ



3.1. Ступінчастий характер комплексоутворення в розчині	61
<i>Практичні роботи</i>	65
3.2. Фактори, які впливають на стійкість комплексів у розчині.....	69
3.3. Кінетика реакцій комплексоутворення.....	75
<i>Лабораторні роботи</i>	87
3.4. Експериментальні методи визначення складу і стійкості комплексів у розчині.....	90
3.4.1. Найважливіші функції, що характеризують комплексоутворення в розчині	91
3.4.2. Спектрофотометричний метод.....	98
3.4.3. Потенціометричний метод	122
3.4.4. рН-потенціометричний метод.....	130
<i>Лабораторні роботи</i>	144
<i>Контрольні запитання</i>	158
<i>Задачі</i>	159
<i>Література</i>	165

3.1. СТУПІНЧАСТИЙ ХАРАКТЕР КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ В РОЗЧИНІ

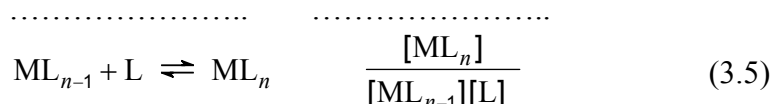
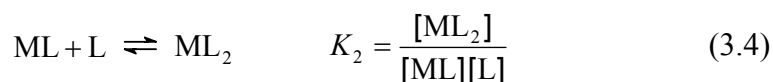
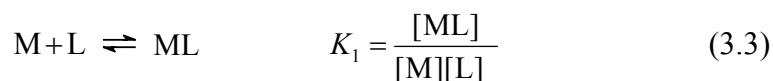
Утворення комплексів у розчині можна в загальному випадку представити так:



Ця рівновага характеризується загальною **константою утворення (стійкості) комплексу**:

$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n}. \quad (3.2)$$

Утворення комплексів та їх дисоціація мають переважно ступінчастий характер. При цьому кожна стадія характеризується **ступінчастою константою утворення (стійкості)**:



Як правило, ступінчасті константи зменшуються в ряду $K_1 > K_2 > K_3 > \dots > K_n$. Аномалії в цій залежності вказують на зміну в будові комплексів. Загальна і ступінчасті константи утворення пов'язані між собою простими рівняннями:

$$\beta_1 = K_1 = \frac{[ML]}{[M][L]}, \quad (3.6)$$

$$\beta_2 = K_1 \cdot K_2 = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2}, \quad (3.7)$$

$$\beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n}. \quad (3.8)$$

Наведені константи називаються концентраційними. Щоб одержати термодинамічні константи, потрібно замість концентрації використовувати активності іонів $a_i = fC$, де f – коефіцієнт активності, який звичайно менше одиниці. Тоді:

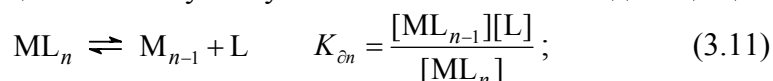
$$\beta_n = \frac{a_{ML_n}}{a_M \cdot a_L^n}. \quad (3.9)$$

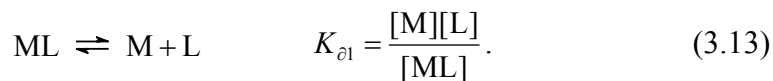
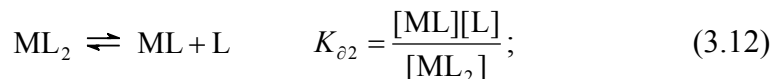
Важливість термодинамічних констант стійкості в тому, що вони пов'язані з вільною енергією Гібса рівняннями:

$$\Delta G = -RT \ln \beta_n \text{ і } \Delta G = -RT \ln K. \quad (3.10)$$

Таким чином, знаючи константи стійкості, можна розрахувати ΔG , а звідси й ентальпію та ентропію реакцій комплексоутворення. Але оскільки визначати коефіцієнти активності досить важко, то, як правило, визначають концентраційні константи стійкості. При цьому дослідження ведуть при постійній іонній силі розчину. Для створення постійної іонної сили до розчинів додають інертний електроліт (найчастіше нітрат або перхлорат натрію). Дослідження рекомендується проводити при іонній силі, що дорівнює 0.1, та температурі 25 °С.

Раніше стійкість комплексів характеризувалася також константами нестійкості (дисоціації), а кожна стадія дисоціації комплексу – ступінчастою константою дисоціації:





Загальна константа дисоціації дорівнює добутку ступінчастих констант:

$$K_{\partial} = K_{\partial 1} \cdot K_{\partial 2} \cdot \dots \cdot K_{\partial n}. \quad (3.14)$$

Константи дисоціації (загальна і ступінчасті) обернено пропорційні відповідним константам стійкості: $K_{\partial} = 1/\beta$.

Знаючи константи стійкості комплексів, можна проводити розрахунок рівноважних концентрацій лігандів, іонів металів, різних форм комплексів у розчині.

Задача 3.1. Обчислити концентрації іонів $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ та $[Co(NH_3)_5]^{3+}$ у 0.01 М розчині солі $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, вважаючи, що дисоціація відбувається переважно за першою стадією (ступінчаста константа стійкості $K_6 = 2.5 \cdot 10^4$).

Розв'язок. $[Co(NH_3)_6]^{3+} \rightleftharpoons [Co(NH_3)_5]^{3+} + NH_3$

$$K_6 = \frac{[Co(NH_3)_5]^{3+}}{[Co(NH_3)_6]^{3+} \cdot [NH_3]} = 2.5 \cdot 10^4;$$

$$[Co(NH_3)_5]^{3+} = x; [NH_3] = x; [Co(NH_3)_6]^{3+} = 0.01 - x;$$

$$K_6 = \frac{0.01 - x}{x^2} = 2.5 \cdot 10^4; x = 6.32 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л};$$

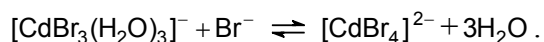
$$[Co(NH_3)_6]^{3+} = 9.37 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

Задача 3.2. Утворення бромідних комплексів кадмію характеризується логарифмами ступінчастих констант утворення $\lg K_1 = 1.56$, $\lg K_2 = 0.54$,

$\lg K_3 = 0.06$, $\lg K_4 = 0.37$. Як можна пояснити, чому $K_4 > K_3$?

Л

Розв'язок. Така аномалія може бути обумовлена структурними змінами. Відомо, що аквакомплекси кадмію є октаедричними. Утворення бромідних комплексів здійснюється за рахунок витіснення координованих молекул води бромід-іонами з утворенням октаедричних комплексів $[\text{CdBr}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$, $[\text{CdBr}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$, $[\text{CdBr}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^-$. Вхідження у внутрішню сферу четвертого іона броміду веде до утворення тетраедричного комплексу – міцнішого за попередній октаедричний:



До речі, це означає, що порівнювати міцність комплексів можна лише тоді, коли є впевненість, що всі вони мають однакову будову (усі, наприклад, октаедричні чи всі тетраедричні).

Якщо відомі константи стійкості комплексів, константи дисоціації лігандів (якщо ліганди є слабкими кислотами) та загальні концентрації металу і ліганду, то проводити розрахунок процесів комплексоутворення в розчині можна за допомогою комп'ютерної програми Species. Остання дозволяє визначати розподіл: 1) різних форм лігандів залежно від рН розчину і 2) різних форм комплексів залежно від рН розчину (при заданій загальній концентрації металу і ліганду), чи залежно від загальної концентрації ліганду в розчині (при постійному значенні рН).

ПРАКТИЧНІ РОБОТИ

**Вивчення розподілу комплексів
залежно від загальної концентрації лігандів
та pH за допомогою програми Species**



Практична робота 1. Побудувати діаграми розподілу форм в 0.01 М розчині малонової кислоти, $\text{HOOCCH}_2\text{COOH}$ (H_2L) залежно від pH розчину.

Дана кислота характеризується двома константами іонізації (дисоціації): $\lg K_1 = 5.0$, $\lg K_2 = 2.7$.

Для розрахунку розподілу різних форм ліганду та побудови відповідної діаграми, після завантаження програми Species у середовищі Windows, виконати такі операції:

1. У меню **File** вибрати команду **New**, що викличе появу сітки для інтерактивного вводу.

2. У підменю сітки **Reactants** у чарунці, де написано слово *Ligand*, надрукувати поверх нього слово *Malonic*.

3. Натиснути на чарунку для введення концентрацій та ввести 10.0 (10 ммоль).

4. Перейти до підменю **Constants**.

5. Натиснути на чарунку для першої константи та ввести 5.0 ($\lg K_1$).

6. Натиснути на чарунку під словом *Malonic* та ввести 1, під словом *hydrogen* – також 1. Це стехіометричні коефіцієнти для HL ; порядок їх вводу відповідає формі запису LH , оскільки зі специфіки програмування гідроген має бути останнім.

7. Натиснути на **Add Constant** та додати другу константу. Звернути увагу, що програма Species вимагає використання повних (не ступінчастих) констант дисоціації або стійкості ($\lg \beta$), де $\beta_2 = K_1 \cdot K_2$ або $\lg \beta_2 = \lg K_1 + \lg K_2$. Ввести величини 7.7, 1, 2 у три відповідні чарунки. 7.7 –

це величина $\lg \beta_2$ (тобто $\lg K_1 + \lg K_2$), а 1 та 2 – це стехіометричні коефіцієнти для $\text{LH}_2(\text{H}_2\text{L})$.

8. Натиснути на **pH** та вибрати необхідний діапазон pH (наприклад, від 2 до 8) шляхом виділення величини, яка потрібна. Після цього натиснути на **Calculate**.

9. Нарешті, натиснути на **Graphs** для одержання кривих розподілу (рис. 3.1).

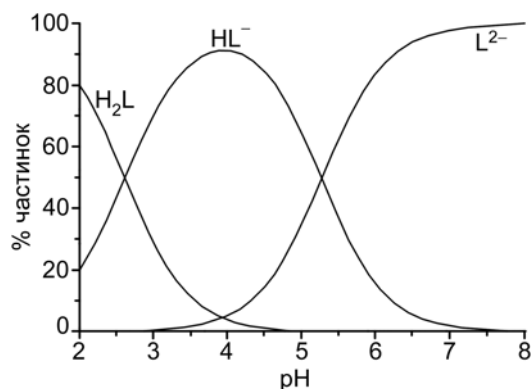


Рис. 3.1. Діаграма розподілу форм існування маленової кислоти (H_2L) залежно від pH

Уведені та розраховані дані можуть бути збережені на диску під заданим вами іменем шляхом натискання на блакитну іконку із зображенням дискети. При цьому записується файл із розширенням .SPC (наприклад, MALONIC.SPC), який може бути прочитаний лише програмою Species. Для збереження даних у форматі ASCII з метою подальшої обробки даних із використанням інших графічних та математичних програм (наприклад, ORIGIN), потрібно зайти в меню **Output** та вказати бажаний формат збереження результатів (у масових частках, абсолютних величинах концентрацій або в логарифмічних величинах).



Практична робота 2. Побудувати діаграми розподілу форм комплексів нікелю з амінооцтовою кислотою залежно від pH розчину.

Розрахунок розподілу частинок у системах метал – ліганд потребує додаткової інформації в таблиці вводу:

1. Додати символ металу та його концентрацію в підменю **Reactants**.

2. Підменю **Constants** має вміщувати величини $\lg \beta$ для всіх існуючих комплексів даного металу з даним лігандом та їх стехіометричні коефіцієнти додатково до констант дисоціації ліганду, про які говорилося вище. Тобто треба ввести величини констант стійкості комплексів ($\lg \beta_1 = 5.63$, $\lg \beta_2 = 10.40$, $\lg \beta_3 = 13.85$), констант дисоціації ліганду ($\lg \beta_1 = 9.64$, $\lg \beta_2 = 12.04$) та іонного добутку води 13.79 (при $\mu = 0.1$). Таблиця вводу констант та стехіометричних коефіцієнтів має такий вигляд:

	Lg beta	Ni	Ligand	Hydrogen
Aa	5.63	1	1	0
Bb	10.40	1	2	0
Cc	13.85	1	3	0
Dd	9.64	0	1	1
Ee	12.04	0	1	2
Ff	13.79	0	0	-1

3. Натиснути на **pH** та вибрати діапазон pH від 4 до 11. Після цього натиснути на **Calculate**.

4. Натиснути на **Graphs** для одержання кривих розподілу (рис. 3.2) та записати на диск файл з одержаними результатами.



Практична робота 3. Побудувати діаграми розподілу гідроксокомплексів алюмінію в системі $\text{Al}^{3+} - \text{H}_2\text{O}$ залежно від pH.

Якщо в системі можуть утворюватись осади, то для одержання кривих розподілу комплексів необхідно знати також добуток розчинності осаду. Так, у заданій системі

може утворюватись осад гідроксиду алюмінію $\text{Al}(\text{OH})_3$. Останній досить погано розчиняється при рН 5–7. У середовищах з більш високим значенням рН осад починає розчинятися завдяки утворенню комплексних частинок $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. При $\text{pH} < 5$ $\text{Al}(\text{OH})_3$ розчиняється завдяки утворенню акваіонів Al^{3+} , гідроксчастинок $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ олігомерних частинок $\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}$, $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{32}^{7+}$. Для того, щоб представити ці процеси на діаграмах розподілу, необхідно ввести відповідні константи гідролізу та добуток розчинності $\text{Al}(\text{OH})_3$.

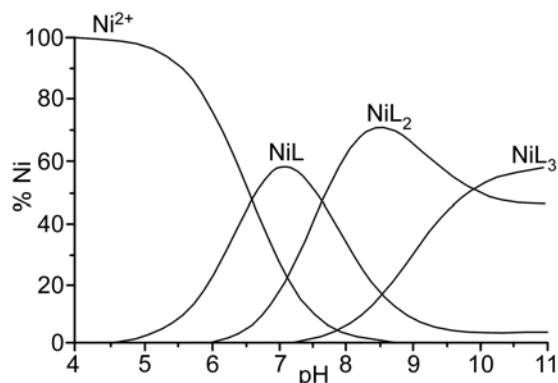


Рис. 3.2. Діаграма розподілу комплексів системи Ni^{2+} – гліцин (HL) – вода залежно від рН при співвідношенні $\text{Ni} : \text{HL} = 1 : 3$

1. Таблиця **Reactants** повинна вміщувати тільки один реагент – Al. Н виключається за умовчанням.

2. Таблиця **Constants** має вміщувати компоненти Al та Н. У таблиці гідроксокомплекси подаються як H_{-n} частинки, наприклад $\text{Al}_3(\text{OH})_2$ представляють як AlH_{-2} . Константи стійкості ($\lg \beta$) для гідроксокомплексів можуть бути переведені в константи для H_{-n} комплексів шляхом віднімання величини $\lg K_w = -14.0$ (при $\mu = 0$):

$\lg^* \beta_n = \lg \beta_n - n \cdot \lg K_w$. Відповідні величини $\lg^* \beta_1 = -4.95$; $\lg^* \beta_2 = -10.55$; $\lg^* \beta_3 = -17.25$; $\lg^* \beta_4 = -22.85$; $\lg^* \beta_{3,4} = -13.94$; $\lg^* \beta_{13,32} = -98.7$.

3. У третьому підменю **Solubility Data** ввести добуток розчинності AlH_3 . Величина, яку потрібно ввести ($\lg^* DP = 10$), відповідає реакції $M(OH)_n + nH^+ = M^{n+} + nH_2O$, для якої $\lg^* DP = \lg DP - n \cdot \lg K_w$.

4. Задати побудову графіку розподілу в діапазоні рН від 3 до 10. З одержаної діаграми (рис. 3.3) видно, що осад утворюється близько рН = 5.2, а при підвищенні рН приблизно до 8.0 осад починає розчинятися.

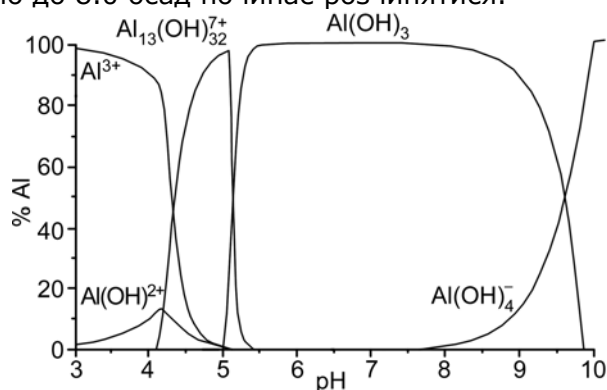


Рис. 3.3. Діаграма розподілу форм існування алюмінію в системі $Al^{3+} - H_2O$ залежно від рН

3.2. ФАКТОРИ, ЯКІ ВПЛИВАЮТЬ НА СТІЙКІСТЬ КОМПЛЕКСІВ У РОЗЧИНІ

Стійкість комплексів у розчині залежить від багатьох факторів: ступеня окиснення, радіуса й електронної будови центрального атома; природи донорних атомів ліганду, їх кількості й взаємного розміщення; природи розчинника. Було зроблено

багато спроб встановити кореляції між константами стійкості й властивостями центрального іона металу і лігандів. Однією з таких спроб є теорія жорстких і м'яких кислот та основ Пірсона. Було показано, що метали і ліганди, залежно від електронної конфігурації металу і донорного атома ліганду, можна поділити на три основні групи, які наведено в табл. 3.1. У межах кожної групи спостерігаються певні тенденції у зміні констант стійкості комплексів.

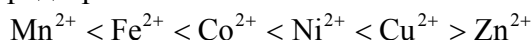
Таблиця 3.1. Класифікація металів і лігандів як кислот та основ Льюїса

Жорсткі	Проміжні	М'які
Метали		
Li ¹⁺ , Na ¹⁺ , K ¹⁺ , Be ²⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Mn ²⁺ , Al ³⁺ , Ga ³⁺ , In ³⁺ , Sc ³⁺ , La ³⁺ , Cr ³⁺ , Co ³⁺ , Fe ³⁺ , Ti ⁴⁺ , Zr ⁴⁺ , Hf ⁴⁺ , U ⁴⁺	Fe ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Pb ²⁺ , Sn ²⁺ , Sb ³⁺ , Bi ³⁺ , Rh ³⁺ , Ir ³⁺	Cu ¹⁺ , Ag ¹⁺ , Au ¹⁺ , Tl ¹⁺ , Tl ³⁺ , Hg ¹⁺ , Hg ²⁺ , Cd ²⁺ , Pd ²⁺ , Pt ²⁺ , Pt ⁴⁺
Ліганди		
H ₂ O, OH ⁻ , F ⁻ , Cl ⁻ , ROH, R ₂ O, SO ₄ ²⁻ , CO ₃ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , NH ₃ , RNH ₂	C ₅ H ₅ N, C ₆ H ₅ NH ₂ , Br ⁻ , N ₂ , NO ₂ ⁻ , SO ₃ ²⁻	R ₂ S, RSH, SCN ⁻ , PR ₃ , P(OR) ₃ , I ⁻ , CO, C ₂ H ₄
Тенденції у зміні стійкості комплексів		
F > Cl > Br > I O >> S > Se > Te N >> P > As > Sb	—	F < Cl < Br < I O << S ≈ Se ≈ Te N << P > As > Sb

Метали з ns^2np^6 оболонками мають низьку поляризованість і належать до "жорстких" кислот Льюїса. Вони утворюють комплекси з переважаючим вкладом іонної складової. Тому більшу стійкість мають комплекси "жорстких" металів із більш електронегативними лігандами (донорні атоми фтор, кисень, нітроген), які називаються "жорсткими" основами Льюїса. Для таких металів стійкість комплексів збільшується зі зростанням заряду і зменшенням радіуса центрального атома.

Метали з $ns^2np^6nd^{10}$ оболонками характеризуються високою поляризовністю; їх називають "м'якими" кислотами Льюїса. Для комплексів "м'яких" металів значний вклад в енергію зв'язку вносить ковалентна складова. Тому ці метали утворюють більш стійкі комплекси з "м'якими" лігандами (донорні атоми сірка, фосфор, йод), які мають меншу електронегативність і більш схильні до утворення ковалентних зв'язків. Метали з недобудованими d -оболонками належать до проміжного класу і для них можуть спостерігатись різні тенденції у зміні констант стійкості комплексів.

Константи стійкості багатьох комплексів корелюють зі значеннями енергії стабілізації кристалічним полем. Так, наприклад, стійкість низькоспінових комплексів даного центрального іона вища за високоспінові, що корелює зі значеннями ЕСКП. Стійкість високоспінових комплексів $3d$ -металів з нітроген- і оксигенвмісними лігандами змінюється в так званому ряді Ірвінга – Вільямса:



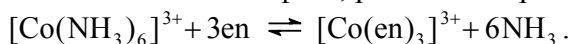
Цей ряд збігається, за винятком іона купруму, з розрахованими значеннями ЕСКП (табл. 2.2). Високу стійкість комплексів купруму(II) обумовлено додатковою стабілізацією тетрагонально деформованих комплексів за рахунок ефекту Яна – Телера (рис. 2.7).

Хелатний та макроциклічний ефект.

Правило циклів

Хелатні комплекси мають більш високу стійкість порівняно з комплексами з монодентатними лігандами з однаковими донорними атомами. Це так званий **хелатний ефект**, який кількісно оцінюється як різниця логарифмів констант стійкості

комплексів $M(L-L)$ і ML_2 , де $(L-L)$ – бідентатний ліганд (табл. 3.2). Щоб пояснити хелатний ефект, розглянемо рівновагу:



Кожна молекула етилендіаміну заміщує дві молекули амоніаку, тому число частинок у реакційній суміші збільшується, а отже ентропія системи зростає, тобто $\Delta S > 0$. Зміна ентальпії в цій реакції незначна, тому що енергія шести зв'язків $Co-N$ у комплексах $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ і $[Co(en)_3]^{3+}$ близька. Тому можна прийняти, що ентальпійний фактор вносить невеликий вклад у зміну вільної енергії реакції ($\Delta H \approx 0$):

$$\Delta G = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \approx -T\Delta S^\circ \quad (3.15)$$

Оскільки $\Delta S > 0$, то ΔG зменшується і, отже, відповідно до рівняння (3.10) константи стійкості хелатних комплексів повинні збільшуватись (табл. 3.2).

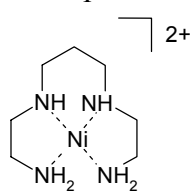
Слід зазначити, що хелатний ефект проявляється не завжди. Наприклад, комплекси аргентуму з амоніаком мають більшу стійкість, ніж комплекси з етилендіаміном. Це пов'язано з тим, що для однозарядних центральних атомів найхарактернішим є координаційне число 2 з лінійним розміщенням двох лігандів: $NH_3 - Ag - NH_3$, тоді як для етилендіаміну є характерним замикання циклу.

Таблиця 3.2. Стійкість деяких комплексів металів

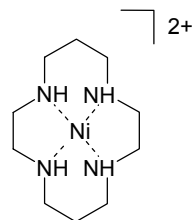
Комплекс	$\lg \beta$	Комплекс	$\lg \beta$
$[Ni(NH_3)_4]^{2+}$	7.9	$[Ni(en)_2]^{2+}$	13.8
$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	8.7	$[Ni(en)_3]^{2+}$	18.1
$[Cd(NH_3)_4]^{2+}$	7.4	$[Cd(en)_2]^{2+}$	10.2
$[NiPy_2]^{2+}$	2.8	$[Ni(dipy)]^{2+}$	7.0
$[CuPy_4]^{2+}$	6.0	$[Cu(dipy)_2]^{2+}$	14.2
$[Cu(en)_2]^{2+}$	20.0	$[Cu(pn)_2]^{2+}$	16.9

Al(acac) ₃	22.3	Fe(acac) ₃	26.2
-----------------------	------	-----------------------	------

Макроциклічні комплекси мають значно вищу стійкість порівняно не лише з монодентатними лігандами з аналогічними донорними атомами, але й із полідентатними хелатними лігандами, звичайно, якщо радіус і електронна будова центрального іона відповідає геометричним і електронним характеристикам макроциклу. За аналогією з хелатним ефектом таке зростання стійкості макроциклічних комплексів дістало назву **макроциклічного ефекту**. Так, наприклад, константи стійкості амінокомплексів при переході від монодентатних або хелатних амінів до макроциклічних зростає на 5–10 порядків:



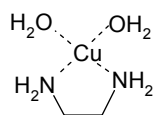
$$\lg \beta = 13.8$$



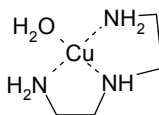
$$\lg \beta = 22.2$$

Детальніше макроциклічні комплекси розглянуто в підрозд. 4.3.

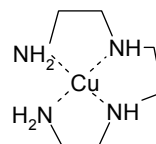
Стійкість комплексів залежить від стеричних факторів, наприклад, вона зменшується за наявності замісників біля донорного атома ліганду, а також від кількості циклів, які утворює даний ліганд, наприклад:



$$\lg \beta = 10.7$$

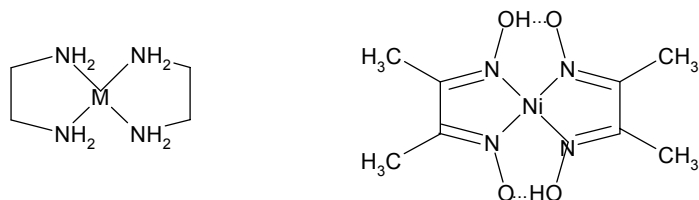


$$\lg \beta = 15.9$$

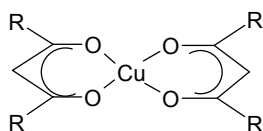


$$\lg \beta = 20.5$$

Л.О.Чугаєв встановив, що для хелатних комплексів важливим фактором є розмір циклу. Найбільшу стійкість мають п'ятичленні цикли, оскільки, як показали розрахунки, вони стерично ненапружені, тобто мають геометрично вигідну будову. Так, добре відомі міцні комплекси, що утворюють етилендіамін, диметилглюксим, 2,2'-дипіридил та багато інших лігандів, що при координації формують п'ятичленні цикли:



Стійкими є також шестичленні хелатні комплекси, особливо, коли ліганд містить кон'юговану систему зв'язків, як, наприклад, у β -дикетонатних комплексах:



У цьому випадку утворюються плоскі шестичленні цикли, тоді як цикли, що не мають системи кон'югованих зв'язків, неплоскі та їх стійкість дещо нижча від аналогічних п'ятичленних циклів (табл. 3.2). Тричленні, чотиричленні цикли згідно з правилом Чугаєва є стерично напруженими і нестійкими. Унаслідок цього багато сполук, що мають два і більше потенційних донорних атомів, не утворюють циклічних сполук. Типовими прикладами є гідразин $\text{NH}_2\text{--NH}_2$ і сечовина $\text{OC}(\text{NH}_2)_2$, які в реакціях комплексоутворення ведуть себе як монодентатні ліганди, оскільки утворення тричленних і чотиричленних циклів є невігідним.

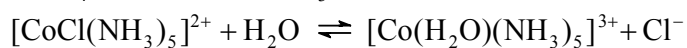
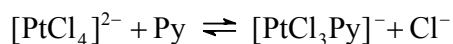
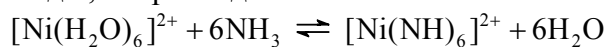
Проте в деяких випадках потрібно враховувати не лише геометричні фактори, але і природу донорних атомів лігандів. Так, чотиричленні цикли дуже напружені й повинні бути нестійкими, проте відомо багато протилежних прикладів. Особливо стійкі чотиричленні цикли утворюють діетилдитіокарбамат- і діетилдитіофосфінат-іони з металами, що мають 18-електронну або близьку до них оболонку, які здатні бути донорами електронів:



Ці комплекси стабілізуються за рахунок утворення π-дативних зв'язків між іоном металу і донорними атомами сірки, що мають вакантні *d*-орбіталі. Крім того, у комплексах відбувається безпосередня взаємодія між металом і атомом ліганду металоциклу (карбоном або фосфором), що приводить до додаткової стабілізації комплексів.

3.3. КІНЕТИКА РЕАКЦІЙ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ

Багато реакцій комплексоутворення оснований на реакціях обміну лігандів, наприклад:



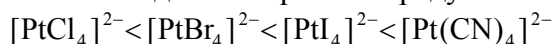
Можливість перебігу таких реакцій визначається як термодинамічними, так і кінетичними факторами. Термодинаміка процесів комплексоутворення характеризується константами стійкості комплексів. З термодинамічного погляду комплекси характеризуються як стійкі чи нестійкі залежно від

величини констант стійкості. Останні дають можливість визначити принципову можливість перебігу даної реакції комплексоутворення. Проте не менш важливою характеристикою таких реакцій є їх швидкість, яка визначається константою швидкості й показує *наскільки швидко в системі досягається стан рівноваги*. Так, наприклад, для Co(III), Pt(IV), а також Pt(II) відомо багато ізомерів. Це обумовлено високою стійкістю внутрішньої сфери і малою швидкістю реакцій внутрішньосферного обміну лігандів для цих іонів. Для комплексів металів, у яких реакції обміну лігандів проходять швидко, виділити всі можливі ізомери неможливо, тому що в розчині дуже швидко досягається стан рівноваги, і в результаті реакцій заміщення лігандів утворюється, як правило, лише один, термодинамічно найстійкіший комплекс.

Комплекси, у яких обмін лігандів проходить швидко, називаються **лабільними**. Комплекси, для яких реакції проходять повільно або практично не проходять, називаються **інертними**.

Не можна змішувати поняття *стійкий* і *нестійкий* з поняттями *інертний* і *лабільний*. Лабільність – це кінетичний параметр, а стійкість – термодинамічний і між ними немає прямої залежності. Термодинамічно стійкі комплекси можуть бути як інертними, так і лабільними. Наприклад, ціанідні комплекси нікелю дуже стійкі, проте характеризуються високою швидкістю обміну лігандів, тобто є лабільними. Комплекси $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ і $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ близькі за стійкістю, проте комплекс феруму лабільний і легко вступає в реакції обміну, а аквакомплекс хрому – інертний і замінити молекули води у внутрішній координаційній сфері хрому на інші ліганди досить важко. Константи швидкості реакцій обміну лігандів за участі цих іонів відрізняються на кілька порядків. Характерним прикладом невідповідності між константами

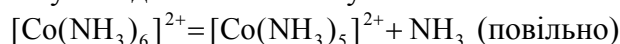
стійкості та інертністю комплексів є також ацидокомплекси платини(II). Стійкість для них зростає в ряду:



Проте в цьому ж напрямі зростає і швидкість реакцій заміщення лігандів, тобто зростає лабільність комплексів (зменшується інертність).

Для характеристики реакцій заміщення лігандів важливо знати їх механізм. Розрізняють три основні механізми реакцій заміщення лігандів: дисоціативний, який позначають літерою **D**, асоціативний – **A** і механізм синхронного обміну – **I**.

Дисоціативний механізм (D) допускає утворення проміжного активного комплексу з меншим координаційним числом, ніж у вихідного комплексу:



Далі вільне місце в координаційній сфері посідає інший ліганд:



Лімітуючою стадією процесу заміщення в даному випадку є перша стадія дисоціації комплексу; швидкість реакції є пропорційною концентрації утворюваного комплексу, тобто дана реакція є реакцією першого порядку:

$$v = k [\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$$

Реакції дисоціативного заміщення більш характерні для октаедричних комплексів; унаслідок дисоціативного відщеплення ліганду в координаційній сфері звільняється місце для іншого ліганду.

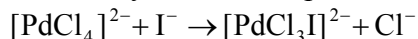
Згідно з **асоціативним механізмом (A)** заміщення лігандів у координаційній сфері відбувається через стадію приєднання додаткового ліганду й утворення проміжного комплексу з більшим координаційним числом центрального атома. Ця стадія є лімітуючою і таким чином визначає швидкість процесу:



Утворений проміжний комплекс швидко переходить у стабільну форму:



Загальна реакція обміну лігандів виражається рівнянням:



і є реакцією другого порядку. Швидкість такої реакції визначається як $v = k [\text{PdCl}_4^{2-}] [\text{I}^-]$.

Реакції, які відбуваються за асоціативним механізмом, є більш характерними для плоскоквadratних комплексів, що пов'язано з наявністю вільного місця для координації додаткового ліганду. Швидкість таких реакцій залежить не тільки від природи вихідного комплексу, але і природи вхідного ліганду. Наприклад, швидкість реакцій заміщення у плоскоквadratних комплексах Pt^{2+} і Pd^{2+} залежно від природи вхідного ліганду збільшується в ряду: $\text{H}_2\text{O} < \text{Cl}^- < \text{I}^- < \text{CN}^-$, CO .

При **механізмі синхронного обміну (I)** реакція відбувається за такою схемою:



Відщеплення ліганду і приєднання нового відбувається майже одночасно через утворення активованого комплексу, а не реального проміжного продукту, який може бути зареєстрованим тим чи іншим методом. Залежно від того, яка стадія випереджає, розрізняють синхронно-дисоціативний (I_d) і синхронно-асоціативний (I_a) механізми. Механізм синхронного обміну характерний для багатьох реакцій октаедричних комплексів. Енергетичні профілі реакцій із різними типами механізмів зображено на рис. 3.4.

Особливо велике значення мають дослідження кінетики реакцій заміщення молекул води в аквакомплексах, тому що в реакціях синтезу комплексів у розчинах ми найчастіше маємо справу не з

вільними катіонами металів, а з їх аквакомплексами. На рис. 3.5. показано швидкість обміну молекул води в аквакомплексах деяких металів. Унаслідок численних досліджень було встановлено, що швидкість реакцій обміну лігандів в октаедричних комплексах – $[M(H_2O)_6]^{n+} + L \rightarrow [M(H_2O)_5L]^{n+} + H_2O$ – мало або зовсім не залежить від природи вхідного ліганду і є практично такою ж самою як швидкість обміну молекул води в аквакомплексах.

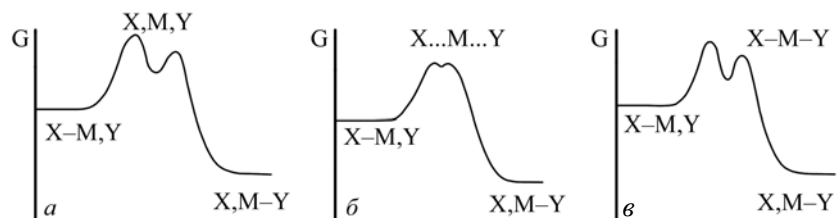


Рис. 3.4. Енергетичні профілі реакцій, які відбуваються за механізмом: дисоціативним (а), синхронного обміну (б), асоціативним (в)

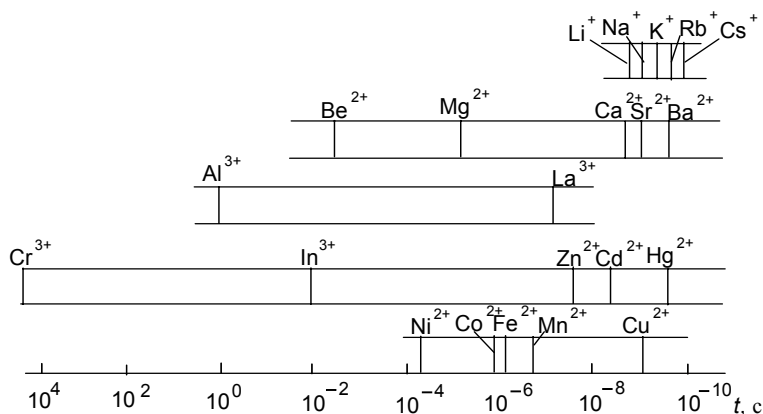


Рис. 3.5. Швидкість обміну молекул води в аквакомплексах

Як видно з рис. 3.5, аквакомплекси переважної більшості металів є лабільними. Інертними є лише аквакомплекси хрому(III), а також родію(III), іридію(III) і рутенію(III). Загальної теорії, яка могла б пояснити кінетичні властивості тих чи інших комплексів, немає,

проте встановлено певні закономірності зміни констант швидкості реакцій.

Комплекси іонів лужних і лужноземельних металів (*s*-метали) завжди лабільні, причому лабільність зростає зі збільшенням радіуса іона; серед іонів із близькими радіусами більш лабільними є ті, що мають менший заряд. Така ж залежність лабільності комплексів від радіуса іонів спостерігається для рідкоземельних металів і металів з електронною оболонкою d^{10} (Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+}).

У ряду *d*-металів однозначних залежностей від радіусів іонів не існує. Проте є певний взаємозв'язок між лабільністю й електронною будовою цих іонів:

- Комплекси *3d*-металів з електронною конфігурацією d^0 і d^{10} – лабільні; обмін лігандів у них відбувається переважно за дисоціативним механізмом.

- Комплекси металів з електронною конфігурацією d^3 і d^8 , які мають найбільшу енергію стабілізації у кристалічному полі, як правило, досить інертні. Причому при збільшенні номера періоду інертність комплексів збільшується, наприклад: $\text{Ni(II)} < \text{Pd(II)} \ll \text{Pt(II)}$.

- Високоспінові октаедричні комплекси металів з d^4 – d^7 електронними оболонками – лабільні, а низькоспінові мають досить високу інертність, що в методі кристалічного поля пов'язують із великим значенням енергії стабілізації Δ_o . Характерний приклад – низькоспінові комплекси кобальту(III). Саме з їх інертністю пов'язано можливість синтезу багатьох геометричних ізомерів і стереоізомерів.

- Комплекси металів з d^4 і d^9 електронною конфігурацією (наприклад, Cr^{2+} , Cu^{2+}) мають високу лабільність, оскільки внаслідок ефекту Яна – Телера в них є послабленим зв'язок із двома аксіальними лігандами, що сприяє перебігу реакцій за дисоціативним механізмом.

▪ Для октаедричних комплексів можна в цілому передбачити їх кінетичні властивості, користуючись методом валентних зв'язків. Зовнішньоорбітальні комплекси, тобто комплекси з sp^3d^2 -гібридизацією, а також внутрішньоорбітальні (d^2sp^3 -гібридизація) комплекси з d^0 -, d^1 - або d^2 -конфігурацією іонів металів найчастіше є лабільними. Їх лабільність пов'язана з наявністю вакантних орбіталей металу, які можуть використовуватись для координації сьомого ліганду й утворення проміжного комплексу у випадку, коли реакції заміщення відбуваються за асоціативним механізмом. Внутрішньоорбітальні (низькоспінові) комплекси для електронних конфігурацій d^3-d^6 (Cr^{2+} , Co^{3+} , Fe^{2+}) не мають вакантних d -орбіталей і переважно є інертними.

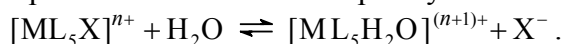
▪ Реакції обміну лігандів для плоскоквадратних комплексів відбуваються майже завжди за асоціативним механізмом, чому сприяє низька величина координаційного числа. Наприклад, утворення квадратних комплексів є характерним для іонів $Ni(II)$, та $Pt(II)$. Проте комплекси нікелю є лабільними, оскільки $Ni(II)$ схильний також до утворення сполук із координаційними числами 5 і 6, а комплекси $Pt(II)$ – інертні, оскільки для неї координаційне число 4 є найхарактернішим. Тому реакції обміну лігандів у них відбуваються в 10^6 – 10^5 разів повільніше, ніж для комплексів нікелю(II). Мабуть через те більшість робіт із кінетики та механізму реакцій заміщення у плоскоквадратних комплексах виконано саме для комплексів платини.

Для дослідження кінетики тієї чи іншої реакції і визначення її швидкості необхідно знати зміну концентрації хоча б одного із реагентів або продуктів реакції з часом. Для визначення концентрації речовин застосовують хімічні та фізико-хімічні методи аналізу. З хімічних методів найпоширенішими є об'ємні методи. При застосуванні фізико-хімічних методів

аналізу вимірюють зміну в часі якої-небудь фізичної властивості системи, наприклад оптичної густини, електропровідності, показника заломлення тощо.

Реакції обміну лігандів, кінетику яких вивчають із застосуванням хімічних або фізико-хімічних методів аналізу, мають відповідати певним вимогам: а) швидкість реакції має знаходитися в певних межах, оскільки реакції, що перебігають дуже швидко або дуже повільно, є не зручними для аналітичних цілей; б) концентрацію індикаторної речовини необхідно вимірювати простим і швидким методом; в) концентрація досліджуваної речовини під час вимірювань не повинна суттєво змінюватися.

Найкраще задовольняють цим вимогам, а тому і найбільше дослідженими є реакції заміщення молекулою води ацидолігандів у кінетично інертних комплексах кобальту(III) і хрому(III). Такі реакції називаються реакціями акватації. Результати дослідження кінетики реакцій акватації дозволяють визначити переважні механізми їх перебігу:



Для вивчення кінетики такої реакції готують серію водних розчинів координаційної сполуки заданої концентрації та поміщають їх до термостату, де підтримують певну температуру з точністю до ± 0.1 °C. Через рівні проміжки часу одну з пробірок дістають із термостату, швидко "заморожують рівновагу" (наприклад, у посудині з кригою) та після охолодження визначають у розчині концентрацію ацидоліганду X, витісненого з внутрішньої сфери комплексу. Отримані експериментальні дані можна обробити за допомогою рівняння

$$\ln \left(1 - \frac{C_t}{C_0} \right) = -kt, \quad (3.16)$$

де C_t – концентрація ліганду X (моль/л), витісненого з внутрішньої сфери комплексу в момент часу t (с); C_0 –

початкова концентрація комплексу (моль/л); k – константа швидкості реакції (c^{-1}). Якщо залежність $\ln(1 - C_t/C_0) = -kt$ має лінійний характер, то це означає, що реакція акватації, яка досліджується, описується рівнянням першого порядку.

Дуже важливе значення мають дослідження впливу іонної сили розчину, неводних добавок, температури на перебіг реакцій акватації. Як правило, добавка неводного розчинника, здатного змішуватися з водою, помітно впливає на швидкість реакції.

Вивчення кінетики реакцій акватації при різних температурах дає можливість отримати термодинамічні характеристики цих реакцій. Наприклад, із залежності $\ln k - 1/T$ можна визначити енергію активації реакції, оскільки константа швидкості реакції k зв'язана з енергією активації E_a (Дж · моль⁻¹) рівнянням Ареніуса:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT}, \quad (3.17)$$

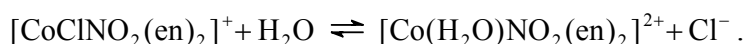
де k_0 – передекспоненційний фактор; R – універсальна газова стала, що дорівнює 8.31 Дж · моль⁻¹ · K⁻¹. Знаючи величину E_a , можна розрахувати значення ентропії активації ΔS^* (Дж · моль⁻¹ · K⁻¹)

$$\Delta S^* = R \left(\ln k - \ln \frac{k_B T}{h} \right) + \frac{E_a}{T}, \quad (3.18)$$

де k_B – стала Больцмана; h – стала Планка.

Приклад. Вивчення швидкості процесу акватації $\text{цис-}[\text{CoClNO}_2(\text{en})_2]^+$ потенціометричним методом [16].

Реакція акватації даного комплексу описується таким рівнянням:



Для виконання роботи наважку комплексу розчиняють у мінімальному об'ємі води за кімнатної температури, додають необхідну кількість азотної кислоти для запобігання лужному гідролізу ($\text{pH} = 4.5$), якщо потрібно, то органічний розчинник і розчин розбавляють водою до 250 мл. Потім у пробірки з пришліфованими пробками відбирають із виготовленого розчину 7–9 проб (по 25 мл) і вміщують їх у термостат, підтримуючи задану температуру з точністю $\pm 0.1^\circ\text{C}$. Через певні проміжки часу (10–20 хв) пробірки з розчином по одній виймають із термостата і вміщують для охолодження в посуд із кригою. Після охолодження проб розчини аналізують.

Концентрацію витіснених із внутрішньої сфери хлорид-іонів визначають потенціометричним титруванням нітратом аргентуму. З цією метою використовується електролітична комірка, де як індикаторний беруть срібний електрод, а як електрод порівняння – каломельний електрод. *ЕРС* вимірюють за допомогою потенціометра. Для того, щоб стрибок потенціалу в еквівалентній точці був більш чітким, перед титруванням до проби додають рівний об'єм ацетону, що сповільнює реакцію акватації. При визначенні концентрації хлорид-іонів, витіснених із внутрішньої сфери, необхідно враховувати концентрацію зовнішньосферних хлорид-іонів.

Щоб дослідити вплив початкової концентрації комплексу на кінетику реакції заміщення іона хлору в комплексі готують три серії розчинів із загальними концентраціями комплексу: $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $2.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. У кожній із цих серій визначається концентрація витіснених іонів хлору C_t у момент часу t . Знаючи початкову концентрацію комплексу C_0 , будують графічну залежність $\ln(1 - C_t / C_0) = f(t)$ (рис. 3.6). Вона є лінійною, не залежить від початкової концентрації комплексу, а це означає, що дана реакція акватації задовільно описується

рівнянням першого порядку.

Досліджено вплив на реакцію акватації добавок ацетону і метанолу (10–40 мас. %) для $5 \cdot 10^{-3}$ М розчинів комплексу. Як видно з рис. 3.7, швидкість реакції акватації помітно зменшується у присутності неводних добавок, особливо сильно сповільнює реакцію додавання ацетону. При цьому порядок реакції відносно концентрації комплексу залишається незмінним.

Для водно-органічних розчинів вивчено температурну залежність швидкості реакції акватації в інтервалі 20–40 °С. Одержані дані наведено в табл. 3.3. Встановлено, що температурна залежність константи швидкості реакції задовільно описується рівнянням Ареніуса. На рис. 3.8 зображено графік залежності швидкості реакції акватації *цис*-[CoClNO₂(en)₂]⁺ у присутності (40 мас. %) ацетону від температури.

Отримані кінетичні результати оброблено за допомогою методу найменших квадратів, що дозволило розрахувати параметри рівняння Ареніуса (енергію активації, передекспоненційний фактор), а також розрахувати ентропії активації (3.17, 3.18). Результати розрахунків наведено в табл. 3.4.

Таблиця 3.3. Температурна залежність реакції акватації 0.01 М розчину *цис*-[CoClNO₂(en)₂]⁺ у водно-органічних розчинах

Органічна добавка	Масова частка, %	$k \cdot 10^5, \text{с}^{-1}$ при $t, ^\circ\text{C}$				
		20	25	30	35	40
Метанол	40	1.38	2.67	4.89	8.68	15.20
Ацетон	40	0.93	1.79	3.31	5.89	11.20

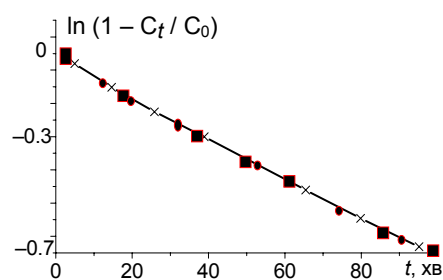


Рис. 3.6. Кінетика реакції аквації водного розчину $\text{cis-}[\text{CoClNO}_2(\text{en})_2]^+$ при 25 °С: концентрація комплексу дорівнює: $\blacksquare - 1 \cdot 10^{-2}$, $\bullet - 5 \cdot 10^{-3}$ і $\times - 2.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л

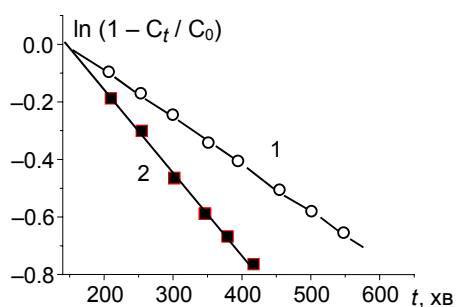


Рис. 3.7. Кінетика реакції аквації 0.01 М розчину $\text{cis-}[\text{CoClNO}_2(\text{en})_2]^+$ при 25 °С у присутності 40 % ацетону (1) і 40 % метанолу (2)

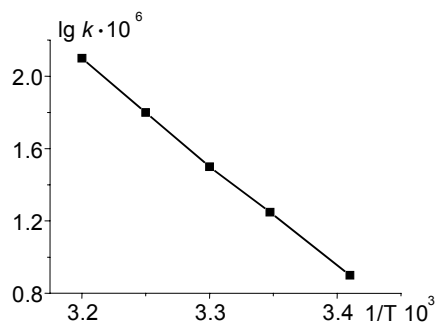


Рис. 3.8. Температурна залежність швидкості реакції аквації $\text{cis-}[\text{CoClNO}_2(\text{en})_2]^+$ (у присутності 40 % ацетону)

Таблиця 3.4. Кінетичні результати для реакції акватації 0.01 М розчину $\text{cis-[CoClNO}_2(\text{en})_2]^+$ у водно-органічних розчинах

Органічна добавка	Масова частка, %	Концентрація води, моль/л	$k \cdot 10^5, \text{с}^{-1}$	E_a , кДж/моль	ΔS^\ddagger , Дж · моль · К ⁻¹
Метанол	10	49.1	7.65	—	—
	20	42.9	5.80	—	—
	30	37.0	4.17	—	—
	40	31.2	2.67	21.8±0.2	-35.1
Ацетон	10	49.2	7.13	—	—
	20	43.1	5.02	—	—
	30	37.1	3.08	—	—
	40	31.2	1.79	22.5±0.4	-28.9

ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ



Лабораторна робота 1

Дослідження кінетики реакцій акватації $\text{cis-[CoClNO}_2(\text{en})_2]^+$ спектрофотометричним методом [17]

Якщо кінетична реакція супроводжується зміною забарвлення розчину, то, вимірюючи його оптичну густину, можна спостерігати за зміною концентрації індикаторної речовини із часом.

На початку роботи потрібно дослідити спектри поглинання водного і водно-ацетонового (1 : 1) розчинів комплексу і продукту його акватації у видимій і УФ областях. Переконайтесь, що у водному і водно-ацетоновому розчинах спектри не відрізняються, тобто у водно-ацетоновому розчині, як і у воді, відбувається процес заміщення хлорид-іона молекулою води, а не органічного розчинника. Визначити робочу довжину хвилі, тобто довжину хвилі, за якої зміна молярного

коефіцієнта поглинання у процесі акватації є найбільшою.

Для дослідження впливу концентрації комплексу на швидкість реакції приготувати три серії водних розчинів із концентраціями вихідного комплексу: $3 \cdot 10^{-2}$, $1 \cdot 10^{-2}$ і $2.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л (воду попередньо витримати в термостаті при 25 °C протягом 30 хв). Помістити розчини в термостатовану кювету і виміряти зміну оптичної густини розчинів на спектрофотометрі при $\lambda = 540$ нм через такі проміжки часу: 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 хв. Константу швидкості реакції акватації k визначають із рівняння:

$$\ln \frac{A_0 - A_\infty}{A_t - A_\infty} = kt, \quad (3.19)$$

де A_0 – початкова оптична густина; A_t – оптична густина в момент часу t ; A_∞ – кінцева оптична густина після закінчення реакції акватації. Встановити, чи впливає концентрація комплексу на швидкість акватації *цис*-[CoClNO₂(en)₂]⁺.

Дослідити вплив ацетону на швидкість реакції акватації. Для цього приготувати ваговим методом водно-ацетонові суміші:

вода, г:	22.5	20.0	17.5	15.0
ацетон, г:	2.5	5.0	7.5	10.0

Витримати їх у термостаті при 25 °C протягом 30 хв, всипати наважку комплексу ($2.5 \cdot 10^{-4}$ моль), перемішати до розчинення кристалів, після чого помістити в термостатовану кювету і виміряти зміну оптичної густини розчину на спектрофотометрі при $\lambda = 540$ нм через 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 хв.

Аналогічно дослідити кінетику акватації *цис*-[CoClNO₂(en)₂]⁺ за температур 20, 30 і 40 °C при концентрації комплексу 0.01 моль/л. Визначити вплив температури на швидкість акватації комплексу. Побудувати графічну залежність $\ln k - f(1/T)$ і за рівнянням Ареніуса розрахувати

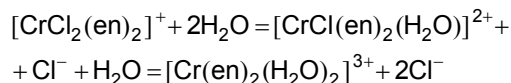
енергію й ентропію активації.



Лабораторна робота 2

Дослідження кінетики акватації *цис*-[CrCl₂(en)₂]Cl потенціометричним методом [18]

У розчині *цис*-[CrCl₂(en)₂]Cl відбуваються такі перетворення:



Концентрацію іонів хлору [Cl⁻], які утворюються внаслідок реакції акватації, можна визначити потенціометричним методом. Для цього вимірюють потенціал хлорсрібного електрода, який поміщають у розчин солі *цис*-[CrCl₂(en)₂]Cl. Як електрод порівняння використовують каломельний електрод, який занурюють у розчин хлориду калію з точно визначеною концентрацією. Як проміжний використовують 0.1 М розчин HNO₃. За допомогою потенціометра вимірюють потенціал електрохімічного ланцюга:



і розраховують концентрацію іонів хлору в розчині *цис*-[CrCl₂(en)₂]Cl у даний момент часу за рівнянням:

$$E = \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{[\text{Cl}^-]_{\text{комп}}}{[\text{Cl}^-]_{\text{ст}}},$$

де [Cl⁻]_{комп} – концентрація хлорид-іонів у даний момент часу,

[Cl⁻]_{ст} – концентрація хлорид-іонів стандартного розчину KCl.

Константа швидкості реакції розраховується за формулою:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{[\text{CrCl}_2(\text{en})_2]_0^+}{[\text{CrCl}_2(\text{en})_2]_t^+},$$

де *k* – константа швидкості реакції (с⁻¹); *t* – час з початку досліду (с); [CrCl₂(en)₂]Cl – вихідна концентрація комплексу (моль/л); [CrCl₂(en)₂]_{*t*}⁺ – концентрація комплексу в момент часу

(t). Будують графік залежності $\ln[\text{CrCl}_2(\text{en})_2]_t^+$ від t , з якого визначають константу швидкості реакції.

Для виконання завдання готують розчин комплексу точно визначеної концентрації (0.001–0.01 моль/л), для чого взятую на аналітичних терезах розраховану наважку комплексу розчиняють у воді в мірній колбі на 100 мл, причому в момент додавання води включають секундомір. Розчин відразу переносять до термостатованої комірки із хлорсрібним електродом і протягом 2 год через кожні 10 хв вимірюють EPC . Результати вимірювань заносять до електронної табл. Excel (табл. 3.5) і проводять розрахунки константи швидкості реакції.

Аналогічні виміри проводять за температур 20, 30, 40 і 50 °С і обчислюють за рівнянням *Ареніуса* енергію активації і передекспоненційний фактор.

Таблиця 3.5. Результати дослідження кінетики реакції акватації *цис*- $[\text{CrCl}_2(\text{en})_2]\text{Cl}$

	A	B	C	D	E
1	Час з початку реакції, хв	EPC , В	$[\text{Cr}]$, моль/л	$[\text{CrCl}_2(\text{en})_2]\text{Cl}$, моль/л	k , с ⁻¹
2	0				
3	10				
4	20				

3.4. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ СКЛАДУ І СТІЙКОСТІ КОМПЛЕКСІВ У РОЗЧИНІ

Комплексоутворення викликає зміни деяких фізико-хімічних характеристик розчинів. Вимірюючи зміну того чи іншого параметра системи, можна розраховувати склад і константи утворення комплексів. Залежно від того, яка властивість системи вимірюється, експериментальні методи дослідження реакцій комплексоутворення поділяються на

спектрофотометричні, потенціометричні, полярографічні тощо. Більшість проведених на сьогодні досліджень у розчинах виконано методами рН-потенціометрії і спектрофотометрії. Проте останнім часом усе частіше використовуються також такі методи, як калориметрія, ЯМР, ЕПР і спектроскопія комбінаційного розсіювання (КР).

Приблизно до 70-х рр. математична обробка експериментальних результатів проводилась графічними методами з використанням допоміжних функцій (підрозд. 3.4.1). Проте з розвитком комп'ютерної техніки були розроблені методи чисельної обробки експериментальних даних, які ґрунтуються на методі найменших квадратів, і взагалі не потребують використання допоміжних функцій і знання графічних методів розрахунку. Проте неодноразово відзначалось, що дослідники мають володіти цими методами і вміти проводити попередній графічний аналіз процесів комплексоутворення в системі, щоб запобігти грубим помилкам, які можуть виникати при механічному використанні комп'ютерних методів розрахунку.

3.4.1. Найважливіші функції, що характеризують комплексоутворення в розчині

Для розрахунків констант стійкості комплексів використовують різні допоміжні функції, а саме: функцію Б'єррума (\bar{n}), функцію Фронеуса (Φ), мольну частку комплексу (α). Ці функції можна використовувати лише в разі утворення в розчині одноядерних комплексів. Ця умова, як правило, легко досягається при дослідженні розбавлених розчинів.

Функція Б'єррума (функція утворення):

$$\bar{n} = \frac{C_L - [L]}{C_M} \quad (3.20)$$

де \bar{n} – це середнє координаційне число, яке визначається відношенням концентрації зв'язаного в комплекс ліганду до загальної концентрації іонів металу.

Функція \bar{n} може змінюватись від нуля, коли комплексоутворення відсутнє, до максимально можливого координаційного числа (N). Вона пов'язана з константами стійкості такими співвідношеннями:

$$\bar{n} = \frac{[ML] + 2[ML_2] + \dots + N[ML_N]}{[M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_N]} = \frac{\sum_{i=1}^N i[ML_i]}{[M] + \sum_{i=1}^N [ML_i]}, \quad (3.21)$$

$$\bar{n} = \frac{\beta_1[L] + 2\beta_2[L]^2 + \dots + i\beta_i[L]^i + \dots + N\beta_N[L]^N}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_N[L]^N}, \quad (3.22)$$

де: C_L – загальна концентрація ліганду; C_M – загальна концентрація металу; $[ML_i]$ – рівноважна концентрація комплексу ML_i ; $[L]$ – рівноважна концентрація ліганду. Як видно з рівняння (3.22), $\bar{n} = f([L])$. Крива, що виражає залежність $\bar{n} = f(\lg [L])$, називається кривою утворення системи (рис. 3.9, 3.10).

З кривої утворення можна визначити ступінчасті константи стійкості комплексів. Для визначення наближених значень констант допускають, що при $n = \bar{n} - 0.5$ у розчині існують у рівновазі лише два комплекси: ML_{n-1} і ML_n , а концентрація інших комплексів є незначною і нею можна знехтувати. Тоді значення ступінчастої константи стійкості можна обчислити за формулою:

$$K_n = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}]} = \frac{1}{[L]_{n = \bar{n} - 0.5}}, \quad (3.23)$$

тобто ступінчаста константа стійкості дорівнює одиниці, поділений на рівноважну концентрацію ліганду, яка відповідає точкам з $\bar{n} = 0.5, 1.5, 2.5$ тощо.

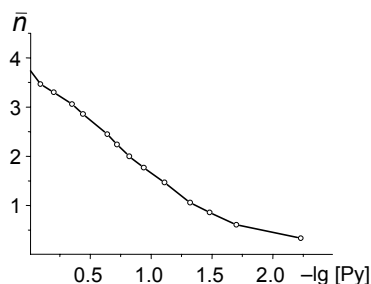


Рис. 3.9. Крива утворення системи $\text{Ni}^{2+} - \text{Py} - \text{H}_2\text{O}$

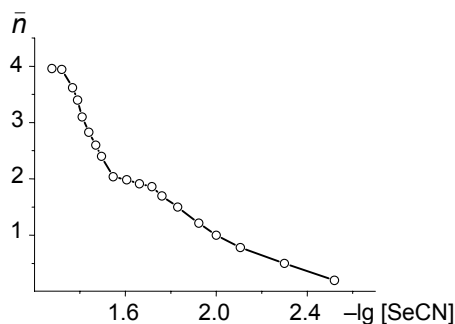


Рис. 3.10. Крива утворення системи $\text{Ni}^{2+} - \text{NCSe}^- - \text{ДМФА}$

Значення констант утворення можна уточнити графічним методом (метод Россоті). Після нескладних перетворень рівняння (3.22) одержимо:

$$\bar{n} + (\bar{n} - 1) [L]\beta_1 + (\bar{n} - 2) [L]\beta_2 + \dots + (\bar{n} - N) [L]^N\beta_N = 0. \quad (3.24)$$

Рівняння (3.24) можна розв'язати відносно β_1 :

$$\frac{\bar{n}}{(1 - \bar{n})[L]} = \beta_1 + \frac{2 - \bar{n}}{1 - \bar{n}} [L]\beta_2 + \dots \quad (3.25)$$

Якщо тепер побудувати графік залежності $\bar{n}/(1 - \bar{n}) \cdot [L] = f(2 - \bar{n}) \cdot [L]/(1 - \bar{n})$, то β_1 буде чисельно дорівнювати відрізку на осі ординат, а тангенс кута нахилу цієї функції дасть значення β_2 .

Розв'язуючи рівняння (3.24) відносно $\beta_2, \beta_3, \dots, \beta_N$, можна аналогічно знайти відповідні константи. Графіки, використані для знаходження загальних констант утворення за цим методом, показано на рис. 3.11, де наведено результати дослідження селеноціанатних комплексів кобальту в диметилформаміді.

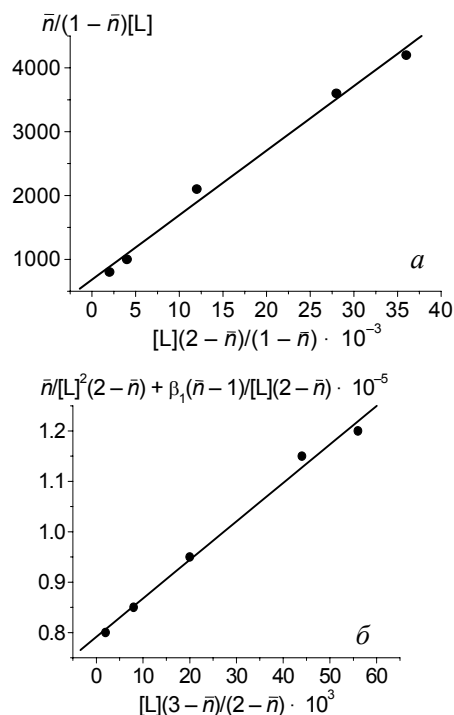


Рис. 3.11. Графічне визначення β_1 і β_2 (а); β_3 і β_4 (б) селеноціанатних комплексів кобальту(II) в диметилформаміді

Функцію утворення використовують для визначення констант стійкості в тому випадку, коли в розчині експериментально можна визначити рівноважну концентрацію ліганду. Якщо ж експериментально вдається визначити рівноважну концентрацію іонів металу, то найкраще скористатися для розрахунку констант стійкості **функцією Фронеуса (Φ)**, яка виражається відношенням загальної концентрації металу до рівноважної концентрації вільних іонів металу:

$$\Phi = \frac{C_M}{[M]}. \quad (3.26)$$

Функцію Фронеуса називають також *функцією закомплексованості*. Вона може змінюватись від одиниці (при відсутності комплексоутворення) до будь-якого позитивного числа. Чим стійкіший комплекс, тим менше значення [M], отже, тим більше значення Φ. Величина функції Φ зв'язана з константами стійкості комплексів виразом:

$$\Phi = 1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_n[L]^n. \quad (3.27)$$

Концентрація вільних іонів металу [M] при постійній загальній концентрації металу C_M зменшуватиметься зі зростанням концентрації ліганду. Отже, функція Φ зі збільшенням концентрації ліганду зростатиме. Якщо відомо функцію Φ, то константи стійкості можуть бути обчислені за методом Ледена. Рівняння (3.27) можна переписати так:

$$F_1 = \frac{\Phi - 1}{[L]} = \beta_1 + \beta_2[L] \dots \quad (3.28)$$

При графічній екстраполяції функції F_1 на нульову концентрацію ліганду отримують значення β_1 (рис. 3.12 а). Знайшовши β_1 , обчислюють функцію F_2 :

$$F_2 = \frac{F_1 - \beta_1}{[L]} = \beta_2 + \beta_3[L] \dots \quad (3.29)$$

або

$$F_2 = \frac{\Phi - 1 - \beta_1[L]}{[L]^2}. \quad (3.30)$$

При екстраполяції функції F_2 на нульову концентрацію ліганду матимемо значення β_2 . Аналогічно будують функції $F_3, F_4 \dots F_n$ і при екстраполяції їх на нульову концентрацію ліганду дістають значення $\beta_3, \beta_4 \dots \beta_n$. Функція $F_n = f([L])$ для найскладнішого комплексу ML_n має характер прямої, паралельної до осі абсцис. Усі інші функції $F_i = f([L])$ виражаються прямими або кривими, які мають нахил до осі абсцис (рис. 3.12).

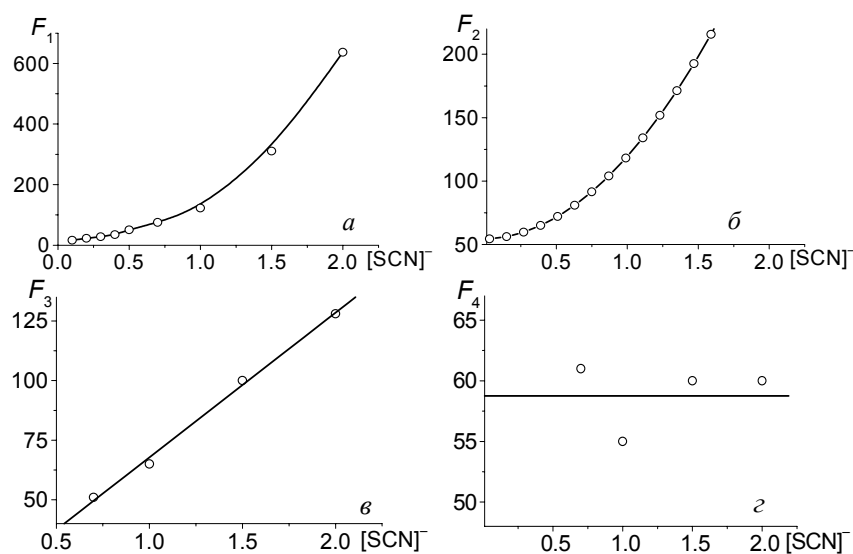


Рис. 3.12. Графічне визначення $\beta_1, \beta_2, \beta_3$ і β_4 для $[Cd(NCS)_4]^{2-}$ методом Ледєна

Якщо є можливість визначити концентрацію того чи іншого комплексу, то зручно користуватись величиною мольної частки даного комплексу. **Мольна частка комплексу ML_n (α_n)**

характеризує відношення рівноважної концентрації даного комплексу до загальної концентрації іона металу в розчині.

$$\alpha_n = \frac{[ML_n]}{C_M}. \quad (3.31)$$

Величина α_n може змінюватись від нуля, якщо в системі даний комплекс не утворюється, до одиниці при існуванні в розчині тільки одного комплексу. Мольна частка комплексу зв'язана з константами стійкості рівнянням:

$$\alpha_n = \frac{\beta_n [L]^n}{1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \dots + \beta_n [L]^n}. \quad (3.32)$$

Залежно від одержаних експериментальних даних для розрахунку констант стійкості використовують ту чи іншу допоміжну функцію. Якщо константи стійкості відомі, то можна розрахувати концентрацію кожного комплексу, який утворюється у складній рівноважній системі. Одержані результати подаються у вигляді графічної залежності мольної частки даного комплексу залежно від концентрації ліганду при постійному значенні рН, або від рН при постійній концентрації ліганду (рис. 3.13, 3.14).

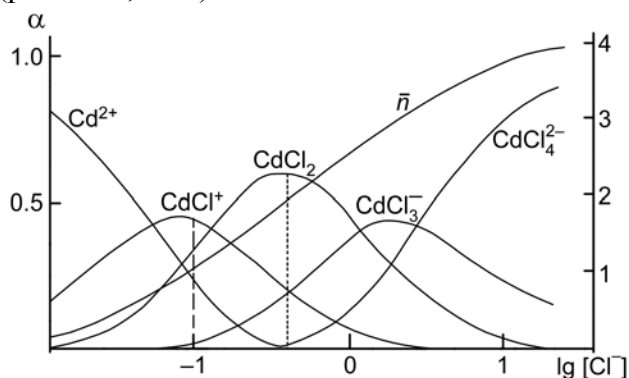


Рис. 3.13. Розподіл комплексів у системі Cd^{2+} – Cl^- залежно від концентрації хлорид-іонів [2]

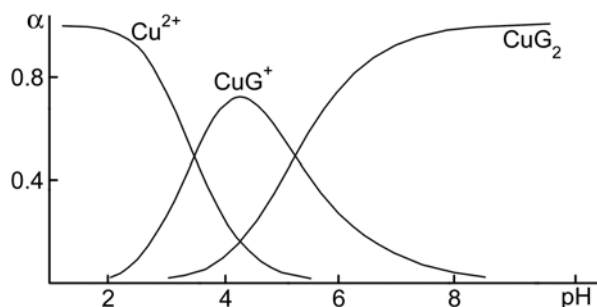


Рис. 3.14. Розподіл комплексів у системі Cu^{2+} – амінооцтова кислота (HG) залежно від pH; концентрація $\text{Cu}^{2+} = 0.005$ моль/л, амінооцтової кислоти – 0.01 моль/л

3.4.2. Спектрофотометричний метод

Дуже часто комплексоутворення супроводжується зміною забарвлення розчинів, а отже і їх електронних спектрів, особливо коли реакції відбуваються за участі іонів перехідних металів. Досліджуючи електронні спектри поглинання розчинів, можна вивчати як будову комплексів (розд. 5), так і склад та константи їх утворення в розчині.

Для запису електронних спектрів використовують промислові спектрофотометри, які випускаються декількома світовими фірмами і дозволяють працювати в діапазоні довжин хвиль 200–900 нм (ближня УФ і видима область), а також у ближній ІЧ-області. Електронні спектри записують у координатах оптична густина (A) – довжина хвилі, (λ , нм), або оптична густина – хвильове число ($\bar{\nu}$, см^{-1}) (див. рис. 3.15 і 3.16). Довжина хвилі й хвильове число пов'язані між собою співвідношенням: $\bar{\nu} (\text{см}^{-1}) = 1/\lambda (\text{см})$.

У спектрофотометричному методі оптична густина розчину (A) є головним параметром і пов'язана з концентрацією речовини рівнянням Бугера – Ламберта – Бера:

$$A = \varepsilon \cdot C \cdot l, \quad (3.33)$$

де C – концентрація речовини, моль/л; l – товщина шару розчину, см; ε – молярний коефіцієнт світлопоглинання. Це основне рівняння, на якому основані всі фотометричні методи. Як видно з рівняння (3.33), молярний коефіцієнт світлопоглинання чисельно дорівнює оптичній густині 1 М розчину при товщині шару в 1 см.

Молярний коефіцієнт світлопоглинання ε характеризує властивості речовини і не залежить від об'єму розчину, товщини шару та інтенсивності освітлення. Значення ε в області максимуму смуги поглинання для різних забарвлених сполук сильно відрізняються. Так, наприклад, смуги поглинання у спектрах октаедричних комплексів 3d-металів, обумовлені $d-d$ -переходами, спостерігаються у видимій ділянці спектра і мають низькі значення $\varepsilon \approx 0 - 10$. Для сумішей декількох забарвлених сполук, які не взаємодіють між собою, виконується адитивність оптичної густини:

$$A_{\text{заг}} = A_1 + A_2 + A_3 + \dots + A_n, \quad (3.34)$$

$$A_{\text{заг}} = (\varepsilon_1 C_1 + \varepsilon_2 C_2 + \varepsilon_3 C_3 + \dots + \varepsilon_n C_n) \cdot l. \quad (3.35)$$

Спектрофотометричне дослідження реакцій комплексоутворення в розчині починається з дослідження спектрів поглинання. Як правило, записують спектри поглинання солі металу, ліганду та їх сумішей, взятих у різних співвідношеннях. Одержані спектри краще представляти в координатах $\varepsilon = f(\lambda)$ або $\varepsilon = f(\bar{\nu})$. При комплексоутворенні оптична густина розчину солі металу у присутності ліганду збільшується (рис. 3.15). У разі утворення комплексів у спектрі поглинання можуть з'явитися і нові смуги поглинання (рис. 3.16). Усе це дає можливість зробити попередні висновки про утворення комплексів у розчині й визначити довжину хвилі, при якій буде досліджуватись процес

комплексоутворення (тобто довжину хвилі, за якої світлопоглинання комплексу є максимальним).

При спектрофотометричних вимірюваннях необхідно підбирати концентрацію розчинів і товщину кювети таким чином, щоб граничні значення оптичної густини змінювались приблизно від 0.1 до 1.5. Вимірювання оптичної густини нижче 0.1 і вище 1.5 веде до збільшення похибки вимірювання.

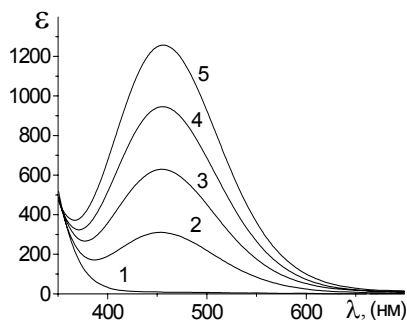


Рис. 3.15. Спектри поглинання водних розчинів (рН = 1), що містять:
 $5 \cdot 10^{-4}$ м/л $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, і KSCN :
 0 (1), $5 \cdot 10^{-4}$ (2), $1 \cdot 10^{-3}$ (3),
 $1.5 \cdot 10^{-3}$ (4) і $2 \cdot 10^{-3}$ (5) моль/л

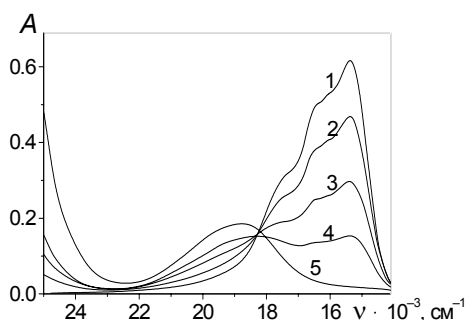


Рис. 3.16. Спектри поглинання спиртових розчинів, що містять:
 $1 \cdot 10^{-2}$ м/л CoCl_2 і гідрозид бензойної кислоти:
 0 (1), $1 \cdot 10^{-2}$ (2), $1.5 \cdot 10^{-2}$ (3),
 $2 \cdot 10^{-2}$ (4) і $5 \cdot 10^{-2}$ (5) моль/л

Для двокомпонентних систем (іон металу – ліганд) спектрофотометричні дослідження проводяться для серій розчинів, у яких певним чином змінюються загальні концентрації компонентів C_L і (чи) C_M . Залежно від способу зміни концентрацій розрізняють такі експериментальні методики:

1. Метод Остромисленського – Жоба або метод ізомолярних серій (змінюються співвідношення C_L / C_M за постійної сумарної концентрації $C_L + C_M$);

2. Метод стехіометричного розбавлення (за постійного співвідношення C_L/C_M змінюють загальну концентрацію C_L і C_M);
3. Метод молярних відношень (загальна концентрація металу C_M – постійна, а концентрація ліганду C_L змінюється, або навпаки за постійної C_L змінюється C_M);
4. Метод відповідних розчинів (метод Б'єррума).

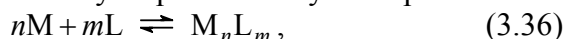
Метод ізомолярних серій
(метод Остромисленського – Жоба)

Метод Остромисленського – Жоба базується на вимірюванні оптичної густини ізомолярної серії розчинів. Щоб приготувати ізомолярну серію, розчини змішують так, щоб співвідношення метал – ліганд для різних розчинів було різне, а сумарна молярна концентрація металу і ліганду була однаковою: $C_L + C_M = \text{const}$. Практично це здійснюється в такий спосіб: готують вихідні розчини ліганду і солі металу, які мають однакову концентрацію та іонну силу, після чого змішують їх у різних об'ємних співвідношеннях (1 : 9, 2 : 8, 3 : 7 і т. д.) так, щоб сумарний об'єм залишався постійним. Оптичну густину ізомолярної серії розчинів вимірюють при довжинах хвиль, вибраних на підставі дослідження спектрів поглинання розчинів. Після визначення оптичної густини одержаних розчинів будують діаграму стану: оптична густина – склад (рис. 3.17). Якщо не тільки комплекс, але і розчин ліганду і вихідної солі металу поглинають світло, тоді на осі ординат відкладають не експериментально отримане значення загальної оптичної густини, а згідно з рівнянням (3.34) різницю:

$$\Delta A = A_{\text{заг}} - A_L - A_M,$$

де A_L і A_M – оптична густина розчинів ліганду і солі металу, які мають концентрацію, що дорівнює їх концентрації у відповідному розчині ізомолярної серії.

Положення максимуму на кривій не залежить від стійкості комплексу, а лише від його складу. Якщо в системі при взаємодії безбарвних компонентів утворюється *лише один комплекс* і реакція комплексоутворення описується рівнянням



то шляхом нескладних математичних розрахунків можна показати, що для ізомолярної серії розчинів на кривій залежності оптична густина – концентрація максимум буде відповідати співвідношенню компонентів:

$$\frac{m}{n} = \frac{[L]}{[M]}. \quad (3.37)$$

Таким чином, максимальна концентрація комплексу досягається при співвідношенні компонентів m/n і відповідає положенню максимуму на кривій оптична густина – склад.

Діаграми A (ΔA) – склад для серії ізомолярних розчинів можуть мати різну форму залежно від стійкості комплексу. У тих випадках, коли утворюється дуже стійкий комплекс, графік являє собою дві лінії, які перетинаються у точці $x = m/n$ (рис. 3.17 а). Якщо у системі утворюється один комплекс середньої стійкості, то на діаграмі оптична густина – склад різкого перелому не спостерігається (рис. 3.17 б). У цьому випадку склад комплексу визначають екстраполяційним методом: через початкові точки (M і L) обох гілок кривої проводять дотичні, продовжуючи їх до взаємного перетину.

Зазначимо, що метод ізомолярних серій слід застосовувати лише для якісної характеристики реакцій комплексоутворення. Більш-менш надійні результати цим методом можна одержати в разі утворення в розчині одного, до того ж "простішого", комплексу. Звичайно, для розширення можливостей цього

методу вивчають ізомолярні серії при декількох загальних концентраціях компонентів реакції, вимірюючи оптичну густину розчинів при декількох довжинах хвиль.

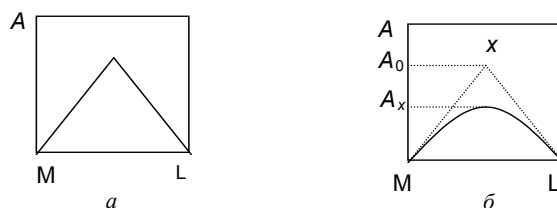


Рис. 3.17. Залежність оптичної густини ізомолярних серій розчинів, у яких утворюються стійкий (а) і середньої стійкості (б) комплекси

Якщо у розчині утворюється один не дуже стійкий комплекс, то за даними дослідження ізомолярної серії можна розрахувати наближене значення його константи стійкості. Значення A_0 (рис. 3.17) показує, якою могла б бути оптична густина розчину за відсутності дисоціації комплексу. Оптичну густину в точці максимуму експериментальної кривої позначимо буквою A_x , загальну концентрацію металу – C_M , ліганду – C_L . Тоді концентрація комплексу дорівнює

$$[ML] = \frac{C_M \cdot A_x}{A_0}, \quad (3.38)$$

а рівноважна концентрація металу –

$$[M] = C_M - [ML] = C_M - \frac{C_M \cdot A_x}{A_0} = \frac{C_M \cdot (A_0 - A_x)}{A_0}. \quad (3.39)$$

Рівноважну концентрацію ліганду в цьому випадку можна розрахувати за формулою

$$[L] = C_L - [ML] = C_L - \frac{C_M \cdot A_x}{A_0} = \frac{C_L \cdot A_0 - C_M \cdot A_x}{A_0}. \quad (3.40)$$

Константа стійкості комплексу ML дорівнює

$$\beta = \frac{[ML]}{[M] \cdot [L]} \quad (3.41)$$

Використовуючи рівняння (3.38)–(3.40) і підставляючи відповідні значення в рівність (3.41), отримаємо:

$$\beta = \frac{A_0 \cdot A_x}{(A_0 - A_x) \cdot (C_L \cdot A_0 - C_M \cdot A_x)} \quad (3.42)$$

Рівняння (3.42) дозволяє оцінити значення константи стійкості комплексу за даними методу ізомолярних серій. Ще раз підкреслимо, що метод ізомолярних серій має ряд обмежень і його застосування слід розглядати як попереднє дослідження реакцій комплексоутворення *лише для систем, де утворюється "один" комплекс*.

Для приготування розчинів краще використовувати нітрати або перхлорати металів, оскільки хлориди і сульфати багатьох металів, часто дисоціюють не повністю, що ускладнює взаємодію між катіоном та досліджуваним лігандом, і може приводити до появи на кривих властивість – склад випадкових максимумів чи мінімумів.

Якщо ліганд є слабкою кислотою, то положення екстремуму залежить від рН розчину. Оптимальне значення рН утворення комплексу має бути встановлено попередньо і його потрібно зберігати при приготуванні серії розчинів. Як правило, для цього використовують буферні розчини, при виборі яких необхідно слідкувати, щоб їх компоненти не утворювали комплексів із досліджуваними іонами металів.

Даний метод не можна використовувати, коли значення $m/n > 3$, бо при молярних співвідношеннях, наприклад 4 : 1 і 6 : 1, максимум світлопоглинання буде знаходитись при $m/n = 0.800$, і 0.857 відповідно. Ці значення є дуже близькими й тому

похибка вимірювань в 1–3 % може призвести до суттєвих помилок у визначенні молярних співвідношень.

Умова про утворення лише одного комплексу в системі виконується рідко, що значно обмежує можливості методу; у випадку ступінчастого комплексоутворення метод ізомолярних серій, як правило, призводить до хибних результатів. Проте іноді при певних сприятливих умовах можна оцінити і ступінчасті константи стійкості. Наприклад, якщо в системі утворюється кілька комплексів, які мають різні області поглинання, то можна встановити їх склад, вивчаючи ізомолярну серію розчинів при різних довжинах хвиль.



Приклад 1. Визначення складу і констант дисоціації тіоціанатних комплексів кобальту в системі $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 - \text{KSCN}$ – ацетон – вода.

Тіоціанатні комплекси кобальту(II) у водному розчині малостійкі, проте їх стійкість значно зростає у слабкосольватуючих органічних розчинниках. Тому дослідження процесу комплексоутворення в системі було проведено у водно-ацетонових розчинах (об'ємне співвідношення 1 : 1).

Для вибору довжини хвилі, при якій буде проводитись дослідження, записують електронні спектри поглинання розчину нітрату кобальту ($C_M = 0.02$ моль/л), а також сумішей $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 - \text{KSCN}$ за різних мольних співвідношень у видимій області (рис. 3.18). Для одержання розчинів у п'ять мірних колб на 25 мл вносять по 1 мл 0.5 М розчину $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, по 2.5 мл 1 М розчину NaNO_3 (для створення іонної сили $\mu = 0.1$), а потім додають 0 мл; 0.5 мл (1 : 1); 1.0 мл (1 : 2); 1.5 мл (1 : 3) і 2.0 мл (1 : 4) 1 М розчину KSCN . Далі вносять до кожної колби 12.5 мл ацетону і об'єм доводять водою до мітки. Оптичну густину розчинів вимірюють через 30 хв після їх приготування при

товщині поглинаючого шару $l = 1$ см (колби 1–3) і $l = 0.1$ см (колби 4 і 5). До кювети порівняння вносять водно-ацетонову суміш (1 : 1).

Зі спектрів видно, що положення максимумів світлопоглинання в системі залежить від співвідношення вихідних компонентів, що свідчить про ступінчастий характер комплексоутворення в розчині. Тіоціанатні комплекси кобальту різного складу мають максимуми поглинання в різних ділянках спектра, що дає можливість визначати склад комплексів, досліджуючи ізомольарну серію при різних довжинах хвиль, а саме при $\lambda = 530, 580$ і 640 нм.

Ізомольарну серію розчинів готують змішуванням у різних співвідношеннях 0.05 М водно-ацетонових (1 : 1) розчинів $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ і KSCN за незмінного сумарного об'єму. Оптичну густину ізомольарної серії вимірюють через 30 хв після зливання вихідних розчинів при вказаних вище довжинах хвиль. Для більш точного висновку про склад комплексів, які утворюються у розчині, необхідно до значення оптичної густини ізомольарної серії (при 530 нм) внести поправки на світлопоглинання розчину нітрату кобальту. Для цього в кювету порівняння вносять водно-ацетонові розчини $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ відповідної концентрації.

На основі одержаних експериментальних даних будують діаграми оптична густина – склад розчину. З рис. 3.19 видно, що при $\lambda = 530$ нм максимум поглинання вказує на утворення комплексу складу 1 : 1 $[\text{Co}(\text{NCS})]^+$, а при $\lambda = 580$ нм – на утворення комплексу складу 1 : 2 $[\text{Co}(\text{NCS})_2]$. При 650 нм поглинання обумовлюється переважно комплексом складу 1 : 4, $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$.

Використовуючи діаграму ΔA – склад ($\lambda = 530$ нм), можна розрахувати наближене значення константи стійкості

найпростішого комплексу $[\text{Co}(\text{NCS})]^+$ в ацетоні за формулою (3.42). Одержано $\beta_1 = 3.7 \cdot 10^4$.

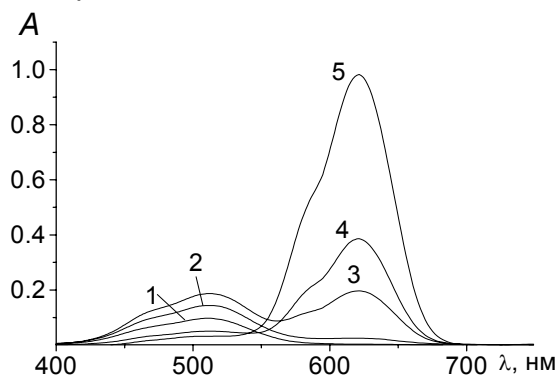


Рис. 3.18. Спектри поглинання водно-ацетонових розчинів, що містять: $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ і KSCN : 0 (1), $2 \cdot 10^{-2}$ (2), $4 \cdot 10^{-2}$ (3), $6 \cdot 10^{-2}$ (4) і $8 \cdot 10^{-2}$ моль/л (5); $l = 1$ см (1–3), $l = 0.1$ см (4, 5)

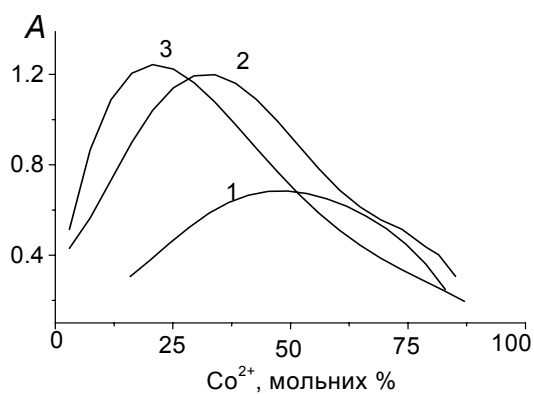


Рис. 3.19. Залежність оптичної густини ізомолярної серії розчинів $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 - \text{KSCN}$ від довжини хвилі: $\lambda = 530$ нм (1), $\lambda = 580$ нм (2), $\lambda = 640$ нм (3)

**Метод стехіометричного розбавлення
(метод Комаря)**

Цей метод використовується в тому випадку, коли склад комплексу відомий і в розчині утворюється один комплекс простого складу, наприклад ML або ML_2 . Припустимо, що в розчині утворюється комплекс ML_n . Для розрахунку константи стійкості комплексу готують декілька розчинів стехіометричного складу з різними значеннями C_M і $C_L = n \cdot C_M$ (тобто з постійним співвідношенням C_L/C_M) та вимірюють їх оптичні густини. Вимірювання оптичної густини необхідно проводити в однакових умовах (рН розчину, довжина хвилі, товщина шару, температура, іонна сила).

Нехай в одному з розчинів загальна концентрація металу дорівнює C_1 , ліганду – $n \cdot C_1$, у другому – C_2 та $n \cdot C_2$, а оптичні густини – відповідно A_1 та A_2 . Для кожного з двох розчинів можна записати:

$$A_1 = \varepsilon \cdot l \cdot [ML_n]', \quad A_2 = \varepsilon \cdot l \cdot [ML_n]'', \quad (3.43)$$

$$[L_1] = nC_1 - n[ML_n]', \quad [L_2] = nC_2 - n[ML_n]'', \quad (3.44)$$

$$[M_1] = C_1 - [ML_n]', \quad [M_2] = C_2 - [ML_n]'', \quad (3.45)$$

де l – товщина шару (см); $[M_1]$ та $[M_2]$ – рівноважні концентрації іонів металу, $[L_1]$, $[L_2]$ – рівноважні концентрації ліганду, $[ML_n]'$ та $[ML_n]''$ – концентрації утворених комплексів відповідно у першому та другому розчинах.

Константу стійкості комплексу для кожного з розчинів можна записати так:

$$\beta_n = \frac{[ML_n]'}{[M_1][L_1]^n} = \frac{A_1(l \cdot \varepsilon)^{-1}}{\left(C_1 - \frac{A_1}{l \cdot \varepsilon}\right) \cdot \left(nC_1 - n \frac{A_1}{l \cdot \varepsilon}\right)^n}, \quad (3.46)$$

$$\beta_n = \frac{[ML_n]''}{[M_2][L_2]^n} = \frac{A_2(l \cdot \varepsilon)^{-1}}{\left(C_2 - \frac{A_2}{l \cdot \varepsilon}\right) \cdot \left(nC_2 - n\frac{A_2}{l \cdot \varepsilon}\right)^n}. \quad (3.47)$$

Якщо прирівняти праві частини рівнянь (3.46) і (3.47), то після ряду перетворень можна одержати вираз для розрахунку молярного коефіцієнта поглинання комплексу:

$$\varepsilon_{1-2} = \frac{1}{l} \cdot \frac{A_1^{n+1} \sqrt[n]{A_2} - A_2^{n+1} \sqrt[n]{A_1}}{C_1^{n+1} \sqrt[n]{A_2} - C_2^{n+1} \sqrt[n]{A_1}}. \quad (3.48)$$

Аналогічно розраховують значення ε для інших пар розчинів (наприклад, ε_{1-2} , ε_{2-3} , ε_{1-3} тощо) і знаходять його середнє значення, яке потім підставляють у рівняння (3.46) для розрахунку константи стійкості комплексу.

Наведені вище співвідношення є справедливими для випадку, коли в розчині утворюється один забарвлений комплекс ML_n із безбарвних компонентів M та L , причому L – аніон сильної кислоти. Якщо в даній області спектра поглинає не лише комплекс, але і сіль металу, то концентрацію комплексу, наприклад для першого розчину, розраховують за формулою:

$$[ML_n] = \frac{A_1 - C_M \cdot l \cdot \varepsilon_2}{l \cdot (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}, \quad (3.49)$$

де ε_2 – молярний коефіцієнт поглинання вихідної солі металу.

Метод молярних відношень

При спектрофотометричних дослідженнях найчастіше вивчають серії розчинів із постійною концентрацією металу-комплексоутворювача і змінною концентрацією ліганду (метод молярних відношень). Вивчення таких серій дає можливість повніше охарактеризувати ступінчасте комплексоутворення в розчині.

Отримані результати зображують у вигляді діаграми в координатах оптична густина (молярний коефіцієнт світлопоглинання) – загальна концентрація ліганду. Якщо не тільки комплекс, але й один із вихідних компонентів мають забарвлення, то в значення A основної серії вносять відповідні поправки і будують діаграму ΔA – концентрація ліганду.

Визначення складу комплексів. Залежно від того, які комплекси утворюються в розчині, діаграми $A(\Delta A, \epsilon)$ – склад найчастіше мають вигляд як показано на рис. 3.20. При утворенні комплексу з високою стійкістю діаграма являє собою дві прямі, що перетинаються (рис. 3.20 а). Відношення C_L / C_M , що відповідає точці перетину, може вказувати на склад комплексу. Щоб переконатися у цьому, слід дослідити декілька серій розчинів, що різняться концентраціями солі металу. Якщо при цьому точка перетину не змінює свого положення, то можна робити висновок про склад комплексу (рис. 3.20 а).

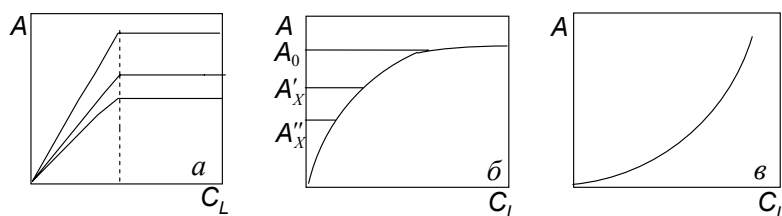


Рис. 3.20. Зміна оптичної густини розчинів з постійною концентрацією металу та змінною ліганду

Якщо відповідна діаграма не містить чіткого перелому, а плавно переходить у горизонтальну пряму, як правило при значному надмірі ліганду (рис. 3.20 б), то склад комплексу можна визначити графічно (*метод зсуву рівноваги*). Припустимо, що у розчині утворюється комплекс ML_n з константою стійкості

$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n}. \quad (3.50)$$

Позначимо оптичну густину, за якої досягається повне зв'язування центрального іона в комплекс [ML_n] (горизонтальна ділянка кривої, рис. 3.20 б), через A₀, а оптичну густину в кожній точці кривої A = f(C_L) – через A_x. Тоді концентрація утвореного комплексу в кожній точці кривої дорівнює

$$[ML_n] = C_M \cdot \frac{A_x}{A_0}, \quad (3.51)$$

де C_M – загальна концентрація металу. Рівноважну концентрацію металу можна визначити зі співвідношення:

$$[M] = C_M - [ML_n] = C_M - C_M \cdot \frac{A_x}{A_0} = C_M \cdot \frac{(A_0 - A_x)}{A_0}, \quad (3.52)$$

Підставляючи значення [ML_n] і [M] у вираз для константи стійкості (3.50), одержимо:

$$\beta_n = \frac{A_x}{(A_0 - A_x)[L]^n}, \quad (3.53)$$

або

$$\lg \frac{A_x}{A_0 - A_x} = n \lg [L] + \lg \beta_n. \quad (3.54)$$

Як видно з рівняння (3.54), $\lg \frac{A_x}{A_0 - A_x}$ є функцією $\lg [L]$.

Рівноважну концентрацію ліганду визначають за рівнянням:

$$[L] = C_L - n[ML] = C_L - n \cdot \frac{C_M A_x}{A_0} = \frac{n(C_L A_0 - C_M A_x)}{A_0} \quad (3.55)$$

Якщо в серії постійна концентрація металу мала, а концентрація ліганду в декілька разів перевищує концентрацію

іона металу, то зміна рівноважної концентрації ліганду у процесі реакції комплексоутворення практично не впливає на результати обробки експериментальних даних, оскільки можна прийняти, що $C_L - n[ML_n] \approx C_L$. Отже, при побудові графічної залежності (3.47) замість рівноважної концентрації використовують загальну (див. рис. 3.21). Якщо за певної концентрації ліганду в розчині утворюється один комплекс, то залежність $\lg \frac{A_x}{A_0 - A_x} = f(\lg C_L)$ буде мати вигляд прямої, тангенс кута нахилу якої дорівнює n , а відрізок на осі ординат чисельно дорівнює $\lg \beta$.

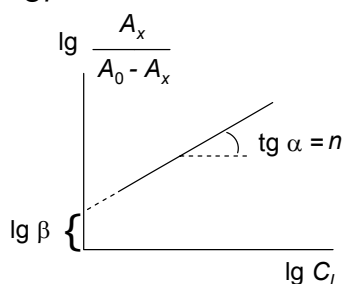


Рис. 3.21. Графічне визначення складу комплексу

Визначення константи стійкості комплексів. Якщо на кривій $A = f(C_L)$ досягається горизонтальна ділянка, а в розчині утворюється один комплекс, то наближене значення константи стійкості можна одержати, допустивши, що при $A = 0.5A_0$ половина металу зв'язана в комплекс. Тоді $[M] = [ML_n]$, отже:

$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} = \frac{1}{[L]^n}. \quad (3.56)$$

Таким чином, знаючи n і рівноважну концентрацію ліганду, яка визначається за графіком (рис. 3.20 б) при $A_x = 0.5 A_0$,

можна розрахувати наближене значення константи стійкості комплексу.

У випадку, коли на кривій $A = f(C_L)$ не досягається насичення (рис. 3.22 а), константу стійкості найпростішого комплексу можна визначити таким чином. Досліджують ділянку кривої, де концентрація ліганду є невеликою. Позначимо концентрацію комплексу ML через C_K . Якщо комплекс ML – малостійкий, можна прийняти $[L] \approx C_L$; рівноважна концентрація металу $[M] = C_M - C_K$, тоді:

$$\beta = \frac{[ML]}{[M][L]} = \frac{C_K}{(C_M - C_K)C_L}. \quad (3.57)$$

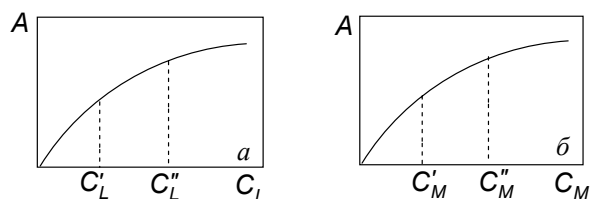


Рис. 3.22. Зміна оптичної густини розчинів за постійної концентрації металу (а) і постійної концентрації ліганду (б)

Для визначення концентрації комплексу (C_K) візьмемо будь-які два розчини серії із загальними концентраціями ліганду C'_L і C''_L (значення C_M – постійне). Відповідні значення концентрацій забарвленого комплексу, який утворився в першому і другому розчинах, позначимо через C'_K і C''_K , а значення оптичної густини – A_1 і A_2 . Відповідно до рівнянь (3.57) для двох розчинів серії можна записати:

$$\frac{C'_K}{(C_M - C'_K)C'_L} = \frac{C''_K}{(C_M - C''_K)C''_L}. \quad (3.58)$$

Якщо $C''_L > C'_L$, то

$$\frac{A_2}{A_1} = \frac{C_K''}{C_K'} = p, \text{ або } C_K'' = pC_K'. \quad (3.59)$$

Значення величини p визначають експериментально; воно відповідає збільшенню оптичної густини при переході від першого розчину до другого. Підставляючи в рівняння (3.58) замість C_K'' його значення із (3.59), після нескладних перетворень одержимо:

$$C_K' = \frac{C_M(C_L'' - pC_L')}{p(C_L'' - C_L')}. \quad (3.60)$$

Розрахувавши величину C_K' , можна визначити константу стійкості комплексу:

$$\beta = \frac{C_K'}{(C_M - C_K')C_L'}. \quad (3.61)$$

Якщо дослідити залежність оптичної густини розчину від концентрації металу при $C_L = \text{const}$ (рис. 3.22 б), то константу стійкості комплексу можна розрахувати за формулою:

$$\beta = \frac{C_K'}{(C_L - C_K')C_M'}, \text{ де} \quad (3.62)$$

$$C_K' = \frac{C_L(C_M'' - pC_M')}{p(C_M'' - C_M')} \quad (3.63)$$

за умови, що $C_M'' \gg C_M'$.



Приклад 2. Визначення складу та константи стійкості пероксидного комплексу титану в кислому середовищі.

У кислому розчині титан(IV) утворює з пероксидом гідрогену комплекс жовтого кольору. Для вибору робочої області вимірювання оптичної густини розчинів записують спектри поглинання водних розчинів вихідних компонентів за різних мольних співвідношень $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2 : \text{H}_2\text{O}_2 = 1 : 0.5; 1 : 1$ і $1 : 2$.

Вихідні розчини: $2 \cdot 10^{-3}$ М H_2O_2 і $2 \cdot 10^{-3}$ М $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$, виготовлений на 5 н розчині H_2SO_4 . У три мірних пробірки об'ємом 10 мл вносять по 2 мл $2 \cdot 10^{-3}$ М розчину $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$, а потім додають 1 мл, 2 мл і 4 мл $2 \cdot 10^{-3}$ М розчину H_2O_2 та доводять до мітки 1 М H_2SO_4 . Оптичну густину розчинів вимірюють через 30 хв після їх приготування при товщині поглинаючого шару $l = 1$ см. Як видно з рис. 3.23, максимум смуги поглинання знаходиться в області ~ 400 нм і не залежить від співвідношення компонентів.

Для виконання завдання у мірні колби на 25 мл вносять по 2.5 мл 0.01 М розчину $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ та 0.25, 0.5, 0.75, 1.0, 1.25, 2.5, 5.0 і 7.5 мл 0.01 М розчину H_2O_2 . Об'єм розчину доводять до мітки 1 М розчином H_2SO_4 . Концентрація $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ в одержаних розчинах дорівнює $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Оптичну густину вимірюють через 30 хв після приготування розчинів при $\lambda = 400$ нм та товщині поглинаючого шару 1 см. Одержані експериментальні результати наведено в табл. 3.6 і на рис. 3.24 ($A_0 = 0.650$).

Побудувавши залежність (3.54), визначають, що в даній системі утворюється комплекс складу 1 : 1 (рис. 3.25). З ділянки кривої $A - C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ (рис. 3.24), де концентрація ліганду мала, розраховують за рівняннями (3.60) та (3.61) концентрацію комплексу та визначають його константу стійкості. Результати розрахунку наведено в табл. 3.6.

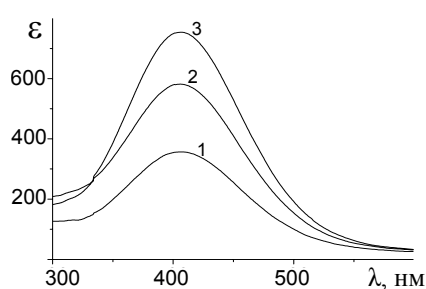


Рис. 3.23. Спектри поглинання пероксидного комплексу титану при співвідношеннях $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2 : \text{H}_2\text{O}_2$ 1 : 0.5 (1), 1 : 1 (2) і 1 : 2 (3); $C_{\text{Ti}(\text{SO}_4)_2} = 4 \cdot 10^{-4}$ моль/л

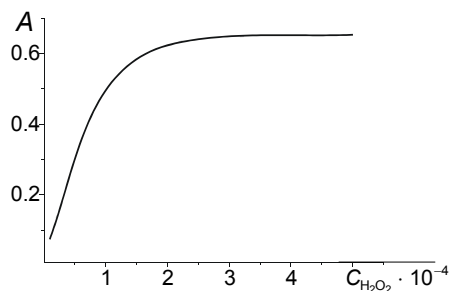


Рис. 3.24. Зміна оптичної густини системи $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при постійній концентрації $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ ($1 \cdot 10^{-3}$ моль/л) ($l = 1$ см)

Таблиця 3.6. Визначення константи стійкості пероксидного комплексу титану методом зсуву рівноваги

0.01 M H_2O_2 , мл	$C_{\text{H}_2\text{O}_2}$, моль/л	A_x	$-\lg C_{\text{H}_2\text{O}_2}$	$-\lg \frac{A_x}{A_0 - A_x}$	$C'_K \cdot 10^4$	$\beta_1 \cdot 10^{-3}$
0.25	$1 \cdot 10^{-4}$	0.074	4.000	0.893	2.42	3.2
0.50	$2 \cdot 10^{-4}$	0.125	3.704	0.630	2.22	2.9
0.75	$3 \cdot 10^{-4}$	0.179	3.523	0.420	2.36	3.1
1.00	$4 \cdot 10^{-4}$	0.235	3.398	0.255		
1.25	$5 \cdot 10^{-4}$	0.289	3.301			
2.50	$1 \cdot 10^{-3}$	0.499	3.000			
5.00	$2 \cdot 10^{-3}$	0.623	2.699			
7.50	$3 \cdot 10^{-3}$	0.651	2.523			середнє $\beta = 3 \cdot 10^3$
9.00	$3.6 \cdot 10^{-3}$	0.655	2.444			

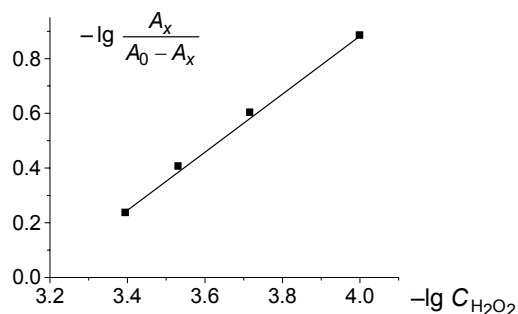


Рис. 3.25. Встановлення числа координованих лігандів для системи $Ti(SO_4)_2 - H_2O_2 - H_2O$

Метод відповідних розчинів (метод Б'єррума)

У тому випадку, коли на кривій $A = f(C_L)$ ($C_M = \text{const}$) не досягається сталості оптичної густини, для обробки результатів дослідження комплексоутворення у розчині можна використовувати спектрофотометричний варіант методу Б'єррума, так званий метод відповідних розчинів. Під відповідними розуміють такі розчини, у яких концентрації вихідних компонентів різні, а значення функції утворення \bar{n} , рівноважної концентрації ліганду $[L]$, уявного молярного коефіцієнта світлопоглинання $\bar{\epsilon}$ – однакові.

Для вибору відповідних розчинів готують дві серії розчинів, у яких концентрація металу постійна, а концентрація ліганду поступово зростає. При цьому концентрація металу у двох серіях відрізняється між собою у 2–3 рази. Оптичну густину всіх розчинів цих серій вимірюють при певній довжині хвилі, вибраній на основі вивчення спектрів поглинання вихідних компонентів і їх сумішей. У всіх розчинах, що вивчаються, підтримується постійна іонна сила і кислотність. Потім для розчинів обох серій розраховують значення уявного молярного

коефіцієнта світлопоглинання $\bar{\epsilon}$ за формулою (3.33) і будують графічну залежність $\bar{\epsilon}$ від загальної концентрації ліганду. Точкам з однаковим значенням ϵ відповідають відповідні розчини, для яких за графіком знаходять значення C'_L і C''_L при даних C'_M і C''_M (рис. 3.26). Рівноважну концентрацію ліганду $[L]$ і \bar{n} можна розрахувати, використовуючи функцію Б'єррума. Для двох будь-яких розчинів можна записати:

$$\bar{n} = \frac{C'_L - [L]'}{C'_M}; \quad (3.64)$$

$$\bar{n}_2 = \frac{C''_L - [L]''}{C''_M}. \quad (3.65)$$

Оскільки для відповідних розчинів $\bar{n}_1 = \bar{n}_2$, $[L]' = [L]''$, то, розв'язавши рівняння (3.64) і (3.65) відносно $[L]$ чи \bar{n} , знаходимо:

$$[L] = \frac{C'_M C''_L - C''_M C'_L}{C'_M - C''_M}; \quad (3.66)$$

$$\bar{n} = \frac{C'_L - C''_L}{C'_M - C''_M} \quad (3.67)$$

Значення величин $[L]$ і \bar{n} для відповідних розчинів можна визначити й іншим способом. З цією метою готують 5–6 серій із різними, але постійними концентраціями металу і будують для кожної серії залежність $\bar{\epsilon} = f(C_L)$. Для кожного значення $\bar{\epsilon}$ знаходять відповідні значення загальної концентрації ліганду C_L і потім будують залежність $C_L = f(C_M)$. Отримують декілька прямих. При цьому рівноважна концентрація ліганду визначається як відрізок на ординаті, а \bar{n} чисельно дорівнює тангенсу кута нахилу цієї прямої до осі абсцис відповідно з рівнянням

$$C_L = \bar{n} C_M + [L]. \quad (3.68)$$

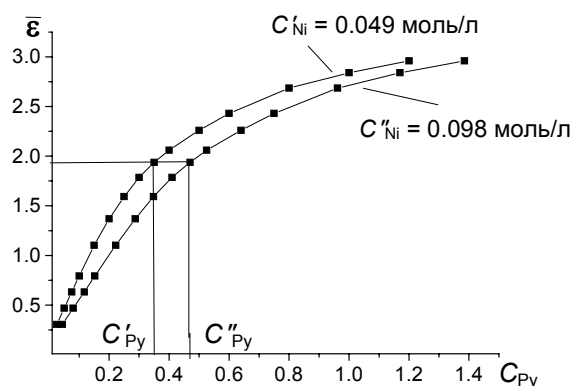


Рис. 3.26. Залежність \bar{n} від концентрації піридину для системи $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 - \text{Py} - \text{H}_2\text{O}$

Одержані значення \bar{n} і $[L]$ використовують далі для побудови кривої утворення, за якою розраховують ступінчасті константи стійкості (див. підрозд. 3.4.1, рис. 3.11 і 3.12).

Спектрофотометричний варіант методу Б'єррума застосовують у тому випадку, коли комплексоутворення в розчині відбувається ступінчасто з утворенням моноядерних, не дуже стійких комплексів.



Приклад 3. Визначення складу і ступінчастих констант стійкості комплексів нікелю з піридином у воді.

Роботу починають з дослідження спектрів поглинання системи $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 - \text{піридин} - \text{вода}$. У п'ять мірних колб об'ємом 25 мл вносять по 5 мл 0.1 М розчину HCl , 5 мл 5 М розчину KCl , 3 мл 0.4 М розчину $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, а потім додають 0; 3; 6; 9; 12 мл 0.4 М розчину піридину. Об'єм доводять водою до мітки. Спектри поглинання записують при

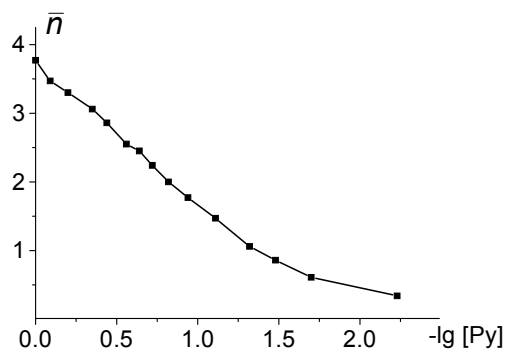
товщині поглинаючого шару $l = 1$ см. Кювета порівняння містить воду. Подальше дослідження комплексоутворення проводять за довжини хвилі, яка відповідає поглинанню найвищого комплексу.

Для виконання завдання готують дві серії розчинів із постійною, але різною концентрацією $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 0.049 моль/л (C'_{Ni}) і 0.098 моль/л (C''_{Ni}) і змінною, але однаковою концентрацією піридину, (C'_{Py}) (див. табл. 3.7). Оптичну густину розчинів вимірюють через 30 хв після їх приготування при $\lambda = 560$ нм і товщині світлопоглинаючого шару $l = 1$ см і будують залежності уявного молярного коефіцієнта поглинання від концентрації піридину для обох серій розчинів (рис. 3.26). За кривою $\bar{\epsilon} - C_{\text{Py}}$ для серії із $C'_{\text{Ni}} = 0.049$ моль/л (калібрувальна крива) визначають значення C''_{Py} для відповідного розчину (тобто розчину з однаковим значенням $\bar{\epsilon}$, що має концентрацію нікелю 0.098 моль/л (див. рис. 3.26). Одержані результати наведено в табл. 3.7. Рівноважну концентрацію піридину $[\text{Py}]$ та \bar{n} обчислюють за формулами (3.66) та (3.67).

За даними табл. 3.7 будують криву утворення (рис. 3.27), з якої видно, що \bar{n} для системи $\text{Ni}^{2+} - \text{Py} - \text{H}_2\text{O}$ наближається до 4. Отже, у розчині іони нікелю з молекулами піридину утворюють комплекси від $[\text{NiPy}]^{2+}$ до $[\text{NiPy}_4]^{2+}$. З кривої утворення можна знайти наближені значення ступінчастих констант стійкості, які обернено пропорційні рівноважним концентраціям ліганду ($K_n = 1/[\text{L}]$) при $\bar{n} = 0.5, 1.5, 2.5$ і 3.5 (3.23). Одержані значення констант стійкості уточнюють графічним методом Россоті (див. підрозд. 3.4.1).

Таблиця 3.7. Обчислення \bar{n} та $[\text{Py}]$ для системи $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 - \text{Py} - \text{H}_2\text{O}$

C'_{Py}, M	$\bar{\varepsilon}_l$	C''_{Py}, M	\bar{n}	$[Py], M$	$-\lg [Py]$
0.025	0.306	0.044	0.34	0.0059	2.23
0.050	0.469	0.080	0.61	0.020	1.70
0.075	0.633	0.117	0.86	0.033	1.48
0.100	0.793	0.152	1.06	0.048	1.32
0.150	1.103	0.222	1.47	0.078	1.11
0.200	1.368	0.287	1.77	0.114	0.94
0.250	1.592	0.348	2.00	0.151	0.82
0.300	1.786	0.410	2.24	0.189	0.72
0.350	1.938	0.470	2.45	0.230	0.64
0.400	2.060	0.525	2.55	0.276	0.56
0.500	2.260	0.640	2.86	0.360	0.44
0.600	2.430	0.750	3.06	0.450	0.35
0.800	2.685	0.962	3.30	0.640	0.20
1.00	2.840	1.170	3.47	0.820	0.09
1.20	2.960	1385	3.77	1.00	0.0

Рис. 3.27. Крива утворення системи $Ni(NO_3)_2 - Py - H_2O$

3.4.3. Потенціометричний метод

Як уже зазначалось, для кількісної характеристики реакцій комплексоутворення потрібно визначити концентрацію у розчині хоча б одного з трьох компонентів: рівноважну

концентрацію металу, ліганду або комплексу.

Одним із методів визначення рівноважної концентрації металу є потенціометрія, яка базується на вимірюванні електрохімічного потенціалу металічного електрода (індикаторний електрод першого роду), який виникає на межі метал – розчин солі металу. Величина потенціалу для такого електрода зв'язана з активністю іонів металу рівнянням Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \alpha_M \quad (3.69)$$

де E^0 – стандартний потенціал, F – число Фарадея, n – число електронів, які беруть участь у реакції, α_M – активність іонів металів. У розбавлених розчинах при постійній іонній силі замість активності можна користуватися концентрацією іонів металу. Якщо перевести натуральний логарифм у десятковий, то для стандартної температури 298 К одержимо:

$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \lg [M^{n+}]. \quad (3.70)$$

Таким чином, визначивши потенціал металічного електрода, можна розрахувати рівноважну концентрацію металу:

$$\lg [M^{n+}] = \frac{(E - E^0) \cdot n}{0.059}. \quad (3.71)$$

Головна вимога до металічних електродів – їх оборотність, тобто здатність змінювати потенціал відповідно до рівняння Нернста. Цю вимогу не задовольняє більшість металів, поверхня яких покрита окисною плівкою, наприклад алюміній, хром, залізо, молибден. Тому при потенціометричних дослідженнях замість металічних електродів широко використовуються амальгами, наприклад цинку, кадмію, талію, свинцю, індію тощо. Серед металічних електродів найкращими є срібні.

Потенціал індикаторного електрода визначають, як правило, відносно електрода порівняння. Останнім найчастіше є

каломельний чи хлор-срібний електроди, потенціал яких відомий (стандартні електроди). Контакт електрода порівняння з досліджуваним розчином здійснюють не безпосередньо, а через сольовий місток, який являє собою розчин нітрату або хлориду лужного металу, іонна сила якого дорівнює іонній силі досліджуваного розчину (рис. 3.28):

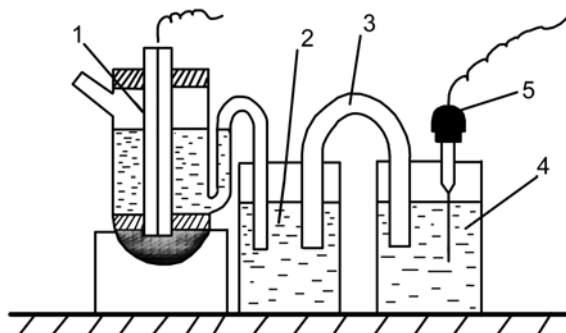


Рис. 3.28. Схема електрохімічного ланцюга:
1 – каломельний електрод, 2 – проміжний розчин
(0.1 М розчин KNO_3), 3 – сольовий місток, 4 – робочий розчин
(сіль металу – ліганд), 5 – індикаторний електрод

При дослідженні таких електрохімічних ланцюгів спочатку вимірюють потенціал індикаторного електрода у рівновазі з розчином солі металу відомої концентрації і за рівнянням Нернста (3.70) знаходять значення E^0 . Далі вимірюють потенціал E індикаторного електрода за тої самої концентрації центрального іона, але при різних концентраціях ліганду й обчислюють рівноважну концентрацію іонів металу в кожному розчині за рівнянням (3.71).

Визначивши рівноважну концентрацію металу, легко знайти функцію Фронеуса (3.26), оскільки загальна концентрація металу завжди є відомою.

Електроди порівняння служать еталонами, відносно яких вимірюють потенціал індикаторного електрода. Спеціально виготовлені стандартні електроди порівняння мають точно визначені значення потенціалів, які не змінюють свою величину при проходженні електричного струму. Це дозволяє використовувати їх у прямій потенціометрії, коли необхідно визначати абсолютне значення потенціалу індикаторного електрода, а не тільки його зміну у процесі титрування. Усі електроди порівняння є електродами другого роду.

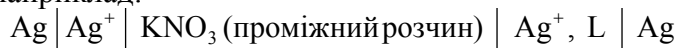
Найпоширенішим є насичений **каломельний електрод** (рис. 3.28). Концентрація іонів хлору в насиченому розчині хлориду калію постійна, а отже і потенціал каломельного електрода теж є постійним і визначається рівнянням:

$$E_x = E^0 - 0.058 \lg [\text{Cl}^-]. \quad (3.72)$$

Для виготовлення такого електрода є необхідними чиста ртуть, каломель (Hg_2Cl_2) та хлорид калію.

Щоб приготувати **хлорсрібний електрод**, срібну проволочку занурюють у насичений розчин хлориду калію, який містить невелику кількість хлориду аргентуму. Ще краще срібну проволочку попередньо занурити в розтоплений хлорид аргентуму. Після охолодження на електроді залишається рівномірний шар хлориду аргентуму, який добре проводить електричний струм.

Для потенціометричних досліджень можна також використовувати концентраційні ланцюги іншого типу (рис. 3.29), наприклад:



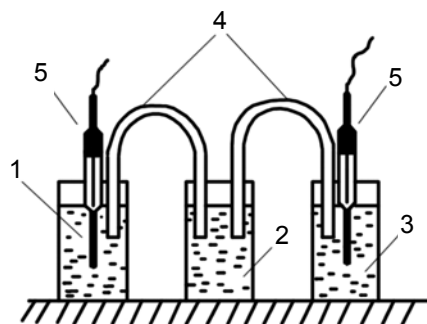


Рис. 3.29. Схема електрохімічного ланцюга:
1 – розчин порівняння, 2 – проміжний розчин, 3 – робочий розчин
(AgNO₃ – ліганд), 4 – сольовий місток, 5 – срібні електроди

EPC такого ланцюга при 298 К дорівнює:

$$E = \frac{0.059}{n} \lg \frac{C_M}{[M^{n+}]} = \frac{0.059}{n} \lg \Phi. \quad (3.73)$$

Функцію Фронеуса в цьому випадку визначають за рівнянням:

$$\lg \Phi = \frac{E \cdot n}{0.059}. \quad (3.74)$$

Визначивши функцію Фронеуса, розрахунок складу і ступінчастих констант стійкості комплексів проводять за методом Ледена (рис. 3.12, підрозд. 3.4.1). Для розрахунків за методом Ледена потрібно знати також рівноважну концентрацію ліганду, яку визначають за формулою:

$$[L] = C_L - n(C_M - [M]). \quad (3.75)$$



Приклад 4. Дослідження тіоціанатних комплексів кадмію у воді методом Ледена.

Вихідними розчинами при дослідженнях були перхлорат кадмію Cd(ClO₄)₂ · 6H₂O і тіоціанат натрію. Іонну силу підтримували сталою за допомогою перхлорату натрію.

Вимірювання проводили при температурі 20 °С. Концентрація перхлорату кадмію в серії розчинів дорівнювала 0.005 моль/л, а концентрація NaNCS змінювалась від 0.027 до 1.08 моль/л. Як індикаторний електрод використовували 3%-ну амальгаму кадмію, як електрод порівняння – насичений каломельний електрод. За рівнянням (3.71) було визначено рівноважну концентрацію іонів кадмію, а за (3.26) – функцію Фронеуса. Результати цих досліджень, оброблені за методом Ледена, наведено в табл. 3.8 і на рис. 3.12, з яких видно, що в диметилформамідному розчині утворюються комплекси від CdSCN^+ до Cd(SCN)_4^{2-} . Екстраполяцією графіків, наведених на рис. 3.12, на нульову концентрацію тіоціанат-іона знайдено загальні константи стійкості комплексів: $\beta_1 = 1 \cdot 10^3$, $\beta_2 = 3 \cdot 10^4$, $\beta_3 = 2 \cdot 10^6$, $\beta_4 = 5 \cdot 10^6$.

Обробку потенціометричних досліджень можна здійснювати також методом Б'єррума, досліджуючи відповідні розчини. Нагадаємо, що відповідними називають такі розчини, у яких загальні концентрації компонентів є різними, а значення функції утворення \bar{n} і рівноважної концентрації ліганду $[L]$ – однаковими. Для двох серій розчинів можна обчислити функції Фронеуса (див. підрозд. 3.4.1):

$$\Phi_1 = 1 + \beta_1[L'] + \beta_2[L']^2 + \dots + \beta_n[L']^n, \quad (3.76)$$

$$\Phi_2 = 1 + \beta_1[L''] + \beta_2[L'']^2 + \dots + \beta_n[L'']^n. \quad (3.77)$$

Оскільки $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n$ величини сталі, а $[L'] = [L'']$ (за визначенням), то для відповідних розчинів $\Phi_1 = \Phi_2$.

Таблиця 3.8. Результати потенціометричного дослідження системи $\text{Cd(ClO}_4)_2 - \text{NaNCS} - \text{ДМФА}$

C_{NaNCS} , моль/л	$E, \text{В}$	$[\text{Cd}^{2+}]$	$\Phi-1$	F_1	F_2	$F_3 \cdot 10^{-6}$	$F_4 \cdot 10^{-6}$
–	–0.684	0.005	–	–	–	–	–

0.027	-0.728	$1.53 \cdot 10^{-4}$	31.6	$1.8 \cdot 10^3$	$4.8 \cdot 10^4$	0.9	—
0.054	-0.750	$2.69 \cdot 10^{-5}$	185	$4.2 \cdot 10^3$	$7.3 \cdot 10^4$	0.9	—
0.081	-0.766	$7.58 \cdot 10^{-6}$	659	$9.3 \cdot 10^3$	$1.2 \cdot 10^5$	1.2	—
0.108	-0.777	$3.17 \cdot 10^{-6}$	1575	$1.7 \cdot 10^4$	$1.7 \cdot 10^5$	1.5	—
0.135	-0.787	$1.44 \cdot 10^{-6}$	$3.47 \cdot 10^3$	$2.9 \cdot 10^4$	$2.3 \cdot 10^5$	1.7	—
0.169	-0.798	$6.03 \cdot 10^{-7}$	$8.3 \cdot 10^3$	$5.4 \cdot 10^4$	$3.4 \cdot 10^5$	2.0	—
0.202	-0.806	$3.20 \cdot 10^{-7}$	$1.56 \cdot 10^4$	$8.4 \cdot 10^4$	$4.4 \cdot 10^5$	2.2	—
0.236	-0.813	$1.84 \cdot 10^{-7}$	$2.72 \cdot 10^4$	$1.3 \cdot 10^5$	$5.8 \cdot 10^5$	2.5	2.5
0.270	-0.821	$9.77 \cdot 10^{-8}$	$5.12 \cdot 10^4$	$2.1 \cdot 10^5$	$8.2 \cdot 10^5$	3.1	4.5
0.338	-0.832	$4.09 \cdot 10^{-8}$	$1.22 \cdot 10^5$	$3.8 \cdot 10^5$	$1.2 \cdot 10^6$	3.7	5.4
0.405	-0.840	$2.17 \cdot 10^{-8}$	$2.3 \cdot 10^5$	$6.0 \cdot 10^5$	$1.6 \cdot 10^6$	4.0	5.1
0.423	-0.847	$1.25 \cdot 10^{-8}$	$4.0 \cdot 10^5$	$8.9 \cdot 10^5$	$2.0 \cdot 10^6$	4.3	5.0
0.540	-0.853	$9.72 \cdot 10^{-9}$	$6.4 \cdot 10^5$	$1.2 \cdot 10^6$	$2.4 \cdot 10^6$	4.5	4.8
0.675	-0.864	$3.25 \cdot 10^{-9}$	$1.5 \cdot 10^6$	$2.3 \cdot 10^6$	$3.6 \cdot 10^6$	5.4	5.2
0.810	-0.873	$1.60 \cdot 10^{-9}$	$3.1 \cdot 10^6$	$4.0 \cdot 10^6$	$5.1 \cdot 10^6$	6.4	5.7
0.945	-0.880	$9.19 \cdot 10^{-10}$	$5.5 \cdot 10^6$	$5.9 \cdot 10^6$	$6.4 \cdot 10^6$	6.8	5.3
1.08	-0.886	$5.70 \cdot 10^{-10}$	$8.8 \cdot 10^6$	$8.3 \cdot 10^6$	$7.8 \cdot 10^6$	7.3	5.0

Щоб знайти відповідні розчини, досліджують дві серії розчинів із різними, але постійними концентраціями металу і змінною концентрацією ліганду і будують графіки залежності функції Фронеуса (Ф) від загальної концентрації ліганду (рис. 3.30). Із графіків, як показано на рис. 3.30, знаходять значення загальних концентрацій ліганду для відповідних розчинів, а потім за формулами (3.66) і (3.67) обчислюють значення \bar{n} і $[L]$ і будують криву утворення, з якої знаходять наближені значення ступінчастих констант стійкості (див. підрозд. 3.4.1).



Приклад 5. Дослідження комплексів аргентуму з піридином методом Б'єррума.

Досліджені дві серії розчинів із постійною концентрацією нітрату аргентуму, що дорівнює 0.002 моль/л (C'_{Ag}) та

0.006 моль/л (C''_{Ag}) і зростаючою концентрацією піридину ($C'_{\text{Py}} = 0.003\text{--}0.045$ моль/л). У розчинах за допомогою NaClO_4 підтримувалась стала іонна сила ($\mu = 0.1$). Після цього вимірювали EPC концентраційного ланцюга: $\text{Ag} \mid \text{AgNO}_3 \mid \text{KNO}_3 \mid \text{AgNO}_3, \text{Py} \mid \text{Ag}$, за рівнянням (3.74) обчислювали значення $\lg \Phi$ і будували залежність $\lg \Phi - C_{\text{Py}}$ для обох серій відповідних розчинів (рис. 3.31). За кривою $\lg \Phi - C_{\text{Py}}$ для серії із ($C'_{\text{Ag}} = 0.002$ моль/л (калібрувальна крива) визначали значення C''_{Py} для відповідного розчину (з однаковим значенням $\lg \Phi$) з $C''_{\text{Ag}} = 0.006$ моль/л, яке знаходили як показано на рис. 3.30. Далі за рівняннями (3.66) і (3.67) обчислювали значення \bar{n} і $[\text{Py}]$. Результати обчислень наведено в табл. 3.9. За одержаними даними було побудовано криву утворення системи $\text{Ag}^+ - \text{Py} - \text{H}_2\text{O}$. Як бачимо з рис. 3.31, функція \bar{n} наближається до 2. Отже, можна зробити висновок про утворення в розчині двох комплексів $[\text{AgPy}^+]$ та $[\text{AgPy}_2]^+$.

Логарифми ступінчастих констант стійкості, знайдені за кривою утворення при $\bar{n} = 0.5$ та 1.5: $\lg K_1 = 2.24$; $\lg K_2 = 1.87$; $\lg \beta_2 = \lg K_1 + \lg K_2 = 4.11$. Загальна константа стійкості комплексу $[\text{AgPy}_2]^+$ $\beta_2 = 1.23 \cdot 10^4$.

Таблиця 3.9. Результати потенціометричного дослідження системи $\text{AgNO}_3 - \text{Py} - \text{H}_2\text{O}$

C'_{Py}	C''_{Py}	\bar{n}	$[\text{Py}]$	$-\lg [\text{Py}]$
0.003	0.004	0.27	0.0025	2.60
0.004	0.0055	0.37	0.0032	2.49
0.006	0.0070	0.50	0.0040	2.40

0.005	0.0083	0.57	0.0048	2.32
0.009	0.0122	0.80	0.0074	2.13
0.011	0.0150	1.00	0.0090	2.05
0.014	0.0190	1.25	0.0115	1.94
0.017	0.0225	1.37	0.0142	1.85
0.022	0.0280	1.50	0.0190	1.72
0.025	0.0315	1.62	0.0219	1.66
0.032	0.0390	1.75	0.0350	1.46
0.045	0.0525	1.88	0.0412	1.38

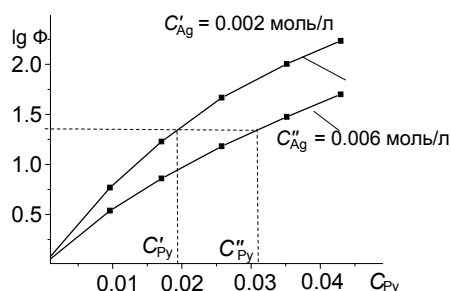


Рис. 3.30. Залежність $\lg \Phi$ від концентрації піридину для системи $\text{AgNO}_3 - \text{Py} - \text{H}_2\text{O}$

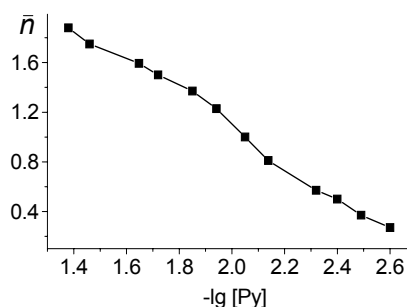
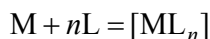


Рис. 3.31. Крива утворення системи $\text{AgNO}_3 - \text{Py} - \text{H}_2\text{O}$

Якщо стійкість комплексів досить висока, то при значному надлишку ліганду можна вважати, що в розчині утворюється один моноядерний комплекс ML_n :



і практично всі іони металу зв'язані в комплекс, тобто концентрацію комплексу можна прийняти рівною загальній концентрації іонів металу $[\text{ML}_n] = C_M$, а рівноважну концентрацію ліганду $[\text{L}] = C_L - n[\text{ML}_n] \approx C_L$. Тоді з виразу для константи стійкості комплексу $[\text{ML}_n]$ одержимо:

$$\frac{[\text{ML}_n]}{[\text{M}]} = \beta_n [\text{L}]^n \quad \text{або} \quad \frac{C_M}{[\text{M}]} = \beta_n \cdot C_L^n. \quad (3.78)$$

Щоб знайти склад комплексу, будують графік залежності $\lg \frac{C_M}{[\text{M}]} = f \lg C_L$. Тангенс кута нахилу одержаної прямої чисельно дорівнює n , а на осі ординат пряма відсікає відрізок чисельно рівний $\lg \beta_n$. Більш точне значення загальної константи стійкості утвореного комплексу можна визначити за формулою

$$\beta = \frac{C_M}{[\text{M}](C_L - n[\text{ML}_n])^n}. \quad (3.79)$$

3.4.4. рН-потенціометричний метод

Найчастіше для дослідження реакцій комплексоутворення, які включають протолітичні рівноваги, застосовують метод рН-метричного титрування. Це обумовлено тим, що в сучасних рН-метрах як індикаторний електрод використовують високоякісні скляні електроди, які дозволяють з високою точністю (± 0.001 одиниць) вимірювати величину рН розчинів. Тому потенціометричний метод, порівняно з іншими методами, дає можливість визначати константи стійкості з найбільшою точністю.

У рН-потенціометрії для визначення активності іонів гідрогену (вимірювання рН) використовують так званий **скляний** електрод, який належить до **мембранних** електродів. Для одержання скляного електрода до одного кінця відкритої скляної трубки припаюють скляну плівку (мембрану) зі спеціального сорту скла товщиною в декілька сотих міліметра або видують на кінці трубки кульку з тонкими стінками. Для цієї мети застосовують легкоплавке скло, до складу якого

входить 72 % кремнієвої кислоти, 6 % оксиду кальцію та 22 % оксиду натрію. У середину трубки наливають стандартний розчин кислоти, наприклад 0.1 М розчин HCl, та занурюють туди який-небудь стандартний електрод, наприклад хлорсрібний. Для захисту від пошкоджень одержаний електрод вміщують у середину відкритої знизу скляної товстостінної трубки, яку занурюють у досліджуваний розчин. Останній з'єднують електролітичним ключем зі стандартним каломельним електродом і отримують ланцюг:



Його дія полягає у виникненні різниці потенціалів між тонкою скляною плівкою (мембраною) та водними розчинами з певною концентрацією (активністю) гідрогенних іонів. Залежність різниці потенціалів від активності іонів гідрогену в розчині обумовлена їх дифузією у скло.

Скляний електрод дозволяє вимірювати рН в межах від 0 до 12–13 одиниць. Електрод нечутливий до різних домішок у розчині (крім іонів фтору), його можна використовувати для вимірювання рН у розчинах, які містять сильні окисники та відновники, а також катіони різних металів. Рівновага між електродом та розчином встановлюється дуже швидко.

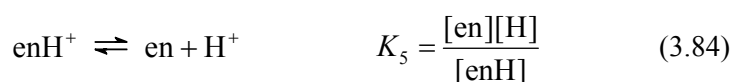
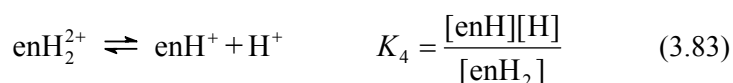
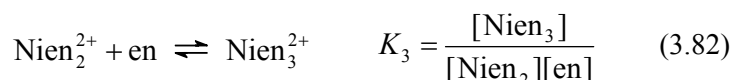
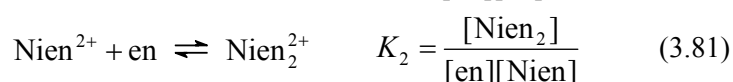
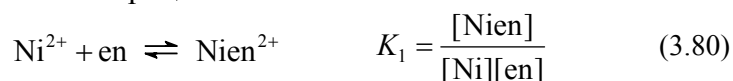
Новий скляний електрод необхідно перед використанням витримати деякий час у воді або у 0.01 М розчині HCl. При цьому іони натрію, які є у склі, переходять до розчину, а їх місце займають іони гідрогену з розчину. Перед роботою рН-метр калібрують за допомогою стандартних буферних розчинів (див. лабораторна робота 2 до розд. 1).

Для математичної обробки експериментальних результатів існує ряд сучасних комп'ютерних програм, наприклад, SUPERQUAD, HYPERQUAD, MINQUAD, Scogs, які дозволяють моделювати рівноваги, тобто розраховувати склад

і константи стійкості комплексів, що утворюються в розчині. Проте для розуміння хімічної суті процесів комплексоутворення слід починати дослідження з наближених графічних методів розрахунку констант стійкості комплексів. Наближені значення ступінчастих констант стійкості потім уточнюються з використанням комп'ютерних програм.

Приклад 6. Дослідження комплексоутворення в системі $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 - \text{en} - \text{H}_2\text{O}$ методом рН-потенціометричного титрування.

У розчині солей нікелю(II), що містять етилендіамін, відбуваються такі процеси:



де enH^+ і enH_2^{2+} – дві протоновані форми етилендіаміну (у виразах для констант рівноваги заряди для простоти не вказуються); K_1 , K_2 і K_3 – ступінчасті константи стійкості відповідних комплексів, K_4 і K_5 – константи кислотної дисоціації етилендіаміну K_{a1} і K_{a2} відповідно. Методику визначення цих констант описано в розд. 1.

Методика виконання роботи. При визначенні наближених значень констант стійкості комплексів нікелю з етилендіаміном замість потенціометричного титрування можна

проводити вимірювання рН у серії наперед виготовлених розчинів із постійною концентрацією нітрату нікелю (0.025 моль/л) і різною концентрацією етилендіаміну. Для одержання таких розчинів в 12 мірних колбочок на 25 мл вносять по 5 мл 0.125 М розчину $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, 12.5 мл 0.1 М розчину HCl , 0.5 мл 5 М KNO_3 для створення іонної сили, а також по 1–7 мл 0.5 М розчину етилендіаміну, розбавляють водою до мітки і вимірюють рН на попередньо відкаліброваному рН-метрі.

Розрахунок функції утворення і рівноважної концентрації етилендіаміну. Загальна концентрація етилендіаміну дорівнює

$$C_{\text{en}} = [\text{en}] + [\text{enH}^+] + [\text{enH}_2^{2+}] + \bar{n} C_M, \quad (3.85)$$

де C_{en} і C_M – загальні концентрації етилендіаміну і металу. З рівняння (3.85) маємо:

$$\bar{n} = \frac{C_{\text{en}} - ([\text{en}] + [\text{enH}^+] + [\text{enH}_2^{2+}])}{C_M}. \quad (3.86)$$

Для побудови кривої утворення потрібно знайти значення \bar{n} та $[\text{en}]$. Уведемо дві допоміжні функції α та \bar{n}_{H^+} :

$$\alpha = \frac{[\text{en}]}{[\text{en}] + [\text{enH}^+] + [\text{enH}_2^{2+}]}. \quad (3.87)$$

Тобто α характеризує мольну частку вільного етилендіаміну в розчині. Якщо підставити в рівняння (3.87) значення $[\text{en}]$, $[\text{enH}^+]$ і $[\text{enH}_2^{2+}]$, виражені через константи кислотної дисоціації етилендіаміну K_4 і K_5 (див. вище), то після деяких перетворень одержимо вираз:

$$\alpha = \frac{1}{1 + K_4[\text{H}^+] + K_4 K_5[\text{H}^+]^2}. \quad (3.88)$$

Таким чином, знаючи константи кислотної дисоціації етилендіаміну, з експериментальних даних можна знайти значення α .

Друга допоміжна функція \bar{n}_{H^+} характеризує середнє число протонів на одну молекулу етилендіаміну:

$$\bar{n}_{H^+} = \frac{[enH^+] + 2[enH_2^{2+}]}{[en] + [enH^+] + [enH_2^{2+}]} = \frac{C_{H^+} - [H^+]}{[en] + [enH^+] + [enH_2^{2+}]} = \frac{K_4[H^+] + 2[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_4[H^+] + K_4K_5} \quad (3.89)$$

Таким чином, для кожного розчину серії можна експериментально знайти \bar{n}_{H^+} . З рівняння (3.89) можна записати:

$$[en] + [enH^+] + [enH_2^{2+}] = \frac{C_{H^+} - [H^+]}{\bar{n}_{H^+}}. \quad (3.90)$$

Якщо підставимо це значення у рівняння (3.86), то одержимо:

$$\bar{n} = \frac{C_{en} - \frac{C_{H^+} - [H^+]}{\bar{n}_{H^+}}}{C_M}. \quad (3.91)$$

Рівноважну концентрацію ліганду $[en]$ знаходять із рівнянь (3.87) та (3.90):

$$[en] = \frac{\alpha(C_{H^+} - [H^+])}{\bar{n}_{H^+}}. \quad (3.92)$$

Результати заносять в електронну таблицю Ексел (табл. 3.10), проводять розрахунки і будують криву утворення, тобто залежність $\bar{n} = f(-\lg [en])$.

Таблиця 3.10. Розрахунок даних для побудови кривої

утворення комплексів у системі Ni²⁺ – en – H₂O

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1	V _{ен} , мл	C _{ен}	pH	[H ⁺]	\bar{n}_{H^+}	\bar{n}	α	[en]	–lg [en]
2									
...
12									

У табл. 3.11 і на рис. 3.32 наведено для прикладу результати розрахунку ступінчастих констант стійкості для даної системи (умови експерименту відрізнялись від наведених вище). Наближені значення ступінчастих констант стійкості визначались за формулою (див. підрозд. 3.4.1):

$$K_n = \frac{[Nien_n]}{[Nien_{n-1}][en]} = \frac{1}{[en]_{n=\bar{n}-0.5}}.$$

Значення [en] визначали в точках, які відповідають $\bar{n} = 0.5, 1.5$ і 2.5 (рис. 3.32). Одержали: $\lg K_1 = 7.72$, $\lg K_2 = 6.34$, $\lg K_3 = 4.54$.

Розрахунок ступінчастих констант стійкості з використанням комп'ютерної програми SUPERQUAD. Сучасні комп'ютерні програми для розрахунку констант стійкості комплексів за результатами потенціометричного титрування використовують, як правило, ітераційні методи розрахунку констант із системи рівнянь масового балансу.

$$C_M = [M] + \sum p \cdot \beta_{pqr} [M]^p [H]^q [L]^r \quad (3.93)$$

$$C_L = [L] + \sum r \cdot \beta_{pqr} [M]^p [H]^q [L]^r \quad (3.94)$$

$$C_H = [H^+] + \sum q \cdot \beta_{pqr} [M]^p [H]^q [L]^r \quad (3.95)$$

$$\text{де } \beta = \frac{[M_p H_q L_r]}{[M]^p [H]^q [L]^r} \quad (3.96)$$

Таблиця 3.11. Результати рН-потенціометричного дослідження системи $\text{Ni}^{2+} - \text{en} - \text{H}_2\text{O}$

C_{en}	C_{Ni}	pH	\bar{n}_{H^+}	\bar{n}	α	$-\lg [\text{en}]$
0.1310	0.09924	5.18	1.99	0.32	$9.93 \cdot 10^{-8}$	8.01
0.1534	0.09902	5.36	1.99	0.54	$2.26 \cdot 10^{-7}$	7.65
0.1910	0.09863	5.62	1.98	0.93	$7.50 \cdot 10^{-7}$	7.13
0.2376	0.09815	5.95	1.96	1.40	$3.29 \cdot 10^{-6}$	6.48
0.2379	0.09815	5.94	1.96	1.40	$3.18 \cdot 10^{-6}$	6.50
0.2837	0.09767	6.33	1.91	1.86	$1.81 \cdot 10^{-5}$	5.73
0.3289	0.09720	6.75	1.79	2.26	$1.07 \cdot 10^{-4}$	4.94
0.3751	0.09672	7.10	1.62	2.65	$4.21 \cdot 10^{-4}$	4.30
0.4182	0.09628	7.46	1.41	2.93	$1.52 \cdot 10^{-3}$	3.68

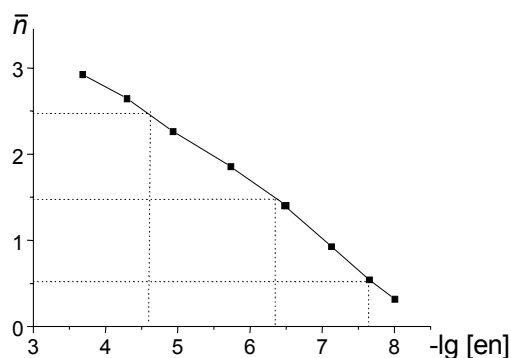


Рис. 3.32. Крива утворення системи $\text{Ni}(\text{NO}_3) - \text{en} - \text{H}_2\text{O}$

Відомими величинами є вихідний об'єм розчину і його зміна у процесі титрування, загальні концентрації реагентів, рівноважна концентрація протонів (pH), що вимірюється в кожній точці титрування, а також константи дисоціації лігандів, які, як правило, визначаються в попередньому експерименті (див. лабораторні роботи до розд. 1). Обрахунку, таким чином, підлягають невідомі величини, тобто константи стійкості утворених комплексів.

Алгоритми програм використовують мінімізацію різниці між експериментальними та розрахованими значеннями рН як критерій напрямку ітерацій. Про якість отриманих розрахункових даних свідчить низьке значення фактора розбіжності.

Найскладнішою проблемою при розрахунку констант стійкості комплексів є вибір адекватної моделі комплексоутворення, тобто передбачення всіх процесів, які можуть відбуватися в заданій системі. Для відносно простих систем, у яких утворюються два-три типи комплексів, висновок про кількість та склад утворених комплексних частинок, тобто вибір моделі, як правило, можна зробити лише на основі потенціометричних даних.

У системах із числом утворених комплексних частинок чотири і більше нерідко виникають проблеми з визначенням кількості та складу комплексів та знаходженням адекватної моделі комплексоутворення. Трапляються ситуації, коли дві чи більше моделей виявляються прийнятними. У такому випадку зробити висновок, яка з моделей адекватно описує хімічний процес на основі даних потенціометрії, неможливо. Для одержання однозначної відповіді є необхідним залучення інших фізико-хімічних методів, за якими можна робити висновок про будову комплексних частинок (ЕПР, ЕСП, ЯМР, мас-спектроскопія та ін.). Хоча потенціометрія є найточнішим методом визначення констант стійкості, її результати не дають відомостей про будову комплексів, тому у випадку складних систем завжди потрібно підтверджувати результати потенціометричних розрахунків іншими методами дослідження.



Приклад 7. Розрахунок ступінчастих констант стійкості в системі нітрат нікелю – гліцин за програмою SUPERQUAD.

Методика виконання роботи. Як вихідні речовини використовують 0.025 М розчин $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, 0.025 М розчин гліцину (HGly), 0.5 М розчин KNO_3 , 0.1 М розчин HNO_3 , 0.1 М розчин KOH .

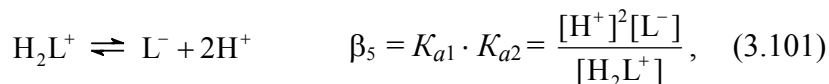
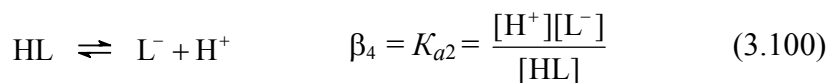
Готуємо 25 мл розчину, який містить $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (0.0025 моль/л) і HGly (0.005 моль/л). Для цього у мірну колбу на 25 мл вносять 2.5 мл розчину $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, 7.5 мл розчину гліцину, 5 мл розчину KNO_3 (для постійної іонної сили $\mu = 0.1$), 1.5 мл розчину HNO_3 (для повного протонування всіх часток у розчині), і розбавляють водою до мітки. Одержаний розчин титрують при постійному перемішуванні розчином KOH , записуючи значення рН розчину залежно від об'єму доданого лугу. Останній додають з кроком 0.1 мл. Величину

$[\text{OH}]$ розраховують за формулою $[\text{OH}] = \frac{I}{[\text{H}^+]}$, де I – іонний добуток води. При $t = 25^\circ\text{C}$ $I = 10^{-14}$.

Вибір моделі комплексоутворення. Нижче перераховано комплекси, які можуть утворюватись у даній системі, й наведено вирази для відповідних констант стійкості (програма SUPERQUAD розраховує значення не ступінчастих, а загальних констант стійкості комплексів $\beta_1, \beta_2, \beta_3$):



Крім того, у даній системі молекули гліцину можуть існувати в таких формах:



де β_4 і β_5 – повні константи дисоціації гліцину. При розрахунках використано відомі з літератури значення $\text{p}K_{a1} = 2.412$ і $\text{p}K_{a2} = 9.643$, тобто $\lg \beta_4 = 9.643$ і $\lg \beta_5 = \text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2} = 12.055$.

Порядок розрахунків. Нижче наведено приклад розрахунку, який виконаний для таких концентрацій у початковому розчині: $C_{\text{Ni}^{2+}} = 0.1034$ моль/л, $C_{\text{HL}} = 0.3356$ моль/л. Концентрація титранту (NaOH) = 0.2454 моль/л. Початковий об'єм розчину дорівнює 47 мл, крок титрування – 0.02 мл.

1. Після запуску програми ввести назву файлу даних `nigly.sup` (файли даних, що використовуються програмою SUPERQUAD, мають розширення `.SUP`). В усіх випадках рекомендується використовувати як шаблонний `.SUP` файл якогось раніше проведеного розрахунку.

2. Увійти в меню **Enter Editor** для початку вводу даних. У новому меню, що з'явиться, увійти в команду **Edit Data File**.

3. Далі ввести дані в такому порядку: (ввід здійснюється шляхом переміщення курсору на відповідне блакитне поле, після чого натискається **Enter** і починається друкування. Для закінчення вводу в даному полі знову натиснути **Enter**).

Перша сторінка вводу:

Title – ввести робочу назву експерименту, наприклад "*Ni – Gly titration*"

<i>Max Iterations</i>	25
(максимальне число ітерацій)	
<i>Total number of Reactants</i>	3
(загальна кількість реагентів, у даному випадку 3: H, Ni, L).	
<i>Weights</i>	0
(вагова схема)	
<i>Temperature (°C)</i>	25.0
<i>Reactant 1</i>	Nickel
<i>Reactant 2</i>	Glycine
<i>Reactant 3</i>	Proton

Для переходу до редагування другої сторінки вводу натиснути **Page down**. На цій сторінці треба ввести відомі ($\lg \beta_4$ і $\lg \beta_5$) та очікувані ($\lg \beta_1$, $\lg \beta_2$ і $\lg \beta_3$) величини логарифмів констант стійкості для всіх частинок, які можуть існувати в досліджуваній системі, а також відповідні стехіометричні коефіцієнти. В останній колонці треба вказати, чи буде уточнюватися кожна із заданих констант (*Refine*), чи вона залишиться фіксованою величиною (*Constant*). Зрозуміло, що в даному розрахунку будуть уточнюватися лише константи стійкості комплексів, у той час як константи дисоціації ліганду та іонний добуток води будуть уведені як сталі величини. Таблиця 3.12 є рекомендованою формою таблиці вхідних даних.

У перших трьох рядках уведено *довільні величини* для трьох очікуваних комплексних частинок (NiL , NiL_2 та NiL_3). Звісно, величини констант, які передбачаються, потрібно вводити, обмірковуючи їх можливу величину (як правило, на підставі порівняння з аналогічними константами для раніше досліджених систем). Якщо ввести нереальні величини або величини, які не мають фізичного змісту, наприклад $\lg \beta_3 < \lg \beta_2$, то програма не

Таблиця 3.12. Друга сторінка вихідних даних

No	Log Betas	Nickel	Glycine	Proton	Refine
1	5.600	1	1	0	Refine
2	10.300	1	2	0	Refine
3	13.700	1	3	0	Refine
4	9.643	0	1	1	Constant
5	12.055	0	1	2	Constant
6	-13.690	0	0	-1	Constant

Для переходу на третю сторінку вводу необхідно натиснути **Page down**. Далі вводяться такі дані:

У наступних трьох рядках уводять кількості реактивів (моль):

Reagent	PrCtr ^a	Tot. Quant, ммоль	Refine T?	Added Conc.	Refine A?
Nickel	1	0.103400	Constant	0.0	Constant
Glycine	0	0.335600	Constant	0.0	Constant
Proton	0	0.758400	Constant	-0.245400	Refine

У третій колонці вказана загальна концентрація реактантів у початковому розчині, а в п'ятій – концентрація реактанту, що додається, тобто титранту (оскільки це луг, то його концентрація вводиться напроти протону зі знаком мінус). Зауважимо, що загальна концентрація протонів включає протони, що походять із ліганду та доданої HNO_3 .

Наступний рядок вміщує дані про початковий об'єм (47.00 мл) та стандартну похибку при визначенні об'єму (0.3 мкл):

Conlonb.Titr?	Initial Vol.	Error in Vol increment
№	47.000	0.00030

В останньому рядку вказують одиниці, у яких вимірюється зміна потенціалу (μV або pH), кількість електродів (1), реагент, зміна концентрації якого вимірюється (протон), а також коефіцієнти перерахунку потенціалу (mV) в одиниці pH (E_0 та σE), які вводять у випадку, коли проводилося попереднє прецизійне калібрування pH -метру шляхом титрування сильної кислоти сильним лугом:

mV/pH	Elec	Reactant	Ezero	Sigma E
pH	1	Proton	0.0	0.0017

Далі натисненням **Page Down** переходять до вводу кривої титрування: у першій колонці вводять доданий об'єм, у другій – pH , у третій колонці вказують, чи слід кожну конкретну точку включати в розрахунок (на подальших стадіях уточнення можна виключати з масиву точки, які спричиняють найбільші похибки).

4. Після закінчення вводу натисненням **Escape** та **Return to SUPERQUAD** повертаються до головного меню.

5. Напочатку розрахунку треба в головному меню вибрати спосіб представлення результатів шляхом натиснення **Enter** на

відповідну чарунку (**Screen** – на дисплей, **Disk Fill** – на жорсткий диск або дискету, **Printer** – на принтер).

Для отримання протокового файлу **Result** вибрати **Disk Fill Result**. Далі програма запросить чисельний параметр рівня виводу даних (від 1 до 9, рекомендовано 4).

6. Результати розрахунку, представлені у файлі **Result**, включають перелік початкових даних, хід уточнення (зміна параметрів по завершенню кожного ітераційного циклу), кінцеві величини параметрів, що підлягали уточненню, зі стандартними відхиленнями. У кінці файлу наводяться графіки розподілу похибок $pH_{\text{експ}} - pH_{\text{розрах}} ,$ а також діаграма розподілу комплексних частинок залежно від pH .

У результаті розрахунку за програмою SUPERQUAD отримано величини констант стійкості для системи Ni – гліцин:

$\lg \beta_1(\text{NiL})$	5.630(5)
$\lg \beta_2(\text{NiL}_2)$	10.397(13)
$\lg \beta_3(\text{NiL}_3)$	13.846(42)

ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ**Лабораторна робота 1**

Визначення складу і константи стійкості тіоціанатного комплексу феруму(III) при pH = 1 методами ізомольярної серії і зсуву рівноваги у водному розчині та методом Комаря у спиртовому розчині

Відомо, що в системі $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 - \text{KSCN} - \text{H}_2\text{O}$ можуть утворюватися комплекси різного складу. Область домінування того чи іншого комплексу залежить від pH розчину, концентрацій $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ і KSCN та їх мольного співвідношення.

За допомогою методу **ізомольярних серій** у даній системі можна визначити склад найпростіших комплексів. Для визначення максимуму світлопоглинання комплексу $[\text{Fe}(\text{NCS})_x]^{3-x}$, який утворюється при pH = 1, спочатку записують спектри поглинання вихідних компонентів, а також їх сумішей (рис. 3.15). Як видно з рисунку, положення максимуму світлопоглинання не залежить від співвідношення компонентів і знаходиться при $\lambda = 460$ нм, тобто в даній системі утворюється один комплекс.

Для визначення складу комплексу при pH = 1 готують ізомольярну серію розчинів із сумарною концентрацією $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ і KSCN 0.004 моль/л. Вихідні розчини солей із концентрацією 0.01 моль/л готують на 0.1 М розчині HNO_3 . Розчини $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ і KSCN (об'єми вказано в табл. 3.14) заливають у мірні колби на 25 мл та доводять до мітки 0.1 н розчином HNO_3 . Оптичну густину одержаних розчинів вимірюють при $\lambda = 460, 450$ і 470 нм через 60 хв після зливання розчинів ($l = 1$ см). Результати заносять у табл. 3.14. У програмі Excel будують графіки залежності оптичної густини від складу розчину для кожної довжини хвилі й за

положенням максимуму світлопоглинання визначають склад комплексу. За формулою (3.42) розраховують константу стійкості одержаного комплексу.

Таблиця 3.14. Оптична густина ізомолярної серії розчинів $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 - \text{KSCN} - \text{H}_2\text{O}$

Кількість, мл			Оптична густина при λ , нм		
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	KSCN	HNO_3	450	460	470
1	9	15			
2	8	15			
3	7	15			
4	6	15			
5	5	15			
6	4	15			
7	3	15			
8	2	15			
9	1	15			

Для визначення константи стійкості цього комплексу методом **зсуву рівноваги** у шість мірних колб на 25 мл наливають по 5 мл 0.5 н розчину HNO_3 , 2 мл $4 \cdot 10^{-3}$ М розчину KSCN, а потім додають 1, 2, 3, 4, 5, 6 мл 0.03 М розчину $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Об'єми розчинів доводять водою до мітки. Через 20 хв після зливання вихідних компонентів вимірюють оптичну густина розчинів при $\lambda = 460$ нм та товщині поглинаючого шару 1 см. Одержані експериментальні дані заносять у табл. 3.15 і будують графік залежності оптичної густини від загальної концентрації Fe^{3+} . Потім попарно беруть розчини серії C'_{Fe} і C''_{Fe} , як вказано на рис. 3.22 б, визначають відношення оптичних густин цих розчинів (3.59), за формулою (3.63) розраховують концентрацію комплексу $[\text{Fe}(\text{NCS})]^{2+}$, а потім за формулою (3.62) – його константу стійкості. Побудову

графіків і всі розрахунки проводять в електронних таблицях Excel.

Таблиця 3.15. Форма електронної таблиці Excel для визначення константи стійкості комплексу $[\text{Fe}(\text{NCS})]^{2+}$ методом зсуву рівноваги

	A	B	C	D	E	F
1	Кількість $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, мл	$C_{\text{Fe}^{3+}}$	A	p	C_K	β
2						
3						

Для розрахунку константи стійкості цього комплексу за **методом Комаря** використовують 0.01 М розчин $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, який готують на 0.1 н розчині HNO_3 , а також водний 0.01 М розчин KSCN. У чотири мірні колби на 25 мл вносять по 1; 0.75; 0.5 та 0.3 мл $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ та KSCN і доводять до мітки етанолом. Відразу після приготування розчинів вимірюють їх оптичну густину при $\lambda = 460$ нм і товщині поглинаючого шару $l = 1$ см. Одержані результати заносять в електронну табл. 3.16 і розраховують молярні коефіцієнти світлопоглинання комплексу для кількох пар розчинів за формулою (3.48) та, використовуючи їх середнє значення, розраховують константу дисоціації комплексу за формулою (3.47). Порівняти константи стійкості комплексів у воді та етанолі й пояснити відміну в їх значенні.

Таблиця 3.16. Визначення константи дисоціації комплексу $[\text{Fe}(\text{NCS})]^{2+}$ за методом Комаря

$C_{\text{Fe}^{3+}} \cdot 10^3$, моль/л	$C_{\text{SCN}^-} \cdot 10^3$, моль/л	A_{460}	$\epsilon_{\text{сеп}}$	β
0.40	0.40			
0.30	0.30			
0.20	0.20			
0.12	0.12			



Лабораторна робота 2

Визначення складу і ступінчастих констант стійкості тіоціанатних комплексів кобальту у водно-ацетонових розчинах

Взаємодія кобальту(II) з тіоціанат-іонами проходить ступінчато з утворенням комплексів $[\text{Co}(\text{NCS})_n]^{2-n}$ ($n = 1 - 4$). Як видно з рис. 3.18, максимуми поглинання розчинів з різним мольним співвідношенням $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ і KSCN зміщуються в бік більших довжин хвиль у міру збільшення концентрації тіоціанат-іонів. Так, найпростіший комплекс, який утворюється при мольному співвідношенні 1 : 1, характеризується максимумом світлопоглинання при 530 нм, а при співвідношенні 1 : 4 – 650 нм.

Для виконання завдання необхідно мати 0.5 М і 0.25 М розчини $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, 1 М розчин KSCN , 2 М розчин KNO_3 у воді та ацетон. Щоб визначити константу стійкості найпростішого комплексу $[\text{Co}(\text{NCS})]^+$, готують дві серії розчинів у мірних колбах на 25 мл, у які наливають:

1) 2.5 мл 0.5 М розчину $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, і 0.5, 0.75, 1.0, 1.25, 1.50, 1.75, 2.0 і 2.5 1 М розчину KSCN , по 2.5 мл 2 М розчину KNO_3 (для створення іонної сили), 12.5 мл ацетону та доводять водою до 25 мл;

2) 5.0 мл 0.5 М розчину $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ і такі ж кількості розчинів KSCN та інших компонентів, як у першій серії.

Оптичну густину розчинів вимірюють через 30 хв після приготування при $\lambda = 530$ нм і товщині світлопоглинаючого шару $l = 2$ см. У кювету порівняння поміщають воду.

На основі отриманих значень оптичної густини розчинів (табл. 3.17) розраховують уявний молярний коефіцієнт поглинання $\bar{\epsilon}_1$ і $\bar{\epsilon}_2$ і будують для обох серій графічну залежність $\bar{\epsilon} - C_{\text{SCN}^-}$. Використовуючи графік для першої

серії як калібрувальний, визначають значення C''_{SCN^-} для відповідного розчину другої серії, як показано на рис. 3.26. За формулами (3.66), (3.67) визначають рівноважну концентрацію ліганду і середнє координаційне число для відповідних розчинів. На основі одержаних значень \bar{n} і $[\text{SCN}^-]$ будують криву утворення, за рівнянням (3.23) розраховують наближене значення константи стійкості найпростішого тіоціанатного комплексу кобальту у водно-ацетоновому розчині β_1 . За літературними даними $\beta_1 = 76$.

Таблиця 3.17. Результати визначення константи стійкості комплексу $[\text{Co}(\text{NCS})]^+$ у водно-ацетоновому розчині

Перша серія $C'_{\text{Co}^{2+}} = 0.05$ моль/л			Друга серія $C''_{\text{Co}^{2+}} = 0.1$ моль/л				\bar{n}	$[\text{SCN}^-]$	$-\lg [\text{SCN}]$
C'_{SCN^-}	A_1	$\bar{\epsilon}_1$	C'_{SCN^-}	A_2	$\bar{\epsilon}_2$	C''_{SCN^-}			
0.02			0.02						
0.03			0.03						
....								
0.1			0.1						

Для визначення ступінчастих констант стійкості $\beta_2, \beta_3, \beta_4$ готують дві нові серії розчинів у мірних колбах на 25 мл, у які наливають:

- 1) 0.5 мл 0.25 М розчину $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, 1.0, 1.25, 1.50, 2.0, 2.5, 3.5 мл 1 М розчину KSCN , по 2.5 мл 2 М розчину KNO_3 , 12.5 мл ацетону та доводять водою до 25 мл;
- 2) 1.0 мл 0.25 М розчину $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ і такі ж самі кількості розчинів KSCN та інших компонентів, як у першій серії.

Оптичну густину розчинів при $\lambda = 650$ нм і товщині світлопоглинаючого шару 0.3 см вимірюють через 30 хв після зливання вихідних компонентів. Після цього будують криві залежності $\bar{\epsilon} - C_{\text{SCN}}$ для обох серій розчинів (табл. 3.18).

Подальшу обробку результатів проводять, як описано в першій частині даної роботи.

З одержаної кривої утворення визначають наближені значення ступінчастих констант стійкості комплексів β_2 , β_3 і β_4 . Побудову графіків і всі розрахунки проводять в електронних таблицях Excel.

Таблиця 3.18. Дані для визначення ступінчастих констант стійкості (β_2 , β_3 , β_4) тіоціанатних комплексів кобальту у водно-ацетонових розчинах

Перша серія $C'_{\text{Co}^{2+}} = 0.005$ моль/л			Друга серія $C''_{\text{Co}^{2+}} = 0.01$ моль/л				\bar{n}	[SCN ⁻]	-lg [SCN ⁻]
C'_{SCN^-}	A_1	$\bar{\epsilon}_1$	C'_{SCN^-}	A_2	$\bar{\epsilon}_2$	C''_{SCN^-}			
0.04			0.04						
0.05			0.05						
....								
0.14			0.14						



Лабораторна робота 3

Визначення складу і ступінчастих констант стійкості комплексів купруму(II) з піридином у воді

Спочатку знімають спектри поглинання системи $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{Py} - \text{H}_2\text{O}$ при різних мольних співвідношеннях основних компонентів і на їх основі вибирають робочі значення довжин хвиль (рис. 3.33).

У мірних колбочках на 25 мл готують дві серії розчинів із постійною, але різною концентрацією нітрату купруму 0.01 і 0.02 моль/л і концентрацією піridину, яка змінюється від 0.005 до 0.15 моль/л. У кожен колбочку додають також таку кількість нітрату калію, щоб іонна сила розчину дорівнювала 0.1. Через 30 хв після приготування розчинів вимірюють їх оптичну густину при вибраній зі спектрів поглинання довжині хвилі.

Для обох серій будують залежність $\varepsilon - C_{Py}$ і з одержаних графіків розраховують значення функції утворення \bar{n} і рівноважної концентрації ліганду $[Py]$, як описано у прикладі 3 (рис. 3.26, 3.27). Далі будують криву утворення, тобто залежність $\bar{n} - f(-\lg [Py])$, для системи $Cu(NO_3)_2 - Py - H_2O$, з якої знаходять наближені значення ступінчастих констант стійкості комплексів купруму(II) з піридином, які обернено пропорційні рівноважним концентраціям ліганду при $\bar{n} = 0.5, 1.5, 2.5$ і 3.5 (3.23). Одержані значення констант стійкості уточнюються графічним методом Россоті (див. підрозд. 3.4.1). Побудову графіків і всі розрахунки проводять в електронних таблицях Excel.

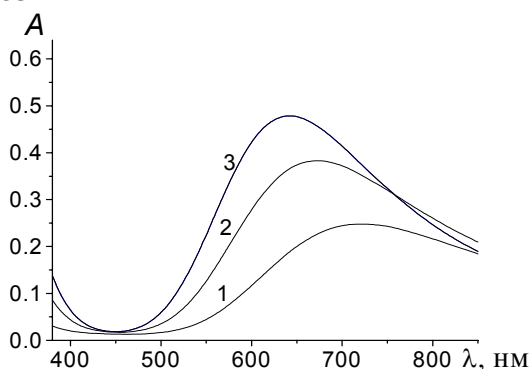


Рис. 3.33. Спектри поглинання водних розчинів, що містять:
0.01 моль/л $Cu(NO_3)_2$, і Py : 0.02 моль/л (1), 0.05 моль/л (2),
0.1 моль/л (3) ($\mu = 0.1$)

Таблиця 3.19. Дані для визначення ступінчастих констант стійкості комплексів купруму(II) з піридином

Перша серія $C'_{Cu^{2+}} = 0.01$ моль/л			Друга серія $C''_{Cu^{2+}} = 0.02$ моль/л				\bar{n}	$[Py]$	$-\lg [Py]$
C'_{Py}	A_1	$\bar{\varepsilon}_1$	C'_{Py}	A_2	$\bar{\varepsilon}_2$	C''_{Py}			

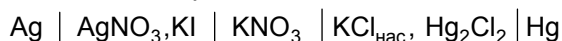
--	--	--	--	--	--	--	--	--	--



Лабораторна робота 4

Визначення складу і константи стійкості комплексу аргентуму в системі $\text{AgNO}_3 - \text{KI} - \text{H}_2\text{O}$ потенціометричним методом

У пробірках на 10 мл готують серію розчинів із постійною концентрацією нітрату аргентуму (0.01 моль/л) і змінною концентрацією йодиду калію (0.90, 0.95, 1.00, 1.10, 1.20 і 1.30 моль/л). Постійну іонну силу ($\mu = 1.6$) створюють за допомогою нітрату калію. Складають електрохімічний ланцюг, як показано на рис. 3.28:



Спочатку при 25 °С вимірюють електродний потенціал E срібної пластинки, зануреної в 0.01 М розчин AgNO_3 при відсутності йодид-іонів. Величину E^0 розраховують за рівнянням:

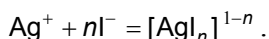
$$E^0 = E - 0.059 \lg 0.01.$$

Потім у розчин, що містить нітрат аргентуму, додають різні кількості йодиду калію, вимірюють EPC ланцюга та розраховують рівноважну концентрацію іонів аргентуму за формулою:

$$\lg [\text{Ag}^+] = \frac{(E - E^0)}{0.059}. \quad (3.102)$$

Одержані дані заносять в електронну таблицю Excel і проводять необхідні розрахунки (табл. 3.20).

Для всіх розчинів даної системи рівноважна концентрація іонів аргентуму $[\text{Ag}^+]$ низька, а отже практично всі іони аргентуму в розчині зв'язані в комплекс:



Тому можна вважати, що рівноважна концентрація йодидних комплексів аргентуму дорівнює загальній концентрації аргентуму: $[\text{AgI}_n^{1-n}] \approx C_{\text{Ag}^+}$. Оскільки загальна концентрація йодид-іона набагато більша від концентрації

комплексу, то $[I^-] \approx C_{I^-}$. Тому для знаходження складу комплексу, який утворюється в розчині, будуюмо графічну залежність $\lg \frac{C_{Ag^+}}{[Ag^+]} - \lg C_{I^-}$ (3.78) і за тангенсом кута нахилу

до осі абсцис знаходимо величину координаційного числа n . Відрізок, який відсікає пряма на осі ординат, приблизно дорівнює $\lg \beta_n$. Більш точне значення загальної константи стійкості розраховують для кожного розчину серії за формулою:

$$\beta_n = \frac{C_{Ag^+}}{[Ag^+](C_{I^-} - nC_{Ag^+})^n} \quad (3.103)$$

Таблиця 3.20. Форма електронної таблиці Excel для обробки результатів потенціометричного дослідження системи $AgNO_3 - KI - H_2O$

	A	B	C	D	F
1	C_{KI} , моль/л	E_{Ag/Ag^+} , В	$[Ag^+]$, моль/л	$\lg \frac{C_{Ag}}{[Ag^+]}$	β_n
2	0.9				
3	0.95				
...
6	1.30				



Лабораторна робота 5

Визначення складу комплексів аргентуму в системі $AgNO_3 - NH_3 - H_2O$ потенціометричним методом і розрахування ступінчастих констант стійкості методом Ледена

Як вихідні розчини використовують 0.01 М водний розчин $AgNO_3$, 1 М водні розчини NH_3 та KNO_3 . Складають ланцюжок (рис. 3.29):



Для роботи беруть стаканчики на 50 мл. У перший із них наливають 10 мл 0.01 М розчину AgNO_3 , 2.5 мл 1 М розчину KNO_3 та 12.5 мл води. Розчин застосовують як один із напівелементів. Як другий напівелемент використовують серію розчинів, що містять 10 мл 0.01 М розчину AgNO_3 , 2.5 мл 1 М розчину KNO_3 та різні кількості 1 М розчину NH_3 : 1, 2, 3, 5, 7, 8, 10 мл. Усі об'єми розчинів серії доводять до загального об'єму 25 мл водою. Вимірюють *EPC* одержаного таким чином ланцюжка при 25 °С. Дані заносять в електронну таблицю Excel (табл. 3.21). Оскільки концентрація амоніаку в розчині значно більша, ніж концентрація нітрату аргентуму, то можна прийняти $[\text{NH}_3] \approx C_{\text{NH}_3}$.

Таблиця 3.21. Форма електронної таблиці Excel для обробки результатів потенціометричного дослідження системи $\text{AgNO}_3 - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$ за методом Ледена

	A	B	C	D	F	G	H
	$C_{\text{NH}_3} \approx [\text{NH}_3]$ моль/л	<i>EPC</i> , В	Φ	F_1	β_1	F_2	β_2
1							
2							

На основі вимірної величини *EPC* концентраційних елементів за рівнянням (3.74) розраховують функцію Фронеуса (Φ) та визначають за методом Ледена склад і константи стійкості амоніакатів аргентуму, як описано в підрозд. 3.4.1. Усі необхідні розрахунки і побудову графіків проводять у таблицях Excel.

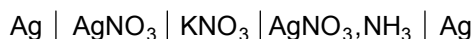
Лабораторна робота 6



Визначення складу комплексів аргентуму в системі $\text{AgNO}_3 - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$ потенціометричним методом і розрахування ступінчастих констант стійкості за методом Б'єррума

Для виконання завдання в 10-ти мірних колбах на 25 мл готують дві серії розчинів із постійною загальною концентрацією аргентуму $1 \cdot 10^{-3}$ і $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л і змінною

амоніаку ($5 \cdot 10^{-3}$ – $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л). Постійну іонну силу ($\mu = 0.1$) підтримують розчином KNO_3 . Складають концентраційний елемент:



На основі вимірювань *ЕРС* концентраційних елементів за рівнянням (3.74) розраховують значення функції Фронеуса і будують графічну залежність $\lg \Phi - C_{\text{NH}_3}$ для обох серій розчинів. Використовуючи графік для першої серії як калібрувальний, визначають концентрацію амоніаку для відповідного розчину другої серії C''_{NH_3} , тобто ту концентрацію, за якої функція Фронеуса для обох серій має однакове значення (див. рис. 3.30). За формулами (3.66) і (3.67) розраховують величини \bar{n} і $[\text{NH}_3]$. На основі отриманих даних будують криву утворення і визначають ступінчасті константи стійкості аміних комплексів аргентуму (див. приклад 5). Усі необхідні розрахунки і побудову графіків проводять у таблицях Excel (табл. 3.22).

Таблиця 3.22. Результати потенціометричного дослідження системи $\text{AgNO}_3 - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$

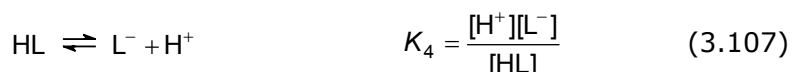
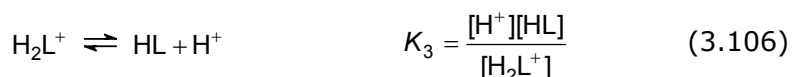
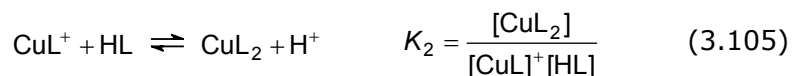
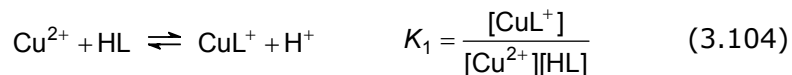
Перша серія $C'_{\text{Ag}^+} = 0.001$ моль/л			Друга серія $C''_{\text{Ag}^+} = 0.003$ моль/л				\bar{n}	[Py]	$-\lg [\text{Py}]$
C'_{Py}	<i>ЕРС</i> , В	$\lg \Phi_1$	C'_{Py}	<i>ЕРС</i> , В	$\lg \Phi_2$	C''_{Py}			
0.005			0.005						
0.006			0.006						
...			...						
0.05			0.05						

Лабораторна робота 7



Вивчення процесу ступінчастого комплексоутворення в системі купрум(II) – гліцин (амінооцтова кислота) за методом рН-потенціометричного титрування. Уточнення значення ступінчастих констант стійкості комплексів за програмою SUPERQUAD

У системі нітрат купруму(II) – амінооцтова кислота (HL) відбуваються такі процеси:



де K_3 і K_4 – константи кислотної дисоціації амінооцтової кислоти K_{a1} і K_{a2} відповідно. Методику визначення цих констант описано в розд. 1.

Методика виконання роботи. Як вихідні речовини використовують 0.025 М розчин $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, 0.025 М розчин гліцину, 0.5 М розчин KNO_3 , 0.1 М розчин HNO_3 , 0.1 М розчин KOH .

У мірну колбу на 25 мл вносять 2.5 мл розчину $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, 5 мл розчину гліцину, 5 мл розчину KNO_3 (для постійної іонної сили $\mu = 0.1$), 1.5 мл розчину HNO_3 (для повного протонування всіх часток у розчині) і розбавляють водою до мітки. Одержаний розчин титрують розчином KOH , записуючи значення рН розчину залежно від об'єму доданого лугу. Останній додають з кроком 0.1 мл. Величину $[\text{OH}^-]$ розраховують за формулою $\frac{I}{[\text{H}^+]}$, де I –

іонний добуток води. При $t = 25^\circ\text{C}$ $I = 10^{-14}$.

Проведення розрахунків. Загальна концентрація гліцину в розчині дорівнює сумі п'яти концентрацій:

$$C_L = [\text{L}^-] + [\text{HL}] + [\text{H}_2\text{L}^+] + [\text{ML}] + 2[\text{ML}_2]. \quad (3.108)$$

Оскільки \bar{n} – середнє число молекул ліганду, зв'язаних з одним атомом металу, його значення можна записати так:

$$\bar{n} = \frac{[ML] + 2[ML_2]}{C_M}. \quad (3.109)$$

Сукупний розв'язок рівнянь (3.108) та (3.109) дає:

$$C_L = [L^-] + [HL] + [H_2L^+] + \bar{n} C_M. \quad (3.110)$$

Підставляючи рівняння (3.106) та (3.107) в рівняння (3.110), отримуємо:

$$C_L = [L^-] + \frac{[H^+]^2 [L^-]}{K_3 K_4} + \frac{[H^+] [L^-]}{K_4} + \bar{n} C_M, \quad (3.111)$$

звідки:

$$\bar{n} = \frac{C_L - [L^-] \left(1 + \frac{[H^+]}{K_4} + \frac{[H^+]^2}{K_3 K_4}\right)}{C_L}. \quad (3.112)$$

Для розрахунку $[L^-]$ використовують формулу:

$$[L^-] = \frac{C_L + [HNO_3] + [KOH] - [H^+] + [OH^-]}{\frac{[H^+]}{K_4} + \frac{2[H^+]^2}{K_3 K_4}}, \quad (3.113)$$

де рівноважна концентрація $[HNO_3] = C_{HNO_3} + 2C_M$. Формулу (3.113) можна одержати в такий спосіб. Концентрацію вільних та зв'язаних іонів водню в розчині можна записати двома способами:

$$C_{H^+} = [H^+] + [HL] + 2[H_2L^+] + [OH^-] \quad (3.114)$$

та

$$C_{H^+} = C_L + [HNO_3] - [KOH]. \quad (3.115)$$

Зіставлення рівнянь (3.114) та (3.115) дає:

$$C_{H^+} = C_L + [HNO_3] - [KOH] + [OH^-] - [H^+]. \quad (3.116)$$

Підставляючи рівняння (3.106) та (3.107) в рівняння (3.116), одержимо вираз (3.113). Якщо позначити символом Q вираз

$$Q = 1 + \frac{[H^+]}{K_4} + \frac{[H^+]^2}{K_3 K_4}, \quad (3.117)$$

та символом P вираз

$$P = \frac{[H^+]}{K_4} + \frac{2[H^+]}{K_3 K_4}, \quad (3.118)$$

формули для розрахунку \bar{n} та $[L^-]$ приймають простіший вигляд:

$$\bar{n} = \frac{C_L - [L^-]Q}{C_M}, \quad (3.119)$$

$$[L^-] = \frac{C_L + [HNO_3] + [KOH] - [H^+] + [OH^-]}{P}. \quad (3.120)$$

Результати розрахунку заносять у табл. 3.23. За даними таблиці будують криву утворення, а за нею знаходять K_1 та K_2 при $\bar{n} = 0.5$ і 1.5 відповідно.

Таблиця 3.23. Розрахунок даних для побудови кривої утворення комплексів у системі Cu – амінооцтова кислота (гліцин)

№	V(KOH)	pH	[H ⁺]	[OH ⁻]	C _L	[KOH]	C _M	P	Q	\bar{n}	L	pL

Розраховані з кривої утворення наближені значення констант стійкості використати для розрахунку загальних констант стійкості комплексів купруму з гліцином за програмою SUPERQUAD.

За одержаними результатами розрахунків за допомогою програми Species побудувати діаграму розподілу комплексних частинок у системі нітрат купруму – гліцин залежно від pH розчину.



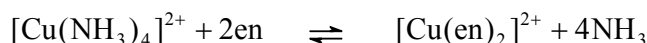
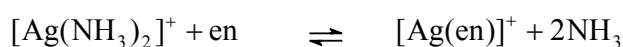
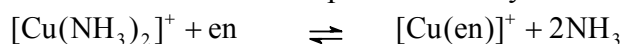
КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Стійкість комплексів Fe^{3+} , Ti^{4+} , U^{4+} зменшується в ряду лігандів $\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$, а для іонів Cu^+ , Hg^{2+} , Pt^{2+} стійкість комплексів у цьому ж ряду лігандів збільшується. Пояснити причини таких залежностей.

2. Яким чином стеричні фактори впливають на стійкість комплексів?

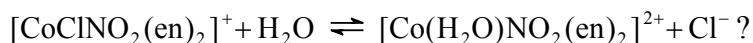
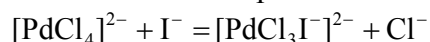
3. У чому причина хелатного і макроциклічного ефектів?

4. У якому напрямку, на ваш погляд, буде зміщуватись рівновага в наведених нижче процесах. Чому?



5. Чому комплекси металів з edta та іншими комплексонами мають високу стійкість?

6. Назвіть основні механізми реакцій заміщення лігандів. Яким є найвірогідніший механізм реакцій:



7. Пояснити причину збільшення електропровідності водного розчину $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ з часом від ~ 250 до $\sim 400 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$

8. Для якого з комплексів реакції обміну лігандів будуть відбуватися з більшою швидкістю: $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{3+}$ чи $[\text{CoNO}_2(\text{NH}_3)_5]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ чи $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ чи $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$? Чому?

9. Чому комплекси $3d$ -металів є більш лабільними, ніж комплекси $4d$ - і $5d$ -металів?

10. Ви плануєте провести дослідження процесу комплексоутворення в системі методом ізомольних серій. Яким чином можна переконатися, що в даній системі утворюється комплекс лише одного складу?

11. Що таке функція Б'єррума і функція Фронеуса і в яких випадках та чи інша функція використовується для розрахунку констант стійкості комплексів?

12. Переважна більшість опублікованих за останні п'ять років робіт з дослідження процесів комплексоутворення в розчині з використанням комп'ютерних методів обробки результатів виконано за методом рН-потенціометрії. Чому саме цей метод знайшов таке широке використання? Що обмежує широке використання спектрофотометричних методів дослідження процесів комплексоутворення?

N ЗАДАЧІ

Задача 1. Написати рівняння реакції ступінчастої взаємодії $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ з водним розчином KI з утворенням $[\text{CdI}_4]^{2-}$. Показати, що $\beta_4 = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4$.

Задача 2. Обчислити розчинність AgI в 2.5 M розчині NH_3 . $\text{DP}_{\text{AgI}} = 8.3 \cdot 10^{-17}$; для $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ $\beta_2 = 1.7 \cdot 10^7$.

Задача 3. Тіоціанат калію, KSCN , часто використовують для спектрофотометричного визначення Fe^{3+} у вигляді комплексного іона FeNCS^{2+} . Яка концентрація Fe^{3+} буде у розчині, якщо змішати $0.5 \text{ л } 0.0015 \text{ M}$ розчину $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ і $0.5 \text{ л } 0.2 \text{ M}$ розчину KSCN ? (Для FeNCS^{2+} $K = 8.9 \cdot 10^2$.)

Задача 4. Визначити концентрацію іонів $[\text{Zn}^{2+}]$, $[\text{CN}^-]$ і $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ у розчині, який був одержаний при розчиненні 0.82 г ZnCl_2 в 1 л 0.15 М розчину NaCN . (Для $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ $\beta_4 = 4.2 \cdot 10^{19}$.)

Задача 5. За якої концентрації амоніаку $[\text{Ag}^+] = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$, $[\text{Ni}^{2+}] = [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$?

Задача 6. Побудувати залежність $\lg \beta_2$ комплексів Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} і Zn^{2+} з етилендіаміном і edta від порядкового номеру металу (додаток 1). Пояснити характер зміни стійкості комплексів у даному ряду

Задача 7. Константи швидкості реакцій утворення $[\text{CoX}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ із $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ для $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , N_3^- і NCS^- відрізняються не більше, ніж на один чи два порядки. Який механізм реакцій заміщення в цьому випадку?

Задача 8. Запропонувати механізм акватації комплексу *цис*- $[\text{PtCl}_2\text{Py}_2]$.

Задача 9. Пояснити різний характер зміни електропровідності з часом (рис. 3.34).

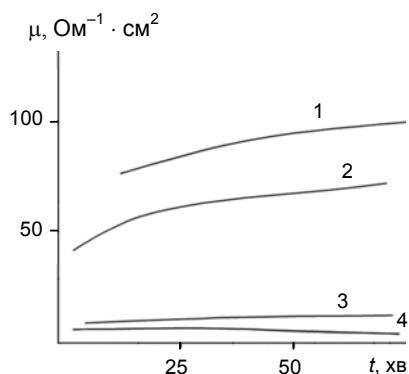


Рис. 3.34. Зміна молярної електропровідності розчинів:

1 – *транс*- $[\text{PdCl}_2(\text{NH}_3)_2]$, 2 – *цис*- $[\text{PdCl}_2(\text{NH}_3)_2]$,
3 – *транс*- $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$, 4 – *цис*- $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$

Задача 10. На рис. 3.35 наведено криві спектрофотометричного дослідження ізомольарних серій для комплексів купруму(II). Які висновки про характер процесів комплексоутворення в наведених системах можна зробити, використовуючи дані залежності? Якого складу комплекси утворюються? Як впливає на комплексоутворення рН розчину?

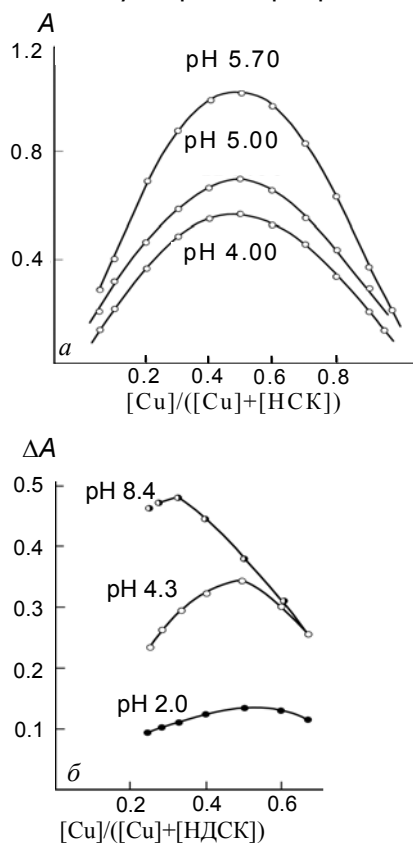


Рис. 3.35. Криві ізомольарної серії для системи купрум(II) – 5-нітросаліцилова кислота (HCK) (а) і купрум(II) – нітрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислота (HДСК) (б) при різних значеннях рН [2]

Задача 11. В описаних вище лабораторних роботах процеси комплексоутворення в системі $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 - \text{KNCS} - \text{H}_2\text{O}$ досліджуються методом ізомольних серій і зсуву рівноваги при $\text{pH} = 1$. Зробити обґрунтоване припущення, чи можна, використовуючи ці методи, визначити константи стійкості тіоціанатних комплексів феруму при $\text{pH} = 3$? Які додаткові дослідження потрібно провести, щоб дати точну відповідь на це питання?

Задача 12. На рис. 3.36 наведено криву утворення системи $\text{CoCl}_2 - \text{en} - \text{H}_2\text{O}$. Які комплекси утворюються в даній системі? Визначити наближені значення їх ступінчастих і загальних констант стійкості.

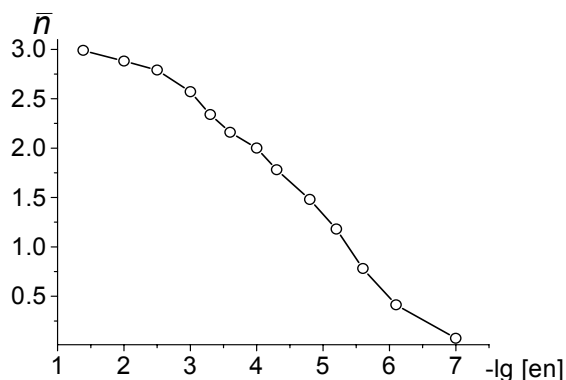
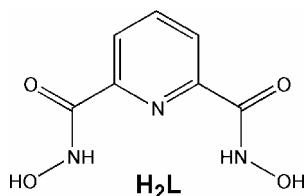


Рис. 3.36. Крива утворення для системи $\text{CoCl}_2 - \text{en} - \text{H}_2\text{O}$ при 30°C

Задача 13. На рис.3.37 наведено залежність розподілу комплексних частинок від pH для системи $\text{Ni}^{2+} - \text{піридин-2,6-дигідроксатова} (\text{H}_2\text{L})$:



Загальні константи дисоціації ліганду та константи стійкості комплексів, визначені за допомогою потенціометричного титрування, мають такі значення:

Частинки	lg β
HL	8.80
H ₂ L	16.44
NiL	9.80
NiL ₂	18.29
NiH ₋₁ L ₂	10.35

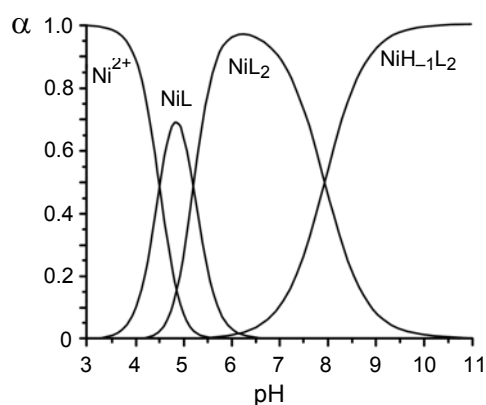


Рис. 3.37. Розподіл комплексів залежно від рН для системи Ni²⁺– піридин-2,6-дигідроксимова кислота (H₂L);
C_{Ni²⁺} = 0.002 моль/л, C_{H₂L} = 0.01 моль/л, t = 25 °C та μ = 0.1

Проаналізувати наведені результати і дати відповідь на запитання:

- Відщепленню яких протонів відповідають перша та друга константа дисоціації ліганду? Чому дорівнює перша ступінчаста константа дисоціації ліганду?

- При якому значенні рН концентрація комплексу [NiL] досягає максимальної величини? Чому дорівнює концентрація цього комплексу при даному значенні рН? Які інші комплекси (іони) нікелю присутні в системі за даних умов і якими є концентрації відповідних частинок? Яка концентрація "вільного" ліганду?
- Запропонувати способи координації ліганду для кожного типу утворюваних комплексних частинок, якщо всі комплекси мають октаедричну будову координаційної сфери. Яким є заряд кожної з комплексних частинок?
- Чому дорівнює ступінчаста константа дисоціації для процесу $[\text{NiL}_2] \rightleftharpoons [\text{NiH}_{-1}\text{L}_2] + \text{H}^+$?

а *ЛІТЕРАТУРА*

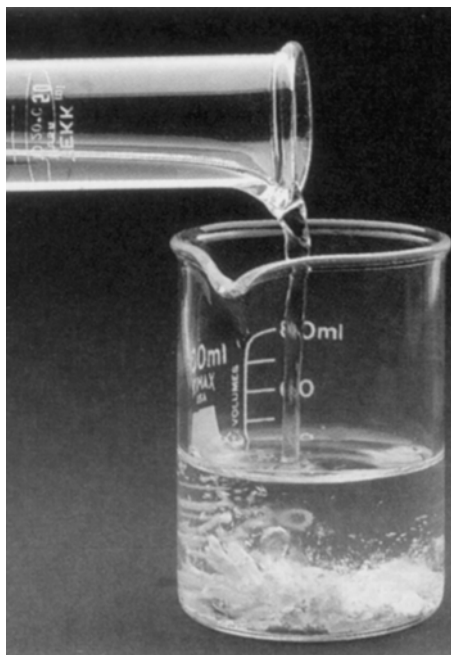
1. Басоло Ф., Пирсон Р. Механизмы неорганических реакций. – М.: Мир, 1971.
2. Бек М., Надьпал И. Исследование комплексообразования новейшими методами. – М.: Мир, 1989.
3. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. – Л.: Химия, 1986.
4. Инценди Я. Применение комплексов в аналитической химии. – М.: Мир, 1979.
5. Константы устойчивости комплексов металлов с биолигандами: Справочник/ Яцимирский К.Б., Крисс Е.Е., Гвяздковская В.Л. – К.: Наук. Думка, 1979.
6. Методические указания к выполнению лабораторных работ по физико-химическим методам исследования комплексных соединений в растворах / Сост. Пятницкий И.В., Коломиец Л.Л., Пилипенко Л.А., Франковский В.А. – К.: КГУ, 1986.
7. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1989.
8. Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В. Аналитическая химия: В 2 кн. – М.: Химия, 1990.
9. Пилипенко А.Т., Пилипенко Л.А., Зубенко А.И. Органические реагенты в неорганическом анализе. – К.: Наук. думка, 1994.
10. Скопенко В.В., Григорьева В.В. Координационная химия: Практикум. – К.: Вища школа, 1984.
11. Тоуб М., Механизмы неорганических реакций. – М.: Мир, 1975.
12. Хартли Ф., Бергес К., Оллок Р. Равновесия в растворах. – М.: Мир, 1983.

13. Шлефер Г. Комплексообразование в растворах. – М.; Л.: Химия, 1966.
14. Perrin D.P. Stability Constants of Metal-Ion Complexes. Organic Ligands (IUPAC Chemical Data Series). – N.Y., London, Oxford, Toronto, Paris, Sidney, Frankfurt: Pergamon Press, 1979. – N 22.
15. Martell A.E., Smith R.M. Critical Stability Constants. – N.Y., London: Plenum Press, 1979.
16. Панасюк В.Д., Архаров А.В. Механизмы реакции кислого гидролиза *цис*-, *транс*-хлоронитробис-этилендиаминкобальти солей// Укр. хим. журн. – 1967. – Т. 33, № 6. – С. 544.
17. Лисовская И.В., Рейтер Л.Г. Кинетика акватации *цис*- и *транс*-[CoEn₂NO₂Cl]⁺ в средах с высокой диэлектрической проницаемостью // Коорд. химия. – 1987. – Т. 13, № 9. – С. 1255.
18. Желиговская Н.Н., Никольская С.Т. Методические разработки по физико-химическому исследованию комплексообразования в растворах. – М.: МГУ, 1972.

Розділ 4

СИНТЕЗ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК

4.1. Реакції приєднання та обміну	169
4.1.1. Синтез комплексів у розчинах	169
4.1.2. Екстракційний варіант синтезу координаційних сполук	182



4.1.3. Синтез координаційних сполук на поверхні кремнезему	187
Методики синтезу з водних розчинів	192
Методики синтезу з неводних розчинів	196
Методики екстракційного синтезу	201
Методики синтезу комплексів на поверхні кремнезему	201
4.2. Методи синтезу, основані на окисно-відновних реакціях	203
4.2.1. Окисно-відновні процеси синтезу комплексів у розчинах	204
4.2.2. Прямий синтез координаційних сполук	208
4.2.3. Електрохімічний синтез координаційних сполук	214
Методики синтезу в розчинах	217
Методики прямого синтезу	222
Методики електрохімічного синтезу	224
4.3. Темплатний або матричний синтез	225
Методики темплатного синтезу	231

Контрольні запитання	234
Задачі	235
Література	237



Проблемам синтезу координаційних сполук присвячено велику кількість підручників та сучасних монографій, у яких розглядаються різноманітні теоретичні підходи та експериментальні аспекти цього питання [1–20]. Експериментальні прийоми (перемішування, фільтрування, осушення, сублімація, очищення розчинників тощо), посуд і прилади, які використовуються при синтезі координаційних сполук, також добре описано у спеціальній літературі, присвяченій техніці лабораторних робіт у хімічній лабораторії [15].

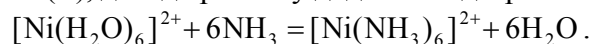
Залежно від складу комплексів методики їх синтезу можуть бути простими і не потребувати особливих експериментальних навичок або експериментально досить складними і вимагати вміння працювати з мікрокількостями речовин у вакуумі чи в анаеробних умовах, тобто без доступу повітря і вологи.

Для синтезу координаційних сполук використовують усі відомі типи хімічних реакцій, а останнім часом і так звані реакції темплатного або прямого синтезу.

4.1. РЕАКЦІЇ ПРИЄДНАННЯ ТА ОБМІНУ

4.1.1. Синтез комплексів у розчинах

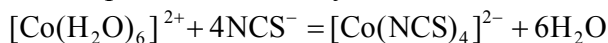
Переважає більшість координаційних сполук одержана в розчинах за реакціями приєднання або обміну. Наприклад, ми хочемо одержати сполуку $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$. Розчиняємо у воді нітрат нікелю(II), далі до розчину додаємо надмір амоніаку:



Тепер досить до одержаного розчину додати концентрований розчин броміду калію, як починають виділятися красиві кристали синьо-фіалкового кольору $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$.

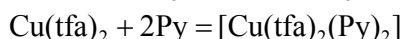
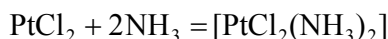
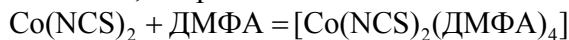


Для синтезу сполуки $K_2[Co(NCS)_4]$ розчиняємо у воді хлорид чи нітрат кобальту і далі до розчину додаємо концентрований розчин тіоціанату калію:



При кристалізації з такого розчину одержують сині кристали $K_2[Co(NCS)_4]$.

Досить часто розчинник є одночасно і середовищем для проведення реакції, і лігандом. Так, при розчиненні безводного $CrCl_3$ у рідкому амоніаку або піридині одержуємо при випаровуванні розчинника $[Cr(NH_3)_6]Cl_3$ або $[CrCl_3Py_3]$ відповідно. При кристалізації розчину, що містить $Pb(SCN)_2$ у диметилсульфоксиді виділяються красиві безбарвні кристали $[Pb(SCN)_2(DMSO)_2]$. Такий тип взаємодії можна назвати реакціями приєднання. Унаслідок реакцій приєднання або обміну можна одержувати комплекси амінного типу $[M(NH_3)_6]^{n+}$, $[M(en)_3]^{n+}$, різні сольваток комплекси $[Cu(DMSO)_4]^{2+}$, ацидокомплекси $M_3^I[M^{III}Hal_6]$, $M_2^I[M^{II}(CN)_4]$, а також різнолігандні комплекси, наприклад:

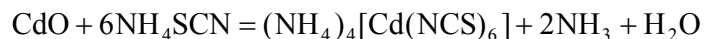
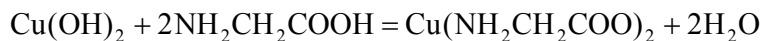


де tfa – 1,1,1-трифторацетилацетонат-іон.

Як вихідні сполуки металів при синтезі координаційних сполук можна використовувати прості й комплексні солі, гідроксиди, оксиди металів. При виборі аніона враховують такі фактори, як розчинність відповідної солі у вибраному розчиннику, здатність аніона до координації. Наприклад, для одержання комплексів амінного типу або ацидокомплексів краще використовувати нітрати чи перхлорати металів, оскільки



названі аніони мають низьку координаційну здатність, тому не будуть конкурувати з амінами за місце в координаційній сфері. Гідроксиди й оксиди металів використовують, як правило, коли реакції відбуваються в кислому середовищі, або сам ліганд є слабкою кислотою. Їх використання дозволяє регулювати рН розчинів:



На процеси синтезу комплексів впливають багато факторів, наприклад температура, природа розчинника, рН середовища, розчинність вихідних і кінцевих сполук, швидкість перебігу реакцій, природа зовнішньосферних іонів тощо. Усі ці фактори необхідно враховувати при виборі методики синтезу координаційних сполук.

Комплексоутворення і розчинник

Вибір розчинника є одним із найважливіших етапів синтезу координаційних сполук. Підбираючи розчинник, слід враховувати розчинність вихідних і кінцевих речовин, стійкість їх до гідролізу (сольволізу), вплив розчинника на стійкість комплексів, можливість перебігу окисно-відновних процесів тощо.

Синтези комплексних сполук на початковому етапі розвитку координаційної хімії проводились із водних розчинів. Проте досить часто здійснити синтез із водного розчину не вдається через проходження реакцій гідролізу. У таких випадках використовують неводні розчинники. Наприклад, синтези координаційних сполук багатовалентних металів, таких як титан, цирконій, ніобій, через їх високу схильність до гідролізу можна проводити лише з неводних розчинів.

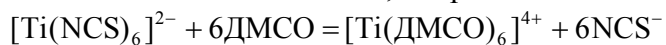
Прикладом гідролітичної нестійкості лігандів є селеноціанат-іон, який у водних розчинах у кислому середовищі розкладається з виділенням вільного селену. Тому синтез більшості селеноціанатних комплексів було проведено з неводних розчинів.

Природа розчинника значно впливає на стійкість комплексів, їх склад, а іноді й на можливість утворення комплексів. Так, давно відомо, що при додаванні ацетону значно підвищується стійкість тіоціанатних комплексів кобальту – $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$, що дозволяє підвищити точність визначення вмісту кобальту в розчинах. Починаючи з 60-х рр., проведено багато досліджень в галузі координаційної хімії неводних розчинів, які показали, що підвищення стійкості комплексів у неводних розчинах є загальним явищем, причому досить часто з неводних розчинів можна одержати комплекси, які у воді не утворюються. Було показано, що вплив розчинників на реакції комплексоутворення в першу чергу визначається не діелектричною проникністю розчинника, а його хімічною природою. Найбільша стійкість комплексів має бути в тих розчинниках, які не схильні до утворення міцних сольватів з іонами металів. Так, наприклад, в ацетоні утворюються комплекси $[\text{In}(\text{NCS})_6]^{3-}$, тоді як у воді чи диметилформаміді – лише $[\text{In}(\text{NCS})_4]^-$. Відомо, що у водних розчинах кобальт(II) не утворює нітратних комплексів, а з нітрометану можна одержати сполуку $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]$.

Для кількісної оцінки сольватуючої (донорної) здатності розчинників у реакціях комплексоутворення В.Гутман увів поняття про донорне число ($\text{DN}_{\text{SbCl}_5}$), яке визначається як негативний логарифм ентальпії взаємодії даного розчинника зі SbCl_5 . Значення донорних чисел для деяких із розчинників наведено в табл. 4.1. Можна бачити, що піридин,



диметилсульфоксид, диметилформамід характеризуються високими значеннями донорних чисел, а отже мають високу сольватуючу здатність, тому часто комплекси в таких розчинниках повністю дисоціюють, наприклад:



Таблиця 4.1. Донорні числа і діелектрична проникність деяких розчинників

Розчинник	$\text{DN}_{\text{SbCl}_5}$	Діелектрична проникність
1.2-дихлоретан	—	10.1
Нітрометан	2.7	35.9
Ацетонітрил	14.1	38.0
Пропандіол-1.2-карбонат	15.1	69.0
Ацетон	17.0	20.7
Етилацетат	17.1	6.0
Вода	18.0	81.0
Діетиловий етер	19.2	4.3
Тетрагідрофуран	20.0	7.6
ДМФА	26.6	36.1
ДМСО	29.8	45.0
Піридин	33.1	12.3
Гексаметилфосфотриамід	38.8	30.0

Використання таких розчинників, як правило, веде до утворення комплексів, які містять у своєму складі молекули відповідного розчинника, тобто донорні розчинники одночасно можуть бути і лігандами. Зрозуміло, що на перебіг таких процесів значно впливає стійкість вихідного комплексу.

При зменшенні донорного числа розчинників часто відбувається підвищення стійкості комплексів, хоча це і не є загальним правилом.

Комплексоутворення і розчинність

Для одержання хімічно чистих координаційних сполук важливо, щоб цільовий комплекс був нерозчинним у даному розчиннику, а інші продукти реакції, навпаки, були добре розчинними. Якщо ж комплекс, який ми плануємо отримати, розчинний, то вихідні реагенти потрібно підбирати таким чином, щоб побічні продукти реакції випадали в осад. Загальної теорії розчинності, яка дозволила б передбачити розчинність невідомих речовин, не існує. Проте на сьогодні є декілька емпіричних правил, які дозволяють передбачати, а також у певних межах змінювати розчинність комплексів.

Розчинність координаційних сполук суттєво залежить від природи хімічного зв'язку в їх молекулах. Користуючись принципом "подібне розчиняється у подібному", можна чекати, що сполуки іонного типу будуть краще розчинятись у воді та інших полярних розчинниках і не будуть розчинятись у неполярних органічних розчинниках. Так, наприклад, більшість солей металів (нітрати, сульфати, хлориди) добре розчиняються у воді, проте зовсім не розчиняються у неполярних органічних розчинниках. Тому, плануючи синтез, наприклад з ацетонових розчинів, слід пам'ятати, що хлориди та нітрати лужних металів випануть в осад, якщо вони утворюються внаслідок реакції.

Для нейтральних комплексів розчинність залежить від наявності гідрофобних чи гідрофільних груп у складі комплексів. Збільшення кількості гідрофобних груп (в основному до них належать вуглеводневі радикали) спричинює зменшення розчинності у воді і збільшення розчинності в органічних розчинниках. І, навпаки, наявність гідрофільних груп, таких як OH , NH_2 , COOH , веде до кращої розчинності у воді й погіршення розчинності в неполярних



органічних розчинниках. Значною мірою розчинність залежить також від можливості утворення водневих зв'язків із молекулами розчинника.

Деякі правила, які дають змогу досягти найнижчої розчинності простих і комплексних солей у воді, сформулював К.Б.Яцимірський:

- Найнижча розчинність солей досягається при певному для даного типу солей співвідношенні іонних радіусів катіона й аніона. Для солей типу MA це співвідношення становить 0.7, для солей типу MA_2 – 1.1.

- Чим вищий заряд комплексного катіона, тим нижча розчинність його солей.

- Наявність гідрофільних груп у складі лігандів сприяє збільшенню розчинності комплексних солей у воді.

Таким чином, найлегше випадають в осад сполуки, які містять малий катіон і малий аніон або великий катіон і великий аніон. Розчинність, як відомо, визначається співвідношенням між енергією кристалічної ґратки й енергією гідратації (сольватації) іонів, тому погану розчинність солей, що складаються з малого катіона і малого аніона можна пояснити великим значенням енергії кристалічної ґратки іонного типу, яка обернено пропорційна квадрату відстані між іонами. Погана розчинність солей із великим катіоном і великим аніоном пояснюється низькою енергією гідратації великих іонів.

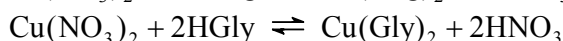
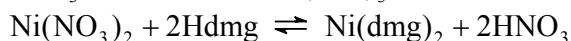
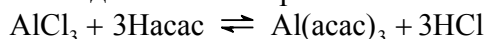
Радіуси комплексних іонів, як правило, є великими, тому для переведення їх в осад потрібно використовувати великі протиіони. Так, для осадження комплексних катіонів із водних розчинів часто використовують такі аніони, як SiF_6^- , PF_6^- , ClO_4^- , BPh_4^- тощо. Комплекси рідкоземельних елементів із піридином складу $[LnPy_6]^{3+}$ було одержано осадженням за допомогою комплексного аніона $[Cr(NCS)_6]^{3-}$.

Для осадження комплексних аніонів використовують Cs^+ , Ag^+ , катіони типу: $(\text{Bu}_4\text{N})^+$, $(\text{Ph}_4\text{N})^+$, $(\text{Ph}_4\text{P})^+$ тощо. Використання позасферних іонів великого радіуса дає змогу одержати комплексні частинки з більш високими координаційними числами, ніж у випадку невеликих за радіусом позасферних іонів. Причиною цього є низька поляризуюча дія великих катіонів на зв'язки метал – ліганд комплексних аніонів, що приводить до збільшення їх стійкості.

Відомо, наприклад, що у присутності катіонів натрію і калію нікель утворює плоскочватратні ціанідні комплекси $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, тоді як за допомогою комплексного катіона $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ вдалося осадити з розчину іони $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$, а з розчину хлориду купруму(II) одержати комплекс $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{CuCl}_5]$. Використання як катіона тетраетиламонію дозволило одержати восьмикоординаційні тіоціанатні комплекси урану $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_4[\text{U}(\text{NCS})_8]$. Слід зауважити, що комплексні солі тетраалкіламонію та тетраалкілфосфонію, які погано розчиняються у воді, мають досить високу розчинність у неводних розчинниках, оскільки містять гідрофобні алкільні замісники, і ця їх властивість також широко використовується при синтезі із неводних розчинів.

Вплив кислотності середовища

Реакції обміну широко застосовуються для синтезу внутрішньокомплексних сполук металів, які утворюються у випадку, коли ліганд є слабкою органічною кислотою:



Особливо багато такого типу реакцій серед координаційних сполук із біолігандами, наприклад амінокислотами. Сильна кислота, яка утворюється внаслідок реакції, у кращому випадку знижує вихід комплексів, оскільки в кислому середовищі їх стійкість значно знижується. Якщо ліганд є слабкою кислотою, то часто в кислому середовищі комплексоутворення за наведеними вище реакціями не відбувається взагалі, тому що депротонізація ліганду може відбуватися лише в лужному середовищі (рис. 4.1) і замість внутрішньокмплесних сполук можуть утворитися менш стійкі комплекси з нейтральною формою лігандів, наприклад:

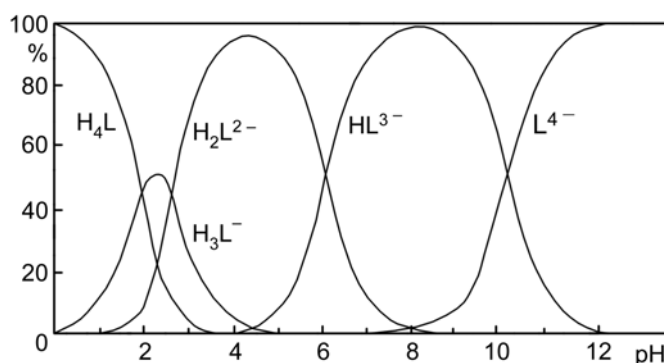
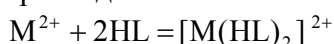


Рис. 4.1. Розподіл форм edta (H_4L) залежно від pH розчину

На рис. 4.2. зображено розподіл різних форм комплексів у системі $Cu(NO_3)_2$ – гліцин ($HGly$) залежно від pH середовища, з якого можна зробити висновок, що для одержання нейтральних комплексів типу $Cu(Gly)_2$ синтез слід здійснювати при $pH = 5-8$. У кислих розчинах утворюються комплекси з нейтральною формою ліганду.

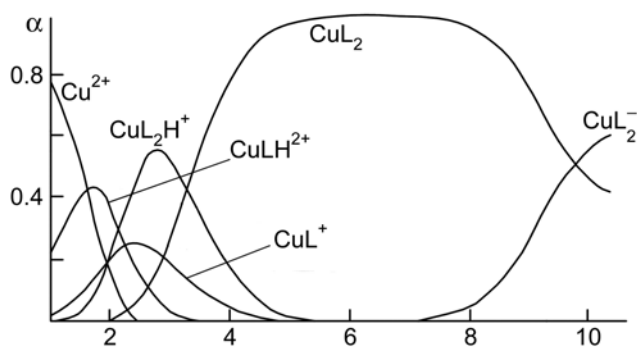
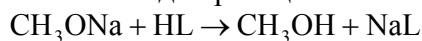


Рис. 4.2. Розподіл комплексів Cu^{2+} – гліцин (HL) у системі залежно від pH середовища [2]

Підвищують pH за допомогою буферних розчинів чи розчину гідроксиду натрію. Проте слід пам'ятати, що це може викликати гідроліз багатовалентних катіонів металів при проведенні реакцій у водному розчині. Тому у випадках, коли ліганд є дуже слабкою органічною кислотою, часто реакції проводять у спиртових розчинах за участі метилату натрію, який зв'язує протони внаслідок реакції:

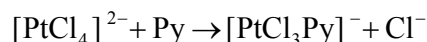
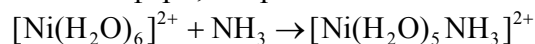


і далі, наприклад: $2\text{NaL} + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 = \text{NiL}_2 + 2\text{NaNO}_3$.

Зручним методом синтезу нейтральних комплексів зі слабкими органічними кислотами є також електрохімічний синтез (див. підрозд. 4.2.3).

Швидкість реакцій

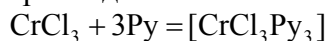
Більшість реакцій синтезу комплексів є реакціями обміну лігандів координаційної сфери, наприклад:



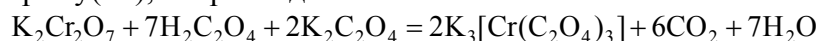


У підрозд. 3.3 вже вказувалось, що можливість перебігу таких реакцій і продукти реакцій визначаються не лише термодинамічними, але й кінетичними факторами. Усі описані вище реакції синтезу відбуваються з високою швидкістю, оскільки вихідні солі металів, які використовуються у вигляді аква- чи сольватокмплесів, є лабільними (рис. 3.5). Тому склад комплексів для них залежить лише від термодинамічних характеристик реакцій комплексоутворення.

Значно складніше синтезувати комплекси хрому(III), аквакомплекси якого є інертними і тому реакції заміщення молекул води відбуваються дуже повільно. Це призводить до того, що синтез комплексів хрому у водному середовищі або не вдається провести взагалі, або він відбувається в жорсткіших умовах (див. методики синтезу). Тому переважно більшість відомих комплексів хрому(III) було одержано або з безводних солей, наприклад:



або за окисно-відновними реакціями, виходячи із солей хрому(VI), наприклад:



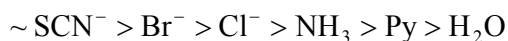
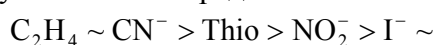
Урахування кінетичних факторів є важливим також для оцінки можливостей синтезу ізомерів комплексних молекул чи іонів. Так, для лабільних комплексів практично неможливо виділити ізомери, оскільки через високу швидкість ізомеризації дуже швидко досягається стан рівноваги, за якого в розчині утворюється переважно один найбільш стійкий, з термодинамічного погляду, ізомер.

У випадку інертних комплексів (комплекси кобальту, платини, родію, іридію) можна виділити і метастабільні ізомери, оскільки стан рівноваги в розчині, за якої вони переходять у найбільш стабільний ізомер, досягається дуже повільно. У кристалічному стані реакції ізомеризації

відбуваються важче, тому нестійкі ізомери можна стабілізувати, виділивши їх у твердому стані. Найкраще ізомерію координаційних сполук і процеси синтезу ізомерів досліджено для комплексів платини та кобальту(III).

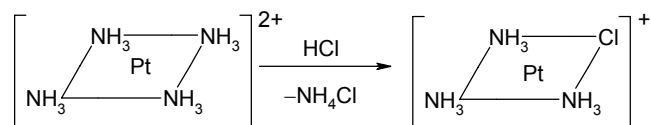
Транс-ефект

Для синтезу ізомерів, перш за все платини, велике значення має правило Черняєва. Воно відоме як правило *транс*-впливу лігандів і говорить про те, що ліганди, які знаходяться в координаційній сфері у *транс*-положенні, сильніше впливають один на одного, ніж ліганди, що знаходяться в *цис*-положенні. Це приводить до ослаблення або посилення зв'язку цих лігандів із центральним атомом. Для сполук Pt(II) ліганди за здатністю проявляти *транс*-вплив розміщуються в такий ряд:



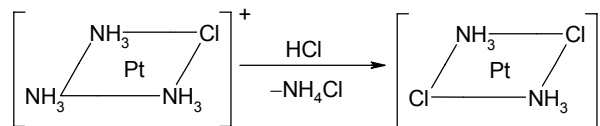
Кожний член цього ряду, який стоїть ліворуч, має більший *транс*-вплив, ніж той, що стоїть праворуч. Ліганд із більшим *транс*-впливом послаблює зв'язок ліганду, який знаходиться у *транс*-положенні до нього, з центральним атомом. Отже, залежно від реакцій, за якими проводять синтез координаційних сполук платини, можуть бути одержані їх різні геометричні ізомери.

Якщо діяти на $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ соляною кислотою, то на першій стадії утворюється комплекс $[\text{PtCl}(\text{NH}_3)_3]^+$:

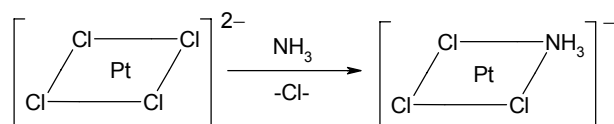


Оскільки хлорид-іон має більший *транс*-вплив ніж амоніак, то із трьох молекул амоніаку у внутрішній координаційній сфері

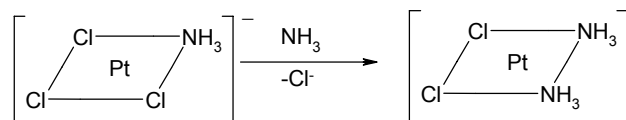
найслабше зв'язаним із платиною буде той, що знаходиться у *транс*-положенні до атома хлору. Отже, на наступній стадії саме він і вступає в реакцію заміщення з утворенням *транс*-[Pt(NH₃)₄]²⁺:



При взаємодії K₂[PtCl₄] з амоніаком на першій стадії утворюється комплекс [PtCl₃(NH₃)]⁻:

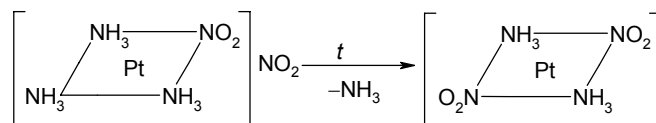


Оскільки *транс*-вплив хлорид-іона більший, ніж NH₃, то із трьох іонів хлору утвореного комплексу найміцніший зв'язок із платиною є той, що знаходиться у *транс*-положенні до амоніаку, тому заміщення на NH₃ відбувається саме в *цис*-положенні з утворенням *цис*-[PtCl₂(NH₃)₂].



Інколи, виходячи з положення про *транс*-вплив, можна передбачити будову комплексів, які утворюються внаслідок реакцій розкладу. Наприклад, при обережному нагріванні сполуки [PtNO₂(NH₃)₃](NO₂) завжди утворюється *транс*-[Pt(NO₂)₂(NH₃)₂]. Це відбувається тому, що молекула амоніаку, яка знаходиться у *транс*-положенні відносно наділеного сильним *транс*-впливом NO₂-іона, слабше зв'язана з центральним атомом

ніж інші дві. Тому при нагріванні вона відщеплюється, поступаючи місцем зовнішньосферному NO_2 -іону.



Таким чином, правило *транс*-впливу Черняєва можна з успіхом використовувати для направленої синтезу геометричних ізомерів.

Одна з головних причин *транс*-ефекту полягає в тому, що ліганди, які знаходяться у *транс*-положенні один до одного, взаємодіють з однією і тією ж самою *d*-орбіталлю металу (d_{xy} або d_{yz}). При цьому ліганд із більшим *транс*-впливом відтягує d_{π} -електрони від центрального атома і цим послаблює його зв'язок із лігандом, що знаходиться у *транс*-положенні до нього.

4.1.2. Екстракційний варіант синтезу координаційних сполук

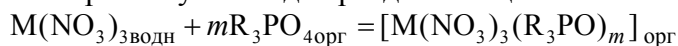
В екстракційному синтезі реакція утворення комплексів відбувається на межі поділу двох фаз, найчастіше вода – органічний розчинник, тобто екстракційний синтез є гетерогенним синтезом координаційних сполук. Екстракційні методи широко використовуються в хімічній технології для концентрування і вилучення мікроелементів, розділення й очищення близьких за властивостями металів, в аналітичній хімії тощо. Метод екстракції можна використати для синтезу координаційних сполук, наприклад у випадку, коли вихідна сіль металу добре розчиняється у воді, а ліганд – лише в органічних розчинниках.

Найдоцільніше даний метод використовувати для синтезу координаційних сполук з органічними лігандами, які не містять у



своєму складі гідроксильні, аміно- чи інші гідрофільні групи та утворюють із металами гідрофобні комплекси, які добре розчинні в неполярних органічних розчинниках. Екстракційний варіант синтезу досить часто застосовують також для одержання координаційних сполук з органічними полімерними молекулами, оскільки на межі поділу фаз вода – органічний розчинник полімерна молекула має сприятливішу конформацію для взаємодії з розчиненими у воді солями металів.

При екстракції солей металів нейтральними органічними лігандами утворюються сольватні комплекси складу MX_nL_m , де М – метал, L – екстрагент, X – неорганічний аніон. У внутрішню координаційну сферу при цьому можуть входити як неорганічні аніони, що містяться у водній фазі, так і молекули органічного розчинника-екстрагента. Найбільш відомим є екстракційний синтез комплексів лантанодів, які широко використовуються для розділення цих елементів:

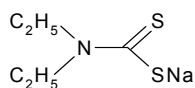


Екстракційні методи синтезу застосовувались також для синтезу комплексів урану, що дозволяє одночасно відділяти його від інших металів. Наприклад, при екстракції нітрату уранілу трибутилфосфатом з органічної фази виділено комплекс $UO_2(NO_3)_2(TBF)_2$.

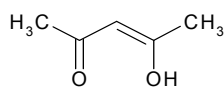
Встановлено, що такі розчинники, як кетони, спирти, складні й прості етери є слабкими комплексоутворювачами і тому не можуть бути ефективними екстрагентами. Лише розчинники з високою донорною здатністю, які легко утворюють сольваток комплекси, можуть забезпечити ефективну екстракцію солей металу. Серед них найпоширенішими є алкілфосфати, $(RO)_3PO$, найвідомішим представником яких є трибутилфосфат, $(C_4H_9O)_3PO$ і фосфіноксиди, R_3PO . Комплекси утворюються за рахунок

взаємодії катіона металу з фосфорильною групою вказаних сполук, які відіграють одночасно роль і ліганду, і розчинника.

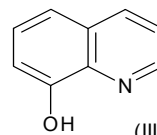
Широко застосовуються екстракційні процеси для синтезу внутрішньокмплесних сполук загальної формули ML_n , де n – заряд іона металу. Найчастіше таким методом одержували комплекси металів із дитіокарбамінатами (I), β -дикетонами (II), 8-оксихіноліном (III), дитізоном (IV), купфероном (фенілнітрозогідроксиламін) (V):



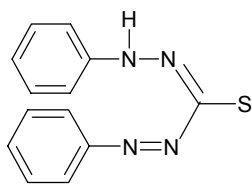
(I)



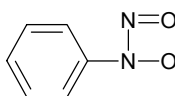
(II)



(III)

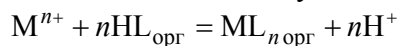


(IV)



(V)

Екстракційний синтез хелатів відбувається за рівнянням:



Оскільки внутрішньокмплесні сполуки з такого типу лігандами, як правило, добре розчиняються в неполярних органічних розчинниках, то для екстракційного синтезу найчастіше використовують розчини цих лігандів у бензолі, хлороформі тощо. Такі розчинники не утворюють комплексів із металами, тому не можуть входити до складу комплексів. Як видно з наведеного вище рівняння, процес екстракції хелатів залежить від рН водної фази. На рис. 4.3. зображено типові криві, які характеризують залежність екстракції від рН. В області низьких значень рН (висхідна гілка кривої) комплекси



знаходяться в дисоційованому стані, наприклад ML_{n-1} . Плато на кривій відповідає існуванню в обох фазах нейтральних комплексів ML_n , тому саме в цій області значень рН і проводять процес екстракційного синтезу комплексів. До речі, інтервал рН екстракції ML_n , як правило, відповідає інтервалу осадження такого ж самого типу комплексів при їх синтезі з водного середовища. Спадаюча гілка кривої в області більш високих значень рН обумовлена початком процесу гідролізу або, іноді, утворенням аніонних комплексів $[ML_{n+1}]^{1-}$.

Нижня межа рН екстракційного синтезу комплексів залежить і від константи дисоціації ліганду HL , і від константи стійкості комплексу ML_n . Чим сильнішою є кислота і чим стійкіший комплекс, тим при нижчих значеннях рН можна проводити екстракцію. Зниження рН екстракційного процесу особливо важливо при синтезі комплексів багатозарядних катіонів металів, які легко гідролізують у розчинах.

Екстракційним методом можна одержувати і різнолігандні комплекси. Наприклад, при екстракції з водних розчинів солей двовалентних металів бензолом, у якому розчинені одночасно фторовані β -дикетони й органічні донорні ліганди, можна в одну стадію отримали комплекси складу $M(\beta-dik)_2L_2$, де L – піридин, диметилформамід, аміни, фосфіноксиди. Одержані таким методом комплекси не забруднені неорганічними солями чи побічними продуктами реакції, які залишаються у водній фазі.

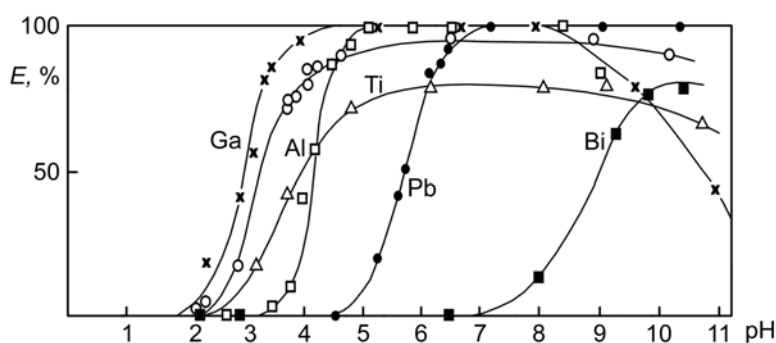


Рис. 4.3. Вплив pH на екстракцію металів бензольним розчином бензоїлацетону ($C_6H_5COCH_2COCH_3$)

Широке використання екстракційного методу синтезу обумовлено кількома причинами. По-перше, він одночасно є і методом очистки комплексів, бо шляхом підбору лігандів, регулювання pH вихідних розчинів і використання маскуючих агентів можна підібрати селективні умови проведення реакції, за яких іони інших металів і сторонні продукти реакції залишаються у водному розчині.

Екстракційний метод дозволяє також одночасно проводити концентрування слідових кількостей металів і виділення їх із сумішей. У зв'язку із цим екстракція комплексів металів широко використовується в аналітичній хімії. Так, наприклад, метод газової хроматографії дозволяє визначати метали у вигляді летких β -дикетонатних комплексів при їх вмісті в кількостях, що не перевищують 10^{-9} – 10^{-14} г. У цьому випадку, у зв'язку з надзвичайно малою кількістю металу, який аналізується, синтез комплексів іншими методами, крім екстракційного, провести взагалі неможливо.

Теорію екстракції та оптимальні умови екстракції координаційних сполук металів з різного типу органічними



лігандами детально досліджено завдяки їх широкому використанню і висвітлено в багатьох монографіях.

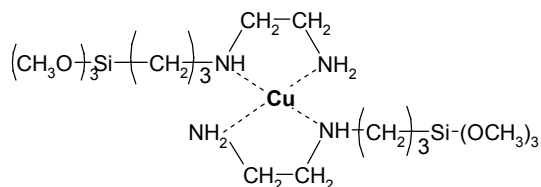
Головним недоліком для широкого застосування екстракційного методу є необхідність використання значної кількості екологічно шкідливих органічних розчинників і пов'язана з цим проблема їх регенерації та утилізації. Тому останнім часом там, де це можливо, екстракційні процеси замінено процесами сорбції.

4.1.3. Синтез координаційних сполук на поверхні кремнезему

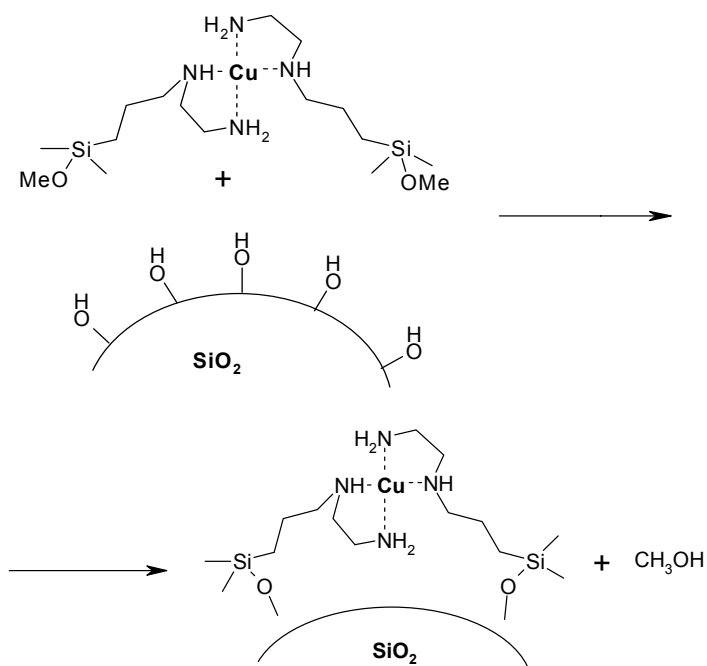
Схема синтезу закріплених на поверхні кремнезему комплексів аналогічна синтезу координаційних сполук у розчині. Треба лише враховувати, що іммобілізований ліганд є гетерогенним. Тому синтез завжди проходить у двофазній системі: рідина/тверда фаза. На відміну від комплексів у розчині проблем відокремлення продуктів реакції від вихідних сполук не виникає. У цьому полягає основна перевага синтезу іммобілізованих комплексів. Можливі два підходи до іммобілізації комплексів:

- необхідний комплекс отримують у розчині й лише після цього його гетерогенізують (закріплюють), скажімо, на кремнеземі.
- для отримання комплексу застосовують кремнезем, попередньо модифікований органічними сполуками, що здатні до комплексоутворення. Такий кремнезем обробляється розчином солі металу чи його комплексом.

Перший підхід дозволяє контролювати склад комплексу, що іммобілізується, використовуючи класичні підходи хімії координаційних сполук. Недоліком методу є те, що важко підібрати умови, які сприяють міцному закріпленню комплексу на поверхні. Названий підхід можна застосувати

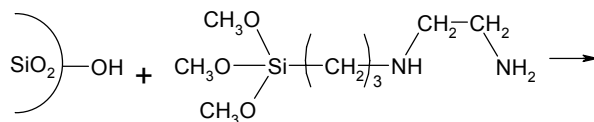
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \\ | \\ \text{CH}_3\text{O}-\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ \text{CH}_3\text{O} \qquad \qquad \qquad \text{NH}_2 \end{array}$$
$$2 \text{CH}_3\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_3\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 + [\text{Cu}(\text{Solv})_6]^{2+} \longrightarrow$$


188



За вибраною схемою іммобілізації будова і склад комплексу може не змінюватися.

За іншою схемою поверхню кремнезему спочатку модифікують лігандом, а лише потім отримують комплекс. Зокрема, для модифікації можна застосувати вищенаведений ліганд. Його взаємодія з кремнеземом відбувається за схемою:



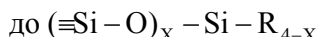


Для закріплення комплексів металів за першою схемою не обов'язково застосовувати кремнійорганічні сполуки. Необхідно, щоб взаємодія активних груп поверхні носія з комплексом, що іммобілізується, була міцна. Це можуть бути водневі зв'язки між силанольними групами поверхні й фрагментами ліганду, можлива $d-p\sigma$ -взаємодія між атомом силіцію SiO_2 та лігандом тощо. Наприклад, при обробці гідратованого оксиду силіцію амоніачним розчином солі купруму відбувається активна гетерогенізація комплексу за схемою:


$$\equiv\text{Si}-\text{OH}$$

190

▪ одностадійне закріплення до поверхні SiO_2 необхідного ліганду. З цією метою часто використовують кремнійорганічні сполуки із загальною формулою RSiX_3 , де $\text{X} = \text{Cl}, -\text{OEt}, -\text{OMe}$ та ін., R – функціональна група, яка містить необхідний координаційно активний фрагмент. Імобілізацію спрощено можна зобразити схемою:


$$\begin{array}{c} \text{SiO}_2\text{---OH} + \begin{array}{c} \text{Cl} \\ | \\ \text{---Si---CH=CH}_2 \\ | \\ \text{Cl} \end{array} \longrightarrow \text{SiO}_2\text{---O---Si(CH}_3\text{)(CH=CH}_2\text{)} + \text{HCl} \\ \\ + \text{HCl} \longrightarrow \text{SiO}_2\text{---O---Si(CH}_3\text{)(CH}_2\text{CH(Cl)CH}_3\text{)} \end{array}$$
$$\begin{aligned} & \equiv \text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Cl} + \text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2 \rightarrow \\ & \equiv \text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NH}_2 \end{aligned}$$

191



Тому властивості іммобілізованих лігандів і комплексів на їх основі можуть значно відрізнятися від властивостей комплексів й аналогічних лігандів у розчині.



МЕТОДИКИ СИНТЕЗУ З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ

**Гексаамінікель(II)
хлорид, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ [8]**

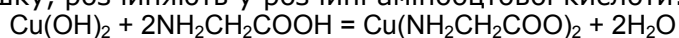
Концентрований розчин $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
обробляють надлишком
концентрованого розчину амоніаку.

Після цього охолоджують проточною водою і для повного виділення комплексу додають невелику кількість амоніачного розчину NH_4Cl . Осад фільтрують і промивають концентрованим розчином амоніаку, спиртом та етером.

**Аміноацетат купруму
(гліцинат), $\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2$**

Його можна отримати у вигляді
голчастої або пластинчастої
модифікації. Для отримання солі

голчастої модифікації свіжеосаджений $\text{Cu}(\text{OH})_2$, взятий у надлишку, розчиняють у розчині амінооцтової кислоти:



Гідроксид купруму отримують змішуванням розчинів $\text{Ba}(\text{OH})_2$ і CuSO_4 у таких співвідношеннях, щоб отриманий розчин перестав давати лужну реакцію на лакмус. Водну суспензію $\text{Cu}(\text{OH})_2$ з домішками BaSO_4 нагрівають протягом декількох годин на водяній бані з розчином аміноацетату, потім кип'яять 30 хв. Осад BaSO_4 і надлишковий $\text{Cu}(\text{OH})_2$ відфільтровують, а темно-синій фільтрат упарюють до початку кристалізації. З охолодженого розчину випадають кристали у вигляді блакитних голок.

**Пентандіонат-2.4
(ацетилацетонат) купруму(II),
 $\text{Cu}(\text{acac})_2$ [21]**

Перший спосіб. До
насиченого водного розчину
ацетату купруму(II) додають
рівний за об'ємом спиртовий

розчин ацетилацетону при мольному співвідношенні компонентів 1 : 2. Утворений дрібнокристалічний осад відфільтровують, промивають водою та очищують методом вакуумної сублимації.



Другий спосіб. Змішують водні розчини хлориду купруму та ацетилацетону, у яких співвідношення реагентів дорівнює 1 : 2. За допомогою розчину ацетату натрію встановлюють рН 5–6. Осад, який при цьому виділяється, відфільтровують, промивають водою та очищують методом вакуумної сублімації.

За аналогічною методикою можуть бути одержані ацетилацетонати кобальту – $[\text{Co}(\text{acac})_2]_4$, нікелю – $[\text{Ni}(\text{acac})_2]_3$, феруму – $\text{Fe}(\text{acac})_3$, а також 1,1,1,-трифторпентандіонати (трифторацетилацетонати) цих металів.

Пентандіонат-2.4
(ацетилацетонат) хрому(III),
 $\text{Cr}(\text{acac})_3$ [15]

Суміш 4 г $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 150 мл води, 4 г ацетилацетону та 5 мл 2 н CH_3COOH нагрівають доки всі компоненти не розчиняться та не почнеться кристалізація комплексу. Отриманий розчин кип'ятять доки рідина не починає кипіти поштовхами. Реакційну суміш поступово охолоджують, а перед фільтруванням ставлять на лід. При першій кристалізації отримують 1.8 г ацетилацетонату хрому, який можна перекристалізувати із суміші хлороформу та бензолу або очистити методом вакуумної сублімації.

Калій
гексаїзотіоціанатохромат(III),
 $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [16]

15 г KNCS і 7.5 г $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ розчиняють у 30 мл дистильованої води, випаровують досуха на піщаній бані й добре розтирають. Потім суміш переносять у круглодонну колбу з оберненим холодильником і при нагріванні екстрагують $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 10–15 мл спирту, суміш нагрівають 15–20 хв і зливають спиртовий екстракт. Ці операції повторюють доти, доки нова порція спирту не буде блідо-рожевого кольору (приблизно три рази). Гарячий розчин фільтрують, фільтрат випарюють досуха на водяній бані й знову екстрагують абсолютним спиртом. Одержану спиртову

витажку випарюють до виділення кристалів. Після охолодження їх фільтрують, промивають етером і сушать на повітрі.

Властивості: фіалкові кристали, розчинні у воді й нерозчинні в етері.

Пентааміннітрокобальт(III) хлорид $[\text{CoNO}_2(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ [9] Розчиняють 10 г пентаамінхлорокобальту(III) хлориду, $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$, у суміші 100 мл

води і 10 мл концентрованого розчину амоніаку. Реакцію проводять, перемішуючи і нагріваючи розчин. Останній фільтрують, підкислюють розбавленою соляною кислотою (контроль за індикаторним папером) і додають 25 г нітриту натрію. Колбу нагрівають до переходу утвореного червоного осаду у розчин. Потім до розчину додають 120 мл концентрованої соляної кислоти. Утворений осад відфільтровують, промивають соляною кислотою, етанолом і висушують при 60–70 °С. $[\text{CoNO}_2(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ має вигляд кристалічного порошку буро-жовтого кольору.

Пентааміннітрикобальт(III) хлорид, $[\text{CoONO}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ [9] Розчиняють 10 г пентаамінхлорокобальту(III) хлориду, перемішуючи і

нагріваючи на водяній бані в суміші 150 мл води і 10 мл концентрованого розчину амоніаку. Розчин фільтрують і фільтрат нейтралізують соляною кислотою (використовують індикаторний папір). До розчину додають 25 г нітриту натрію, а потім 20 мл соляної кислоти (1 : 1). Реакційну суміш залишають на декілька годин, фільтрують, промивають холодною водою та етанолом.

$[\text{CoONO}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ має вигляд кристалічного порошку червоно-коричневого кольору, при зберіганні декілька тижнів переходить у $[\text{CoNO}_2(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$.

Біс(етилендіамін)нітрохлорокобальт(III) нітрат, цис- $[\text{CoCl}(\text{NO}_2)(\text{en})_2]\text{NO}_3$ і **транс-** $[\text{CoCl}(\text{NO}_2)(\text{en})_2]\text{NO}_3$ 5.0 г нейтрального *транс*- $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]\text{Cl}$ повністю розчиняють у 12.5 г води і перемішують з еквівалентною кількістю NaNO_2 до утворення

кашкоподібної суміші червоного кольору. Осад відфільтровують. Продукт – *цис*-[CoCl(NO₂)(en)₂]Cl. Вихід – 2–3 г.

1.5 г *цис*-[CoCl(NO₂)(en)₂]Cl розчиняють в 35.0 мл холодної води, потім до розчину додають 3 мл концентрованої HNO₃. Утворюється *цис*-[CoCl(NO₂)(en)₂]NO₃, який промивають слабким розчином HNO₃.

Для одержання *транс*-[CoCl(NO₂)(en)₂]NO₃ 2.0 г *цис*-ізомеру розчиняють у 18.0 мл води, розчин упарюють до початку кристалізації, далі знову додають 4.0 мл води і ще раз упарюють до виділення гранатово-червоних кристалів *транс*-[CoCl(NO₂)(en)₂]NO₃.

Діаміндихлороплатина(II),
[PtCl₂(NH₃)₂] [15]

Даний комплекс існує у вигляді *цис*- і *транс*-ізомерів. *Цис*-[PtCl₂(NH₃)₂] одержують за

реакцією: $[\text{PtCl}_4]^{2-} + 2\text{NH}_3 = [\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2] + 2\text{Cl}^-$.

Перший метод. До насиченого розчину солі (NH₄)₂[PtCl₄] приливають невеликими порціями, перемішуючи, 18%-й розчин амоніаку з розрахунку 2.25 моль NH₃ на 1 моль вихідної солі. При додаванні амоніаку відразу ж починають випадати перші кристали комплексу. Для збільшення виходу суміш залишають на 1.5–2 год. Потім осад фільтрують, промивають невеликими порціями крижаної води, спиртом і висушують на повітрі. Для очистки сіль розчиняють у гарячій воді, підкислений кількома краплями HCl (на 1 г солі ~ 100 мл води). Розчин фільтрують і охолоджують до 40 °С. Осад, що утворився, фільтрують, промивають холодною водою і висушують.

Другий метод. 2 г солі K₂[PtCl₄] розчиняють у 20 мл води, до розчину додають 8 мл 20%-го розчину ацетату амонію і 2 г KCl (останній, щоб запобігти відновленню продукту реакції). Суміш кип'ятять протягом 15 год. При охолодженні з розчину випадає осад комплексу. Для очистки його перекристалізують, як описано в попередньому методі. Вихід становить 70–75 % від теоретичного.



Властивості: кристалічна речовина яскраво-жовтого кольору. Форма кристалів голчаста чи у вигляді листочків. Розчинність: 0.26 г (0 °C), 3.0 г (100 °C) у 100 мл води. При нагріванні сухої солі до 275 °C швидко переходить у *транс*-[PtCl₂(NH₃)₂].

Транс-[PtCl₂(NH₃)₂] [15]. 1 г солі K₂[PtCl₄] розчиняють у 10 мл води, фільтрують у стакан місткістю 100 мл і ставлять на киплячу водяну баню. Через 2–3 хв до розчину, використовуючи паличку, повільно приливають 10 мл концентрованого розчину амоніаку. Через 30 хв розчин помітно знебарвлюється, а через 50–60 хв реакція закінчується. При цьому в розчині утворюється комплекс [Pt(NH₃)₄]Cl₂. Одночасно може утворитися невелика кількість нерозчинної солі [Pt(NH₃)₄][PtCl₄], яку відфільтровують, а фільтрат упарюють до 8–10 мл, поміщають у конічну колбочку, закріплену на азбестовій сітці, і пропускають через розчин струм CO₂. Через 5 хв після початку пропускання CO₂ додають 10 мл HCl, а ще через 5 хв колбу з розчином починають нагрівати. У міру випаровування розчину додають концентровану HCl. Через 1.5–2.0 год після початку нагрівання, коли об'єм досягне 10–15 мл, до розчину додають 25–30 мл води, колбу знімають з пальника, і, не перестаючи пропускати CO₂, поміщають у лід. Осад, що відділився, промивають двома-трьома порціями крижаної води, спиртом та етером. Вихід ~ 70 %.

Властивості: кристалічна речовина блідо-жовтого кольору. Менш розчинна у воді, ніж *цис*-ізомер (0.7 г у 100 мл води при 100 °C). При нагріванні до температури > 340 °C комплекс розкладається.

МЕТОДИКИ СИНТЕЗУ З НЕВОДНИХ РОЗЧИНІВ

**Тетраалкіламоній
гексатіоціанатобісмутат(III),
[R₄N]₃[Bi(SCN)₆],**

Готують ацетонові розчини BiCl₃ і NaSCN. При їх змішуванні в мольному співвідношенні 1 : 3 у розчині утворюється Bi(SCN)₃, а в осад випадає NaCl, який



відфільтровують. Потім готують спиртові розчини $[R_4N] Br$ і $KSCN$, при взаємодії яких утворюються $[R_4N]SCN$, а в осад випадає бромід калію. Для синтезу координаційних сполук змішують ацетонові розчини $Bi(SCN)_3$ і $[R_4N]SCN$ у співвідношенні компонентів 1 : 3. При кристалізації утворюються відповідні осад, які мають оранжево-жовте забарвлення.

Калій тетраізотіоціанатокобальтат Готують ацетонові розчини $Co(NO_3)_2$ і $NaSCN$. При їх зливанні в мольному співвідношенні 1 : 4 в розчині утворюється $K_2[Co(NCS)_4]$, а в осад випадає $NaNO_3$, який відфільтровують. При кристалізації утворюються кристали синього кольору.

Калій гексатіоціанатоплюмбат(II) $K_4[Pb(SCN)_6]$ [23] Одержаний за реакцією обміну між водними розчинами $Pb(NO_3)_2$ і $KSCN$ тіоціанат плюмбуму розчиняють у 0.8 М ацетоновому розчині $KSCN$ до насичення. Після відділення надлишку $Pb(SCN)_2$ розчин ставлять на кристалізацію у вакуум-ексикатор. Через декілька днів утворюються лускоподібні кристали $K_4[Pb(SCN)_6]$.

Властивості: сіль розчинна в ацетоні, розкладається водою, метанолом з утворенням $Pb(SCN)_2$.

Тетракіс(диметилсульфоксид) діізотіоціанатоманган(II) $[Mn(NCS)_2(DMSO)_4]$ [24] Синтез комплексу проводять у попередньо очищеному метанолі. До розчину нітрату мангану додають розчин тіоціанату калію в мольному співвідношенні 1 : 2. Після відділення осаду нітрату калію до розчину додають диметилсульфоксид (ДМСО) (приблизно 6 моль на 1 моль нітрату мангану). Одержану суміш ставлять на кристалізацію у вакуум-ексикатор над хлоридом кальцію. Через добу випадають кристали, які відділяють від маточного розчину,



промивають ацетоном та етером і висушують між листками фільтрувального паперу.

Властивості: кристали з рожевим відтінком, добре розчиняються у воді, ацетоні та метанолі, не розчиняються в етері та бензолі. На повітрі досить стійкі, у закритому посуді зберігаються порівняно довго.

Згідно з вищеописаною методикою отримують також солі $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{DMCO})_4]$ (порошок світло-зеленого кольору), $[\text{Zn}(\text{NCS})_2(\text{DMCO})_4]$ (безбарвні кристали).

Трипіридинтрихлорохром(III), У колбі з оберненим холодильником нагрівають $[\text{CrCl}_3\text{Py}_3]$ [15] сухий CrCl_3 з додаванням

кристалику CrCl_2 у надлишку сухого піридину. Через деякий час CrCl_3 розчиняється, утворюючи розчин зеленого кольору. З відфільтрованого розчину при охолодженні кристалізується сіль. Відігнавши піридин із маточного розчину, можна одержати комплексну сіль майже з кількісним виходом.

Властивості: зелені кристали, добре розчиняються в піридині, хлороформі, ацетоні й концентрованій азотній кислоті, погано розчиняються в етанолі, не розчиняються у воді, етері, бензолі.

Біс(гексаметилфосфортриамід) Нітрат кобальту розчиняють в $[\text{Co}(\text{NCS})_2(\text{HMPA})_2]$ [25] ацетоні й до одержаного розчину приливають концентрований ацетоновий

розчин тіоціанату калію в мольному співвідношенні 1 : 2. Після відділення нітрату калію до фільтрату доливають гексаметилфосфортриамід, $\text{OP}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ (HMPA), з розрахунку 2 молі на 1 моль $\text{Co}(\text{NCS})_2$. Одержаний розчин ставлять на кристалізацію у вакуум-ексикатор і через деякий час відфільтровують кристали, які утворились.

Властивості: сині кристали, розчиняються у спирті, ацетоні, воді.

Згідно з описаною вище методикою одержують також комплекси $[\text{Mn}(\text{NCS})_2(\text{HMPA})_2]$ і $[\text{Zn}(\text{NCS})_2(\text{HMPA})_2]$.

Біс(гексаметилфосфортриамід) діізотіоціанатонікель(II),
 $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{HMPA})_2]_2$ [25]

Нітрат нікелю(II) розчиняють в ацетоні й до одержаного розчину додають ацетоновий розчин тіоціанату калію в мольному співвідношенні 1 : 2. Осад нітрату калію фільтрують і до фільтрату додають гексаметилфосфортриамід у мольному співвідношенні 1 : 2. Розчин повторно фільтрують і ставлять у вакуум-ексикатор із хлоридом кальцію. З концентрованого розчину виділяють світло-зелені кристали комплексу, який має склад $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{HMPA})_2\text{H}_2\text{O}]_2$. При висушуванні у вакуумному ексикаторі молекули води відщеплюються й утворюється комплекс жовтого кольору, який має склад $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{HMPA})_2]_2$.

Властивості: жовті кристали, розчинні у воді, ацетоні, спиртах, не розчинні в етері, бензолі.

Трис(гексаметилфосфортриамід)триізотіоціанатохром(III),
 $[\text{Cr}(\text{NCS})_3(\text{HMPA})_3]$ [26]

Безводний CrCl_3 розчиняють в ацетоні й кип'ятять його у присутності металічного цинку. До одержаного розчину додають концентрований ацетоновий розчин KSCN у мольному співвідношенні 1 : 3. Після відділення KCl до фільтрату додають гексаметилфосфортриамід із розрахунку 3 молі на 1 моль $\text{Cr}(\text{NCS})_3$ і суміш кип'ятять з оберненим холодильником протягом 3–4 год. Потім частину розчинника відганяють, а отриманий розчин охолоджують. При цьому утворюється сіль $[\text{Cr}(\text{NCS})_3(\text{HMPA})_3]$.

Властивості: дрібні голкоподібні кристали зеленого кольору. Сполука погано розчиняється у воді, спирті, на повітрі досить стійка.

Діаміндіізотіоціанатозинк(II),
 $[\text{Zn}(\text{NCS})_2(\text{NH}_3)_2]$ [14]

У реактор вносять 0.4 г (0.005 моль) оксиду цинку,



0.8 г (0.01 моль) тіоціанату амонію, додають 25 мл ацетонітрилу і перемішують на магнітній мішалці при 50–60 °С протягом 5 хв. Ацетонітрил відганяють у вакуумі, безбарвний кристалічний осад переносять на фільтр, промивають ізопропанолом і висушують в ексикаторі над хлоридом кальцію. Вихід ~ 89 %.

**Біс(ацетилацетонато)
діоксомолібден(VI),
MoO₂(C₅H₇O₂)₂ [15]**

У круглодонній колбі на 100 мл з оберненим холодильником протягом 18 год нагрівають 10 г MoO₃ і 50 мл свіжеперегнаного ацетилацетону.



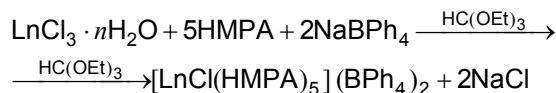
Реакційну суміш швидко відфільтровують від MoO₃, який не прореагував, і ще гарячий розчин вливають, перемішуючи у 150 мл лігроїну. Суміш витримують близько 1 год у льодяній бані, після чого утворюється рожево-жовтий чи жовто-коричневий осад, який фільтрують, кілька разів промивають лігроїном і сушать на повітрі. Вихід ~ 10–15 г.

Властивості: рожево-жовтий порошок, плавиться з розкладом при 185 °С. Поступово руйнується на повітрі.

**Пентакіс(гексаметилфосфор-
триамід)хлоролантанойд (III)
тетрафенілборат,
[LnCl(HMPA)₅](BPh₄)₂ [27]**

Сполуки було отримано з ацетонових розчинів реакцією обміну між тетрафенілборатом натрію і хлоридом відповідного лантанойду у присутності

розрахованої кількості НМРА, O=P[N(CH₃)₂]₃ та ортоетилформіату, O–HC(OC₂H₅)₃ :



0.003 моля гідратованого хлориду РЗЕ розчиняють в 10 мл ацетону у присутності 2.65 мл НМРА (0.015 моль) і 3.5 мл ортоетилформіату, розчин нагрівають до кипіння. До охолодженого розчину, перемішуючи, додають розчин

0.006 моль тетрафенілборату натрію в 10 мл ацетону. Через 2–2.5 год осад NaCl, що утворився, фільтрують і фільтрат упарюють у вакуумі. Одержану кристалічну масу перекристалізують з ацетону. Для легких лантановідів із розчинів виділяються правильні призматичні кристали, для важких (Tb – Er) утворюється дрібнокристалічний порошок. Сполуки тулію, ітербію і лютецію для збільшення виходу одержують висолюванням з ацетонітрильних розчинів диетилловим етером (до 5 мл ацетонітрильного розчину повільно додають 50 мл етеру). У середньому вихід становить 70–80 % від теоретичного.



МЕТОДИКИ ЕКСТРАКЦІЙНОГО СИНТЕЗУ

Пентадіонат-2.4 (ацетилацетонат) феруму(III), $Fe(acac)_3$ [17] До водного розчину, що містить 0.5 г іонів феруму(III), додають розчин азотної кислоти до pH 1.0 і струшують у ділильній воронці з 50%-м розчином ацетилацетону у хлороформі впродовж 3 хв. При цьому у хлороформ переходить 96 % феруму у вигляді ацетилацетонатного комплексу. Після відділення органічного шару хлороформ упарюють у вакуумі до кристалізації інтенсивно червоного комплексу $Fe(acac)_3$.

Пентадіонат-2.4 (ацетилацетонат) кобальту(III), $Co(acac)_3$ [17] До водного розчину, що містить сіль кобальту(II), додають кілька мілілітрів ацетилацетону і 5 мл 3%-го розчину пероксиду гідрогену. Встановлюють pH 8–9 та нагрівають розчин так, щоб він слабо кипів протягом 10 хв. Потім охолоджують і підкисляють до pH 1. Ацетилацетонат кобальту(III) екстрагується кількісно 50%-м розчином ацетилацетону у хлороформі (об'єми водної та органічної фази співвідносяться як 1 : 1). $Co(acac)_3$ має інтенсивне зелене забарвлення.

МЕТОДИКИ СИНТЕЗУ КОМПЛЕКСІВ НА ПОВЕРХНІ КРЕМНЕЗЕМУ

Амінокомплекс нікелю, прищеплений до поверхні аеросилу До водного розчину гексаамінінікель(II) хлориду або нітрату, одержаного змішуванням концентрованих розчинів амоніаку (3.5 ммоль) та відповідної солі нікелю (0.5 ммоль) та розведеного до об'єму 20 мл, додають 0.5 г аеросилу (силікагелю). Злегка струшують і залишають на 30 хв. Після фільтрування осад висушують на повітрі, після чого одержують речовину світло-фіалкового кольору, яка містить іммобілізований на поверхні акваамінокомплекс нікелю

складу $[(\equiv \text{SiO})\text{Ni}(\text{NH}_3)_{5-n}(\text{H}_2\text{O})_n]\text{Cl}$, де $n = 0 - 2$. Склад комплексу можна встановити з урахуванням правила адитивності за електронними спектрами дифузного відбиття: 10 Dq дорівнює 10500 cm^{-1} для гексааміно оточення та 8500 cm^{-1} для гексааква оточення (сила кристалічного поля групи $(\equiv \text{SiO})$ вважається рівною силі поля молекули води).

Біспропіламінний комплекс купруму(II) на поверхні 3-амінопропілаеросилу (силікагелю)

До 3-амінопропілаеросилу (силікагелю) із щільним заповненням амінопропільними групами додають 20 мл розчину, що містить 0.1 ммоль $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Після перемішування суміші протягом 5 хв її залишають до осадження твердої фази, яку потім фільтрують і висушують на повітрі при $50-80^\circ \text{C}$. Одержують речовину блакитного кольору, що містить на поверхні комплекси складу $[(\equiv \text{SiC}_3\text{H}_6\text{NH}_2)_2\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_2$.

Біссаліцилальмінінний комплекс кобальту(II) на поверхні аеросилу (силікагелю)

1. Модифікований саліцилальмінінними групами аеросил (силікагель) одержують кип'ятінням суспензії 3-амінопропілаеросилу (силікагелю)

(1 г) зі щільним заповненням амінопропільними групами в толуольному розчині (50 мл) саліцилового альдегіду (1.2 ммоль) протягом 0.5 год з наступним відмиванням надлишку альдегіду від осаду після відділення розчину на скляному фільтрі кількома порціями по 10 мл толуолу. Після висушування осаду на повітрі при 80°C одержують порошок жовтого кольору, який містить на поверхні носія саліцилальмінінні ліганди: $\equiv \text{SiC}_3\text{H}_6\text{N}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{OH}$.

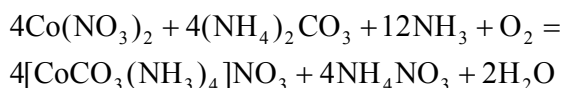
2. Синтез комплексів кобальту(II) на поверхні модифікованого саліцилальмінінними групами аеросилу(силікагелю) здійснюють обробкою осаду саліцилальмініносилікоксиду (0.5 г) ацетоновим розчином (20 мл) кобальт дихлориду (0.1 ммоль) протягом 30 хв при



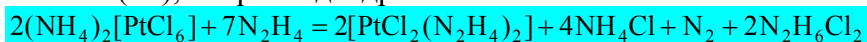
легкому струшуванні. Після фільтрування та висушування твердої фази одержують речовину зеленкуватого кольору, що містить іммобілізовані на поверхні тетраедричний біссаліцилалімінатокобальт(II) – $(\equiv\text{SiC}_3\text{H}_6\text{N}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{O})_2\text{Co}$.

4.2. МЕТОДИ СИНТЕЗУ, ОСНОВАНІ НА ОКИСНО-ВІДНОВНИХ РЕАКЦІЯХ

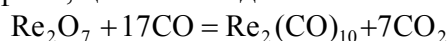
Окисно-відновні реакції широко використовуються для синтезу координаційних сполук. Так, наприклад, комплекси Co(III) одержують із солей Co(II) окисненням останніх киснем повітря, пероксодомом або іншими окисниками:



Комплекси платини(II) одержують відновленням комплексів платини(IV), наприклад гідразином:

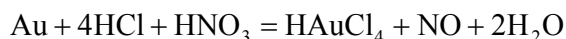


Окисно-відновні реакції лежать в основі одержання координаційних сполук із низькими ступенями окиснення металу, наприклад карбонілів металів, комплексів із лігандами похідними олефінів, циклопентадієнілів та багатьох інших:



Окисно-відновні реакції використовуються і для синтезу інертних комплексів металів. Так, наприклад, комплекси хрому(III) зручно одержувати відновленням сполук хрому(VI) або окисненням лабільних комплексів хрому(II), інертні комплекси платини(IV) – окисненням попередньо синтезованих комплексів платини(II).

Координаційні сполуки часто отримують також при окиснювальному розчиненні металів (**прямий синтез**), наприклад:



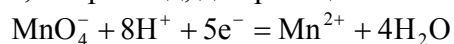
Окисниками і відновниками при синтезі комплексів можуть бути як хімічні реагенти різної природи, так і електричний струм, який, як відзначається в літературі, є універсальним окисником і відновником. Далі окремо розглянемо окисно-відновні процеси синтезу комплексів у розчинах, прямий та електрохімічний синтези координаційних сполук, оскільки вони мають певні як теоретичні, так й експериментальні особливості.

4.2.1. Окисно-відновні процеси синтезу комплексів у розчинах

Можливість перебігу окисно-відновного процесу визначається величиною окисно-відновного потенціалу, який при 25 °С і близькому співвідношенні активностей і концентрацій окисненої [Ок] і відновленої [В] форми, можна виразити рівнянням:

$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[\text{Ок}]}{[\text{В}]} \quad (4.1)$$

Якщо в окисно-відновній реакції беруть участь іони гідрогену, то на напрям окисно-відновних реакцій впливає рН середовища. Так, наприклад, для реакції



збільшення кислотності розчину веде до стабілізації низьких ступенів окиснення мангану, оскільки зміщує напрям реакції в бік утворення відновленої форми металу:

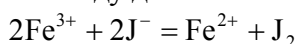
$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \quad (4.2)$$

При зменшенні кислотності розчину, навпаки, стабілізуються високі ступені окиснення мангану.



На відносну стійкість окисненої та відновленої форм впливає також розчинність сполук. Якщо внаслідок реакції утворюються малорозчинні сполуки, то це приводить до зменшення концентрації даної форми металу в розчині, а отже і зміни значення стандартного потенціалу даної системи, величина якого залежатиме від добутку розчинності окисненої чи відновленої форм. Рівновага окисно-відновного процесу зміщується в бік утворення менш розчинної сполуки. Характерним прикладом є швидке окиснення порівняно з розчинними солями гідроксидів феруму та мангану. Причина цього полягає в меншій розчинності гідроксидів металів у вищих ступенях окиснення.

Великий вплив на перебіг окисно-відновних реакцій має комплексоутворення. У таблиці стандартних електродних потенціалів іони металів записані як прості іони Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} . Проте наведені дані відносяться до водних розчинів, у яких іони знаходяться у вигляді аквакомплексів, наприклад: $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Комплексоутворення суттєво впливає на перебіг окисно-відновних реакцій і навіть може змінити їх напрям (табл. 4.2). Наприклад, якщо іони феруму(III) звичайно окиснюють іони йоду до вільного йоду:



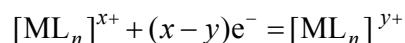
то у присутності, наприклад, етилендіамінтетраоцтової кислоти ця реакція відбувається у зворотному напрямі, що використовують в аналітичній хімії для окисно-відновного титрування як Fe^{3+} , так і Fe^{2+} (останній у присутності edta). Наявність гідроксид- і, особливо, ціанід-іонів сприяє стабілізації іонів Mn^{3+} у розчині.

Таблиця 4.2. Значення окисно-відновних потенціалів деяких металів у присутності ціанід-іонів

Метал	E^0 для $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n^{3+} + \text{e}^- = \text{M}(\text{H}_2\text{O})_n^{2+}$	E^0 для $\text{M}(\text{CN})_6^{3-} + \text{e}^- = \text{M}(\text{CN})_6^{4-}$
-------	--	--

Cr	-0.41	-1.28
Mn	+1.51	-0.22
Fe	+0.77	+0.36
Co	1.84	-0.83

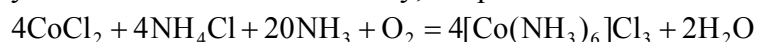
Якщо склад комплексів металу в різних ступенях окиснення однаковий, то стандартний потенціал такої системи залежить від співвідношення констант стійкості відповідних комплексів. Таким чином, для реакцій типу



стандартний потенціал можна визначити за формулою:

$$E^0 = E_{\text{M}^{x+}/\text{M}^{y+}}^0 - \frac{0.059}{x - y} (\lg K_{[\text{ML}_n]^{x+}} - \lg K_{[\text{ML}_n]^{y+}}). \quad (4.3)$$

Змінюючи ліганди, можна стабілізувати низькі чи високі ступені окиснення металів. Якщо комплекси металів із більш високим ступенем окиснення мають більшу стійкість, ніж аналогічні комплекси з меншим ступенем окиснення, то комплексоутворення приведе до зменшення стандартного потенціалу, тобто рівновага буде зміщуватись у бік утворення окисненої форми. Таких прикладів існує досить багато і серед найхарактерніших – реакції одержання комплексів кобальту(III) у присутності лігандів амінного типу, наприклад:



Таблиця 4.3. Вплив комплексоутворення на стандартні окисно-відновні потенціали в системах $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ і $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

Окисно-відновний процес	E^0
$\text{Mn}^{3+} + \text{e}^- = \text{Mn}^{2+}$	+1.51
$[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-} + \text{e}^- = [\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$	-0.22
$[\text{Mn}(\text{edta})]^- + \text{e}^- = [\text{Mn}(\text{edta})]^{2-}$	+0.82
$\text{Mn}(\text{OH})_3 + \text{e}^- = \text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	+0.1
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$	+0.77



$\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{e}^- = \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	-0.56
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + \text{e}^- = [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	+0.36
$[\text{Fe}(\text{phen})]^{3+} + \text{e}^- = [\text{Fe}(\text{phen})]^{2+}$	+1.14

Таким чином, вплив комплексоутворення на окисно-відновні потенціали іонів металів пов'язаний із різницею у стійкості комплексів металів із різними ступенями окиснення.

Проте подібна залежність між термодинамічною стійкістю комплексів і стабілізацією вищих ступенів окиснення металів спостерігається лише для комплексів із переважно іонним типом зв'язку метал – ліганд.

Тому високі ступені окиснення стабілізуються у присутності високонегативних лігандів невеликого розміру, що мають неподілені електронні пари й утворюють σ -донорні зв'язки із центральним атомом. Це, наприклад, фторид-іон, а також ліганди, у яких донорним атомом є "жорсткий" атом кисню, наприклад оксо-ліганди, сульфоксиди, фосфіноксиди тощо. Наприклад: $[\text{AgF}_4]^{2-}$, $[\text{NiF}_6]^{3-}$, $[\text{NbF}_7]^{2-}$, $[\text{OsO}_4\text{F}_2]^{2-}$. Унаслідок утворення донорно-акцепторного зв'язку частково нейтралізується високий позитивний заряд центрального атома таких комплексів.

Якщо характер зв'язку значною мірою ковалентний, то реакції комплексоутворення можуть викликати стабілізацію як високих, так і низьких ступенів окиснення металів.

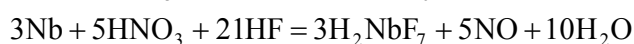
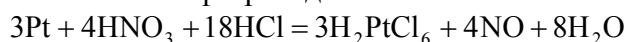
Низькі ступені окиснення металів стабілізуються в комплексах із CO , CN^- лігандами, циклопентадієнілом, фенантроліном та іншими лігандами, які мають вакантні π -антизв'язуючі орбіталі, здатні до утворення π -дативного зв'язку із заповненими орбіталями центрального атома металу (рис. 2.1, 2.2). Це сприяє перерозподілу "зайвих" електронів металу за системою π -зв'язків на ліганд і, таким чином, веде до стабілізації комплексів із низьким ступенем

окиснення металу: $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$, $\text{Li}[\text{Ti}(\text{dipy})_4]$, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$, $\text{K}_4[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ тощо. Найкращими π -акцепторами є CO і NO ліганди, здатні утворювати комплекси навіть із металами в негативних ступенях окиснення.

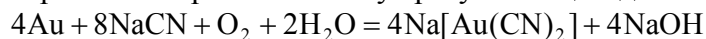
Крім наведених факторів, слід також урахувати стійкість електронних конфігурацій іонів металів. Так, конфігурація d^6 іонів Fe^{2+} і Co^{3+} сприяє стабілізації цих іонів унаслідок особливої стійкості їх низькоспінових комплексів (див. підрозд. 2).

4.2.2. Прямий синтез координаційних сполук

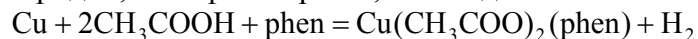
Особливе місце серед методів синтезу, основаних на окисно-відновних реакціях, посідає гетерогенний синтез комплексів шляхом окиснення металів у присутності лігандів. Було помічено, що за наявності речовин, які можуть бути лігандами, процеси розчинення вільних металів відбуваються значно легше. Так, добре відомо, що деякі благородні метали, які не розчиняються навіть у розчинах азотної кислоти, легко окиснюються нею у присутності соляної чи фтороводневої кислот:



золото і срібло легко розчиняються у присутності ціанідів:



а металічна мідь, нерозчинна при звичайних умовах в оцтовій кислоті, розчиняється в ній у присутності таких лігандів, як 2.2'-дипіридил, 1.10-фенантролін, етилендіамін:

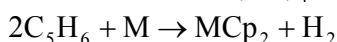
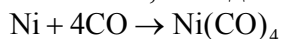


Перебіг подібних реакцій стає можливим тому, що у присутності багатьох лігандів значно знижуються величини стандартних електродних потенціалів, що суттєво впливає на



електрохімічну поведінку металів. Уперше на переміщення в ряду напруг металів звернув увагу В.О.Ізбеков, пізніше це питання ґрунтовно вивчав Ю.К.Делімарський. Так, наприклад, у водних розчинах $E^{\circ}_{\text{Ag}} = 1.68 \text{ В}$, а у присутності ціанід-іонів він знижується до -0.60 В .

Велике значення має газофазний синтез координаційних сполук, що є нестійкими у присутності парів води і кисню повітря. Традиційні методи синтезу таких комплексів дуже трудомісткі, відбуваються у декілька стадій із низькими виходами, а часто і взагалі не можуть бути використані для одержання тих чи інших сполук. Взаємодія парів металів із лігандами дає змогу значно полегшити процес синтезу, одержувати комплекси в **одну стадію**, легко їх виділяти та очищати. Найчастіше пари металів одержують у вакуумі при високих температурах, а потім проводять їх співконденсацію з парами лігандів за низьких температур (кріосинтез). Незамінним цей метод є для синтезу карбонілів металів, циклопентадієнільних комплексів, комплексів із бензолом, фосфінами та олефінами. Нижче наведено деякі типові реакції газофазного синтезу комплексів, виходячи з парів металів:

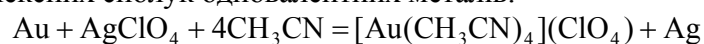


Ураховуючи перераховані вище переваги, метод газофазного синтезу координаційних сполук, який здійснюється шляхом взаємодії парів металів із лігандами неорганічної чи органічної природи, було названо **прямим** методом синтезу. Пізніше цей термін було розповсюджено і на реакції окиснювального розчинення металів у присутності речовин – потенційних лігандів.

Останнім часом особливу увагу привертає гетерофазний метод синтезу координаційних сполук із неводних розчинів. Особливого поширення він набув за останні 20 років. Головна його перевага полягає в тому, що синтез відбувається у м'яких умовах, без використання агресивних реагентів (кислот-окисників, галогенів тощо), за невисоких температур, і тому не потребує спеціальної апаратури. Він дає можливість одержувати сполуки незвичайного складу і стереохімічної будови, а також комплекси, які за звичайних умов синтезу одержати дуже важко, наприклад, через схильність вихідних солей до гідролізу.

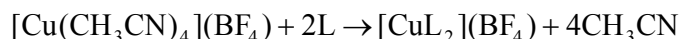
Зниження стандартних потенціалів металів у розчинах, які мають високу координаційну здатність, дозволяє використовувати м'які окисники, такі як іони аргентуму і гідрогену, галогенвмісні вуглеводні, кисень повітря, солі нітрозонію. Як розчинники найчастіше використовують ацетонітрил, диметилформамід, диметилсульфоксид, диметилацетамід, спирти, аміни та деякі інші сполуки.

Так, окисненням порошків металів у неводних розчинниках можна одержувати сольваток комплекси з розчинниками, що мають низьку донорну здатність. Такі сольваток комплекси є дуже зручними вихідними сполуками для синтезу, оскільки легко вступають у реакції заміщення з іншими лігандами і дозволяють одержувати координаційні сполуки, що не містять кристалізаційної води. Наприклад, в ацетонітрильних розчинах порошки міді, паладію і золота окиснюються перхлоратом, тетрафтороборатом або гексафторофосфатом нітрозонію з утворенням сольваток комплексів складу $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$, $[\text{Au}(\text{CH}_3\text{CN})_6]\text{X}_3$, де $(\text{X} - \text{PF}_6^-, \text{BF}_4^-)$. Металічні золото і мідь розчиняються в ацетонітрильних розчинах перхлорату або нітрату аргентуму з утворенням комплексних сполук одновалентних металів:





Ацетонітрильні сольваток комплекси купруму(I) часто використовують для синтезу різного типу комплексів купруму(I), оскільки у водних розчинах більшість солей купруму(I) є нестійкими і диспропорціонують на металічну мідь і сполуки купруму(II). З ацетонітрильного сольваток комплексу комплекси купруму(I) легко одержати за реакцією:



Окиснення металу можна також провести розчинами кислот у неводних розчинниках. Таким чином можна, наприклад, одержувати комплекси тривалентного титану:



При окисненні порошків заліза, кобальту, нікелю та міді в розчинах CCl_4 або інших галогеновмісних вуглеводнів у суміші з комплексоутворюючими розчинниками, такими як ДМФА, ДМСО, піридиноксид (PyO) та деякими іншими можна одержувати різноманітні галогенідні комплекси. Найбільш широко даний метод застосовувався для синтезу комплексів феруму, купруму, кобальту та нікелю. При цьому в системі $\text{M} + \text{RX} + \text{L}$ найчастіше утворюються комплекси складу ML_nX_2 , де $n = 2, 4, 6$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$.

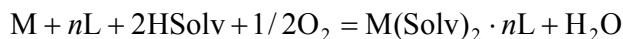
Швидкість розчинення металічних порошків суттєво збільшується у присутності хелатних лігандів, таких як диметилгліоксим, α, α' -дипіридил, ацетилацетон. Це пов'язано з більшими значеннями констант стійкості хелатних комплексів, що веде до зниження електродних потенціалів металів. У розчинах, які містять хелатні ліганди, можуть окиснюватись навіть благородні метали, такі як паладій і платина. Таким чином було синтезовано комплекси $\text{PdHal}_2(\text{dipy})$ і $\text{PtBr}_4(\text{dipy})$. Деякі із

синтезованих даним методом галогенідних комплексів феруму, кобальту та нікелю наведено в табл. 4.4.

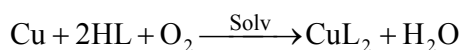
Таблиця 4.4. Склад деяких комплексів, одержаних прямим синтезом

Система	Склад комплексу
Cu – ДМСО – CCl ₄	CuCl ₂ (ДМСО) ₂
Ni – CCl ₄ – ДМСО – dipy	NiCl ₂ (dipy)
Co – CCl ₄ – Py – Hacac	Co(acac) ₂ Py ₂
Fe – CCl ₄ – C ₆ H ₅ CN	[Fe(C ₆ H ₅ CN) ₆][FeCl ₄] ₂
Fe – CHBr ₃ – Ph ₃ PO	FeBr ₃ (Ph ₃ PO) ₃
Fe – Hacac	Fe(acac) ₃
Ni – 2.2'-dipy – Hacac	Ni(acac) ₂ (dipy)
Co – NH ₄ Cl – ДМСО	CoCl ₂ (NH ₃) ₄ ·2ДМСО
Cu – NH ₄ Cl – Py	CuCl ₄ Py ₂
Cu – NH ₄ Cl – en – Solv (Solv – ROH, ДМФА)	CuCl ₂ (en) ₂ · xSolv
Cu – HImid – C ₂ H ₅ OH	Cu(Imid) ₂

Як приклад прямого синтезу у протонних розчинниках можна навести взаємодію міді з піридином, фенантроліном, дипіридиллом у спиртових розчинах і розчинах оцтової кислоти:



Унаслідок таких реакцій утворюються різнолігандні комплекси, але у присутності протонвмісних хелатних лігандів молекули розчинників не входять до складу комплексів, а утворюються внутрішньокмплексні сполуки типу CuL₂:

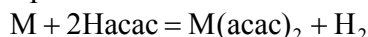


Наприклад, при взаємодії міді з діоксановим розчином саліцилальдиміна (HSal) було одержано комплекс Cu(Sal)₂, а з метанольним розчином імідазолу – Cu(Imid)₂. Подібним чином ведуть себе також залізо, кобальт і нікель, хоч на відміну від міді,



яка при взаємодії з ацетилацетоном у присутності дипіридилу утворює плоскоквдратний комплекс $\text{Cu}(\text{acac})_2$, у випадку кобальту і нікелю утворюються сполуки $\text{M}(\text{acac})_2 \cdot \text{dpy}$. Це пов'язано з більшою схильністю цих металів до утворення октаедричних комплексів.

У випадку використання протонвмісних хелатуючих лігандів із меншим значенням pK_a , наприклад фторованих β -дикетонів, взаємодія може відбуватися і без участі кисню. Окисником у такому випадку є протон, наприклад:



Реакція металічних заліза і хрому з трифторацетилацетоном використовується, наприклад, для експрес-аналізу їх сплавів.

Прямий синтез у неводних розчинах солей амонію дозволяє одержувати координаційні сполуки трьох типів: амінокомплекси $\text{M}(\text{NH}_3)_n \text{X}_2$, сольвати $\text{M}(\text{Solv})_n \text{X}_2$ і аміносольвати $\text{M}(\text{NH}_3)_n (\text{Solv})_m$, наприклад:



Проте слід відзначити, що більшість подібних реакцій, де окисником є кисень повітря, відбуваються дуже повільно і часто веде до утворення сумішей різних комплексів, оскільки у міру використання реагентів змінюються електродні потенціали, величина яких залежить від концентрації речовин у розчині.

Набагато швидше і повніше взаємодія відбувається лише у випадку металічної міді, особливо у присутності полідентатних лігандів (від декількох хвилин до декількох годин залежно від природи лігандів), що зв'язано з високою стійкістю комплексів купруму(II). Тому найбільшу кількість досліджень виконано саме за прямим синтезом комплексів купруму.

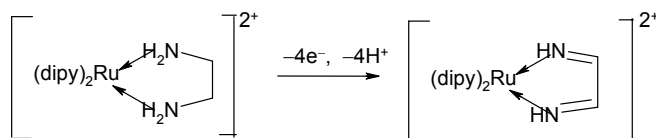
4.2.3. Електрохімічний синтез координаційних сполук

Електросинтез є одним із найцікавіших методів синтезу координаційних сполук, який використовувався для синтезу комплексів кобальту(III) і нікелю(II) ще на початку минулого сторіччя. Цінність електрохімічного методу в тому, що анод є універсальним окисником і дозволяє вести синтез при заданій контрольованій величині електродного потенціалу і тим самим керувати перебігом реакції і зупиняти процес на тій чи іншій стадії.

Електрохімічні методи синтезу мають великі переваги при одержанні координаційних сполук металів у високих і низьких ступенях окиснення. Так, наприклад, при електрохімічному окисненні діетилдитіокарбамату нікелю(II) вдалося синтезувати комплекс нікелю(IV) складу $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]\text{BF}_4$. Одержання комплексів металів у низьких ступенях окиснення полегшують π-акцепторні ліганди, такі як фосфіни, олефіни, ціаніди тощо. Наприклад, при катодному відновленні ацетилацетонату феруму(III) у присутності трифенілфосфіну і бутадієну було одержано комплекс феруму(0) $\text{Fe}(\text{1.3-бутадієн})\text{PPh}_3$.

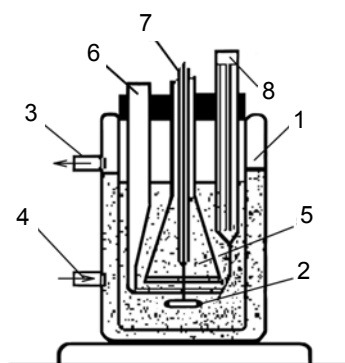
Важливе значення мають електрохімічні методи синтезу для одержання карбонілів різних металів. Найкраще досліджено вплив умов електролізу на процес утворення гексакарбонілу хрому, $\text{Cr}(\text{CO})_6$, який одержують при катодному відновленні ацетилацетонату хрому, $\text{Cr}(\text{acac})_3$, у сухому піридині при тиску $\text{CO} \sim 700$ кПа з виходом $\sim 80\%$.

У процесі електролізу окисно-відновні перетворення можуть відбуватися також із координованими лігандами. Наприклад, при електрохімічному окисненні комплексу рутенію з етилендіаміном був одержаний відповідний дііміновий комплекс:



Електрохімічний синтез також значно розширює можливості методу прямого синтезу. Суть його полягає в анодному розчиненні металів, як правило, в неводних розчинниках у присутності лігандів (рис. 4.4). Як розчинники найбільш широко використовуються спирти, ацетонітрил, диметилформамід, диметилсульфоксид. Головна вимога до розчинника полягає в тому, щоб за умов проведення електролізу сам розчинник не брав участь в окисно-відновних процесах. Як фонові електроліти можна використовувати галогеніди літію, проте вища електропровідність розчинів досягається при використанні четвертинних солей амонію, які добре розчинні в органічних розчинниках. При анодному розчиненні металів на електродах відбуваються такі процеси:

- на аноді: $\text{M} - ne^- \rightarrow \text{M}^{n+}$
- на катоді: $2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$



- 1 – рубашка термостата,
- 2 – магнітна мішалка,
- 3 – вихідний патрубок,
- 4 – вхідний патрубок,
- 5 – сепаратор,
- 6 – робочий електрод,
- 7 – допоміжний електрод,
- 8 – електрод порівняння

Рис. 4.4. Схема триелектродної комірки для електрохімічного синтезу

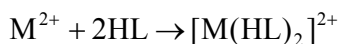
Використовуючи неводні розчинники, при анодному розчиненні металів можна досить просто одержувати гідролітично нестійкі координаційні сполуки, наприклад алкоксиди багатовалентних металів: $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$, $\text{Nb}(\text{OC}_3\text{H}_7)_5$, $\text{Ta}(\text{OC}_3\text{H}_7)_5$.

При анодному розчиненні металу в диметилформамідному чи ацетонітрильному розчині тетрафтороборатної кислоти можна одержати сольваток комплекси типу $[\text{M}(\text{DMCO})_6](\text{BF}_4)_n$, $[\text{M}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_n$, де M – це Ti^{3+} , V^{2+} , Cl^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , In^{3+} . Комплекси можна виділити у твердому вигляді або використати їх розчини як вихідні для синтезу інших координаційних сполук за реакціями обміну лігандів. При анодному окисненні титану цирконію і гафнію в ацетонітрильних розчинах, що містять хлор і бром, було одержано негігроскопічні $\text{M}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Hal}_4$, де M – Ti , Zr , Hf . Ці комплекси використовувались для подальшого синтезу амінокомплексів, оскільки молекули ацетонітрилу легко заміщуються на етилендіамін, дипіридил чи інші аміни. Якщо електроліз проводити у присутності солей тетраетиламонію, то можна одержати в цих же умовах аніонні комплекси типу $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}][\text{MCl}_5]$ і $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2[\text{MCl}_6]$.

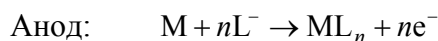
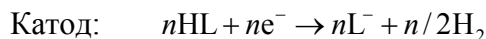
Електрохімічним синтезом можна отримувати і внутрішньок комплексні сполуки. Причому, як було показано, за цим методом можуть бути одержані комплекси з лігандами різної природи. Але особливі переваги він має для синтезу внутрішньок комплексних сполук із лігандами, які є слабкими кислотами, тобто мають дуже великі значення pK_a . Рівновагу в реакції дисоціації $\text{HL} \rightarrow \text{H}^+ + \text{L}^-$ практично повністю зміщено вліво. Депротонізація ліганду відбувається лише в області високих pH і супроводжується гідролізом іонів металів. Тому



якщо синтез комплексів із такими лігандами проводити за реакцією обміну із солями металів, то, як правило, вони координуються в нейтральній формі, утворюючи катіонні комплекси:

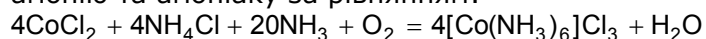


При електрохімічному синтезі рівновага в реакції $HL \rightarrow H^+ + L^-$ зміщується вправо завдяки тому, що на катоді відбувається виділення водню. Це дає змогу одержувати комплекси металів із депротонованою формою лігандів, тобто внутрішньокмплесні сполуки:



МЕТОДИКИ СИНТЕЗУ В РОЗЧИНАХ

Гексаамінкобальт(III) хлорид, Даний комплекс одержують окисненням хлориду кобальту(II) $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ [15] киснем повітря у присутності солей амонію та амоніаку за рівнянням:



Для синтезу 24 г $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ розчиняють в 20 мл води, додають 16 г NH_4Cl і перемішують до повного розчинення солей. До суміші додають 0.4 г активованого вугілля (як каталізатор) і 50 мл 25%-го розчину амоніаку. Потім для окиснення солі кобальту(II) через суміш пропускають повітря доти, доки червоне забарвлення розчину не перейде в жовто-буре. Експериментально встановлено, що повітря слід продувати протягом 5–6 год з невеликою швидкістю. Осад солі $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, що випав, разом з активованим вугіллям фільтрують на лійці Бюхнера, потім на фільтрі розчиняють нагрітим 1–2%-м розчином HCl . Чистий препарат осаджують, добавляючи до фільтрата 40 мл концентрованої HCl , і повільно охолоджують суміш до 0 °C. Відфільтрований осад



промивають спочатку 60%-м, а потім 95%-м спиртом і висушують при 80–100 °С. Вихід становить 80–85 %.

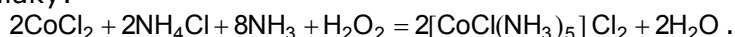
Як окисник солей кобальту(II) можна використовувати не тільки кисень повітря, але й пероксид гідрогену, що прискорює процес.

Властивості: жовті й буро-оранжеві кристали (залежно від розмірів кристалів). Погано розчинний у воді, при кип'ятінні водного розчину сполука розкладається.

Пентаамінхлорокобальт(III) хлорид, $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ [15]

Комплекс одержують окисненням солі кобальту(II) киснем повітря чи

пероксидом гідрогену у присутності хлориду амонію й амоніаку:



До розчину суміші 50 г $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ і 100 г NH_4Cl в 300 мл концентрованого розчину амоніаку спочатку додають 25 мл, а потім порціями по 2–3 мл ще 50 мл 30%-го розчину пероксиду гідрогену. Після закінчення окиснення розчин нейтралізують концентрованою HCl , додають ще 50 мл кислоти, нагрівають розчин до кипіння і залишають на холоді. Осад, що випав, фільтрують, а потім розчиняють в нагрітому 2%-му розчині амоніаку. Гарячий розчин фільтрують, потім підкислюють HCl і кип'ятять. Після охолодження розчину осад фільтрують, промивають водою, спиртом і сушать. У солі міститься домішка $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$.

Для одержання чистої солі 20 г $[\text{CoH}_2\text{O}(\text{NH}_3)_5]_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ розчиняють на холоді в 150 мл 2% розчину амоніаку, фільтрують від солі $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, що не розчинилась, і осаджують її на холоді розбавленою HCl . Осад фільтрують, послідовно промивають спиртом, етером і сушать на повітрі.

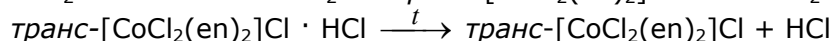
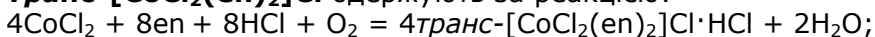
Властивості: рубіново-червоні кристали. При кип'ятінні нейтрального водного розчину сіль розкладається.

Біс(етилендіамін) дихлорокобальт(III) хлорид, $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]\text{Cl}$

Цей комплекс існує у вигляді двох геометричних ізомерів.

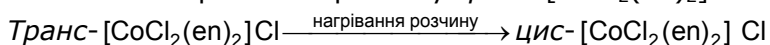


Транс-[CoCl₂(en)₂]Cl одержують за реакцією:



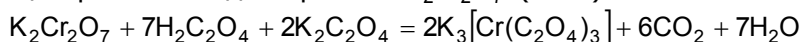
16.0 г CoCl₂ · 6H₂O розчиняють в 60.0 г 10%-го водного розчину етилендіаміну і через одержаний розчин протягом 5 год пропускають повітря. Після цього додають 70.0 мл концентрованого розчину HCl і розчин упарюють до утворення на поверхні кристалічної плівки. Через добу одержані трав'янисто-зелені ромбічні кристали *транс*-[CoCl₂(en)₂]Cl · HCl · 2H₂O відфільтровують, промивають спиртом, етером і висушують при 110 °С для видалення HCl. В результаті отримують зелений мікрокристалічний порошок *транс*-[CoCl₂(en)₂]Cl.

Цис-[CoCl₂(en)₂]Cl одержують при упарюванні досуха на паровій бані нейтрального розчину *транс*-[CoCl₂(en)₂]Cl:



Від залишку *транс*-форми можна позбавитись промиванням *цис*-[CoCl₂(en)₂]Cl невеликою кількістю холодної води. Перетворення можна також завершити шляхом повторного упарювання розчину, яке слід проводити не більше 2–3 разів, оскільки є можливим часткове розкладання солі.

Калій триоксалатохромат(III), До розчину, який містить 2.7 г K₃[Cr(C₂O₄)₃] · 3H₂O [15] H₂C₂O₄ · 2H₂O і 1.2 г K₂C₂O₄ · H₂O, повільно перемішуючи, додають концентрований водний розчин K₂Cr₂O₇ (1.2 г):



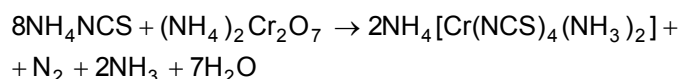
Суміш упродовж довгого часу випаровують і повільно охолоджують до початку кристалізації.

Властивості: чорно-зелені кристали, легко розчинні у воді.

**Амоній
діамінтетраізоціанатохромат
(III),**

8.0 г тіоціаната амонію рівномірно нагрівають у порцеляновій чашці, перемішуючи, поки маса

частково не розплавиться і температура не підвищиться до 140–150 °С (за термометром). Після цього вносять невеликими порціями, постійно перемішуючи, розтерту і змішану суміш $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ і NH_4NCS у кількості 1.7 г. Після додавання кількох порцій відбувається бурхлива реакція, що супроводжується виділенням амоніаку і підвищенням температури до 160 °С. Нагрівання припиняють і додають залишок суміші, слідкуючи за тим, щоб температура була постійною (близько 160 °С).



У процесі охолодження суміш також необхідно перемішувати. Теплу масу розтирають у ступці й обробляють 8 мл крижаної води. Через 15 хв залишок, що не розчинився, фільтрують на лійці Бюхнера, переносять у склянку, додають 25 мл нагрітої до 65 °С води. Температуру розчину доводять до 60 °С, ретельно перемішують і фільтрують через лійку для гарячого фільтрування. Фільтрат залишають на ніч у холодильнику, червоні блискучі кристали, які утворюються, фільтрують, а маточним розчином обробляють тверду масу, що залишилася після фільтрування при 60 °С. У такий спосіб можна одержати ще порцію кристалів. Залишок другої витяжки, що не розчинився, містить, головним чином, сіль Морланда – діамінтетраізотіоціанатохромат(III) гуанідинія $(\text{NH}_2)_2\text{CN}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]$.

Властивості: червоні світлочутливі кристали втрачають воду при 100 °С, легко розчинні у воді, спирті, етері, ацетоні, але не розчинні в бензолі.

**Пентандіонат-2.4
(ацетилацетонат) ванадилу,
[VO(acac)₂]**

Розчин 5 г V_2O_5 в 12 мл H_2O змішують з 9 мл концентрованої H_2SO_4 і 25 мл етанолу. Через деякий час (1–2 год) зелене забарвлення змінюється на синє, після чого V_2O_5 , який не

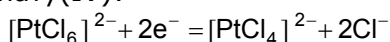


вступив у реакцію, фільтрують і фільтрат змішують з 13 мл ацетилацетону. Розчин після цього нейтралізують, повільно добавляючи розчин карбонату натрію (20 г безводної солі в 125 мл H_2O). Комплекс, який утворюється, фільтрують,

Калій тетрахлороплатинат(II),
 K_2PtCl_4 [8]

висушують на повітрі й кристалізують із хлороформу. Цю сіль можна одержати відновленням калій

гексахлороплатинату(IV):



Як відновник використовують сірководень, оксид сірки(IV), цинковий пил, гіпофосфіти, оксалати, гідразин тощо. Від вибору відновника залежить тривалість синтезу, чистота і вихід кінцевого продукту. Чистий препарат отримують, використовуючи як відновник сульфат гідразонія $\text{N}_2\text{H}_6\text{SO}_4$:



У конічну колбу вносять 4 г $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ і 0.55 г $\text{N}_2\text{H}_6\text{SO}_4$ (2%-й надлишок відносно теоретичного) і додають 16 мл води. Суміш нагрівають на відкритому полум'ї, періодично перемішуючи. Через 5 хв після початку нагрівання починається виділення газу, рідина закипає. Через 10 хв після початку кипіння реакція закінчується і нагрівання припиняють. Розчин розбавляють холодною водою до об'єму 35 мл, що необхідно для розчинення утвореної солі K_2PtCl_4 , і залишають на 30 хв. Утворений у незначній кількості сірувато-зелений осад фільтрують 2–3 рази через один і той же щільний фільтр, а прозорий фільтрат упарюють до об'єму 6–7 мл. Виділений після охолодження продукт фільтрують, а фільтрат знову упарюють наполовину. Додаткову кількість солі, яка випала в осад після охолодження, відфільтровують разом із першою порцією. Осад промивають спиртом, етером і висушують при 50–80 °С. Вихід ~ 3 г.

За даною методикою можна отримати $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_4]$, якщо як вихідні речовини взяти $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$.



Властивості: червоні кристали (чи світло-червоний порошок), погано розчинні у воді (0.93 г у 100 мл води при 16 °С і 5.3 г у 100 мл води при 100 °С), не розчинні у спирті, однак при контакті з ним відновлюються. Суха сіль та її водні розчини достатньо стійкі на повітрі.

МЕТОДИКИ ПРЯМОГО СИНТЕЗУ

Гідроген
гексахлороплатинат(IV),
 $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [15]

У невеликих кількостях цю сполуку отримують розчиненням губчастої платини чи тонкої платинової фольги в царській суміші. Для цього платину при нагріванні на водяній бані розчиняють у суміші трьох об'ємів HCl ($d = 1.19$) та одного об'єму HNO_3 ($d = 1.4$). Прозорий розчин декілька разів упарюють до сиропоподібної консистенції, додаючи кілька разів соляну кислоту для руйнування $\text{PtCl}_4 \cdot \text{NOCl}$. По закінченні виділення оксидів азоту розчин упарюють до необхідної концентрації. Потім його перемішують і відразу ж переносять у фарфорову чашку, де він поступово кристалізується. Розчини, вільні від оксидів азоту, досить зручно отримувати розчиненням платини в соляній кислоті, насиченій хлором, а також при анодному окисненні металу в соляній кислоті.

Властивості: рожево-жовті гігроскопічні кристали; розчинність при кімнатній температурі 140 г в 100 мл води, добре розчинні у спирті.

Тетраізотіоціанатобіс
(триетилен-
діаміній(1+))нікель(II)
 $(\text{HTen})_2[\text{Ni}(\text{NCS})_4]$ [28]

До колби вносять 0.58 г (0.01 моль) порошку нікелю, 3.04 г (0.04 моль) тіоціанату амонію, 2.25 г (0.02 моль) триетилендіаміну (Ten) та додають 25 мл ацетонітрилу. Реакційну суміш нагрівають при 50–60 °С і постійному перемішуванні на магнітній мішалці протягом 3–4 год до повного розчинення нікелю і



приливають 70 мл ізопропанолу. Осад комплексу фільтрують, промивають та висушують. Вихід ~ 95 %.

Оксихінолінат кобальту(II), 0.10 г (0.0017 моль) порошку
Co(oxine)₂ · 2H₂O [29] кобальту, 5 мл диметилформа-
миду та 0.48 (0.0033 моль) 8-ок-
сихіноліну вміщують у колбу з оберненим холодильником.
Постійно перемішуючи, реакційну суміш витримують при 60 °C
протягом 8 год. Коричневий осад Co(oxine)₂ · 2H₂O фільтрують та
промивають діетиловим етером та спиртом і сушать у вакуумі.

Гексаетаноламінкобальт(II) Порошкоподібний кобальт
карбонат, заливають у фарфоровій
[Co(H₂NCH₂CH₂OH)₆]CO₃ · 4H₂O [10] чашці етаноламіном,
розбавленим наполовину
водою. Через два-три тижні в чашці утворюється темно-червоний
розчин. Його відфільтровують від нерозчиненого кобальту і
до фільтрату додають пропанол до утворення осаду солі.
Осад відфільтровують, промивають пропанолом, етером і
висушують при 50–60 °C. Сіль можна перекристалізувати з
метанолу. Для цього її розчиняють у метанолі й одержаний
розчин упарюють на повітрі або у вакуумному ексікаторі до
утворення кристалів. Комплекс одержується у вигляді темно-
червоних кристалів стійких на повітрі.

Тетраацетонітрилпаладій(II) До розчину 1.062 г нітрозилу
тетрафтороборат, тетрафтороборату в 50 мл
[Pd(CH₃CN)₄](BF₄)₂ [30] ацетонітрилу додають 0.4518 г
губчастого паладію. Одержану
суміш швидко вакуумують для видалення кисню повітря і NO,
який утворюється внаслідок реакції. Через 9 год реакційну масу
відфільтровують і [Pd(CH₃CN)₄](BF₄)₂ осаджують повільним
додаванням диетилового етеру до отриманого внаслідок реакції
розчину жовтого кольору. Комплекс висушують у вакуумі
впродовж 5 год.

**CuCo(H₂Tea)₂(NCS)₂ [31]**

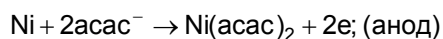
У реактор вносять 0.32 г порошку міді, 0.76 г тіоціанату амонію, приливають 20 мл ДМФА та 4 мл триетаноламіну (H₃Tea). Реакційну суміш нагрівають при 50–60 °С і постійному перемішуванні протягом 30 хв. Кристалічний осад, що випадає з розчину після його охолодження, фільтрують, промивають ізопропанолом і висушують. Вихід ~ 60 %.

МЕТОДИКИ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО СИНТЕЗУ**Бісциклопентадієнілферум(II) (фероцен), Fe(C₅H₅)₂ [32]**

Електролізер з Fe-анодом та Ni-катодом (звичайний стакан) заповнюють сумішшю, що складається з 150 мл ДМФА, 50 мл перегнаного циклопентадієну, 3.4 г LiBr як фонового електроліту. Поверхня електродів має бути 40 см², напруга – 5.2 В, струм – 0.5 А. Після пропускання 10 А/год зливають електроліт, який містить кристали фероцену. Відганяють розчинник і з осаду пентаном екстрагують фероцен. Екстракт випаровують до об'єму 10 мл, охолоджують до 0 °С і відділяють кристали. $t_{пл} = 173$ °С. Вихід за струмом ~ 88 %.

Пентандіонат-2,4 (ацетилацетонат) нікелю(II), Ni(acac)₂ [33]

Електросинтез ацетилацетонату нікелю проводять із використанням нікелевих електродів, занурених у метанольний розчин ацетилацетону. Механізм взаємодії передбачає анодне розчинення металу з наступним комплексоутворенням:

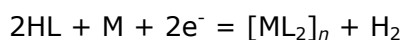


Електролітично розчиняють розраховану кількість Ni (0.0034 моль, що становить 0.2 грама) в 25 мл метанолу у



присутності 0.00816 моль (0.84 мл з 20%-м надлишком) ацетилацетону і 0.1 г LiBr як фонового електроліту при перемішуванні розчину магнітною мішалкою протягом 2 год. Відстань між електродами – 0.5 см. Анодне розчинення проводять за напруги 10 В і сили струму – 85 мА. У синтезі використовують випрямляч змінного струму з паралельно підключеним до нього вольтметром для контролю за напругою, за якою проходить синтез. Після завершення електролізу фільтрують світло-зелений осад $\text{Ni}(\text{acac})_2$, промивають ізопропанолом та сушать на повітрі. Вихід комплексу становить ~ 86 %.

Поліхелати 3(5)-метил-піразолатів металів [34] В електрохімічній комірці об'ємом 100 мл проводять електроліз 0.36 моль HL (піразол або його похідні) у 0.05%-му водному розчині NaCl за кімнатної температури з анодом із відповідного металу. Синтез відбувається за реакцією:



Комплекс осаджується на дні комірки. Його відфільтровують, промивають водою і висушують при 50–55 °С у вакуумі (10 мм рт. ст.). Умови електролізу: $j = 1.0 \text{ А/дм}^2$, $t = 20\text{--}22 \text{ }^\circ\text{C}$.

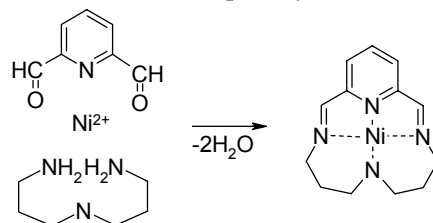
Біс(бутадієн) трифенілфосфінферум (0), [Fe(1.3-бутадієн) PPh_3] [35] 3.53 г ацетилацетонату феруму(III), $\text{Fe}(\text{acac})_3$, 2.62 г трифенілфосфіну і 5 г хлориду літію суспендують в 50 мл метанолу і додають 10.8 г 1.3-бутадієну. Одержаний розчин відновлюють в електролізері на ртутному катоді при 15 °С, напрузі 100 В і струмі 1 мА/см². Одержаний розчин випаровують у вакуумі до сухого стану. Сухий залишок обробляють гексаном. При упарюванні одержаного розчину кристалізується $\text{Fe}(1.3\text{-бутадієн})\text{PPh}_3$.

4.3. ТЕМПЛАТНИЙ АБО МАТРИЧНИЙ СИНТЕЗ

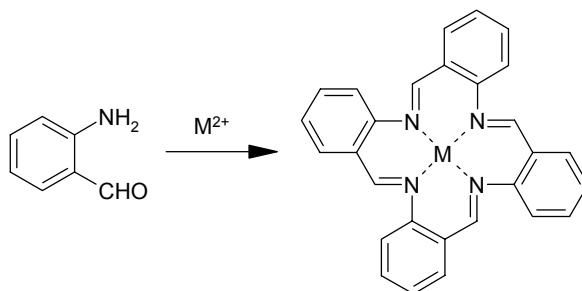
Останні десятиріччя сформувався і широко розвивається новий розділ координаційної хімії – комплекси металів із

макроциклічними лігандами. Інтерес до макроциклічних комплексів викликаний тим, що вони мають досить високу термодинамічну (див. розд. 3) і кінетичну стійкість, здатні стабілізувати незвичні ступені окиснення металів, є хорошими моделями для багатьох біологічних об'єктів.

Інтенсивний розвиток хімії макроциклічних сполук став можливим лише завдяки розвитку нових методів синтезу, серед яких головна роль належить темплатному синтезу. Темплатний синтез – це метод одержання координаційних сполук, під час якого синтез макроциклічних лігандів відбувається одночасно із синтезом комплексів; при цьому іон металу (іноді інший центр) виступає в ролі матриці (шаблону), на якій проходить органічний синтез складних за хімічним складом і будовою сполук. Матрична роль іонів металів полягає в їх здатності до реорганізації просторової конфігурації вихідних молекул у таку конформацію, яка зручна для замикання циклу. Іон металу координує вихідні органічні молекули і тим самим певним чином орієнтує й активує їх функціональні групи, що створює умови для збільшення швидкості реакцій конденсації і значного збільшення виходу кінцевих продуктів. Без участі металу такі реакції часто не відбуваються взагалі або мають дуже низький вихід. У даному випадку ми маємо справу з проявом **кінетичного темплатного ефекту**.

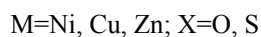
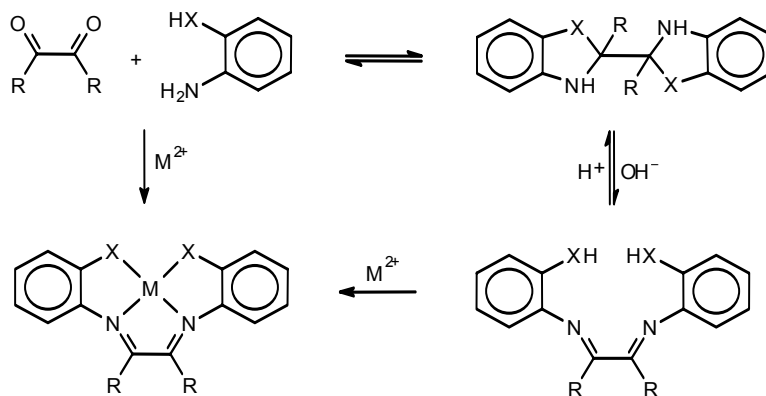


Типовим прикладом прояву кінетичного темплатного ефекту є також циклізація о-амінобензальдегіду, яка може відбуватися на матриці купруму(II) або нікелю(II):



Прояв **термодинамічного темплатного ефекту** полягає в утворенні стійкого макроциклічного комплексу (див. розд. 3), унаслідок чого іон металу зв'язує один із продуктів реакції, що сприяє зміщенню рівноваги вправо.

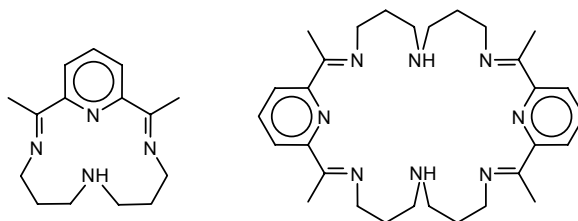
Найпростішим і давно відомим прикладом використання термодинамічного ефекту в темплатних процесах є використання комплексоутворення для стабілізації деяких нестійких у вільному стані шифових сполук. Прикладами реакцій на матрицях, де домінує термодинамічний фактор, можуть служити також такі процеси:



Щоб унаслідок темплатного синтезу утворився макроциклічний комплекс, повинен виконуватись так званий принцип максимальної відповідності іона металу-комплексоутворювача порожнині макроциклу, який вимагає виконання кількох умов. Радіус іона металу-комплексоутворювача має відповідати діаметру порожнини майбутнього макроциклу. Електронна конфігурація іона металу повинна сприяти утворенню міцних σ - і π -зв'язків (донорних і дативних) з донорними атомами металоциклу. Також має бути відповідність кількості донорних атомів майбутнього макроциклу характерному для даного іона металу координаційному числу, а розташування донорних атомів має сприяти утворенню оптимального для даного іона металу поліедра.

Якщо ці вимоги не виконуються, то внаслідок темплатного синтезу може утворитися циклічна сполука, яка не містить іон металу. Тобто іон металу виконав свою "матричну" функцію, після чого вийшов із макроциклу. Утворення макроциклу в такому випадку зобов'язано лише кінетичному темплатному ефекту.

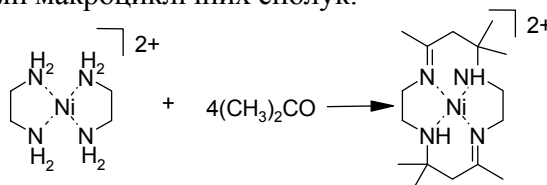
Використання як темплата іонів різних радіусів може приводити до утворення макроциклічних сполук різної будови. Так, наприклад, 2,6-діацетилпіридин конденсується з поліфункціональними кінцевими діамінами у присутності іонів металів із відносно невеликим радіусом (Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+}) за типом "1 + 1", тоді як більш об'ємні іони (Ag^+ , Pb^{2+}) ведуть до конденсатів типу "2 + 2" з утворенням бінуклеюючих "здвоєних" макроциклів:



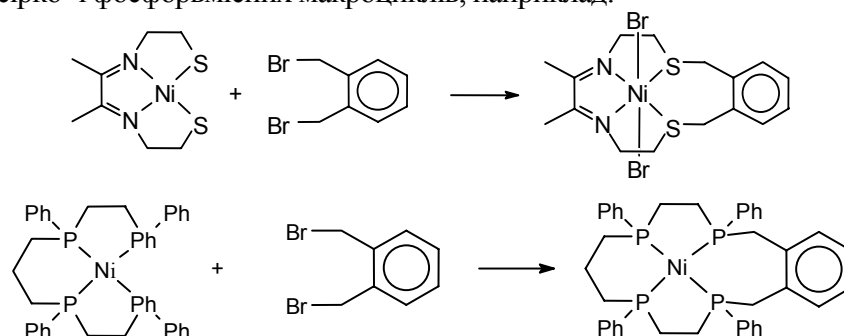
Унаслідок темплатного синтезу можуть бути одержані різноматні типи макроциклічних сполук і їх комплексів із металами. Найпоширенішим серед них є:

- **поліазамакроцикли** – сполуки, які містять донорні атоми нітрогену;
- **політіомакроцикли** – сполуки, у яких донорними атомами є тіоетерні групи або сірка тіофену;
- **поліоксомакроцикли** – макроциклічні етери і краун-етери та ін.

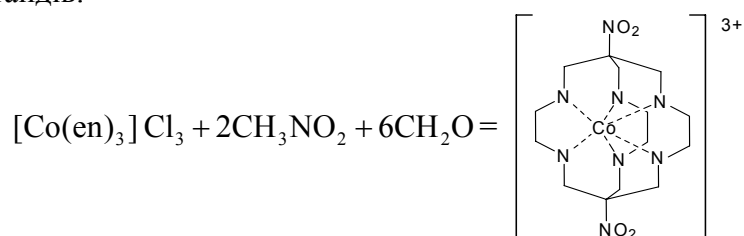
Використання іонів металів із різними електронними конфігураціями дозволяє одержувати макроцикли різного типу і з різною кількістю донорних атомів у їх складі. Так, для синтезу нітроген- і сірковмісних макроциклічних сполук найкраще використовувати іони нікелю, для якого є характерними різні координаційні числа і поліедри, а також здатність утворювати високо- і низькоспінові комплекси, у яких нікель має різні радіуси. Однією з найвідоміших є реакція Куртиса, який у 1960 р. показав, що при взаємодії етилендіамінового комплексу нікелю з ацетоном утворюється макроциклічна сполука (суміш *цис*- і *транс*-ізомерів). Саме цей синтез і поклав початок інтенсивному розвитку хімії макроциклічних сполук:



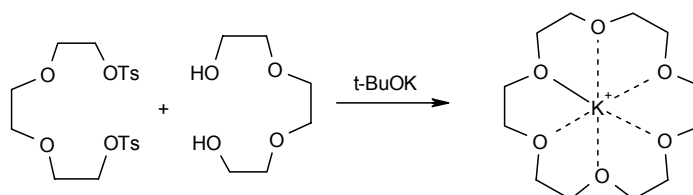
Іони нікелю використовуються як матриця і для одержання сірко- і фосфорвмісних макроциклів, наприклад:



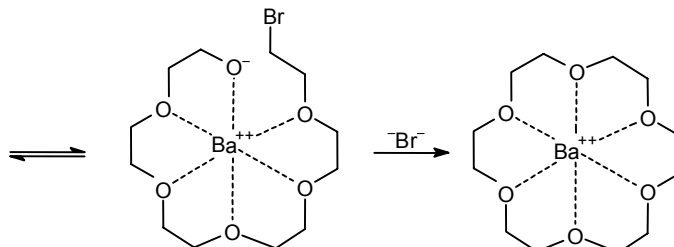
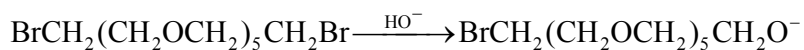
Кобальт(III), для якого є характерним координаційне число 6, сприяє перебігу темплатних реакцій синтезу тривимірних криптандів:



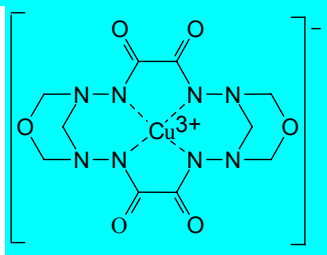
А от для синтезу краун-етерів найкращими матрицями є іони лужних і лужноземельних металів. У 1972 р. було синтезовано 18-краун-6 з триетиленгліколю та його дитозилату у присутності трет-бутилату калію. Катіон калію відіграє роль темплатного іона:



Темплатну дію мають також іони інших лужних і лужноземельних металів. При цьому максимальний вихід краун-етеру досягається за відповідності між іонним радіусом металу та розміром порожнини макроциклу. Наприклад, використання іона барію дозволило здійснити у висококонцентрованих водних розчинах темплатний процес:



Макроциклічні ліганди можуть стабілізувати високі ступені окиснення, наприклад Cu^{3+} і Ni^{3+} . Так, при взаємодії свіжеосадженого гідроксиду купруму(II) з оксалілдігідразидом (H_2Oxh) і формальдегідом одержується макроциклічний комплекс купруму(III):



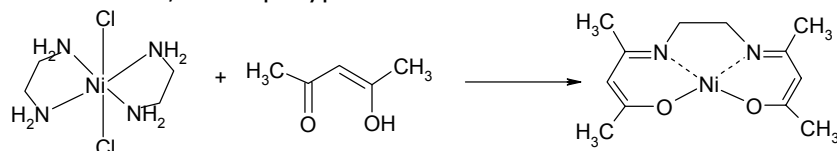
Макроциклічні комплекси кінетично досить інертні відносно реакцій заміщення металу в металоциклі. Використовуючи спеціальні прийоми (дію KCN , HCl , H_2S , комплексонів та інших

реагентів на відповідні комплекси), вдається здійснити деметалування і виділити вільні органічні сполуки. Однак реакції деметалування не завжди приводять до успіху через дуже високу стійкість макроциклічних комплексів, або у зв'язку з тією обставиною, що відповідний продукт темплатного синтезу може існувати лише у вигляді комплексу.

МЕТОДИКИ ТЕМПЛАТНОГО СИНТЕЗУ

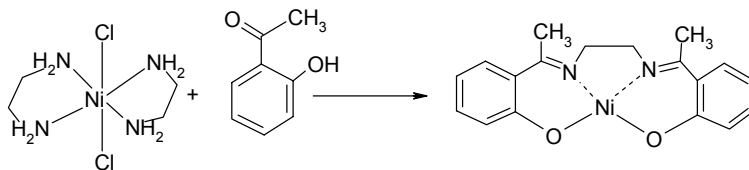
Біс-ацетилацетоетилен-діімінатонікель(II),
 $[\text{CH}_3\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{NCH}_2]_2\text{Ni}$ [18]

До розчину 2.49 г біс-етилендіаміннікель(II) хлориду в 20 мл води додають дві краплі піридину. Колір розчину має одразу ж змінитися із синього на зелений. Потім додають 1.98 г ацетилацетону. Суміш кип'ятять з оберненим холодильником протягом 2 год. За цей час утворюються кристали рожево-коричневого кольору, які відфільтровують. Вихід ~ 82 %, температура плавлення ~ 198°.

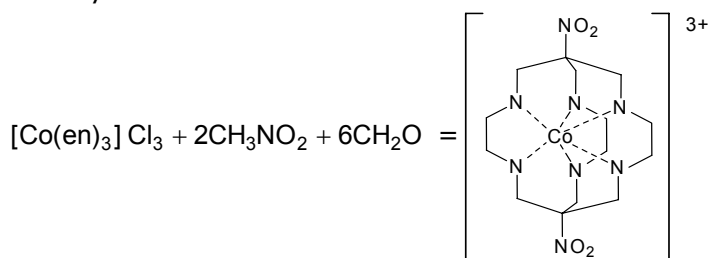


Біс-(о-оксиацетофенон)етилендіімінатонікель(II),

До розчину 2.49 г біс-етилендіаміннікель(II) хлориду в 20 мл води додають дві краплі піридину. Колір розчину має відразу ж змінитися із синього на зелений. Потім додають 2.76 г (0.02 моля) о-оксиацетофенону і суміш нагрівають з оберненим холодильником протягом 2 год. За цей час виділяються коричневі кристали, які фільтрують. Вихід речовини ~ 81 %, температура плавлення – 290°.



Саркофагінаткобальт(III) хлорид, $[\text{Co}(\text{diNOsar})]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [11] До розчину 16.3 г (0.47 моль) трисетилендіамінкобальт(III) хлориду в 50.0 мл води, перемішуючи, додають 19.0 г (0.155 моль) нітروметану, після повного розчинення, перемішуючи, додають 130 г 37%-го розчину формальдегіду (надлишок) і 8.0 г безводного карбонату натрію. Перемішування продовжують до повного розчинення Na_2CO_3 , при цьому розчин нагрівається і темніє. Через 5 год за кімнатної температури виділяється осад оранжевих голчастих кристалів, що являють собою змішану хлоридно-карбонатну сіль. Осад фільтрують, промивають невеликою кількістю холодної води і висушують на повітрі. Для перетворення у хлоридну сіль комплекс поступово обробляють сумішшю 50 мл теплої 3 н HCl і 150 мл етанолу.

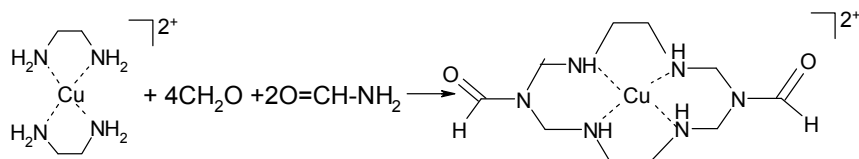


Продукт при охолодженні кристалізується. Вихід – 156 г (69 %).

$\text{CuL}_3(\text{ClO}_4)_2$ [20]

2.0 г $[\text{Cu}(\text{en})_2](\text{ClO}_4)_2$ розчиняють у 20 мл гарячої суміші води з етанолом, що бралися в об'ємному співвідношенні 1 : 3. До розчину додають 0.65 мл формаміду та 0.5 мл триетиламіну.

Після цього 3.5 мл водного 3.5%-го розчину формальдегіду в 8 мл етанолу краплями протягом 2 год додають до суміші, яку нагрівають з оберненим холодильником. Цей процес продовжують 12 год. Коричневий осад (0.93 г), що утворюється, фільтрують та розчиняють в 45 мл гарячої води. Розчин фільтрують, фільтрат підкислюють до $\text{pH} = 2$ розчином HClO_4 і ставлять у холодильник. Сухий очищений рожевий осад відділяють і промивають етанолом. З фільтрату при концентруванні отримують додаткову порцію комплексу. Вихід ~ 0.51 г (18.7 %).



КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Чому силіцій не розчиняється в суміші нітратної і хлоридної кислот, проте розчиняється в суміші нітратної і фторидної кислот?
2. Як впливає природа позасферного катіона на стійкість галогенідних комплексів типу $\text{M}^{\text{I}}[\text{M}^{\text{II}}\text{Hal}]_4$? Чому при синтезі комплексів $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ і $[\text{CuCl}_5]^{3-}$ як позасферні катіони використовують Cs^+ і $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ відповідно? Чи можна одержати комплекс $\text{Na}_3[\text{CuCl}_5]$?
3. Згідно з правилом Черняєва найстійкішими є п'ятичленні й шестичленні цикли, а чотиричленні є дуже напруженими. У чому тоді полягає причина високої стійкості діетилдитіокарбаматних і



діетилдитіофосфінатних комплексів, які мають саме чотиричленні цикли?

4. Чому при взаємодії $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ з амоніаком утворюється *цис*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, а при взаємодії $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{4+}$ з хлоридною кислотою – *транс*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$?

5. Амінокомплекси купруму(II) і нікелю(II) одержують при взаємодії водних розчинів солей цих металів з амоніаком. Чи можна таким методом одержати комплекс $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$? Який метод є найкращим для одержання цього комплексу?

6. Стабілізації яких ступенів окиснення іонів металів сприяють ціанід-іони? Чому?

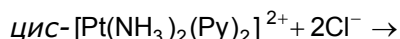
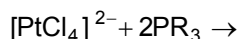
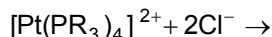


N ЗАДАЧІ

Задача 1. Запропонувати шлях для синтезу *цис*- і *транс*-ізомерів $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)(\text{PPh}_3)]$, якщо є такі реактиви: PPh_3 , NH_3 , $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$.

Задача 2. Запропонувати двостадійний синтез *цис*- і *транс*- $[\text{PtCl}_2(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)]^-$, виходячи з $[\text{PtCl}_4]^{2-}$.

Задача 3. Передбачити продукти реакцій:



Задача 4. Виходячи з металічної платини, одержати *транс*- $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$.

Задача 5. Запропонувати методики синтезу комплексу $[\text{Ni}(\text{NCS})_6]^{4-}$ і $[\text{Mn}(\text{NCS})_6]^{4-}$. Обґрунтувати вибір розчинників і зовнішньосферних катіонів.

Задача 6. Для синтезу комплексу купруму(II) з амінооцтовою кислотою використовують як вихідну сполуку гідроксид купруму. Чому для цього не можна використовувати хлорид чи нітрат купруму?

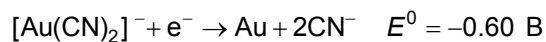
Задача 7. Відомо, що ацетилацетонати більшості металів легко сублімуються. Чим обумовлена їх висока леткість? Як буде впливати на леткість заміна CH_3 -груп в ацетилацетоні на CF_3 -групи? Чому?

Задача 8. Ціанідні комплекси нікелю(I) термодинамічно є більш стійкі, ніж бромідні комплекси. Для якого з комплексів $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ чи $[\text{NiBr}_4]^{2-}$ електродний потенціал для реакції

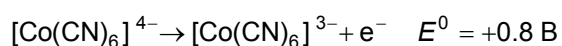
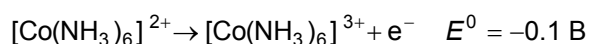
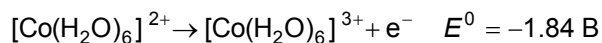


відновлення до металічного нікелю буде мати більше значення?

Задача 9. Обчислити константу рівноваги $\text{Au}^+ + 2\text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ із величин стандартних потенціалів:



Задача 10. Наведені реакції характеризуються такими окисно-відновними потенціалами:



Розмістити ліганди в порядку збільшення тенденції до стабілізації кобальту(III). Ціанід-іон сприяє стабілізації кобальту у вищому чи нижчому ступені окиснення?



а ЛІТЕРАТУРА

1. Гарновский А.Д., Васильченко И.С., Гарновский Д.А. Современные аспекты синтеза металлокомплексов. Основные лиганды и методы. – Ростов на/Д.: ЛаПО, 2000.
2. Горячев И.Г., Зайцев Б.Е., Ключникова Н.Г., Громов Д.Н. Руководство по неорганическому синтезу. – М.: Химия, 1997.
3. Гутман В. Химия координационных соединений в неводных растворах. М.: Мир, 1971.
4. Голуб А.М., Скопенко В.В. Основы координаційної хімії. – К.: Вища шк., 1977.
5. Гэрбэлэу Н.Б., Арион В.Б. Темплатный синтез макроциклических соединений. – Кишинев: ШТИИНЦА, 1990.
6. Зайцев В.Н., Холин Ю.В. Комплексы на поверхности химически модифицированных кремнеземов. – Харьков: Фолио, 1997.
7. Золотов Ю.А. Экстракция внутрикомплексных соединений. – М.: Наука, 1968.
8. Ключников Н.Г. Руководство по неорганическому синтезу. – М.: Химия, 1965.
9. Ключников Н.Г. Неорганический синтез. – М.: Просвещение, 1983.
10. Комплексообразование в неводных растворах / Г.А.Крестов, В.Н.Афанасьев, А.В.Агафонов и др. – М.: Наука, 1989.

11. *Костромина Н.А., Волошин Я.З., Назаренко А.Ю.* Клатрохелаты: синтез, строение, свойства. – Киев: Наук. думка, 1992.
12. *Кукушкин В.Ю., Кукушкин Ю.Н.* Теория и практика синтеза координационных соединений. – Л.: Наука, 1990.
13. *Кукушкин Ю.Н.* Реакционная способность координационных соединений. – Л.: Химия, 1987.
14. Прямой синтез координационных соединений / Под ред. В.В.Скопенко. – К.: Вентури, 1997.
15. Руководство по неорганическому синтезу: В 6 т. / Под ред. Г.Брауэра. – М.: Мир, 1985–1986.
16. Скопенко В.В., Григорьева В.В. Координационная химия: Практикум. – К.: Вища шк., 1984.
17. *Стары И.* Экстракция хелатов. – М.: Мир, 1966.
18. Синтезы неорганических соединений / Под ред. У.Джолли. – М.: Мир, 1966. – Т. 1; 1967. – Т. 2.
19. *Томилов А.П., Черных И.Н., Каргин Ю.М.* Электрохимия элементарноорганических соединений. (Элементы I, II, III групп периодической системы и переходные металлы). – М.: Наука, 1985.
20. *Яцимирский К.Б., Кольчинский А.Г., Павлицук В.В., Таланова Г.Г.* Синтез макроциклических соединений. – К.: Наук. думка, 1987.
21. *Мошьер Р., Сиверс Р.* Газовая хроматография хелатов металлов. – М.: Мир, 1967.
22. *Скопенко В.В., Жумабаев А.Ж.* Изучение тиоцианатных комплексов висмута в неводных растворах // Укр. хим. журн. – 1971. – Т. 37, № 7. – С. 639.

23. Голуб А.М., Романенко Л.И. Роданидные комплексы свинца. Анионные комплексы свинца с координационным числом 6 // Укр. хим. журн. – 1960. – Т. 26, № 4. – С. 418.

24. Цинцадзе Г.В. Роданидные соединения некоторых металлов с диметилсульфоксидом // Журн. неорг. химии. – 1971. – Т. 16, № 4. – С. 1160.

25. Скопенко В.В., Тряшин А.С., Зуб В.Я. Координационные соединения тиоцианатов некоторых металлов с гексаметилфосфортриамидом // Укр. хим. журн. – 1974. – Т. 40, № 5. – С. 792.

26. Скопенко В.В., Лубяный В.Е., Тряшин А.С. Взаимодействие тио- и селеноцианатов некоторых металлов(III) с гексаметилфосфорамидами // Укр. хим. журн. – 1974. – Т. 40, № 5. – С. 453.

27. Амиханов В.М. Синтез и свойства координационных соединений лантаноидов содержащих гексаметилфосфортриамид: Дис. канд. хим. наук. 02.00.01. – К., 1987.

28. Кокозей В.Н., Симонов Ю.А., Петрусенко С.Р., Дворкин А.А. Синтез, свойства и кристаллическая структура тетраизотиоцианатобис(триэтилендиаминий(1+)) никеля(II) // Журн. неорг. химии. – 1990. – Т. 35, № 11. – С. 2839.

29. Курсков С.Н., Ивлева И.Н., Лаврентьев И.П., Хидекель М.Л. // Изв. АН СССР. Сер. Химическая. – 1977. – № 8. – С. 1708.

30. Wayland B.B., Schramm R.F. Cationic and Neutral Chloride Complexes of Palladium(II) with the Nonaqueous Solvent Donors Acetonitrile, Dimethyl Sulfoxide, and a Series of Amides. // Inorg. Chem. – 1969. – Vol. 8. – N 4. – P. 971.

31. Makhankova V.G., Vassilyeva O.Yu., Kokozay V.N., Skelton B.W., Albada G.A. van, Reedijk J. Spectroscopic and

Magnetostructural Evidence for the Formation of $[\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}(\text{H}_2\text{Tea})\text{X}]$ Mixed-Crystal Compounds from Zerovalent Cu and Co Salts in the Presence of Triethanolamine (H_3Tea – Triethanolamine; $\text{X}=\text{SCN}, \text{Cl}$) // *Z. Naturforsch.* – 2001. – 56b. – P. 931.

32. Аракелян Н.М., Папаян С.А., Исабекян С.Е., Дарбинян Э.Г. // *Арм. хим. журн.* – 1983. – Т. 36, № 7. – С. 479.

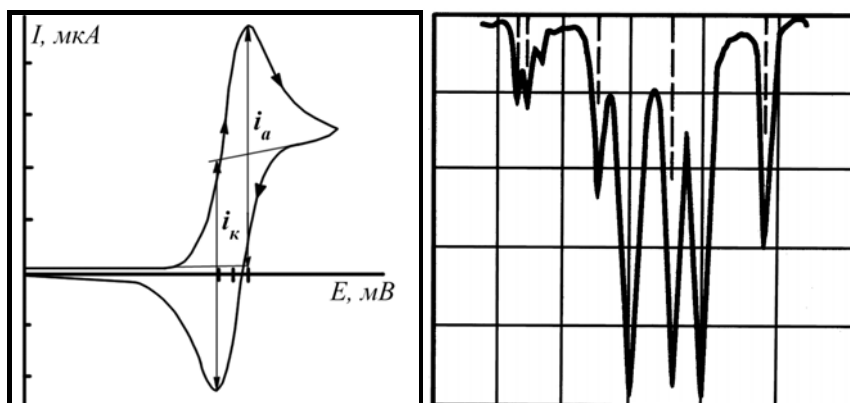
33. *Lehmkuhl H., Eisenbach W.* Elektrosynthese von Alkoholaten und Acetylacetonaten des Eisens, Kobalts und Nickels // *Liebigs. Ann. Chem.* – 1975. – N 4. – S. 672.

34. *Labisbal E., De Blas A., Garsia-Vazquez J.A., Romero J.* // *Polyhedron.* – 1992. – Vol. 11, N 2. – P. 227.

35. *Schäfer W., Kerrinnes H.J., Langdein U.* Zur Elektrosynthese von Eisenkomplexverbindungen acyclischer 1,3-Diolefine // *Z. anorg. allg. Chem.* – 1974. – Bd 406., N.1. – S. 101.

Розділ 5

ДЕЯКІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ БУДОВИ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК



5.1. Електронні спектри координаційних сполук	243
5.2. Дослідження координаційних сполук методом інфрачервоної спектроскопії.....	265
5.3. Циклічна вольтамперометрія	285
Контрольні запитання	297
Задачі	298
Література	302



Серед фізичних методів дослідження одне із найважливіших місць належить різним видам спектроскопії (рентгеноелектронній, електронній, коливній, ЕПР, ЯМР тощо), які відіграли визначну роль у вивченні будови координаційних сполук і на сьогодні продовжують залишатися найпоширенішими методами дослідження. Цьому сприяє поява нової сучасної апаратури і комп'ютерних методів обробки спектрів, що значно розширило можливості всіх спектральних методів.

Найчастіше для вивчення будови координаційних сполук застосовують електронну і коливну (у першу чергу інфрачервону) спектроскопію, які є різновидом молекулярної спектроскопії.

5.1. ЕЛЕКТРОННІ СПЕКТРИ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК

В електронних спектрах координаційних сполук можуть спостерігатись різні типи електронних переходів:

- Переходи між d -рівнями центрального атома, розщепленими полем лігандів. Такі переходи називаються $d-d$ -переходами. Смуги поглинання, які відповідають цим переходам, спостерігаються у ближній ІЧ-, видимій та ближній УФ-областях спектра (від 8000 до 30000 cm^{-1}) і характеризуються малою інтенсивністю. Саме вони, якщо ліганд безбарвний, обумовлюють колір більшості комплексів перехідних металів.

- Переходи з молекулярних орбіталей, локалізованих переважно на лігандах, на орбіталі, переважно локалізовані на атомі металу. Подібні переходи називаються переходами з перенесенням заряду з ліганду на метал. Переходи електронів



із молекулярних орбіталей, локалізованих переважно на атомі металу, на антизв'язуючі орбіталі, які переважно локалізовані на лігандах. Вони називаються переходами з перенесенням заряду з металу на ліганд.

▪ Переходи електронів з однієї орбіталі ліганду на іншу. Ці переходи називаються інтралігандними. Смуги перенесення заряду і смуги внутрішньолігандних переходів лежать головним чином в ультрафіолетовій області спектра, проте іноді можуть спостерігатись і у видимій області, визначаючи в такому випадку забарвлення комплексів.

Для координаційної хімії найбільший інтерес мають $d-d$ -переходи, які спостерігаються в електронних спектрах сполук металів із "відкритими", тобто не повністю заповненими оболонками. Характер розщеплення d -рівнів залежить від симетрії комплексів (рис. 2.3), тому дослідження електронних переходів між d -орбіталями досить часто дозволяє вирішити ряд питань щодо геометричної та електронної будови координаційних сполук: встановити геометрію координаційного поліедра, визначити енергію розщеплення у кристалічному полі, оцінити частку ковалентності зв'язків метал – ліганд, а також досліджувати особливості реакцій комплексоутворення в розчинах (розд. 3).

Перед вивченням електронних спектрів поглинання розчинів координаційних сполук потрібно впевнитись у тому, що при їх розчиненні внутрішня сфера комплексу не змінюється, тобто комплекс помітно не взаємодіє з розчинником. Для цього бажано також отримати спектр дифузного відбиття твердої сполуки. Незмінність положення смуг в електронних спектрах твердої сполуки та у спектрі її розчину свідчить про відсутність помітної взаємодії досліджуваної речовини з розчинником. Якщо така взаємодія відбувається, то необхідно підібрати інший, більш



інертний відносно даної речовини розчинник, або ж обмежитись вивченням спектрів відбиття.

Положення смуг в електронних спектрах поглинання (ЕСП) характеризується довжиною хвилі λ , яка вимірюється в нанометрах ($1 \text{ нм} = 1 \cdot 10^{-9} \text{ м}$), або хвильовим числом $\bar{\nu}$, яке вимірюється в см^{-1} . У міжнародній номенклатурі $1 \text{ см}^{-1} = 1 \text{ К}$ (Кайзер). Довжина хвилі й хвильове число пов'язані між собою співвідношенням: $\bar{\nu} (\text{см}^{-1}) = 1/\lambda (\text{см})$.

Як уже вказувалось у підрозд. 3.4.2, важливою характеристикою речовини є молярний коефіцієнт світлопоглинання ϵ , який зв'язаний з оптичною густиною розчинів і концентрацією речовини залежністю Бугера – Ламберта – Бера і характеризує інтенсивність електронних спектрів (3.33). Інтенсивність спектральних смуг в електронних спектрах визначається так званими **правилами відбору**:

1. Найінтенсивнішими є ті електронні переходи, при яких відбувається зміна квантового числа l на одиницю ($\Delta l = \pm 1$), тобто переходи типу $s \rightarrow p$, $p \rightarrow d$, $d \rightarrow p$, $d \rightarrow f$ тощо. Такі переходи називаються "дозволеними". Молярний коефіцієнт екстинції ϵ для "дозволених" переходів має порядок $\sim 10^4$. Так, наприклад, "дозволеними" є смуги перенесення заряду, які виникають при переході електрона з p -орбіталей ліганду на d -орбіталь атома металу (рис. 5.1 а).

2. Якщо $\Delta l = 0$, то смуги називаються "забороненими за Лапортом". Проте ця заборона може бути частково знята через утворення ковалентних зв'язків метал – ліганд (змішування d - і p -орбіталей), тому у спектрах комплексів перехідних металів спостерігаються $d-d$ -переходи, хоч їх інтенсивність дуже низька, $\epsilon = 1 - 50$ (рис. 5.1 б). Якщо центр симетрії у комплексах відсутній, то $d-d$ електронні переходи в ЕСП цих комплексів є



значно інтенсивнішими ніж аналогічні переходи в октаедричних комплексах. Наприклад, для тетраедричних комплексів $[\text{MX}_4]^{2-}$ ($\text{M} = \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$; $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$) ϵ змінюється в інтервалі 200–1200, що приблизно в 100 разів більше, ніж для октаедричних комплексів тих же іонів (рис. 5.1 в).

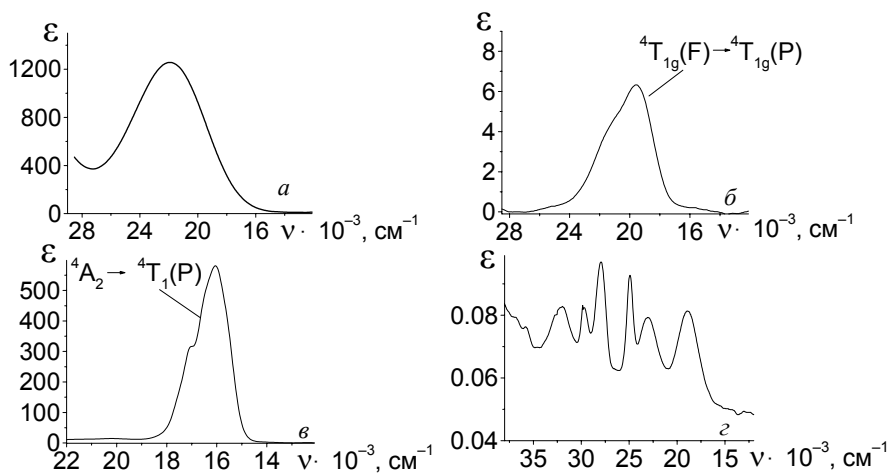


Рис. 5.1. Електронні спектри поглинання водних розчинів $[\text{Fe}(\text{NCS})]^+$ (а), $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (б), $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (с) і водно-ацетонового розчину $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ (в)

3. Більш строгою є заборона електронних переходів між енергетичними рівнями з однаковим спіном (мультиплетністю). Це так звана "заборона за мультиплетністю". Проте за наявності спин-орбітальної взаємодії смуги цих переходів можуть також з'являтися в електронних спектрах комплексів перехідних металів, однак вони, як правило, на один чи два порядки слабші ніж смуги дозволених за спіном переходів. Характерним прикладом є іон Mn^{2+} (основний терм ${}^6\text{S}$), для якого немає дозволених за спіном переходів



(табл. 5.1) і тому молярний коефіцієнт екстинції в ЕСП його сполук приблизно в 100 разів менший, ніж для комплексів інших d -металів (рис. 5.1 з)

Розщеплення d -рівня в полях різної симетрії для електронної конфігурації d^1 наведено на рис. 2.3. В октаедричному полі п'ятикратно вироджений терм 2D розщеплюється на T_{2g} і E_g рівні. В електронній спектроскопії різницю енергій цих рівнів Δ_o позначають як $10 Dq$. У цих одиницях енергія терму T_{2g} дорівнює $(-4 Dq)$, а енергія терму E_g – $(+6 Dq)$. У тетраедричному полі маємо обернену картину (рис. 2.3).

Конфігурацію d^9 можна розглядати як рівнозначну до конфігурації d^1 , якщо уявити, що d^9 обумовлюється позитивно зарядженою діркою (так званий формалізм дірок). Тому для електронної конфігурації d^9 картина розщеплення енергетичних рівнів в октаедричному полі така ж сама, як і для d^1 . З цих же міркувань однакова картина розщеплення енергетичних рівнів спостерігається для електронних конфігурацій d^2-d^8 ; d^3-d^7 і d^4-d^6 .

Для віднесення смуг в електронних спектрах можна використовувати діаграми, які показують залежність енергії розщеплення термів від сили поля лігандів (діаграми Оргела). Для металів із конфігурацією d^1 і d^9 в октаедричному полі лігандів діаграми Оргела мають досить простий вигляд: зі збільшенням енергії розщеплення збільшуються і частоти переходів в електронних спектрах комплексів (рис. 5.2). Величину $10 Dq$ у цьому випадку можна одержати, визначивши положення максимуму смуги в електронному спектрі.

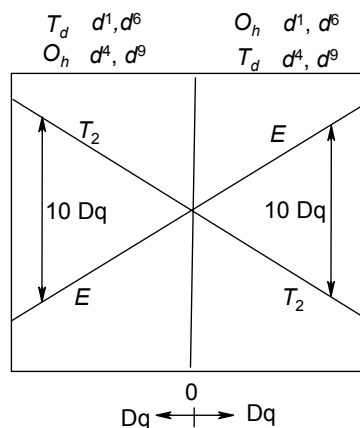


Рис. 5.2. Діаграма Оргела для високоспінових d^1 -, d^4 -, d^6 - і d^9 -комплексів

У полях нижчої симетрії форма спектра ускладнюється. Так, у плоскоквадратних комплексах купруму (електронна конфігурація d^9) згідно з рис. 2.3 є можливими вже три електронні переходи між енергетичними рівнями $E_g \rightarrow B_{1g}$, $E_g \rightarrow B_{2g}$, і $E_g \rightarrow A_{1g}$. Проте в електронних спектрах спостерігаються лише дві смуги поглинання (рис. 5.3).

Це досить типове явище, коли в експериментальних спектрах спостерігається менша кількість смуг поглинання, ніж передбачає теорія, і пов'язано воно з тим, що смуги поглинання в електронних спектрах $3d$ -металів мають велику ширину, тому близькі за енергією переходи не розділяються. Але енергію третього переходу для $\text{Cu}(\text{acac})_2$ можна визначити, розклавши спектр поглинання на гауссові компоненти, користуючись спеціальною комп'ютерною програмою для обробки спектрів (рис. 5.3).

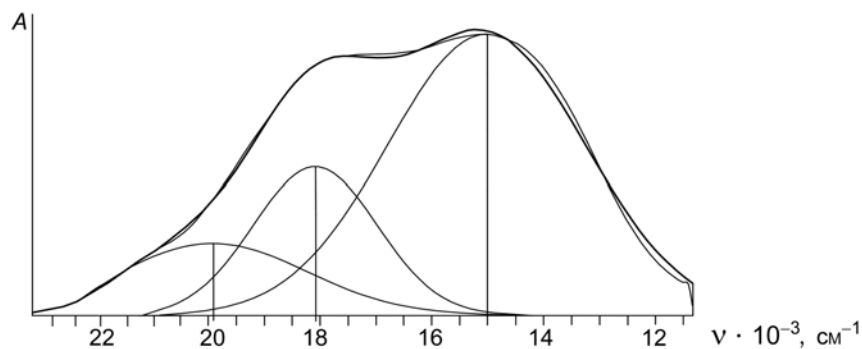


Рис. 5.3. Електронний спектр розчину $\text{Cu}(\text{acac})_2$ у хлороформі й результати його розкладу на гауссові компоненти

Якщо центральний атом має декілька d -електронів, то необхідно враховувати не лише взаємодію d -електронів з електростатичним полем, створеним лігандами, але і міжелектронне відштовхування d -електронів. Унаслідок міжелектронного відштовхування для вільних іонів з конфігураціями d^2 – d^8 з'являються декілька енергетичних рівнів, що відповідають декільком термам (табл. 5.1).

Таблиця 5.1. Набір термів для d^n -конфігурацій іонів

Електронна конфігурація	Основний терм	Терми
d^1, d^9	2D	—
d^2, d^8	3F	$^3P, ^1G, ^1D, ^1S$
d^3, d^7	4F	$^4P, ^2H, ^2G, ^2F, ^2D(2), ^2P$
d^4, d^6	5D	$^3H, ^3G, ^3F(2), ^3D, ^3P(2), ^1I, ^1G(2), ^1F, ^1G(2), ^1S(2)$
d^5	6S	$^4G, ^4F, ^4D, ^4P, ^2I, ^2H, ^2G(2), ^2F(2), ^2D(3), ^2P, ^2S$



У кристалічному полі лігандів терми вільних іонів зазнають подальшого розщеплення. Для прикладу розглянемо розщеплення термів для електронної конфігурації d^2 , яку має, наприклад, іон ванадію(III) в комплексі $[\text{VCl}_6]^{3-}$. Нагадаємо, що для інтерпретації електронних спектрів інтерес, у першу чергу, представляють терми, мультиплетність яких дорівнює мультиплетності основного терму, оскільки лише переходи між ними дозволені за мультиплетністю. Для конфігурації d^2 це є терми ^3F і ^3P , розщеплення яких в октаедричному полі показано на рис. 5.4. Величини B і B' – **параметри Ракка**, які характеризують міжелектронне відштовхування в газоподібному іоні й у комплексі відповідно (різницю в енергіях ^3F і ^3P термів).

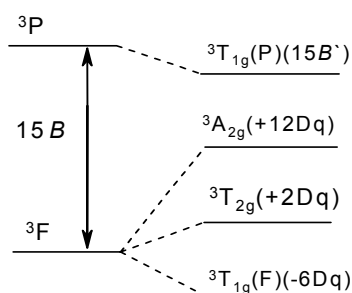


Рис. 5.4. Розщеплення триплетних термів d^2 -іона в октаедричному полі

Згідно з рис. 5.4 в електронному спектрі $[\text{VCl}_6]^{3-}$ мають спостерігатися три смуги поглинання, які відповідають переходам: $^3\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow ^3\text{T}_{2g}$ (8Dq), $^3\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow ^3\text{A}_{2g}$ (18Dq) і $^3\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow ^3\text{T}_{1g}(\text{P})$ ($15\text{B}' + 6\text{Dq}$). У спектрах $[\text{VCl}_6]^{3-}$ ми спостерігаємо лише два переходи $^3\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow ^3\text{T}_{2g}$ і $^3\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow ^3\text{T}_{1g}(\text{P})$ при 11000 і 18000 cm^{-1} відповідно. Третій перехід не спостерігається, оскільки має низьку інтенсивність.



Знаючи положення смуг в електронних спектрах, можна розрахувати значення $10 Dq$ і параметра Ракка для октаедричних комплексів таких іонів, як Ti^{3+} , V^{3+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} (слабке поле), Co^{3+} (сильне поле) [1, 2]. Для іонів багатьох інших металів на енергію термів значний вплив має спін-орбітальна взаємодія, тому розрахувати вказані параметри лише на основі електронних спектрів неможливо.

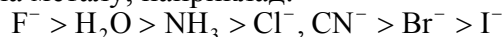
Нефелауксетичний ряд

Як можна бачити з рис. 5.4, значення B при комплексоутворенні зменшується ($B' < B$). Зменшення відбувається завдяки делокалізації електронної густини з центрального іона металу на ліганди, що веде до зниження міжелектронного відштовхування.

Зниження величини B порівняно з вільним іоном описується за допомогою **нефелауксетичного** параметра (β):

$$\beta = \frac{B'}{B}.$$

Величина β завжди менша одиниці й залежить від природи ліганду і металу. Ліганди можна розташувати в ряд у міру зменшення β , який називають нефелауксетичним рядом і який характеризує ступінь ковалентності зв'язку в комплексах того чи іншого іона металу, наприклад:



Чим менша величина β , тим більша частка ковалентності зв'язків у комплексах. Так, з нефелауксетичного ряду випливає, що Cl^- , наприклад, викликає сильніше зниження електронного відштовхування порівняно з F^- , що узгоджується з більш ковалентним характером зв'язку у хлорокомплексах порівняно із фторокомплексами.

Діаграми Танабе – Сугано



Для інтерпретації електронних спектрів найчастіше використовують так звані діаграми Танабе – Сугано, які показують залежність енергії електронних термів від сили поля лігандів. Як уже вказувалось вище, енергія термів залежить не лише від сили поля, але і від величини B , який характеризує міжелектронне відштовхування (табл. 5.2). Проте, якщо силу поля лігандів та енергію термів виражати в одиницях B , то можна побудувати діаграми рівнів енергії як функцію лише одного параметра $10 Dq (\Delta)$. Уперше такі діаграми було побудовано Танабе і Сугано для іонів різних конфігурацій d^n , причому кожна така діаграма може використовуватись для будь-якого іона даної електронної конфігурації.

Таблиця 5.2. Значення параметра Ракка (B) для деяких іонів металів

Іон	$B, \text{см}^{-1}$	Іон	$B, \text{см}^{-1}$	Іон	$B, \text{см}^{-1}$
Cr^{2+}	810	Co^{2+}	971	Cr^{3+}	920
Mn^{2+}	860	Ni^{2+}	1056	Fe^{3+}	1015
Fe^{2+}	917	V^{3+}	862	Co^{3+}	1065

На діаграмах Танабе – Сугано нанесено терми з різною мультиплетністю. Хоча переходи між термами з різною мультиплетністю є забороненими, проте іноді вони також проявляються в електронних спектрах як смуги низької інтенсивності (див., наприклад, електронні спектри нікелю).

На рис. 5.5 як приклад наведено діаграму Танабе – Сугано для конфігурації d^2 в полі октаедричної симетрії. Цією ж діаграмою можна користуватись для інтерпретації електронних спектрів тетраедричних комплексів із конфігурацією d^8 центрального іона. На осі ординат відкладено енергію термів, яка виражена в одиницях E/B , а на осі абсцис – величину розщеплення в одиницях Δ_0/B . Ліворуч на діаграмах при $\Delta_0 = 0$ позначено терми для



вільного іона (пор. з табл. 5.1). Кожний із термів у полі октаедричної симетрії розщеплюється на відповідні компоненти. За нульову енергію на діаграмах Танабе – Сугано завжди береться найнижчий за енергією терм. Для конфігурації d^2 це є терм ${}^3T_{1g}$ (індекс g завжди з'являється у випадку октаедричних комплексів і вказує на наявність центра інверсії).

Терми з однаковою симетрією підлягають правилу неперетинання, яке засвідчує, що при збільшенні сили поля лігандів в області слабких полів два терми з однаковою симетрією наближаються, але не перетинаються, а вигинаються один до одного. Дію цього правила можна побачити на двох 1E термах, двох 1T_2 термах, двох 1A_1 термах на рис. 5.5.

Користуючись діаграмами Танабе – Сугано, можна передбачати число і відносне розташування смуг в електронних спектрах для комплексів тієї чи іншої симетрії. Крім того, якщо визначити положення хоча б однієї смуги у спектрі й правильно її віднести, то за діаграмами можна легко визначити положення всіх інших спектральних смуг.

Якщо симетрія комплексу відрізняється від октаедричної, то компоненти подальшого розщеплення термів можна визначити за допомогою кореляційної таблиці (табл. 5.3).

Перед тим як користуватися кореляційною таблицею необхідно за діаграмами Танабе – Сугано визначити компоненти розщеплення термів в октаедричному полі, а далі, за допомогою таблиці, – у полях іншої симетрії. Як видно з таблиці, якщо комплекс матиме симетрію нижчу за октаедричну, то це приведе до розщеплення вироджених дублетних і триплетних термів, що може супроводжуватись відповідним розщепленням смуг поглинання в електронних спектрах комплексів.



Таким чином, аналіз електронних спектрів дає можливість у багатьох випадках визначати симетрію координаційного поліедра і ступінь окиснення (електронну конфігурацію) центрального іона металу.

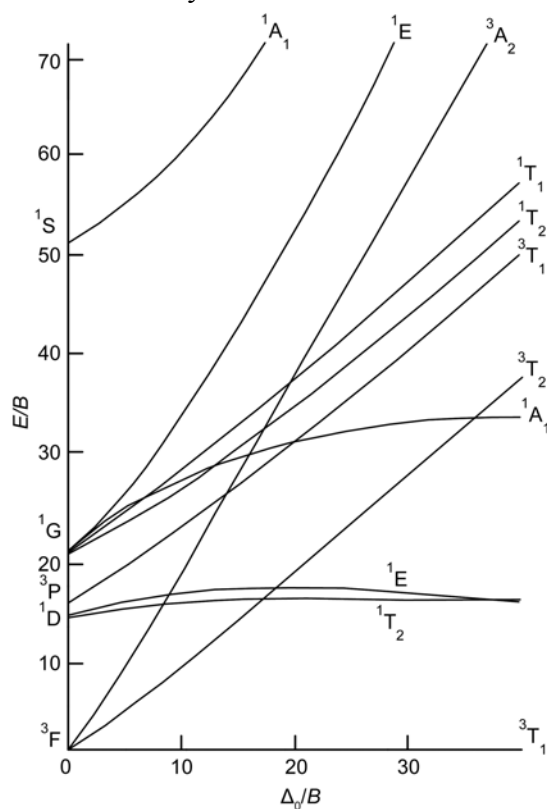


Рис. 5.5. Діаграма Танабе – Сугано для d^2 -іона в октаедричному полі

Таблиця 5.3. Кореляційна таблиця для точкової групи O_h

O_h	T_d	D_{4h}	C_{4v}	C_{2v}	D_3
A_{1g}	A_1	A_{1g}	A_1	A_1	A_1



A_{2g}	A_2	B_{1g}	B_1	A_1	A_2
E_g	E	$A_{1g} + B_1$	$A_1 + B_1$	$2A_1$	E
T_{1g}	T_1	$A_{2g} + E_g$	$A_2 + E$	$B_1 + A_2 + B_2$	$A_2 + E$
T_{2g}	T_2	$B_{2g} + E_g$	$B_2 + E$	$B_1 + A_2 + B_2$	$A_1 + E$

Смуги перенесення заряду

В електронних спектрах комплексів часто виникають інтенсивні смуги поглинання у ближній УФ або у видимій області, які належать до переходів із перенесенням заряду. Переходи з перенесенням заряду відповідають електронним переходам між орбіталами ліганду та металу (див. розд. 2, рис. 2.8 і 2.9). Такі переходи поділяють на дві групи: переходи з *перенесенням заряду з ліганду на метал* та переходи з *перенесенням заряду з металу на ліганд*. Смуги, що відповідають переходам із перенесенням заряду, можна розрізнити від *d-d*-переходів, у першу чергу, за їх високою інтенсивністю (рис. 5.1).

Смуги перенесення заряду з σ -орбіталею ліганду на вакантні орбіталі металу у видимій частині спектра, які обумовлюють інтенсивне забарвлення комплексів, з'являються, якщо неподілені електронні пари ліганду мають порівняно високу енергію (як у сірки і селену) або якщо метал має незаповнені орбіталі з низькою енергією. Так, спектрами перенесення заряду обумовлено, наприклад, інтенсивне забарвлення діетилдитіокарбаматів купруму(II), ізотіоціанатних комплексів феруму(III), диметилгліоксимату нікелю. Появу смуг перенесення заряду можна розглядати як доказ утворення зв'язку метал – сірка чи метал – нітроген.

Проте найвідомішими прикладами спектрів перенесення заряду з ліганду на метал є тетраоксоаніони металів у високих ступенях окиснення, такі як, наприклад, MnO_4^- , CrO_4^{2-} тощо (рис. 5.6). У них електрони неподілених електронних пар



оксигену переходять на незаповнені орбіталі металу, що мають порівняно низьку енергію. Цьому сприяє високий ступінь окиснення, який відповідає малій кількості електронів на d -рівні (багато з них мають конфігурацію d^0).

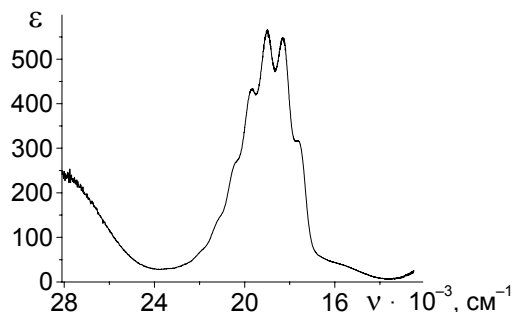


Рис. 5.6. Електронний спектр поглинання водного розчину KMnO_4

Енергії переходів із перенесенням заряду з ліганду на метал корелюють із розташуванням металів в електрохімічному ряду: чим менша енергія (частота) переходів, тим легше відновити іони металів. Тобто перенесення електрона з ліганду на метал відповідає відновленню іона металу лігандом.

Переходи з перенесенням заряду з металу на ліганд найчастіше спостерігаються в комплексах із лігандами, що мають антизв'язуючі π^* -орбіталі з низькою енергією (рис. 2.9 б), особливо це стосується ароматичних лігандів. Перехід буде мати невелику енергію і знаходитись у видимій області спектра для металів у низьких ступенях окиснення, бо їх d -орбіталі матимуть при цьому порівняно високу енергію. Звичайним прикладом лігандів, що виявляють схильність до переходів із перенесенням заряду, є 2,2'-дипіридил (dipy) та 1,10-фенантролін (phen), що мають два донорних атоми нітрогену. Прикладом комплексу, в електронних спектрах якого спостерігаються такі переходи, є червоний комплекс



трис(дипіридил)ферум(II), який використовується для калориметричного визначення феруму(II). У цьому випадку електрон переходить з d -орбіталей центрального атома на π^* -орбіталь ліганду.

Огляд електронних спектрів комплексів деяких 3d-металів

Електронні спектри комплексів Cr(III)

Найбільш стійким для хрому є ступінь окиснення +3 (електронна конфігурація d^3), для якого існує багато координаційних сполук. Як уже вказувалось у підрозд. 3.3, комплекси хрому(III) є кінетично інертними, що дало можливість виділити з розчинів багато термодинамічно нестійких комплексів і є причиною різноманітності та численності координаційних сполук хрому(III). У всіх відомих сполуках хром має координаційне число 6 і знаходиться в октаедричному оточенні.

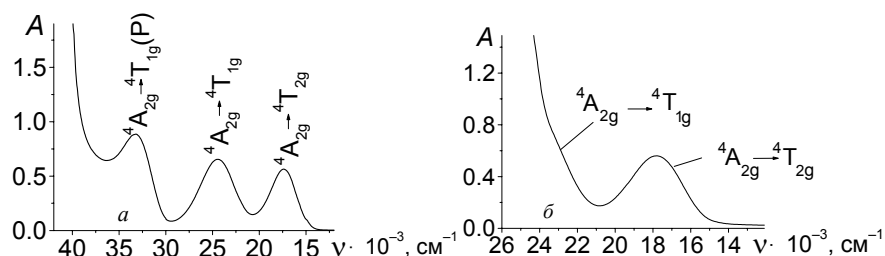


Рис. 5.7. ЕСП комплексів хрому(III): $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (а) і $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$ (б)

На рис. 5.7 наведено спектри поглинання комплексів хрому(III). З діаграми Танабе – Сугано для конфігурації d^3 (додаток 2) видно, що в октаедричному оточенні основним термом для d^3 -іонів є $^4A_{2g}$ і у спектрах комплексів хрому(III) є можливими три дозволені за спіном переходи, які для аквакомплексу мають максимуми поглинання при вказаних нижче частотах:



Проте останній із переходів дуже часто в електронних спектрах координаційних сполук хрому(III) замаскований більш інтенсивною смугою перенесення заряду. В ЕСП ацетилацетонату хрому, $\text{Cr}(\text{acac})_3$, наведеному на рис 5.7 б, ми взагалі бачимо лише перехід ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ при $\sim 18000 \text{ см}^{-1}$, а перехід ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ проявляє себе лише у вигляді плеча на смузі перенесення заряду.

Електронні спектри комплексів Mn(II)

Іони мангану(II) у високоспінових комплексах (а це переважна більшість комплексів мангану) мають електронну конфігурацію d^5 . Як видно з табл. 5.1, основний терм для цієї електронної конфігурації 6S , а інші терми з такою мультиплетністю відсутні. Тому всі переходи в електронних спектрах комплексів мангану(II), як уже зазначалося, заборонені за мультиплетністю і мають дуже низьку інтенсивність (рис. 5.1 з). У спектрах поглинання спостерігається велика кількість смуг в області $15000\text{--}30000 \text{ см}^{-1}$, які мають ($\epsilon < 0.1$). Найбільш вузькі смуги спостерігаються при $\sim 25000 \text{ см}^{-1}$ і $\sim 29500 \text{ см}^{-1}$. У результаті високоспінові комплекси Mn(II) навіть у кристалічному стані є слабо забарвленими у блідо-рожевий колір, а в розчинах – практично безбарвними. Електронні спектри тетраедричних комплексів мангану, у яких відсутній центр симетрії, мають дещо вищу інтенсивність, проте значення ϵ і для них не перевищує 10.

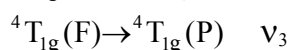
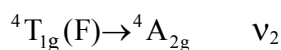
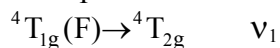


У комплексах мангану з органічними лігандами ідентифікувати $d-d$ -переходи, як правило, не вдається.

Електронні спектри комплексів Co(II)

Іон Co(II) має електронну конфігурацію d^7 . Відомо, що поряд з октаедричними для нього є характерними і тетраедричні комплекси, що обумовлено невеликою різницею для d^7 -іонів у величині енергії стабілізації кристалічним полем для октаедричної і тетраедричної симетрії (табл. 2.2). Тетраедрична конфігурація, у першу чергу, характерна для аніонних комплексів кобальту $[\text{CoX}_4]^{2-}$ ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{NCS}^-$), проте вона зустрічається і в комплексах іншого типу, особливо у випадку об'ємних лігандів, наприклад $[\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$, Co(dpm)_2 , де dpm – дипівалоїлметан.

З діаграм Танабе – Сугано (додаток 2) для d^7 -іонів видно, що іон Co(II) в слабкому октаедричному полі повинен мати три дозволених за спіном $d-d$ -переходи:



Проте у видимій області спектра спостерігається лише одна смуга низької інтенсивності, яка відповідає переходу ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$. Вона знаходиться в області $\sim 20000 \text{ cm}^{-1}$ та обумовлює рожеве забарвлення октаедричних комплексів кобальту(II) (рис. 5.1 б). Перехід ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$ спостерігається при $\nu = 8000-10000 \text{ cm}^{-1}$, тобто за межами видимої області (у ближній ІЧ області), і на рис. 5.1 його немає. Перехід ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$ в електронних спектрах комплексів кобальту(II)



не спостерігається, оскільки його інтенсивність значно нижча, а частота близька до переходу ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$.

Жоден із цих переходів не відповідає за енергією величині $10 Dq$, але різниця $\nu_2 - \nu_1$ точно дорівнює $10 Dq$. Оскільки перехід ν_2 майже ніколи не спостерігається однозначно, то розрахувати параметри кристалічного поля для октаедричних комплексів кобальту не вдається.

У **тетраедричних** сполуках $Co(II)$ відповідно до діаграми енергетичних рівнів, яка якісно збігається з діаграмою Танабе – Сугано для октаедричних d^3 -іонів, також мають спостерігатися три переходи (порівняйте з рис. 5.7 а): ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$, ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ і ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(P)$. Оскільки енергія розщеплення d -орбіталей у тетраедричних комплексах майже вдвічі менша ніж в октаедричних, то перші два переходи зміщені у ближню ІЧ область, а у видимій області спектра можна спостерігати лише перехід ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(P)$. На рис. 5.1 в зображено спектр комплексу $[Co(NCS)_4]^{2-}$. Смуга поглинання знаходиться в червоній області спектра при $14000\text{--}17000\text{ см}^{-1}$ і має значно більшу інтенсивність порівняно зі спектрами октаедричних комплексів. Молярний коефіцієнт поглинання (ϵ) для тетраедричних комплексів ~ 600 , а для октаедричних ~ 10 . Це й обумовлює характерне темно-

	блакитне	забарвлення
Електронні спектри	тетраедричних	комплексів
комплексів $Co(III)$	кобальту(II).	
	У	присутності

комплексоутворювачів іони кобальту(II) легко окиснюються киснем повітря з утворенням комплексів кобальту(III), який має електронну конфігурацію d^6 .

Комплекси кобальту(III), як і комплекси хрому(III), є кінетично інертними, тому вони широко досліджувались,



наприклад, при вивченні ізомерії координаційних сполук. Нині існує велика кількість різноманітних комплексів кобальту(III), у першу чергу, з нітрогендонорними лігандами, такими як амоніак, аміни, етилендіамін, NCS^- , NO_2^- іони тощо. Усі його відомі комплекси мають октаедричну будову. Іон Co^{3+} має конфігурацію d^6 , у комплексах він знаходиться в низькоспіновому стані та є діамагнітним (за винятком $[\text{CoF}_6]^{3-}$). Тому основним енергетичним станом є синглетний терм $^1A_{1g}$ і, як видно з діаграми енергетичних рівнів для конфігурації d^6 , в електронних спектрах комплексів кобальту(III) повинні спостерігатись два переходи, що знаходяться у видимій області (рис. 5.8), а саме: $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$ і $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{2g}$

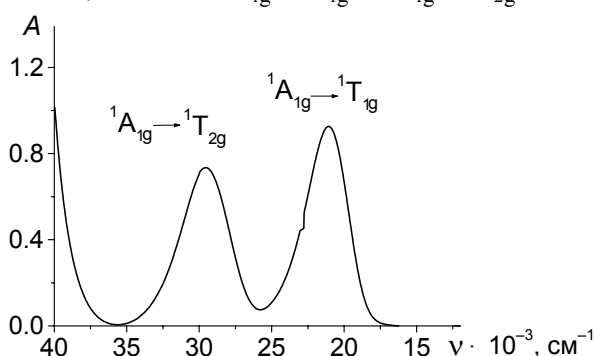


Рис. 5.8. Спектр поглинання водного розчину $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$

Енергія (частота) цих переходів дуже чутлива до природи лігандів: чим правіше ліганд знаходиться у спектрохімічному ряді, тим більша частота смуг поглинання відповідного комплексу (див. підрозд. 2.2).

За електронними спектрами легко розрізнити *цис*- і *транс*-комплекси кобальту загального складу $[\text{CoX}_4\text{Y}_2]$. Такі комплекси мають симетрію нижчу за октаедричну, що веде до подальшого розщеплення енергетичних рівнів (табл. 5.3). Так, якщо прийняти,



що комплекси кобальту, наведеного вище складу, мають тетрагональну симетрію (D_{4h}), то з табл. 5.3 виходить, що терм $^1T_{1g}$ має розщепитися на дві компоненти $^1A_{2g} + ^1E_g$ (розщеплення терму $^1T_{2g}$ за теорією незначне). Причому для *транс*-комплексів величина цього розщеплення значно більша, ніж для *цис*-комплексів. Тому в електронних спектрах *транс*-комплексів смуга поглинання, яка відповідає переходу $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$, розщеплюється, а у спектрах *цис*-комплексів лише дещо розширюється (рис. 5.9). Крім того, *цис*-комплекси не мають центра інверсії, тому їх спектри мають більшу інтенсивність ніж спектри *транс*-комплексів.

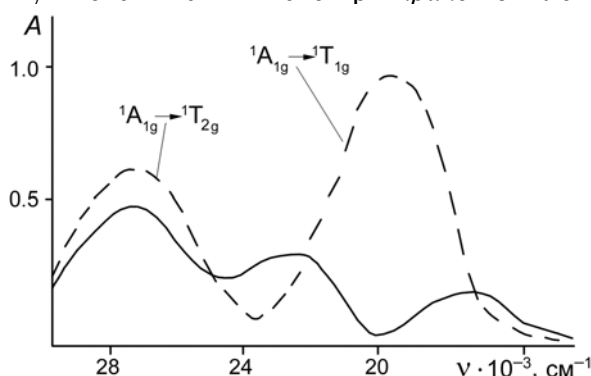


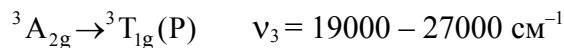
Рис. 5.9. Спектри поглинання *цис*- $[\text{CoF}_2(\text{en})_2]^+$ (—) і *транс*- $[\text{CoF}_2(\text{en})_2]^+$ (---)

Електронні спектри комплексів Ni(II)

Для **октаедричних** комплексів нікелю(II) основним термом є $^3A_{2g}$. Відповідно до діаграми Танабе – Сугано для електронної конфігурації d^8 в електронних спектрах повинні спостерігатись переходи:

$$^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{2g}(\text{F}) \quad \nu_1 = 7000 - 13000 \text{ cm}^{-1}$$

$$^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}(\text{F}) \quad \nu_2 = 11000 - 20000 \text{ cm}^{-1}$$



Крім того, у багатьох спектрах комплексів нікелю помітно виділяється заборонений за спіном перехід ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^1E_g$ поблизу 13000 см^{-1} (рис. 5.10). Дійсно, стани 1E_g і ${}^3T_{1g}(F)$ є дуже близькими за енергією, тому відбувається їх значне змішування, унаслідок чого смуга ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$ розщеплюється (інтенсивність забороненого за спіном переходу збільшується за рахунок дозволеного переходу).

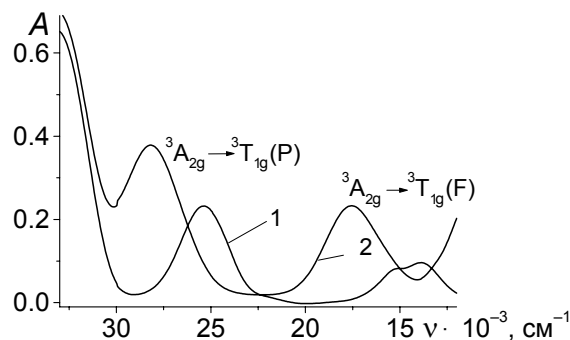
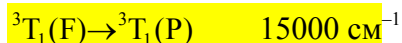


Рис. 5.10. ЕСП октаедричних комплексів нікелю(II):
1- $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, 2- $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$

Тетраедричні комплекси для координаційних сполук нікелю(II) є нехарактерними. Тетраедричну конфігурацію мають аніонні комплекси типу $[\text{NiCl}_4]^{2-}$, або нейтральні комплекси NiCl_2L_2 , де L – об'ємний ліганд, наприклад PPh_3 , Ph_3PO тощо. Практично всі вони мають блакитне забарвлення (рис. 5.11). Смуги поглинання в електронних спектрах тетраедричних комплексів нікелю відповідають переходам:





Плоскоквadratні діамагнітні комплекси нікелю(II) досить поширені, утворюються з лігандами сильного поля і мають оранжеве, жовте або червоне забарвлення. В їх спектрах спостерігається синглетна смуга при $18000\text{--}25000 \text{ см}^{-1}$. Друга більш інтенсивна смуга, яка обумовлена переносом заряду, проявляється при $23000\text{--}30000 \text{ см}^{-1}$. На відміну від октаедричних та тетраедричних комплексів квадратні комплекси Ni(II) не поглинають в області нижче 10000 см^{-1} . Найвідоміший представник – диметилгліоксимат нікелю.

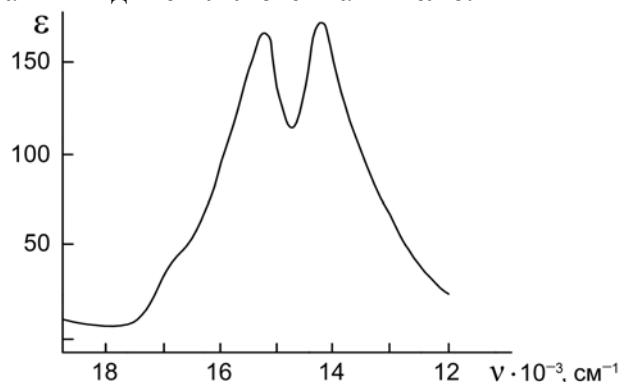


Рис. 5.11. ЕСП тетраедричного комплексу $[(C_2H_5N)_2]_2[NiCl_4]$

5.2. ДОСЛІДЖЕННЯ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК МЕТОДОМ ІНФРАЧЕРВОНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ

Багатоатомні молекули здійснюють складні коливання, які супроводжуються зміною довжин зв'язків і величин кутів молекули. Різниця між енергіями коливних рівнів відповідає енергії інфрачервоного випромінювання, тому під його дією



відбуваються переходи між коливними рівнями молекули, які супроводжуються поглинанням енергії і можуть бути зареєстровані як інфрачервоні спектри (ІЧ спектри). Найчастіше ІЧ спектри поглинання реєструють в області $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$.

Складні коливання молекул можна розкласти на невелику кількість так званих нормальних коливань. **Нормальні коливання** – це незалежні коливання ядер у молекулі, що здійснюються за законом гармонічного осцилятора. При цьому всі атоми одночасно проходять через стан рівноваги. Число нормальних коливань відповідає числу внутрішніх ступенів свободи: $3N-6$ (для нелінійної молекули) і $3N-5$ (для лінійної молекули), де N – число атомів у молекулі. Так, наприклад, для молекули H_2O число нормальних коливань дорівнює $3 \cdot 3 - 6 = 3$, а для лінійної молекули CO_2 – $3 \cdot 3 - 5 = 4$.

Коливання, які здійснюються переважно вздовж лінії хімічного зв'язку, називаються **валентними**, вони позначаються літерою ν (рис. 5.12). Якщо під час таких коливань у молекулі відбуваються симетричні перетворення (коливання ν_1), то вони називаються симетричними і позначаються індексом " s ". Коливання типу ν_3 називається асиметричним і позначається індексом " as ".

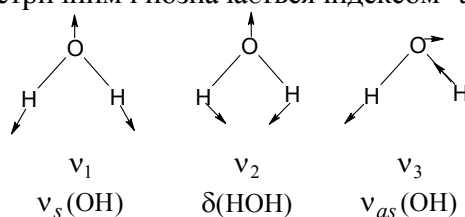


Рис. 5.12. Форми нормальних коливань молекули H_2O

Якщо при коливанні змінюються переважно кути між напрямками зв'язків, то такі коливання називають **деформаційними**. Є кілька типів деформаційних коливань –



ножичні (δ), маятникові (ρ), віяльні (ω), крутильні (γ) тощо (рис. 5.13).

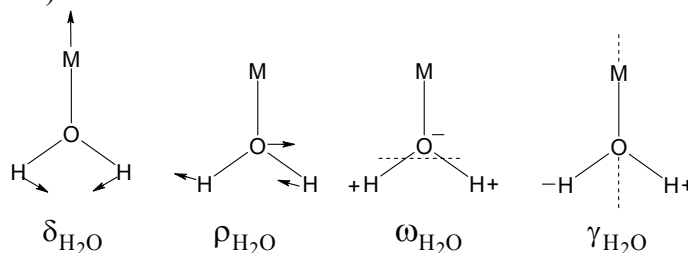


Рис. 5.13. Типи деформаційних коливань координованої молекули H_2O (знаки + і – позначають рух атомів перпендикулярно площині)

Щоб молекули могли поглинати інфрачервоне випромінювання, необхідно виконати дві умови (правила відбору):

- частота випромінювання має збігатися із власною частотою коливання молекули;
- при даному типі коливання молекули має змінюватись її дипольний момент.

Лише при виконанні цих умов даний тип коливання буде спостерігатись в ІЧ спектрі, тобто буде в ньому **активним**. Так, наприклад, при валентному симетричному коливанні, $\nu_s(\text{CO})$, молекули CO_2 дипольний момент не змінюється, тому дане коливання не буде активним в ІЧ спектрі (рис. 5.14).

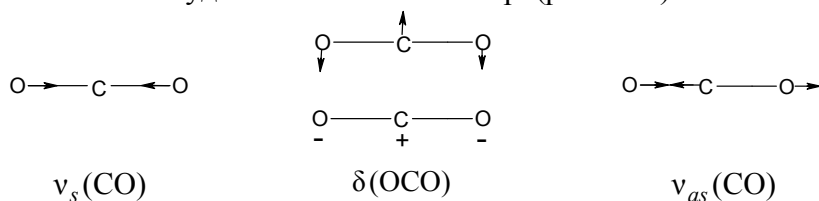


Рис. 5.14. Форми нормальних коливань молекули CO_2



Кількість, форма нормальних коливань та їх активність в ІЧ спектрах залежать від числа атомів у молекулі чи іоні та від їх симетрії. Для найпоширеніших, але не дуже складних структур нормальні коливання розраховуються з використанням теорії груп; результати розрахунків розглядаються в більшості підручників з ІЧ спектроскопії.

Для якісного віднесення смуг поглинання в ІЧ спектрах складних сполук найчастіше використовують так звану концепцію **групових характеристичних частот**. Її ідея полягає в тому, що у спектрі складної молекули смуги поглинання можна віднести до різних функціональних груп. Цей підхід виник з експериментально встановленого факту, що більшість функціональних груп поглинають у вузькій області спектра незалежно від будови молекули. Характеристичні частоти для різних неорганічних та органічних груп зведено у спеціальні таблиці (додаток 3).

Методики підготовки зразків

Для вивчення ІЧ спектрів використовують, як правило, речовини у твердому стані, рідше розчини. Існує кілька методик зйомки ІЧ спектрів твердих зразків. Найпростіше приготувати суспензію, наприклад, у вазеліновому або фторованому маслі. Суспензії готують, ретельно розтираючи речовину, яка досліджується, у маслі до утворення пасти. Останню у вигляді тонкого шару поміщають між пластинками, виготовленими з броміду калію, фториду літію або з іншого матеріалу, який не поглинає інфрачервоне випромінювання в досліджуваному діапазоні частот, і записують ІЧ спектр. Координаційні сполуки, як правило, не реагують із такими маслами, проте недоліком такої методики є наявність у спектрі смуг поглинання масла, які часто маскують смуги поглинання речовини, яка досліджується (рис. 5.15).

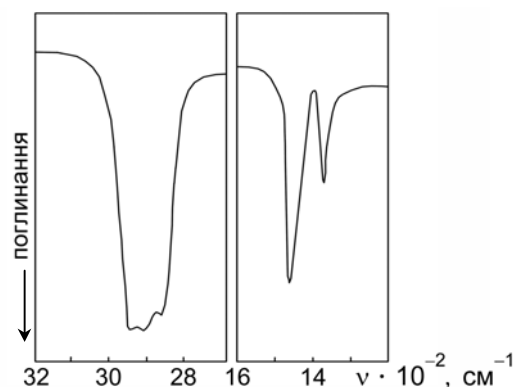


Рис. 5.15. Фрагмент ІЧ спектра вазелінового масла

За іншою методикою певну наважку речовини спресовують із галогенідами лужних металів (частіше за все з KBr) у вигляді таблеток. Для виготовлення таблетки речовину ретельно розтирають в агатовій ступці з KBr, а потім пресують до утворення прозорого диска. Слід пам'ятати, що речовина при розтиранні може взаємодіяти з KBr. Тому, щоб пересвідчитись у відсутності такої взаємодії, рекомендується записувати одночасно ІЧ спектр координаційної сполуки у вигляді суспензії в маслі.

В ІЧ спектрах кристалічних сполук досить часто відбувається розщеплення і зсув смуг поглинання, причиною якого є кристалохімічна нееквівалентність молекул, або утворення міжмолекулярних водневих зв'язків. Тому, якщо вдається підібрати розчинник, який практично не взаємодіє з розчиненою речовиною, бажано вивчити також ІЧ спектри розчину. Це дозволить прослідкувати вплив кристалічного стану речовини на характер її ІЧ спектра.

***Зміни в ІЧ спектрах лігандів
при комплексоутворенні***



Метод ІЧ спектроскопії виявився дуже корисним для вивчення способу координації лігандів. В ІЧ спектрах комплексів порівняно з ІЧ спектрами некоординованих лігандів можна спостерігати деякі зміни, які викликані ефектом координації, найчастіше це збільшення числа смуг поглинання, їх зсув і зміна інтенсивності.

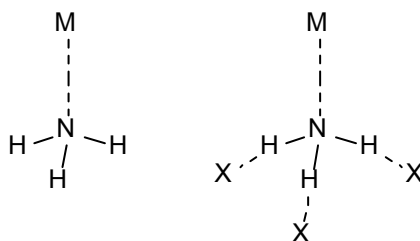
Прикладом лігандів, у яких при координації з'являються нові смуги поглинання, є амоніак, а також ряд оксоаніонів (CO_3^- , SO_4^{2-} , NO_3^- тощо). Ці ліганди в некоординованому стані мають досить високу симетрію, тому деякі смуги поглинання в ІЧ спектрах є забороненими (неактивними) або виродженими (мають однакову частоту). При координації симетрія лігандів знижується, унаслідок чого неактивні коливання стають активними, а вироджені коливання розщеплюються.

Унаслідок координації відбувається перерозподіл електронної густини в молекулах лігандів, що веде до зсуву характеристичних смуг поглинання в комплексах порівняно з некоординованими лігандами. У багатьох випадках за величиною і напрямком зсуву можна зробити висновок про той чи інший тип координації даного ліганду. Так, наприклад, в ІЧ спектрах комплексів 3d-металів із сечовиною частота валентного коливання $\nu(\text{CO})$ зсувається в низькочастотну область. Це вказує на координацію молекул сечовини через атом кисню, яка приводить до відтягування електронної густини з карбонільної групи: $\text{M} \leftarrow \text{O}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$. А в ІЧ спектрі комплексу сечовини із платиною, $\text{PtCl}_2(\text{NH}_2\text{CONH}_2)_2$, спостерігається підвищення частоти $\nu(\text{C}=\text{O})$ і зниження частоти $\nu(\text{C}-\text{N})$, що вказує на координацію сечовини через нітроген. Нижче коротко розглянуто приклади застосування ІЧ спектроскопії для дослідження деяких класів координаційних сполук.

**Амінокомплекси**

В ІЧ спектрі газоподібного амоніаку присутні чотири смуги: при $3414, 3336 \text{ см}^{-1}$, які належать до валентних коливань $\nu(\text{NH})$, і при $950, 1628 \text{ см}^{-1}$, які обумовлені деформаційними коливаннями. При координації молекул амоніаку відбувається збільшення числа коливань до шести: додатково з'являється валентне коливання $\nu(\text{MN})$, яке знаходиться в області $300\text{--}500 \text{ см}^{-1}$, і маятникове коливання $\rho(\text{NH}_3)$ – в області $650\text{--}900 \text{ см}^{-1}$ (рис. 5.16). Частоти цих коливань найчутливіші до міцності зв'язку $\text{M}\text{--}\text{N}$.

Утворення донорно-акцепторного зв'язку $\text{M} \leftarrow \text{NH}_3$ приводить до ослаблення зв'язку $\text{N}\text{--}\text{H}$, тому смуги валентних коливань $\nu(\text{NH})$ координованих NH_3 -груп зміщуються в бік менших частот (табл. 5.4).



X-протиіони

Для координованих молекул NH_3 є характерним також утворення водневих зв'язків із позасферними молекулами чи іонами, що також супроводжується значним зниженням частоти валентних коливань $\nu(\text{NH})$ (порівняйте частоти коливань у хлоридних і перхлоратних комплексах) і, крім того, є причиною розширення смуг цих коливань.

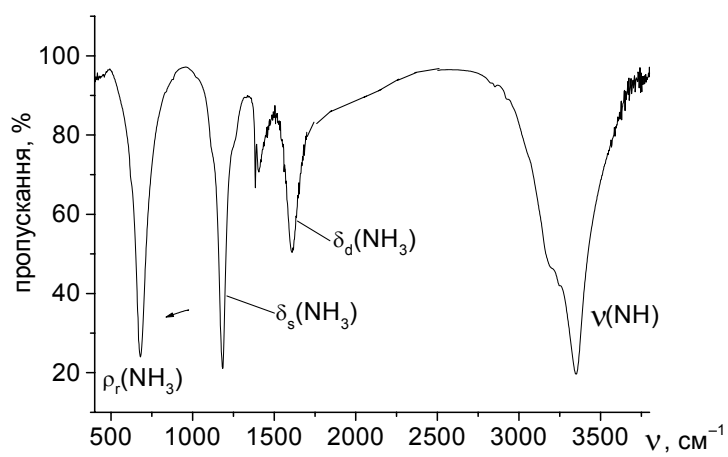


Рис. 5.16. ІЧ спектр $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ в KBr

Таблиця 5.4. Коливні частоти амінокомплексів, см^{-1}

Сполука	$\nu(\text{NH})$	$\delta_d(\text{NH}_3)$	$\delta_s(\text{NH}_3)$	$\rho_r(\text{NH}_3)$
NH_3	3414, 3336	1628	950	—
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_2$	3397, 3312	1618	1236	(620)
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_3$	3330, 3280	1622	1334	718
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_3$	3320, 3240	1630	1352	803
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	3080	1603	1325	818
NH_4Cl	3134, 3040	1710	1403	—

Чутливим до природи металу є також симетричне деформаційне коливання $\delta_s(\text{NH}_3)$, частота якого в амінокомплексах підвищується порівняно з вільним амоніаком.

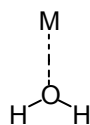
Аквакомплекси

Молекула води відноситься до симетрії C_{2v} та її спектр характеризується трьома нормальними коливаннями (рис. 5.12). Усі коливання активні в ІЧ спектрах, хоча ν_1 має дуже низьку інтенсивність. Для молекул води в газоподібному стані $\nu_1 = 3657 \text{ см}^{-1}$, $\nu_2 = 1595 \text{ см}^{-1}$ і $\nu_3 = 3756 \text{ см}^{-1}$. В ІЧ спектрах рідкої води через утворення водневих зв'язків частоти валентних коливань знижуються, а деформаційних підвищуються: $\nu_1 = 3219 \text{ см}^{-1}$, $\nu_2 = 1627 \text{ см}^{-1}$ і $\nu_3 = 3445 \text{ см}^{-1}$. Утворення водневих зв'язків приводить не лише до низькочастотного зміщення смуги валентних коливань, але і до її значного розширення.

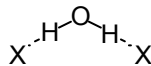
У неорганічних солях розрізняють кристалізаційну та координовану воду. Проте чіткої межі між ними провести не можна. Перший термін належить до молекул води, захоплених кристалічною ґраткою шляхом утворення слабких водневих зв'язків з аніоном, або шляхом утворення слабких іонних



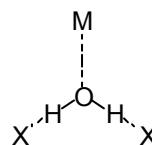
зв'язків із металом, або і тих й інших одночасно. Другий термін позначає молекулу води, що зв'язана з металом донорно-акцепторними зв'язками, тобто входить до координаційної сфери іона металу.



Координаційна



Кристалізаційна



Змішаний тип зв'язку

Про наявність молекул води у складі сполуки можна зробити висновок за присутністю широкої смуги (смуг) поглинання валентних коливань $\nu(\text{OH})$ в області $3200\text{--}3600\text{ см}^{-1}$. (Слід мати на увазі, що це може бути і звичайна адсорбована вода, тобто вологий зразок; у такому разі після додаткового осушення сполуки при $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ за звичайного тиску або у вакуумі за нижчої температури ця смуга поглинання зникне.) Оскільки й утворення водневих зв'язків, і координація молекул води до металу ведуть до зниження частоти валентного коливання $\nu(\text{OH})$, то положення даної смуги не дозволяє розрізнити характер зв'язку води в комплексі. Частота деформаційного коливання $\delta(\text{MOH})$ для всіх типів зв'язаної води зростає порівняно зі спектрами парів води і може досягати 1700 см^{-1} .

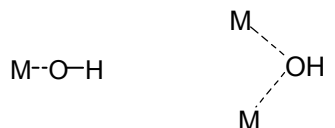
Про наявність у складі комплексу координованих катіоном металу молекул води свідчить поява в ІЧ спектрі нових смуг поглинання – віяльних, крутильних і маятникових коливань (так званих лібраційних коливань), які є різновидами деформаційних коливань (рис. 5.13), а також валентних коливань $\nu(\text{M-O})$. Встановлено, що маятникові коливання є найчутливішими до характеру зв'язку молекул води з іоном металу: чим більш ковалентний зв'язок M-O , тим більша частота маятникових коливань координованих молекул води; як правило смуга цих



коливань знаходиться в області $600\text{--}900\text{ см}^{-1}$. Віяльні коливання знаходяться в області $500\text{--}600\text{ см}^{-1}$, приблизно в цій же області знаходяться і валентні коливання $\nu(\text{M--O})$, які можна розрізнити за спектрами ізотопозаміщених (дейтерованих) комплексів.

Гідроксокомплекси

Гідроксогрупа може координуватися монодентатно або утворювати містки:



Монодентатний

Містковий

У гідроксокомплексах спостерігається дещо інша картина порівняно з аквакомплексами. Характерною особливістю ІЧ спектрів гідроксокомплексів є відсутність смуги поглинання деформаційних коливань $\delta_s(\text{HOH})$ в області $1600\text{--}1700\text{ см}^{-1}$. Смуги симетричних та антисиметричних коливань $\nu(\text{OH})$ в області $3000\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ у спектрах гідроксокомплексів помітно вузьчі ніж у спектрах аквакомплексів, бо ОН-групи утворюють менше водневих зв'язків, ніж молекули води.

В області $800\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ в гідроксокомплексах знаходяться деформаційні коливання $\delta(\text{MOH})$. Частота цих коливань залежить від атомної маси металу, міцності водневих зв'язків, які утворює ОН-група і від ступеня ковалентності зв'язку М–О. Чим більш ковалентний зв'язок М–О, чим міцніші водневі зв'язки, тим більші значення частот плоских деформаційних коливань $\delta(\text{MOH})$.

Ціанідні комплекси

В ІЧ спектрі ціанід-іона спостерігається одна смуга поглинання, що розташована близько 2080 см^{-1} . CN-групи можуть координуватися через атом вуглецю або утворювати місткові



зв'язки М–СN–М. Спосіб координації суттєво впливає на ІЧ спектри ціанідних сполук.

В ІЧ спектрах ціанідних комплексів в області 400–4000 см⁻¹ спостерігаються три смуги поглинання. В області 2100–2250 см⁻¹ знаходяться смуги валентних коливань $\nu(\text{CN})$. Смуги в області 400–600 см⁻¹ відносяться до $\nu(\text{MC})$ і $\delta(\text{MCN})$. Як правило, ці смуги розщеплюються на кілька компонентів. Залежно від способу координації СN-групи положення смуг істотно змінюється (табл. 5.5). Наприклад, в ІЧ спектрах сполук, що мають місткові СN-групи, валентне коливання $\nu(\text{CN})$ знаходиться в області 2130–2200 см⁻¹, тоді як для кінцевих СN-груп ці значення менші та, як правило, не перевищують 2130 см⁻¹. Таким чином, вивчення ІЧ спектрів дозволяє визначити спосіб координації СN-груп.

Таблиця 5.5. Коливні частоти деяких ціанідних сполук, см⁻¹

Сполука	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{MC})$	$\delta(\text{MCN})$	Спосіб координації СN-групи
KCN	2080	–	–	CN ⁻
K ₂ [Pt(CN) ₄]	2130	506	411	Pt – CN
Mg[Pt(CN) ₄]·2H ₂ O	2172	478	427	Pt – CN – Mg
K ₃ [Fe(CN) ₆]	2115, 2118	510	< 400	Fe – CN
Ag ₃ [Fe(CN) ₆]	2170	559	445	Ag – CN – Fe

Тіоціанатні комплекси SCN-групи найчастіше координуються до центрального атома через нітроген, сірку або утворюють місткові зв'язки М–SCN–М. В ІЧ спектрах тіоціанатних сполук в області 400–4000 см⁻¹ спостерігаються три



частоти: дві частоти валентних коливань – $\nu(\text{CN})$ і $\nu(\text{CS})$ та одна частота деформаційного коливання – $\delta(\text{SCN})$. Смуги $\nu(\text{CN})$ у спектрах тіоціанатів досить вузькі та інтенсивні, а смуги $\nu(\text{CS})$ характеризуються незначною інтенсивністю і досить часто для їх реєстрації доводиться готувати зразки з більш високим вмістом комплексу, ніж за звичайною методикою (рис. 5.17). Деформаційні коливання $\delta(\text{SCN})$ мають середню інтенсивність.

Характер зв'язку SCN-груп із центральним атомом суттєво впливає на положення смуг $\nu(\text{CN})$, $\nu(\text{CS})$ і $\delta(\text{SCN})$. Особливо чутливими до способу координації SCN-груп виявились смуги $\nu(\text{CN})$ і $\nu(\text{CS})$. Унаслідок досліджень ІЧ спектрів багатьох координаційних сполук було вироблено емпіричні критерії для визначення типу зв'язку групи NCS у комплексах із металами (табл. 5.6):

Таблиця 5.6. Приблизні частотні інтервали SCN-груп, cm^{-1}

Тип зв'язку	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{CS})$
SCN^-	$\sim 2050\text{--}2060$	~ 750
M–NCS	> 2060	~ 800
M–SCN	> 2050	~ 700
M–SCN–M	$\sim 2130\text{--}2180$	$\sim 700\text{--}800$

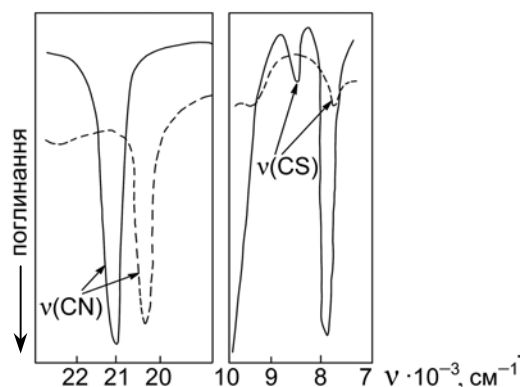
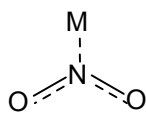


Рис. 5.17. ІЧ спектри KSCN (—)
і $\text{Co}(\text{NCS})_2(\text{HMPA})_2$ (---) в таблетках з KBr

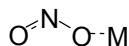
1. Частоти валентних коливань $\nu(\text{CN})$ у N-зв'язаних комплексах знаходяться нижче (до 2050 cm^{-1}), ніж в S-зв'язаних комплексах ($\sim 2100 \text{ cm}^{-1}$), а в місткових комплексах ($\text{M}-\text{NCS}-\text{M}'$), $\nu(\text{CN}) \gg 2100 \text{ cm}^{-1}$.
2. Для N-зв'язаних комплексів $\nu(\text{CS})$ знаходиться в інтервалі $860\text{--}780 \text{ cm}^{-1}$, а для S-зв'язаних – $720\text{--}690 \text{ cm}^{-1}$.
3. Коливанню $\delta(\text{SCN})$ у N-зв'язаних комплексах відповідає гостра одиночна смуга близько 480 cm^{-1} , а в S-зв'язаних – кілька смуг низької інтенсивності близько 420 cm^{-1} .
4. У далекій ІЧ області $200\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ частота $\nu(\text{M}-\text{N})$ вища ніж $\nu(\text{M}-\text{S})$.

Нітро- і нітрито-комплекси

Координовані NO_2^- -групи здебільшого утворюють із центральним іоном зв'язки через нітроген ($\text{M}-\text{NO}_2$) або через один з атомів кисню ($\text{M}-\text{ONO}$).



Нітрокомплекс



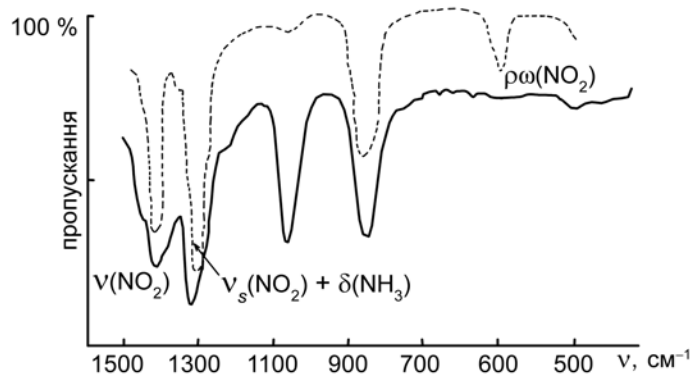
Нітритокомплекс

Тип координації можна визначити за допомогою ІЧ спектроскопії. При утворенні нітрокомплексів (зв'язок **M-NO₂**) в ІЧ спектрах спостерігається підвищення частоти симетричних і асиметричних валентних коливань, $\nu_s(\text{NO}_2)$ і $\nu_{as}(\text{NO}_2)$, порівняно з відповідними коливаннями некоординованого NO₂⁻-іона (табл. 5.7). Крім того, в області близько 600 см⁻¹ з'являється смуга віяльних коливань $\rho_w(\text{NO}_2)$ (рис. 5.18).

ІЧ спектри нітритокомплексів (зв'язок M-ONO) помітно відрізняються. Так, частота симетричного валентного коливання $\nu_s(\text{NO}_2)$ на відміну від нітрокомплексів, знижується порівняно з некоординованим NO₂⁻-іоном (табл. 5.7), а смуга коливань $\rho_w(\text{NO}_2)$ у спектрах нітритокомплексів відсутня.

Таблиця 5.7. Коливні частоти NO₂⁻-групи у деяких нітритних сполуках, см⁻¹

Сполука	$\nu_{as}(\text{NO}_2)$	$\nu_s(\text{NO}_2)$	$\delta(\text{ONO})$	$\rho_w(\text{NO}_2)$
KNO ₂	1335	1250	830	—
K ₃ [Co(NO ₂) ₆]	1396, 1381	1332	834	630
[CoNO ₂ (NH ₃) ₅]Cl ₂	1428	1310	824	594
[CoONO(NH ₃) ₅]Cl ₂	1468	1065	825	—

Рис. 5.18. ІЧ спектри $[\text{CoNO}_2(\text{NH}_3)\text{Cl}_2]$ (—)і $[\text{CoONO}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ (---) в таблетках KBr**Карбонатні комплекси**

Карбонат-іон координується до металу кількома способами:



В ІЧ спектрі вільного карбонат-іона активні лише три коливання, два з яких є виродженими. При координації внаслідок зниження симетрії іона число смуг поглинання збільшується: по-перше, стає активним симетричне валентне коливання $\nu_s(\text{CO})$, яке заборонене для вільного іона, крім того, частота кожного виродженого коливання розщеплюється на дві смуги (рис. 5.19). Хоча число активних в ІЧ спектрі нормальних коливань при різних типах координації є однаковим, проте розщеплення частот вироджених коливань у випадку бідентатного характеру координації більше, ніж у випадку монодентатного (табл. 5.8). Це є наслідком того, що при



бідентатній координації різниця в характері й кратності зв'язків $\text{C}=\text{O}_{\text{кінц}}$ і $\text{C}-\text{O} \rightarrow \text{M}^{n+}$ більша, що в першу чергу відображається на частотах валентних коливань карбонатної групи.

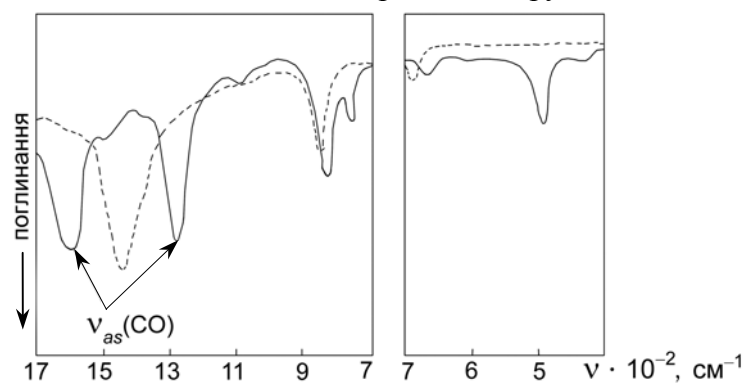


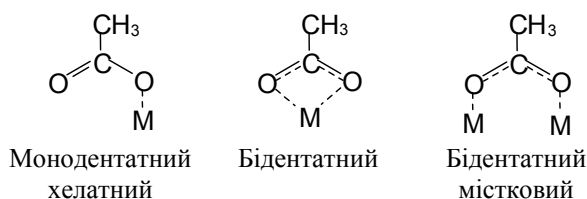
Рис. 5.19. ІЧ спектр сполук $[\text{CoCO}_3(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$ (—) і Na_2CO_3 (---)

Таблиця 5.8. Критерії координації карбонат-іона

Тип координації та дентатність CO_3^{2-}	$\nu_s(\text{CO})$, cm^{-1}	$\nu_{as}(\text{CO})$, cm^{-1}	Величина розщеплення $\Delta\nu(\text{CO})$, cm^{-1}
CO_3^{2-} вільний іон	—	1429–1492	—
Монодентатний	1063–1070	1360–1373 1449–1471	89–98
Бідентатний (хелатний, містковий)	1030	1265–1292 1593–1635	328–343

Ацетатні комплекси

ІЧ спектри комплексів карбонових кислот добре вивчено. Встановлено, що частота антисиметричного валентного коливання групи COO^- найчутливіша до змін природи атома металу. Ацетат-аніон може координуватися різними способами, найімовірнішими з яких є такі:

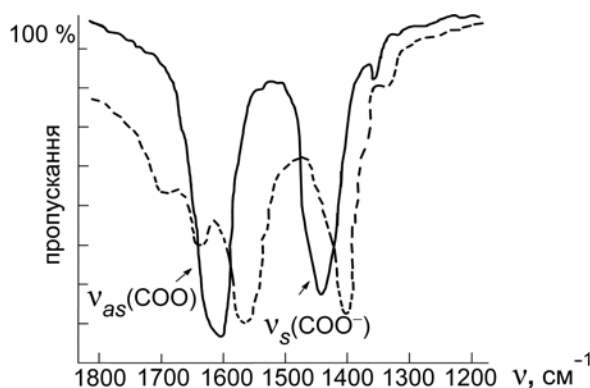


Оскільки симетрія вільного іона низька (C_{2v}), не можна очікувати помітної різниці в загальному характері спектра для різних структур. Критерієм координації є різниця в частотах коливання антисиметричного і симетричного валентного коливання карбоксильної групи: найбільше розщеплення спостерігається у випадку монодентатно координованого ацетат-іона, а найменше – для бідентатно-хелатного типу координації (табл. 5.9).

Таблиця 5.9. Критерії координації CH_3COO^- -іона

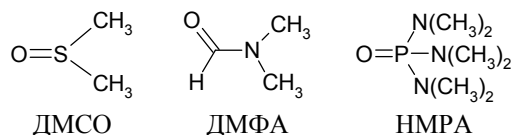
Тип координації CH_3COO^-	$\nu_{as}(\text{C=O})$, cm^{-1}	$\nu_s(\text{C-O})$, cm^{-1}	$\Delta = [\nu_{as}(\text{C=O}) - \nu_s(\text{C-O})]$, cm^{-1}
CH_3COO^- -іон	1578	1414	164
Монодентатний	1604–1629	1376–1314	228–315
Бідентатний (хелатний)	1507–1526	1449–1465	42–77
Бідентатний (містковий)	1580	1411–1440	140–169

Зміна металу по-різному впливає на частоти у спектрах кожного структурного типу. У комплексах з монодентатно координованим ацетат-іоном зі збільшенням міцності зв'язку M-O частота антисиметричного валентного коливання COO- групи збільшується, а частота симетричного валентного коливання – зменшується. Для сполук, що містять містковий ацетат-іон, обидві смуги валентних коливань COO- групи зміщуються в одному напрямку (рис. 5.20).

Рис. 5.20. ІЧ спектр NaAc (—) і Cu₂Ac₄ · 2H₂O (---)**Комплекси сульфоксидів та споріднених сполук**

Характеристичними коливаннями в ІЧ спектрах ДМСО, ДМФА та НМРА є валентні коливання груп

S=O, C=O і P=O відповідно.



Якщо координація ДМСО відбувається через атом оксигену, то частота валентного коливання $\nu(\text{S}=\text{O})$ зменшується порівняно з $\nu(\text{S}=\text{O})$ вільного ДМСО, і, навпаки, при координації цієї групи через атом сірки відбувається збільшення частоти коливання цієї групи. Дослідження показали, що найчастіше ДМСО координується через атом оксигену, координацію через атом сірки виявлено лише в деяких комплексах платинових металів.

При координації молекули ДМФА через атом оксигену в ІЧ спектрах спостерігається зниження частоти валентного коливання зв'язку $\nu(\text{C}=\text{O})$ порівняно з частотою вільного ДМФА на 10–36 cm^{-1} .



У спектрах комплексних сполук фосфіноксидів та арилфосфіноксидів частоти валентних коливань $\nu(\text{P}=\text{O})$ триметил- і трифенілфосфіноксиду ($1200\text{--}1170\text{ см}^{-1}$) при комплексоутворенні знижуються на $20\text{--}70\text{ см}^{-1}$. У спектрах комплексних сполук гексаметилфосфортриаміду (НМРА) частота валентного коливання $\text{P}=\text{O}$ (1208 см^{-1}) при комплексоутворенні також зсувається в низькочастотну область. Це свідчить про координацію фосфорильних лігандів через оксиген (рис. 5.21).

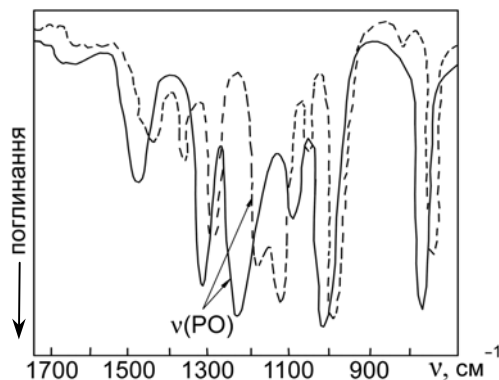


Рис. 5.21. ІЧ спектри НМРА (—)
і $\text{Co}(\text{NCS})_2(\text{НМРА})_2$ (---) в таблетках з KBr

Комплекси з ацетилацетоном Пентандіон-2.4 (ацетилацетон) є найпростішим представником β -дикетонів (див. с. 12 і 13). З металами він утворює сполуки складу $\text{M}(\text{acac})_n$. Теоретичне віднесення смуг поглинання комплексів ацетилацетону дозволило зробити такі висновки. В ІЧ спектрах відсутні смуги валентних коливань подвійних зв'язків $\nu(\text{C}=\text{O})$ і $\nu(\text{C}=\text{C})$, які мають знаходитись в області вище 1600 см^{-1} (рис. 5.22). Не спостерігаються також



коливання одинарних зв'язків $\nu(\text{C}-\text{O})$ і $\nu(\text{C}-\text{C})$. Проте в області $1500\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ знаходяться дві смуги, які відповідають коливанню $\nu(\text{CO})$ і $\nu(\text{CC})$ з порядком зв'язку ~ 1.5 . Розрахунки показали, що вища за частотою смуга в області $1500\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ є смугою переважно валентного коливання $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$, а нижча за частотою – обумовлена валентним коливанням $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$. Таким чином, ІЧ спектри ацетилацетонатів дозволяють зробити висновок про делокалізацію зв'язків у β -дикетонатному циклі.

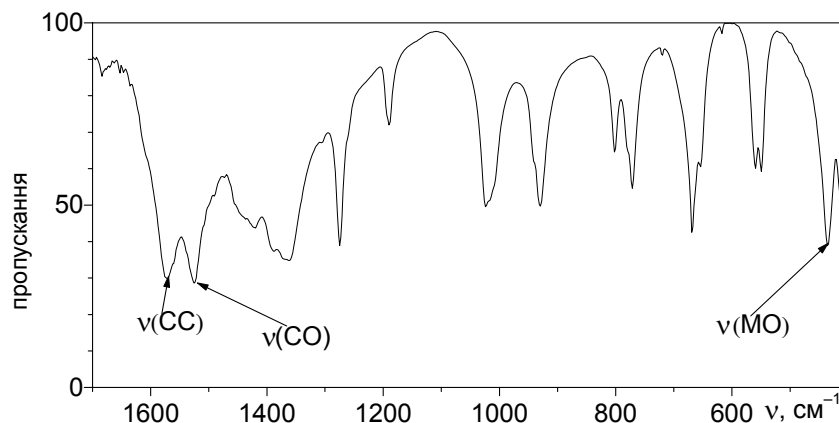


Рис. 5.22. ІЧ спектр ацетилацетонату купруму, $\text{Cu}(\text{acac})_2$

Також було встановлено, що смуги, які розміщені в області $400\text{--}700\text{ см}^{-1}$, чутливі до зміни природи металу, тобто значний внесок у них робить частота валентного коливання $\text{M}-\text{O}$. Проте слід відзначити, що ці смуги є складовими й обумовлені взаємодією валентного коливання $\text{M}-\text{O}$ з деформаційними коливаннями β -дикетонатного кільця або деформаційними коливаннями $\text{C}-\text{CH}_3$ -фрагменту (табл. 5.10).

Таблиця 5.10. Основні частоти
в ІЧ спектрах ацетилацетонатів металів, см^{-1}



$\text{Cu}(\text{acac})_2$	$\text{Pd}(\text{acac})_2$	$\text{Fe}(\text{acac})_3$	Віднесення
1580	1570	1572	$\nu(\text{C}\cdots\text{C})$
1554	1547	1526	$\nu(\text{C}\cdots\text{O})$
1464	1430	1425	$\nu(\text{C}\cdots\text{O}) + \delta(\text{C-H})$
455	464	434	$\nu(\text{M-O})$

ІЧ спектри *цис*- і *транс*-ізомерів

ІЧ спектроскопія може бути використана при дослідженні *цис*- і *транс*-ізомерів. Оскільки *транс*-ізомери мають центр симетрії, то коливання, які є симетричними відносно центра симетрії, будуть неактивними в ІЧ спектрі. Для *цис*-ізомеру в ІЧ спектрі активними є і симетричні, і асиметричні коливання. Тобто слід очікувати, що *цис*-ізомери будуть мати ІЧ спектри з більшою кількістю смуг ніж *транс*-ізомери. Експериментальні дані цілком погоджуються з цим припущенням.

Оскільки на вигляд ІЧ спектрів має вплив також і агрегатний стан речовини, то для ідентифікації *цис*- і *транс*-ізомерів методом ІЧ спектроскопії бажано вивчати спектри як твердих речовин, так і їх розчинів.

5.3. ЦИКЛІЧНА ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРІЯ

Для одержання інформації про окисно-відновні властивості сполук найбільш широко використовуються електрохімічні методи і, зокрема, циклічна вольтамперометрія (ЦВА). Метод ЦВА базується на реєстрації залежності струму, що проходить через електрохімічну комірку з розчином досліджуваної речовини, від прикладеного потенціалу. Змінюючи умови проведення експерименту (розчинник, матеріал, розмір робочого електрода тощо), за допомогою методу ЦВА можна



досліджувати окисно-відновні властивості координаційних сполук у широкому діапазоні потенціалів.

Схильність сполуки до окиснення чи відновлення характеризується стандартним окисно-відновним потенціалом E^0 , який відноситься до пари відновлена форма/окиснена форма сполуки (Від/Ок) і визначається з рівняння Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ок}}}{a_{\text{Від}}},$$

де $a_{\text{Ок}}$ і $a_{\text{Від}}$ – активність окисненої та відновленої форм сполуки відповідно. Оскільки коефіцієнти активності, як правило, невідомі, то для спрощення вводиться поняття формального потенціалу E^0 . Значення формального потенціалу відповідає потенціалу, вимірюваному при еквімолярних концентраціях окисненої і відновленої форм сполуки:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ок}]}{[\text{Від}]},$$

Методика експерименту

Для циклічної вольтамперометрії використовують розчини з концентрацією комплексів 2–5 ммоль/л. Дослідження звичайно проводять за триелектродною схемою: робочий (вимірювальний) електрод, допоміжний електрод і електрод порівняння (ЕП). Потенціал робочого електрода змінюють лінійно із часом зі швидкістю від декількох мілівольт до декількох вольт у секунду.

Робочий електрод виготовляють із платини, золота чи скловуглецю. Він має досить малий діаметр (кілька міліметрів і менше). Якщо об'єм робочого розчину в комірці – декілька мілілітрів, то при проходженні струму об'ємна концентрація електроактивних часток в системі практично не змінюється.



Допоміжний електрод виготовляють із платини у вигляді пластини, площа поверхні якої перевищує площу робочого електрода не менше ніж у 10 разів. При цьому густина струму на робочому електроді буде набагато вище ніж на допоміжному, що і робить робочий електрод вимірювальним. На рис. 5.23 показано типову триелектродну комірку, яка використовується в циклічній вольтамперометрії.

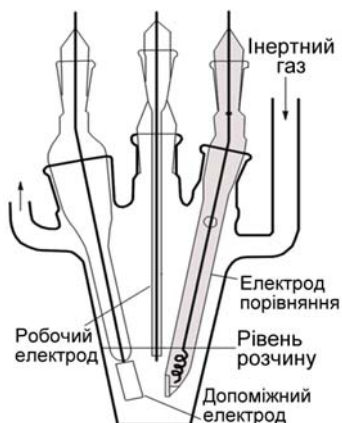


Рис. 5.23. Електрохімічна комірка для ЦВА

Вибір електрода порівняння залежить від умов експерименту, зокрема від обраного розчинника. Для досліджень, які проводяться у водному середовищі, застосовуються стандартні електроди порівняння, наприклад насичений каломельний електрод (НКЕ) чи насичений хлорсрібний електрод (див. підрозд. 3.4.4). На рис. 5.24. наведено потенціали різних електродів порівняння для водних розчинів при 25 °С відносно НКЕ і нормального водневого електрода (НВЕ), які дають можливість проводити порівняння експериментальних даних, одержаних методом ЦВА з використанням різних електродів порівняння.

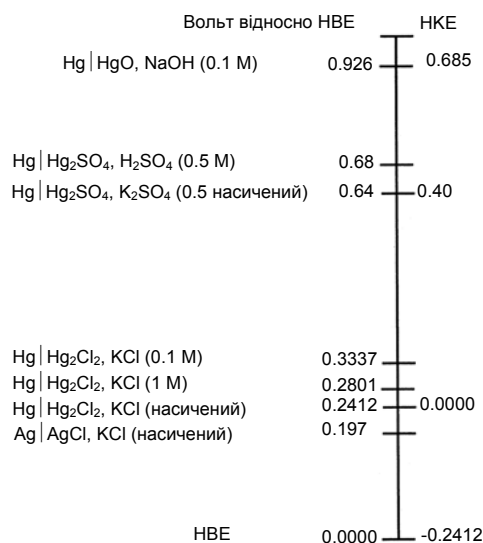


Рис. 5.24. Потенціали електродів порівняння у водних розчинах при 25 °C

Складніша ситуація виникає з вибором електрода порівняння при проведенні експериментів у неводних середовищах. Одна з проблем – небажані домішки води, що потрапляють у робочий розчин з ЕП, який містить воду. Тому для деяких випадків як електрод порівняння було запропоновано систему Ag/AgNO_3 (0.01 M у CH_3CN). Через складність підбору ЕП, який не забруднює робочий розчин небажаними домішками, для неводних розчинів пропонується використовувати квазіелектрод порівняння. Це може бути звичайний стандартний електрод порівняння, з'єднаний із робочим розчином через електролітичний місток, який містить той самий фоновий електроліт, що й електрохімічна комірка. Потенціал такого ЕП залежно від умов може дещо змінюватись, тому його калібрують відносно внутрішнього стандарту – редокс-пари, –



потенціал якої не залежить від умов експерименту. Як репер комісією IUPAC було запропоновано пару іон фєроценію/фєроцен (Fc^+/Fc), тому що обидві форми розчинні й стійкі в багатьох апротонних розчинниках. Крім того, як окиснення фєроцену, так і відновлення фєроценію описуються рівнянням Нєрнста, тобто ці процеси є термодинамічно оборотними. При проведенні експериментальних досліджень у неводних розчинах значення одержаних потенціалів перераховують відносно стандартного окисно-відновного потенціалу пари Fc^+/Fc , що дозволяє проводити порівняння результатів, отриманих різними авторами.

Для зменшення електричного опору робочих розчинів використовуються **фонові електроліти**. До фонових електролітів висувають такі вимоги:

- фоновий електроліт має бути хімічно стійким, не реагувати з досліджуваною речовиною, не окиснюватися і не відновлюватися в межах потенціалів, у яких проводиться експеримент;
- коефіцієнти дифузії катіона та аніона, які входять до складу фонового електроліту, мають бути приблизно однаковими.

У водних розчинах часто використовують розчини солей (сульфати, нітрати, перхлорати лужних металів тощо), кислот або лугів при необхідності проведення досліджень у певному середовищі, а в неводних розчинах – перхлорати, гексафторофосфати або тетрафтороборати четвертинних амонійних солей.

На рис. 5.25 показано області потенціалів, доступні для досліджень у водних і неводних розчинах. Робоча область потенціалів – це область, де величина струму для фонового електроліту не перевищує 1 мкА/см^2 . Для розчинів робоча



область потенціалів залежить від чистоти розчинника і фонові солі, причому в неводних розчинах критичний вплив має вміст води. Часто також небажаною є присутність кисню. Тому неводні розчинники для ЦВА повинні мати високі ступені осушення та очищення, а сам експеримент виконуватися в умовах, які виключають потрапляння в систему вологи і кисню з атмосфери.

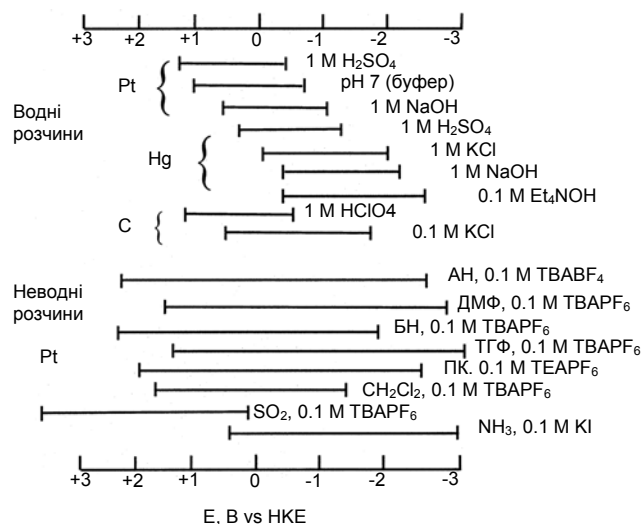


Рис. 5.25. Робочий діапазон потенціалів фонових електролітів у водних і неводних розчинах (АН – ацетонітрил, ДМФ – диметилформамід, БН – бензонітрил, ТГФ – тетрагідрофуран, TEAPF₆ – гексафторофосфат тетраетиламонію, TBAPF₆ – гексафторофосфат тетрабутиламонію, TBABF₄ – тетрафтороборат тетрабутиламонію)

Як приклад на рис. 5.26 показано типову вольтамперограму, що описує редокс-перетворення. Якщо значення потенціалу, від якого починається розгортка, лежить у більш негативній області, ніж значення $E^{0'}$ для процесу окиснення комплексу, то проходження струму не



спостерігається. Коли потенціал робочого електрода досягає величин, близьких $E^{0'}$, починається окиснення сполуки, і струм зростає, причому чим більший потенціал, тим більшим буде струм (ділянка *a*). Величина струму залежить не лише від величини потенціалу, але і від швидкості дифузії молекул речовини до електрода. Після проходження значення потенціалу $E^{0'}$ кількість неокиснених молекул біля робочого електрода значно зменшується і лімітуючим процесом стає дифузія нових неокиснених молекул з об'єму розчину. Це приводить до того, що при зростанні потенціалу відбувається зменшення струму (ділянка *б*). У результаті на вольтамперограмі в анодній області спостерігається пік.

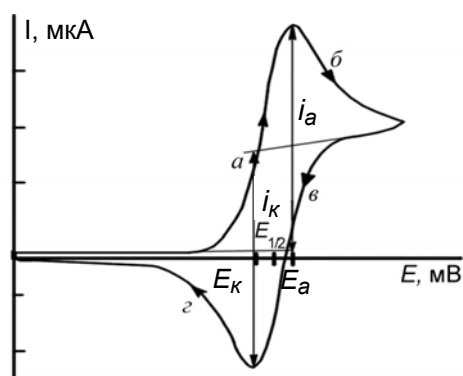


Рис. 5.26. Загальний вигляд циклічної вольтамперограми

Розглянемо тепер, що буде відбуватися, якщо зменшувати потенціал, тобто проводити розгортку у зворотному напрямку (катодний процес). Поблизу поверхні електрода знаходиться окиснена форма сполуки. У міру того, як значення потенціалу досягають, а потім проходять через значення $E^{0'}$, електрохімічна рівновага все більше і більше зміщується в бік утворення відновленої форми. Процес відновлення спричиняє



проходження катодного струму (ділянка *в*). Катодна (зворотна) крива, як і анодна, також має пік, який є наслідком дифузійних процесів.

До основних параметрів, які можна одержати з циклічної вольтамперограми і які характеризують електрохімічні властивості сполуки, належать:

- потенціал напівхвилі $E_{1/2} = (E_a + E_k)/2 = E^{0'}$, тобто потенціал останньої дорівнює формальному окисно-відновному потенціалу системи (за умови, що коефіцієнти дифузії окисненої і відновленої форми однакові);

- відстань між анодним і катодним піками $\Delta E = E_a - E_k$ (критерій Томеша);

- відношення струмів піків i_a/i_k .

Два останніх параметри характеризують оборотність електрохімічного процесу. Для електрохімічно оборотного одноелектронного процесу ΔE дорівнює 56–90 мВ, а відношення i_a/i_k – одиниці (при 25 °С), для квазіоборотного $\Delta E = 90 – 150$ мВ, для необоротного процесу ΔE більше 150 мВ, а відношення струмів піків для необоротних процесів є відмінним від одиниці. Часто для необоротних процесів зворотна вольтамперна крива не спостерігається, що свідчить про можливий перебіг хімічної реакції, наприклад розкладу продуктів, що утворюються внаслідок електрохімічного процесу.

Так, для фероцену з положення піків прямого і оборотного процесів було визначено значення формального окисно-відновного потенціалу (рис. 5.27 а):

$$E^{0'} = E_{1/2} = (E_a + E_k)/2 = 470 \text{ мВ}$$

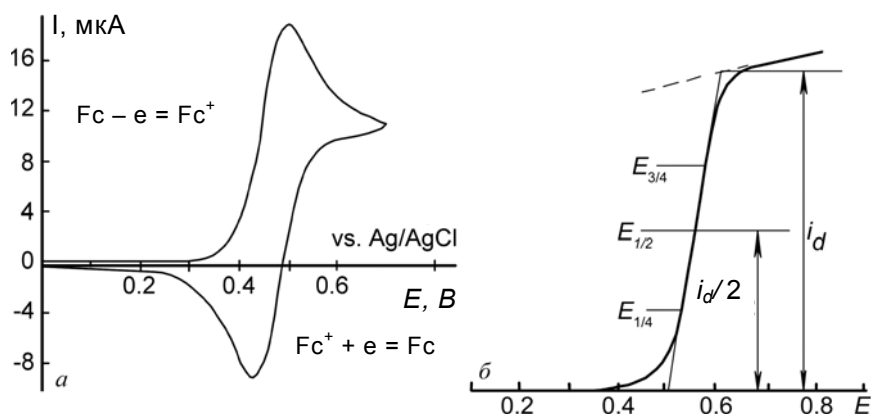


Рис. 5.27. Циклічні вольтамперограми фероцену в ацетонітрилі з Pt робочим електродом діаметром 2 мм (а) і 10 мкм (б)

Крім того, відстань між піками ($\Delta E = 60$ мВ), а також відношення величин струмів піків ($i_a/i_k = 1$) вказують на те, що даний процес є оборотним і одноелектронним.

Якщо циклічна вольтамперограма одержується з використанням робочого ультрамікроелектрода діаметром порядку 10 мкм, то вона буде мати вигляд хвилі, що є наслідком зміни характеру дифузії (рис. 5.27 б). Формальний потенціал $E^{0'} = E_{1/2}$ визначається в цьому випадку як показано на рис. 5.27 б, тобто при значенні струму, що дорівнює $i_d/2$.



Приклад 1. Дослідження окисно-відновних властивостей комплексу паладію з 1-,4-,7-триазациклононаном ([9]aneN₃).

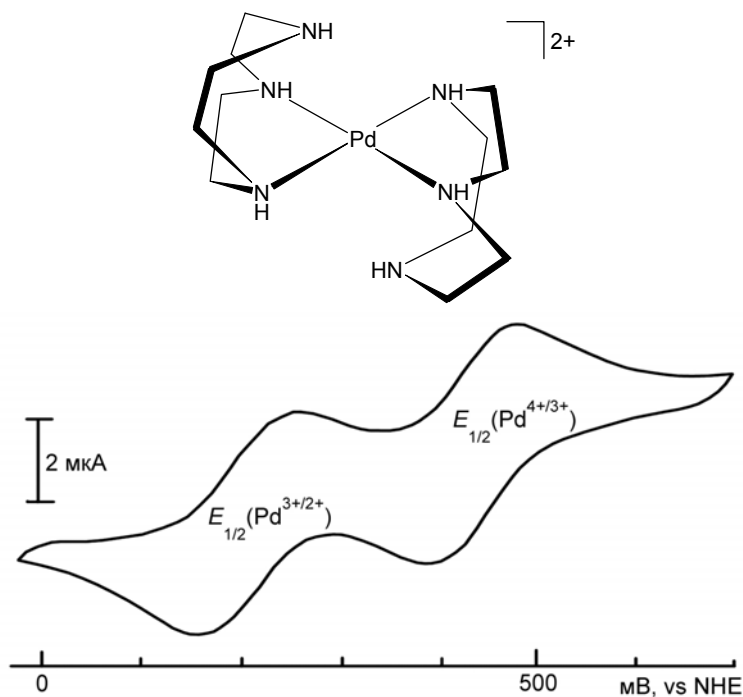


Рис. 5.28. Циклічна вольтамперограма $(\text{Pd}[\text{9}]\text{aneN}_3)_2(\text{PF}_6)_2$ в 0.1 LiClO_4 при $\text{pH} = 4.6$ [5]

У циклічній вольтамперограмі комплексу $(\text{Pd}[\text{9}]\text{aneN}_3)_2(\text{PF}_6)_2$ при $\text{pH} = 4.6$ (рис. 5.28) спостерігаються два послідовні редокс-процеси, перший з яких ($E_{1/2} = 200 \text{ мВ}$) можна віднести до пари $\text{Pd}^{3+}/\text{Pd}^{2+}$, а другий ($E_{1/2} = 430 \text{ мВ}$) – до пари $\text{Pd}^{4+}/\text{Pd}^{3+}$. Відстані між катодним і анодним піками $\Delta E \approx 70 \text{ мВ}$, що підтверджує одноелектронний оборотний характер процесів.

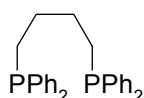
Зниження pH до одиниці веде до зростання величин $E_{1/2}$ обох процесів на 150 і 180 мВ відповідно, що свідчить про дестабілізацію комплексів паладію(III) і паладію(IV) в цих умовах. Причиною цього може бути протонування аксіальних



(некоординованих до паладію(II)) атомів нітрогену в $(\text{Pd}([\text{9}] \text{aneN}_3)_2)^{2+}$ (надалі це було підтверджено іншими методами), що робить неможливим їх координацію атомами Pd (III) і Pd (IV). Таким чином, з аналізу залежності вигляду циклічних вольтамперограм $(\text{Pd}([\text{9}] \text{aneN}_3)_2(\text{PF}_6)_2$ від pH можна зробити висновок, що для стабілізації вищих ступенів окиснення паладію суттєве значення має можливість утворення комплексів з координаційним числом, що дорівнює 5 або 6.



Приклад 2. Дослідження процесу ізомеризації $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{phen})]$ методом циклічної вольтамперометрії



dppb

Дослідження комплексу *транс*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{phen})]$ методом циклічної вольтамперометрії у хлористому метилени показало наявність оборотного процесу з $E_{1/2} = 470$ мВ. Ця хвиля відповідає одноелектронному процесу $\text{Ru}^{3+}/\text{Ru}^{2+}$. Виявилось, що опромінення розчину видимим світлом навіть прямо в електрохімічній комірці приводить до виникнення нової хвилі з $E_{1/2} = 660$ мВ, яка відповідає парі $\text{Ru}^{3+}/\text{Ru}^{2+}$ в *цис*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{phen})]$. Після тривалого опромінення перша хвиля повністю зникає (рис. 5.29). Таким чином, при опроміненні комплексу *транс*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{phen})]$ має місце його необоротна *транс-цис*-ізомеризація, яку можна дослідити методом циклічної вольтамперометрії.

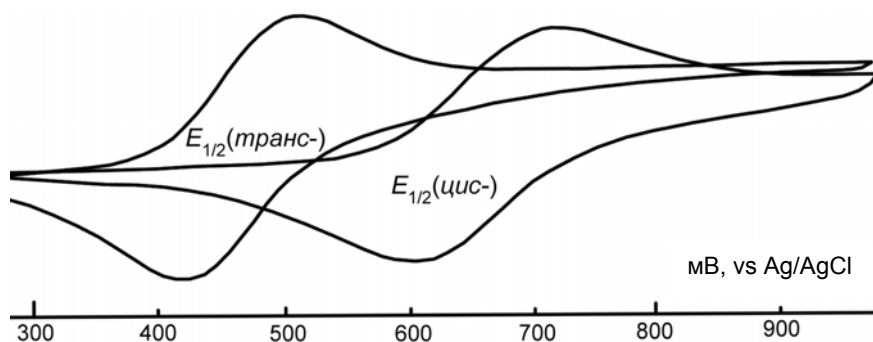


Рис. 5.29. Циклічні вольтамперограми *транс*-[RuCl₂(dppb)(phen)] до ($E_{1/2} = 470$ мВ) і після ($E_{1/2} = 660$ мВ) опромінення в CH₂Cl₂ [6]

Перевагою методу ЦВА в дослідженні цієї реакції порівняно, наприклад, зі спектрофотометричним методом, який широко використовується для дослідження реакцій комплексних сполук, полягає в тому, що експеримент можна проводити в темряві. Якщо для вивчення цієї реакції *транс-цис*-ізомеризації комплексу [RuCl₂(dppb)(phen)] записували б електронні спектри розчинів, то перетворення відбувалося б і під час реєстрації спектра (у цьому випадку через опромінення кількість *цис*-ізомеру на початку реєстрації спектра була б меншою, ніж наприкінці), що могло б спотворити результат.

**КОНТРОЛЬНІ
ЗАПИТАННЯ**

1. Назвати основні типи електронних переходів, які спостерігаються в ЕСП координаційних сполук.
2. Як можна розрізнити в електронному спектрі смуги перенесення заряду від смуг $d-d$ -переходів?
3. Пояснити причину високої чутливості спектрофотометричного методу визначення сполук купруму(II) у вигляді діетилдитіокарбаматного комплексу $\text{Cu}(\text{ddc})_2$. Чому для спектрофотометричного аналізу не використовують комплекси купруму з оксигендонорними лігандами?
4. Пояснити природу електронного спектра поглинання пероксидного комплексу титану, який наведено на рис. 3.23.
5. Чому в ЕСП октаедричних комплексів Ti^{3+} спостерігається одна смуга поглинання, а в ЕСП октаедричних комплексів V^{3+} – дві смуги поглинання?
6. Комплекс складу NiCl_2L_4 має смугу в електронному спектрі поглинання з $\varepsilon = 150$. Чи входять хлорид-іони до внутрішньої сфери комплексу?
7. Як, використовуючи електронні спектри, можна розрізнити комплекси кобальту(III) і кобальту(II)?
8. Які зміни можуть відбуватися в ІЧ спектрах лігандів при їх координації?
9. Порівняти методики запису ІЧ спектрів координаційних сполук у вазеліновому маслі, таблетках KBr і в розчинах. Які переваги і недоліки має кожна з цих методик?
10. Що таке групові частоти і як їх можна використати для визначення способу координації органічних лігандів?
11. Які відомості про властивості координаційних сполук можна одержати методом циклічної вольтамперометрії?



N ЗАДАЧІ

Задача 1. Нікель(II) утворює комплекс складу $[\text{NiCl}_4]^{2-}$. Чи можна за допомогою електронних спектрів визначити, яку він має будову – тетраедричну чи плоскочватратну? Охарактеризувати положення та інтенсивність смуг поглинання в електронних спектрах цих конфігурацій?

Задача 2. Іон $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ має блідий синьо-зелений колір, а хромат-іон, CrO_4^{2-} , – інтенсивно-жовтий. Якими типами переходів обумовлюються електронні спектри цих іонів у видимій області. Охарактеризувати співвідношення інтенсивностей смуг поглинання, які відповідають цим переходам.

Задача 3. Користуючись діаграмами Танабе – Сугано (додаток 2), визначити кількість смуг поглинання в електронному спектрі комплексу хрому(III) з лігандом, для якого $Dq/\beta = 1$ і провести їх віднесення.

Задача 4. На рис. 5.30 зображено спектр дифузного відбиття KVP_2O_7 , який має дві смуги у видимій області. Провести віднесення цих смуг за допомогою діаграм Танабе – Сугано.

Задача 5. Електронні спектри ацетилацетонатів нікелю(II) і кобальту(II) складу $\text{M}(\text{acac})_2$ мають форму, характерну для октаедричних комплексів цих іонів металів. Спробувати пояснити можливу будову цих сполук.

Задача 6. На рис. 5.31 наведено ІЧ спектри геометричних ізомерів комплексу $\text{CoCl}_2(\text{en})_2\text{Cl}$ у таблетках із KBr в області $800\text{--}1200\text{ см}^{-1}$. Який із цих

спектрів належить *цис*-, а який *транс*-ізомеру? За якими критеріями проводять віднесення спектрів ізомерів?

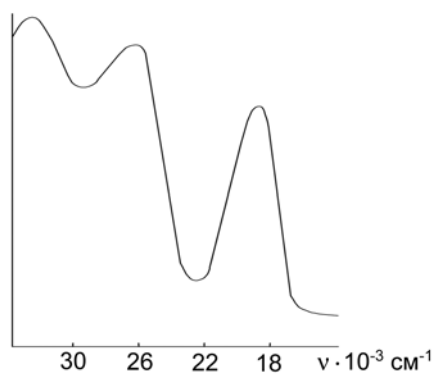


Рис. 5.30. Спектр дифузного відбиття KVP_2O_7

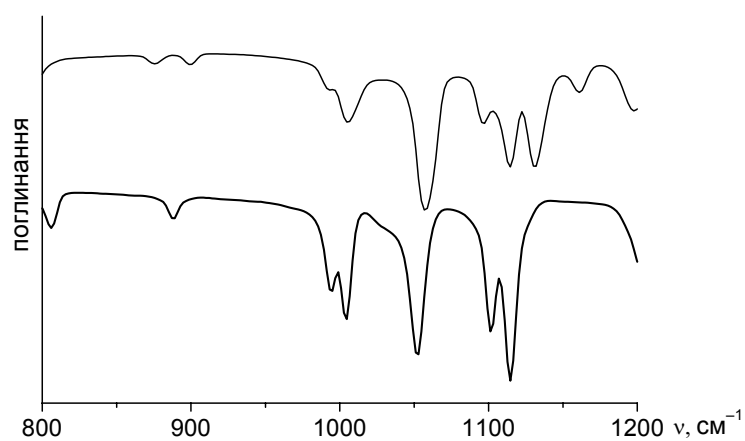


Рис. 5.31. ІЧ спектри *цис*- і *транс*- $[CoCl_2(en)_2]Cl$



Задача 7. У табл. 5.11 наведено частоти коливань деяких тіоціанатних комплексів. Використовуючи наведені дані, встановити характер координації NCS-груп у цих комплексах.

Таблиця 5.11. Основні коливні частоти NCS-груп, см^{-1}

Сполука	Частота, см^{-1}		
	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{CS})$	$\delta(\text{SCN})$
$\text{K}_2[\text{Co}(\text{NCS})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2085, 2067	820	—
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2[\text{Zn}(\text{NCS})_4]$	2072	837	—
$[\text{Mn}(\text{NCS})_2(\text{ДМФА})_4]$	2030, 2076	788	477
$\text{K}_2[\text{Pt}(\text{SCN})_6]$	2130	699, 688	—
$\text{Co}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$	2142, 2130	790	—

Задача 8. Які критерії використовують, щоб розрізнити ізомери зв'язку NO_2 -групи? Визначити спосіб координації NO_2 -групи в комплексах, наведених у табл. 5.12.

Таблиця 5.12. Коливні частоти NO_2 -груп у деяких нітритних комплексах, см^{-1}

Сполука	$\nu_{as}(\text{NO}_2)$	$\nu_s(\text{NO}_2)$	$\delta(\text{ONO})$
$\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$	1396, 1381	1332	834
$[\text{CoNO}_2(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$	1428	1310	824
$[\text{CrONO}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$	1460	1048	839

Задача 9. При взаємодії тіоціанату нікелю з гексаметилфосфотриамідом (HMPA) в ацетоні було одержано комплекс зеленого кольору, який за результатами хімічного аналізу має брутто формулу $\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{HMPA})_2(\text{H}_2\text{O})$. В електронному спектрі поглинання цього комплексу у видимій області є дві смуги поглинання близько 14000 см^{-1} і 22000 см^{-1} , молярний коефіцієнт світлопоглинання для яких менший 10. За



результатами ІЧ спектроскопічного дослідження $\nu(\text{CN}) = 2080$ і 2130 см^{-1} , $\nu(\text{CS}) = 750$ і 810 см^{-1} , $\nu(\text{PO}) = 1190 \text{ см}^{-1}$ (для некоординованого НМРА $\nu(\text{PO}) = 1210 \text{ см}^{-1}$). Встановити спосіб координації лігандів і запропонувати будову комплексу. При зберіганні у вакуумному ексикаторі над P_2O_5 відбувається відщеплення молекул води і комплекс змінює забарвлення із зеленого на жовте. Як при цьому змінюється будова комплексу? Який координаційний поліедр може мати іон нікелю(II) у жовтому комплексі?

Задача 10. Потенціал окиснення клатрохелатного комплексу феруму(II) становить 0.82 В відносно електрода порівняння Ag/AgCl . Визначити значення потенціалу окиснення відносно редокс-пари Fc^+/Fc , якщо відомо, що $E_{1/2}$ для пари Fc^+/Fc відносно Ag/AgCl становить 0.42 В .

Задача 11. У циклічній вольтамперограмі водного розчину комплексу пік окиснення спостерігається при 0.72 В , а пік відновлення при 0.66 В відносно НВЕ. Співвідношення величин струмів окиснення і відновлення $i_a/i_k = 0.98$. Визначити характер (оборотний чи необоротний) і формальний потенціал даного редокс-процесу.

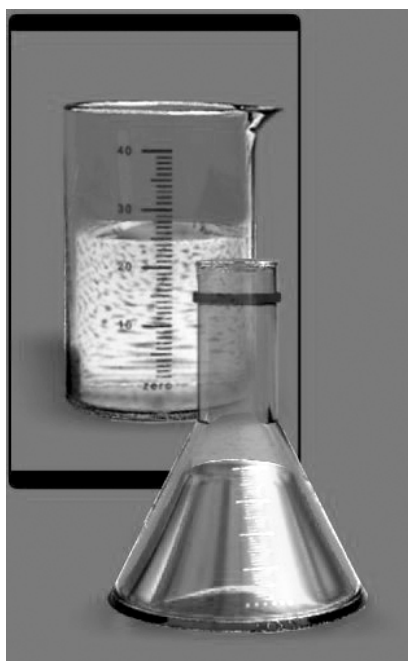
Задача 12. Із циклічної вольтамперограми водного розчину FeSO_4 одержано значення формального потенціалу $E_{1/2} = 0.771 \text{ В}$ (НВЕ), яке відповідає редокс-процесу $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. При додаванні до розчину FeSO_4 фенантроліну потенціали піків зсуваються в позитивну область ($E_{1/2} = 1.06 \text{ В}$). Який ступінь окиснення феруму стабілізується у присутності фенантроліну?



а ЛІТЕРАТУРА

1. Драго Р. Физические методы в химии: В 2 т. – М.: Мир, 1981.
2. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений: В 2 ч. – М.: Мир, 1990.
3. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1998.
4. Bard A.J., Faulkner L.R. Electrochemical methods: Fundamentals and applications. – N. Y.; Chichester; Wein'hein Brisbane; Singapore; Toronto: John Wiley & Sons, Inc., 2001.
5. McAuley A., Whitcombe T.W. // Inorg. Chem. – 1988. – Vol. 27. – P. 3090.
6. Queiroz S.L., Araujo M.P. de, Batista A.A., McFarlane K.S., James B.R. // J. Chem. Educ. – 2001. – Vol. 78. – P. 89.

ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ ДО РОЗДІЛІВ 1–5



<i>Лабораторна робота 1.....</i>	<i>305</i>
<i>Лабораторна робота 2.....</i>	<i>306</i>
<i>Лабораторна робота 3.....</i>	<i>307</i>
<i>Лабораторна робота 4.....</i>	<i>308</i>
<i>Лабораторна робота 5.....</i>	<i>309</i>
<i>Лабораторна робота 6.....</i>	<i>310</i>
<i>Лабораторна робота 7.....</i>	<i>311</i>
<i>Лабораторна робота 8.....</i>	<i>311</i>



Лабораторна робота 1

Синтез і дослідження тіоціанатних комплексів металів

Завдання

1. Використовуючи спектрофотометричний варіант методу Б'єрума, дослідити процес ступінчастого комплексоутворення в системі $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 - \text{KNCS}$ у водно-ацетонових розчинах (об'ємне співвідношення вода – ацетон дорівнює 1 : 1) і визначити ступінчасті константи стійкості тіоціанатних комплексів кобальту.
2. Синтезувати по 1 г сполук $\text{K}_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$, $[\text{R}_4\text{N}]_3[\text{Bi}(\text{SCN})_6]$ і $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; пояснити, чим обумовлена різниця в умовах синтезу комплексів, вибір розчинників і зовнішньосферних катіонів. Як зовнішньосферні катіони впливають на величину координаційного числа і стійкість комплексів? Чим можна пояснити високу кінетичну інертність комплексів хрому(III)? Визначити якісну розчинність одержаних комплексів у воді та основних органічних розчинниках.
3. Визначити відсотковий вміст металу в комплексах методом трилонометричного титрування. Чи потрібно перед титруванням проводити пробопідготовку? Якщо так, то яку?
4. Записати ІЧ спектри тіоціанату калію і синтезованих комплексів у таблетках із KBr та вазеліновому маслі й зробити висновки про спосіб координації тіоціанатних груп. Які типи координації тіоціанатних груп вам відомі та які ІЧ критерії необхідно використати для встановлення типу їх координації? Пояснити причини різного характеру координації ацидоліганду в одержаних сполуках. Чи залежить положення смуг в ІЧ спектрі від методики його реєстрації?



5. Записати спектри дифузного відбиття та електронні спектри поглинання комплексів кобальту і хрому і встановити симетрію координаційного поліедра центрального атома. Користуючись діаграмою Танабе – Сугано, зробити віднесення смуг поглинання в електронному спектрі комплексу хрому. Вибрати та обґрунтувати методику запису електронних спектрів в області $d-d$ -переходів (діапазон частот, розчинник, концентрація комплексів).
6. Розрахувати теоретичні значення ефективних магнітних моментів і ЕСКП для одержаних сполук.
7. На основі одержаних результатів написати звіт про роботу у формі невеликої статті, оформленої за правилами "Українського хімічного журналу", і підготувати доповідь на семінарі.



Лабораторна робота 2

Синтез та дослідження комплексів нікелю(II) з етилендіаміном. Реакції темплатного синтезу за участі комплексу $\text{NiCl}_2(\text{en})_2$

Завдання

1. Методом рН-потенціометрії визначити константи кислотної дисоціації етилендіаміну.
2. Методом рН-потенціометрії дослідити процес комплексоутворення в системі $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 - \text{en} - \text{H}_2\text{O}$ і визначити ступінчасті константи стійкості комплексів, які утворюються. За допомогою програми Species побудувати криві розподілу ліганду і комплексів залежно від рН.
3. Проаналізувати відомі методики синтезу амінокомплексів, запропонувати методику синтезу і синтезувати 5 г комплексу $\text{Ni}(\text{en})_2\text{Cl}_2$. Визначити відсотковий вміст нікелю в комплексі методом трилонометричного титрування.



4. Записати ІЧ та електронні спектри поглинання хлориду нікелю й одержаного комплексу і провести їх інтерпретацію. Встановити симетрію координаційного поліедра іона нікелю. Пояснити зсув смуг поглинання в електронному спектрі комплексу порівняно з нітратом нікелю.
5. Розрахувати можливі значення ефективного магнітного моменту для $\text{Ni(en)}_2\text{Cl}_2$. Проаналізувати, чи може даний комплекс нікелю бути діамagnetним?
6. Методом темплатного синтезу отримати *біс*-ацетил-ацетоетилендіімінонікель(II) $\text{Ni}[\text{CH}_3\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{NCH}_2]_2$. Дослідити електронні й ІЧ спектри утвореного комплексу. Навести приклади інших реакцій темплатного синтезу, відомі в літературі, за участі комплексу нікелю з етилендіаміном.
7. Записати циклічні вольтамперограми синтезованих комплексів і охарактеризувати їх окисно-відновні властивості.
8. На основі одержаних результатів написати звіт про роботу у формі невеликої статті, оформленої за правилами "Українського хімічного журналу", і підготувати доповідь на семінарі.



Лабораторна робота 3

Синтез тіоціанатів Mn, Co, Ni, Zn

з гексаметилфосфортриамідом $[\text{M}(\text{NCS})_2(\text{HMPA})_2]$ і $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{HMPA})_2]$

Завдання

1. Синтезувати по 0.5 г комплексу кожного з металів, визначити, у яких розчинниках вони розчиняються (ацетон, спирт, бензол, вода). Чи можна одержати за даною методикою аналогічний за складом комплекс купруму(II)?



2. Визначити відсотковий вміст металу в комплексах методом трилонометричного титрування. З якою метою і як потрібно виконувати пробопідготовку?
3. Записати ІЧ спектри НМРА, KSCN і одержаних сполук у таблетках із KBr і зробити висновок про тип координації тіоціанатних груп і молекул НМРА. Які ІЧ критерії необхідно використати для встановлення типу координації тіоціанатних груп? Чим обумовлена відмінність ІЧ спектра комплексу нікелю від спектрів комплексів мангану, кобальту і цинку? Які зміни спостерігаються в розташуванні смуг поглинання у спектрі НМРА при координації?
4. Записати електронні спектри поглинання комплексів і, у тих випадках, де це можливо, встановити координаційне число центрального іона і симетрію координаційного поліедра. Які методи ви могли б запропонувати для встановлення геометричної будови комплексу цинку?
5. Розрахувати енергію стабілізації в октаедричному і тетраедричному полях лігандів для даних іонів металів. Пояснити різну схильність іонів кобальту(II) і нікелю(II) до утворення тетраедричних комплексів.
6. На основі одержаних результатів написати звіт про роботу у формі невеликої статті, оформленої за правилами "Українського хімічного журналу", і підготувати доповідь на семінарі.



Лабораторна робота 4

**Синтез та дослідження комплексу купруму(II)
з гліцином (амінооцтовою кислотою)**

Завдання

1. Методом рН-потенціометрії визначити константи кислотної дисоціації амінооцтової кислоти.
2. Методом рН-потенціометрії дослідити процес комплексоутворення в системі $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{HGly} - \text{H}_2\text{O}$



та визначити склад і ступінчасті константи стійкості комплексів, які утворюються.

3. За допомогою програми Species побудувати криві розподілу ліганду і комплексів залежно від pH.

4. Синтезувати сполуку $\text{Cu}(\text{Gly})_2$, визначити у ній відсотковий вміст купруму. Чи потрібна попередня пробопідготовка і яка?

5. Записати та інтерпретувати електронні спектри поглинання та ІЧ спектри амінооцтової кислоти і $\text{Cu}(\text{Gly})_2$.

6. Передбачити магнітний момент одержаного комплексу і пояснити, чому іони купруму(II) проявляють схильність до утворення комплексів з D_{4h} симетрією?

7. Записати циклічну вольтамперограму комплексу $\text{Cu}(\text{Gly})_2$ і охарактеризувати окисно-відновні властивості цього комплексу.

8. На основі одержаних результатів написати звіт про роботу у формі невеликої статті, оформленої за правилами "Українського хімічного журналу", та підготувати доповідь на семінарі.



Лабораторна робота 5

Синтез та дослідження пентандіонатів-2.4 (ацетилацетонатів) 3d-металів

Завдання

1. Синтезувати ацетилацетонати хрому(III), феруму(III), кобальту(II), нікелю(II) та купруму(II), використовуючи різні методики синтезу (реакції обміну у водних розчинах при регульованому pH, екстракційний, прямий та електрохімічний синтези). Пояснити, чому синтез сполуки хрому відбувається найважче.

Визначити і пояснити розчинність синтезованих комплексів у воді, спиртах, бензолі, хлороформі.



2. Провести очистку комплексів купруму та хрому методом вакуумної сублімації. Як можна пояснити високу леткість ацетилацетонатів багатьох металів? Чому ацетилацетонати кобальту і нікелю нелеткі?
3. Записати ІЧ спектри ацетилацетонатів металів у таблетках із KBr, визначити положення основних смуг поглинання ацетилацетонатного ліганду і зробити висновок про його тип координації в синтезованих комплексах.
4. Записати електронні спектри поглинання і спектри дифузного відбиття ацетилацетонатів металів (розчинник запропонувати самостійно) і провести їх віднесення.
5. Вивчити вплив розчинника (хлороформ, етанол, ДМФА, Py) на електронні спектри комплексів купруму. У чому причина змін, які ви спостерігаєте? Написати рівняння відповідних реакцій.
6. На основі одержаних результатів написати звіт про роботу у формі невеликої статті, оформленої за правилами "Українського хімічного журналу", та підготувати доповідь на семінарі.



Лабораторна робота 6

Синтез *цис*- і *транс*-ізомерів

біс(етилендіамін)дихлорокобальт(III)

хлориду $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]\text{Cl}$. Вплив ізомерії на ІЧ та електронні спектри комплексів

Завдання

1. Синтезувати *цис*- і *транс*-ізомери $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]\text{Cl}$, визначити відсотковий вміст металу у сполуках. Чи можна подібні ізомери синтезувати для феруму(III)? Відповідь обґрунтувати.
2. Визначити молярну електропровідність для *транс*- $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]\text{Cl}$. Про що свідчать одержані результати?
3. Записати ЕСП ізомерних комплексів. Чи можна використати ці спектри для доказу *цис*- чи *транс*-будови



комплексів? Вибрати та обґрунтувати методику запису електронних спектрів в області $d-d$ -переходів (діапазон частот, розчинник, концентрація комплексів).

4. Дослідити ІЧ спектри синтезованих комплексів. Яким чином можна розрізнити *цис*- і *транс*-ізомери даного складу за ІЧ спектрами?

5. На основі одержаних результатів написати звіт про роботу у формі невеликої статті, оформленої за правилами "Українського хімічного журналу", та підготувати доповідь на семінарі.



Лабораторна робота 7

Синтез *цис*- і *транс*-ізомерів

біс(етилендіамін)нітрохлорокобальт(III)

нітрату. Дослідження кінетики реакції акватації

цис-[CoNO₂Cl(en)₂]NO₃

Завдання

1. Синтезувати *цис*- і *транс*-ізомери [CoClNO₂(en)₂]NO₃, визначити відсотковий вміст металу у сполуках. Написати всі теоретично можливі ізомери даного складу.

2. Дослідити ІЧ спектри синтезованих комплексів. Які зміни в них спостерігаються залежно від будови комплексів? Які смуги можна використати для ідентифікації *цис*- і *транс*-ізомерів?

3. Записати спектри дифузного відбиття та ЕСП водних і водно-ацетонових розчинів ізомерних комплексів відразу після їх приготування і через кілька годин. Чим можна пояснити зміни у спектрах із часом? Чи можна використати ці спектри для доказу *цис*- чи *транс*-будови комплексів?

4. Дослідити кінетику реакції акватації *цис*-[CoClNO₂(en)₂]NO₃ залежно від концентрації комплексів, температури і добавки неводного розчинника (ацетону) і розрахувати енергію та ентропію активації.

5. На основі одержаних результатів написати звіт про роботу у формі невеликої статті, оформленої за



правилами "Українського хімічного журналу", та підготувати доповідь на семінарі.



Лабораторна робота 8

Синтез і дослідження ізомерів зв'язку пентаміннітрокобальт(III) хлориду, $[\text{CoONO}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ і пентаміннітрикобальт(III) хлориду, $[\text{CoNO}_2(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$.

Завдання

1. Синтезувати ізомери $[\text{CoONO}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ і $[\text{CoNO}_2(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$, визначити відсотковий вміст металу у сполуках.
2. Визначити молярну електропровідність свіжевикотовленого водного розчину $[\text{CoNO}_2(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ і пояснити її значення.
3. Записати ІЧ спектри одержаних сполук у вазеліновому маслі та таблетках із KBr і зробити висновок про тип координації NO_2^- -груп. Яка методика запису ІЧ спектрів, на ваш погляд, є в даному випадку кращою? Які ІЧ критерії необхідно використати для встановлення типу координації цих груп? Провести віднесення смуг поглинання координованих молекул NH_3 .
4. Записати електронні спектри поглинання комплексів, пояснити різницю розташування смуг поглинання у спектрах одержаних вами ізомерів. Зробити висновок про відносне положення нітро- і нітри-лігандів у спектрохімічному ряду?
5. Провести аналогічні спектральні дослідження комплексів через два тижні, через місяць. Чим можна пояснити зміни в їх ІЧ і електронних спектрах? Який із ізомерів є термодинамічно більш стійким?
6. Розрахувати теоретичні значення магнітних моментів одержаних комплексів і значення енергії стабілізації кристалічним полем. Пояснити, чому переважна



більшість комплексів кобальту(III) є низькоспінними, а кобальту(II) – високоспінними.

7. На основі одержаних результатів написати звіт про роботу у формі невеликої статті, оформленої за правилами "Українського хімічного журналу", та підготувати доповідь на семінарі.

ДОДАТКИ



ДОДАТОК 1	
Константи стійкості деяких комплексів.....	315
ДОДАТОК 2	
Діаграми Танабе – Сугано	320
ДОДАТОК 3	
Кореляційні діаграми групових частот.....	326



ДОДАТОК 1

Константи стійкості деяких комплексів (див. [7; 14] роз. 3)

Центральний іон	$\lg \beta_1$	$\lg \beta_2$	$\lg \beta_3$	$\lg \beta_4$	$\lg \beta_5$	$\lg \beta_6$
Комплекси з амоніаком						
Ag^+	3.32	7.23				
Co^{2+}	1.99	3.50	4.43	5.07	5.13	4.39
Co^{3+}	7.3	14.0	20.1	25.7	30.8	35.21
Cu^+	5.93	10.86				
Cu^{2+}	3.99	7.33	10.06	12.03	11.43	8.9
Fe^{2+}	1.4	2.2	–	3.7		
Mn^{2+}	0.8	1.3				
Ni^{2+}	2.67	4.79	6.40	7.47	8.10	8.01
Zn^{2+}	2.18	4.43	6.93	9.08	9.46	12.75
Бромідні комплекси						
Ag^+	4.38	7.34	8.00	8.73		
Co^{2+}	–0.13	–0.42				
Cu^+	–	5.92				
Cu^{2+}	–0.03	–				
Fe^{3+}	0.55	0.82				
Ni^{2+}	–0.12	–3.24	–	–8.12		
Pb^{2+}	2.23	3.00	2.83	2.93		
Zn^{2+}	–0.8	–2.2	–2.9	–2.5		
Йодидні комплекси						
Ag^+	6.58	11.74	13.68	13.10		
Cu^+	–	8.85				
Fe^{3+}	1.88	–				
Pb^{2+}	1.26	2.80	3.42	3.92		
Zn^{2+}	–0.47	–1.53	1.26	–0.51		
Хлоридні комплекси						
Ag^+	3.01	5.04	5.04	5.30		
Cu^+	–	5.35	5.63			
Cu^{2+}	0.07	–0.57	–2.1			
Fe^{2+}	0.36	0.40				
Fe^{3+}	1.45	2.10	1.10	–0.85		



Центральний іон	$\lg \beta_1$	$\lg \beta_2$	$\lg \beta_3$	$\lg \beta_4$	$\lg \beta_5$	$\lg \beta_6$
Хлоридні комплекси						
Pb^{2+}	1.62	2.44	2.04	1.0		
Zn^{2+}	-0.19	0.18	-1.4	-1.52		
Cr^{3+}	0.60	0.11				
Mn^{2+}	0.95					
Фторидні комплекси						
Fe^{3+}	6.04	10.74	13.74	15.74	16.10	16.10
Mn^{2+}	0.79					
Al^{3+}	7.10	11.98	15.83	18.53	20.20	20.67
Cu^{2+}	1.23					
Cr^{3+}	5.20	8.54	11.02			
Pb^{2+}	1.48					
Zn^{2+}	1.26					
Гідроксокомплекси						
Ag^+	2.30	4.0	5.2			
Al^{3+}	9.03	18.7	27	33		
Co^{2+}	4.35	9.2	10.5			
Cr^{3+}	10	18.3	24	28.6		
Cu^{2+}	6.0	10.7	14.2	16.4		
Fe^{2+}	5.5	7.4	11.0	10.0		
Fe^{3+}	11.8	22.33	30	34.4		
Mn^{2+}	3.41	5.8	7.2	7.7		
Ni^{2+}	4.14	9	12			
Pb^{2+}	7.52	10.54	13.95			
Ti^{4+}	18.0	35.2	47.7			
Zn^{2+}	6.04	11.1	13.6	14.8		
Нітритні комплекси						
Ag^+	1.88	2.83				
Cu^{2+}	1.30	1.65				
Тіоціанатні комплекси						
Ag^+	4.75	8.23	9.45	9.67		
Al^{3+}	0.42					
Cd^{2+}	1.74	2.40	2.30	2.91		
Co^{2+}	1.72	1.6	1.8	-0.3		
Cr^{3+}	3.1	4.8	5.8	6.1	5.4	3.8



Центральний іон	$\lg \beta_1$	$\lg \beta_2$	$\lg \beta_3$	$\lg \beta_4$	$\lg \beta_5$	$\lg \beta_6$
Тіоціанатні комплекси						
Cu^+	—	—	9.90	10.05		
Cu^{2+}	2.3	3.65	5.19	6.52		
Fe^{2+}	1.31	0.43				
Fe^{3+}	3.03	4.33	4.63	4.53	4.23	3.23
Pb^{2+}	1.09	2.52	1.90	0.85		
Zn^{2+}	1.57	1.56	1.51	3.02		
Ціанідні комплекси						
Ag^+	—	19.85	20.55	19.42		
Co^{2+}	—	—	—	—	—	19.09
Co^{3+}	—	—	—	—	—	64
Cu^+	—	24.0	28.6	30.3		
Fe^{2+}	—	—	—	—	18.6	36.9
Fe^{3+}	—	—	—	—	—	43.9
Ni^{2+}	—	—	22.2	31.0	30.3	
Zn^{2+}	—	11.07	16.05	19.62		
Ацетатні комплекси						
Ag^+	0.73	0.64				
Co^{2+}	1.46					
Cu^{2+}	2.23	3.63				
Fe^{2+}	3.2	6.1	9.3	8.3		
Fe^{3+}	3.38	6.1	8.7			
Mn^{2+}	1.40					
Ni^{2+}	1.43	2.12				
Zn^{2+}	1.57	2.38				
Оксалатні комплекси						
Ag^+	< 2					
Al^{3+}	7.3	13	16.3			
Co^{2+}	4.7	6.8	9.7			
Cr^{3+}	5.34	10.51	15.44			
Cu^{2+}	6.7	10.3				
Fe^{2+}	3.05	4.52	5.22			
Fe^{3+}	9.4	16.2	20.2			
Mn^{2+}	3.82	5.25	≈14			
Ni^{2+}	> 5.3	6.51	8.34			
Zn^{2+}	4.85	7.55				



Центральний іон	$\lg \beta_1$	$\lg \beta_2$	$\lg \beta_3$	$\lg \beta_4$	$\lg \beta_5$	$\lg \beta_6$
Комплекси з піридином						
Ag^+	2.05	4.10				
Cd^{2+}	1.27	2.14	2.3	2.5		
Co^{2+}	1.14	1.54				
Cu^+	3.9	6.6	7.9	8.7		
Cu^{2+}	2.50	4.30	5.16	6.04		
Fe^{2+}	0.71	—	—	6.7		
Ni^{2+}	1.78	2.82	3.13			
Zn^{2+}	1.41	1.11	1.61	1.93		
Комплекси з етилендіаміном						
Cd^{2+}	5.62	10.21	12.30			
Co^{2+}	5.96	10.8	14.1			
Cu^{2+}	10.71	20.04				
Fe^{2+}	4.34	7.66	9.72			
Mg^{2+}	0.37					
Mn^{2+}	2.77	4.87	5.81			
Ni^{2+}	7.47	13.82	18.13			
Zn^{2+}	5.87	10.97	13.03			
Тартратні комплекси						
Co^{2+}	3.08	4.2				
Cu^{2+}	3.00	5.11	5.76	6.20		
Fe^{3+}	7.49	11.86				
Mn^{2+}	1.44	—	—	—		
Ni^{2+}	—	5.42	—	—		
Pb^{2+}	2.92	—	—			
Zn^{2+}	3.31	5.16				
Комплекси з гідразином						
Co^{2+}	1.78	3.34	—	—		
Cu^{2+}	6.67					
Mn^{2+}	4.76			00.00		
Ni^{2+}	2.76	5.20	7.35	9.20	10.75	11.99
Zn^{2+}	3.40	3.70	3.78	3.88	—	—
Комплекси з гідроксиламіном						
Ag^+	1.9	4.9				
Co^{2+}	0.9	—				

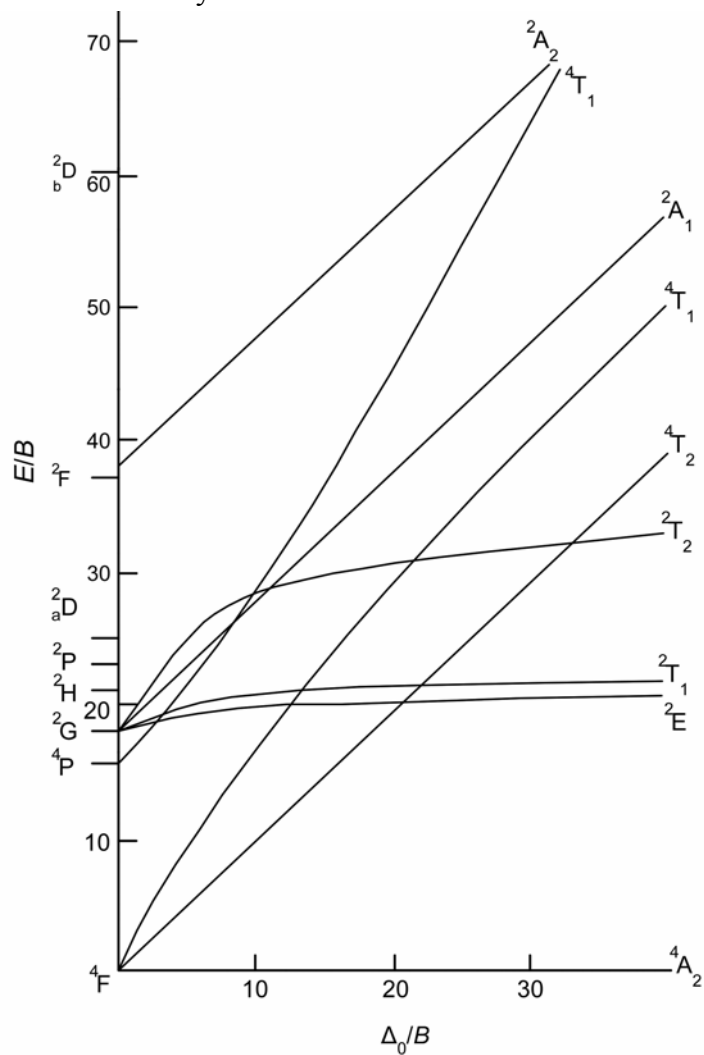


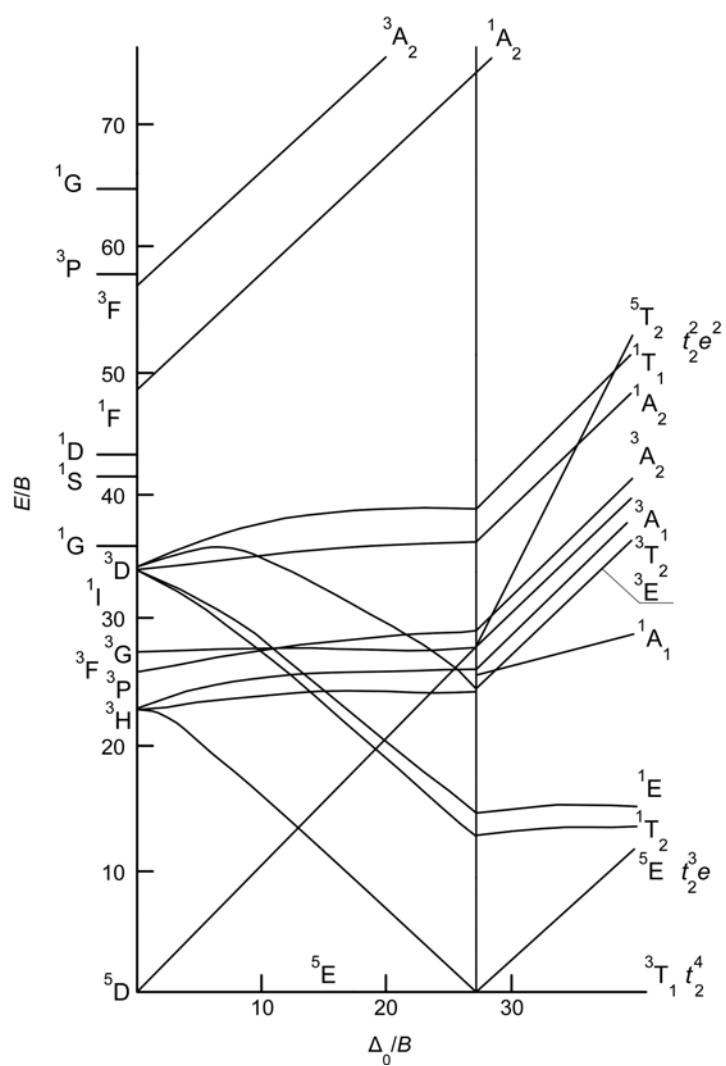
Центральний іон	$\lg \beta_1$	$\lg \beta_2$	$\lg \beta_3$	$\lg \beta_4$	$\lg \beta_5$	$\lg \beta_6$
Комплекси з гідроксиламіном						
Cu^{2+}	2.4	4.1				
Mn^{2+}	0.5	—				
Ni^{2+}	1.5	9.72	—	12.53	—	18.55
Zn^{2+}	0.40	1.01				
Комплекси з 8-оксихіноліном						
Co^{2+}	9.1	17.2				
Cu^{2+}	12.2	23.4				
Fe^{2+}	8.0	15.0				
Fe^{3+}	12.3	23.6	33.9			
Ni^{2+}	9.9	18.7				
Zn^{2+}	8.5	16.72				
Комплекси з фенантроліном						
Ag^+	5.02	12.07				
Cd^{2+}	5.17	19.0	14.26			
Co^{2+}	7.02	13.72	20.00			
Cu^{2+}	8.82	15.39	20.41			
Fe^{2+}	5.86	11.11	21.14			
Fe^{3+}	6.5	11.4	23.5			
Mg^{2+}	1.2					
Mn^{2+}	4.50	8.65	12.70			
Ni^{2+}	8.0	16.0	23.9			
Pb^{2+}	4.65					
Zn^{2+}	6.30	11.95	17.05			
Комплекси з edta						
Ag^+	7.31	11.31				
Cd^{2+}	16.46					
Co^{2+}	16.31					
Cu^{2+}	18.80					
Fe^{2+}	14.20					
Fe^{3+}	24.23					
Mn^{2+}	14.04					
Ni^{2+}	18.62					
Pb^{2+}	18.5					
Zn^{2+}	16.26					

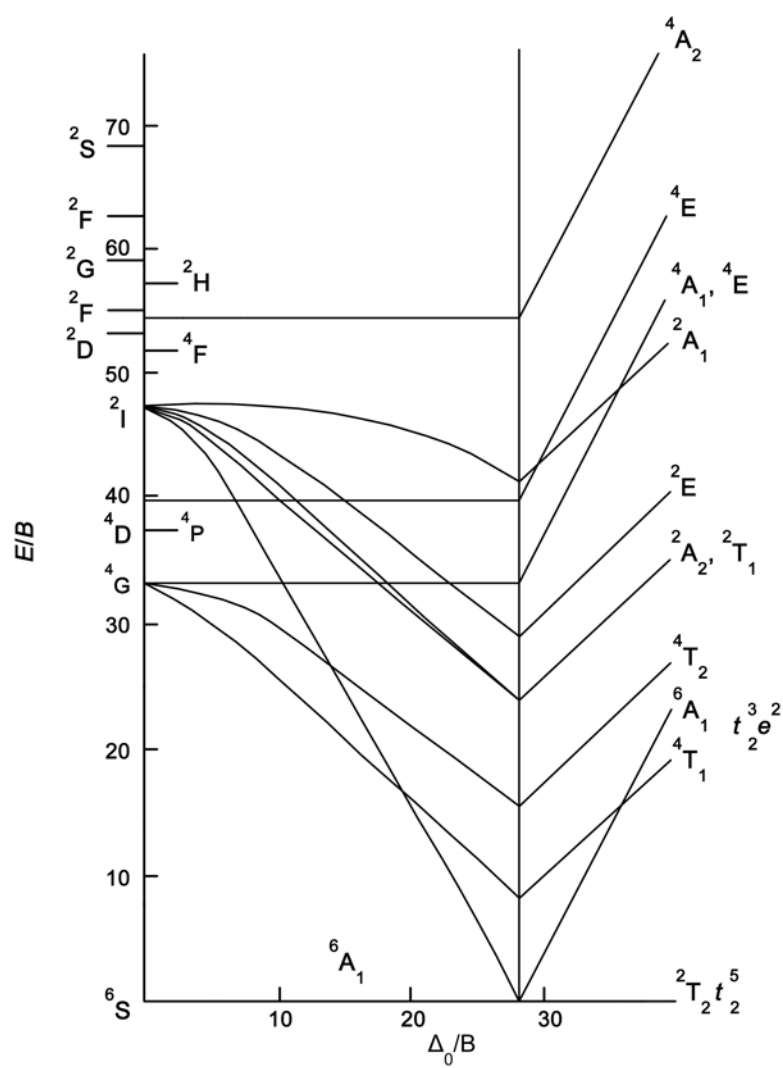


ДОДАТОК 2

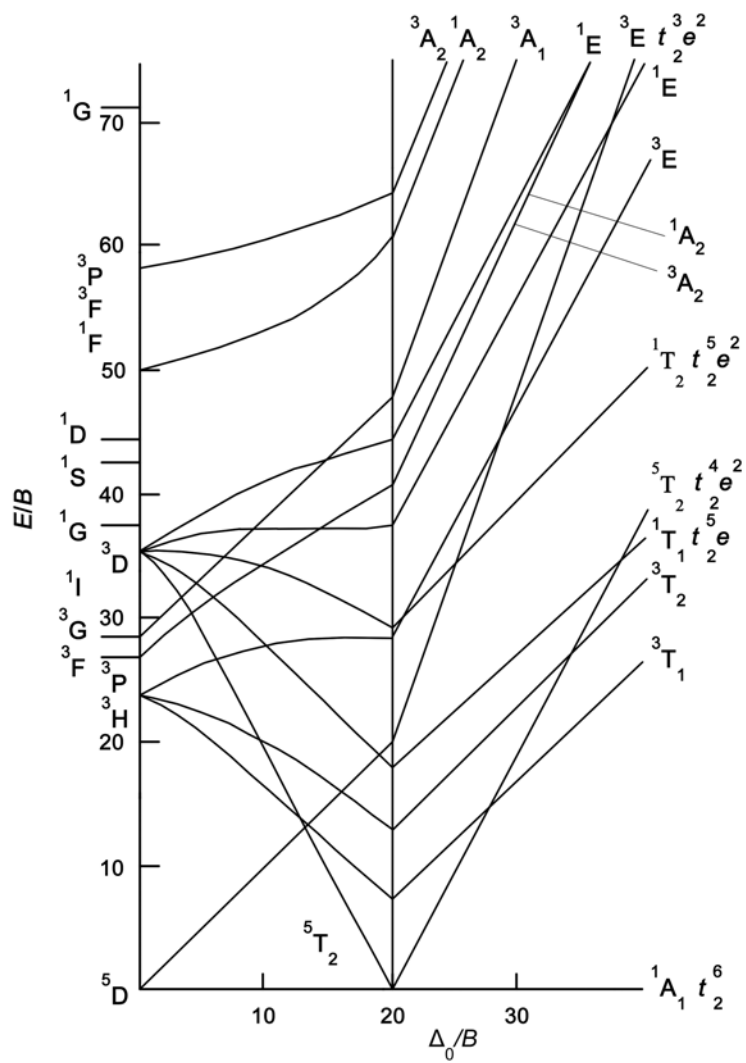
Діаграми Танабе – Сугано

Діаграма Танабе – Сугано для конфігурації d^3

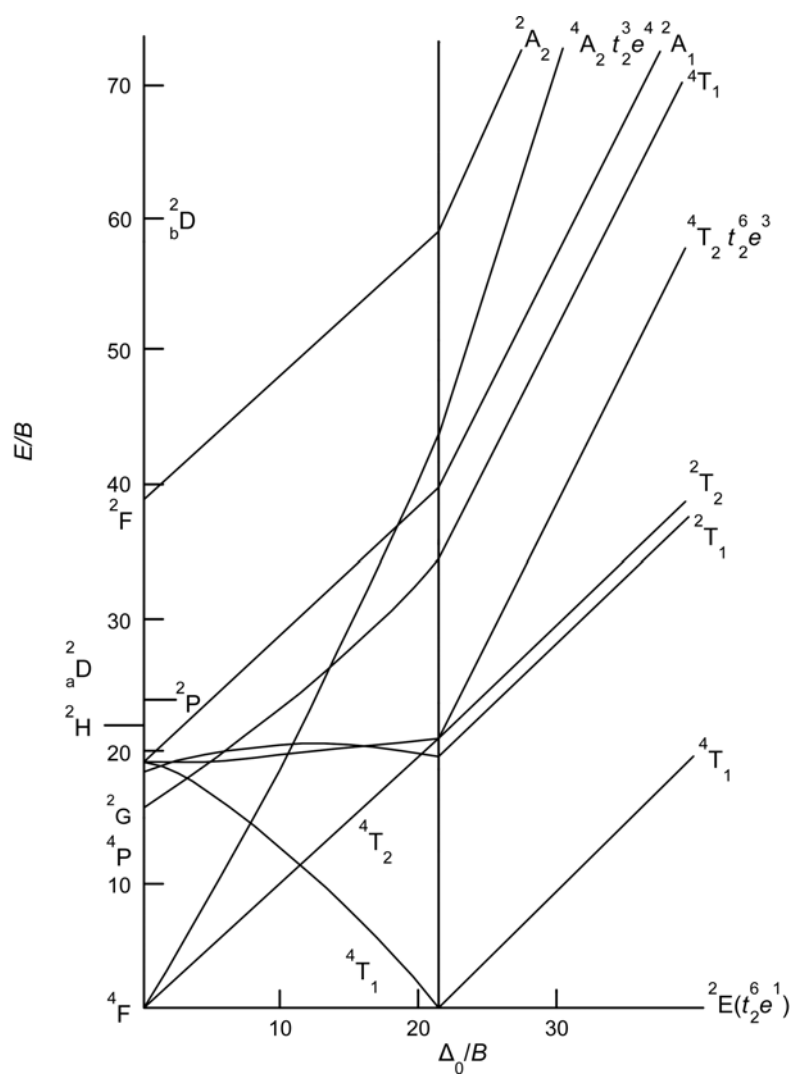




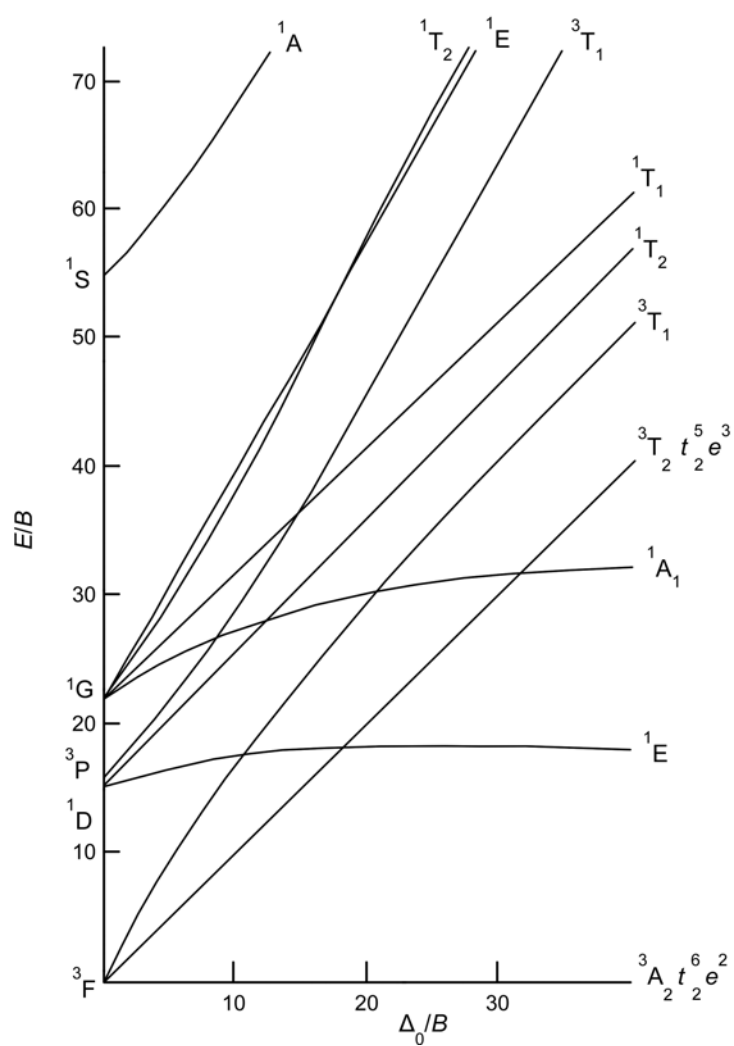
Діаграма Танабе – Сугано для конфігурації d^5



Діаграма Танабе – Сугано для конфігурації d^6



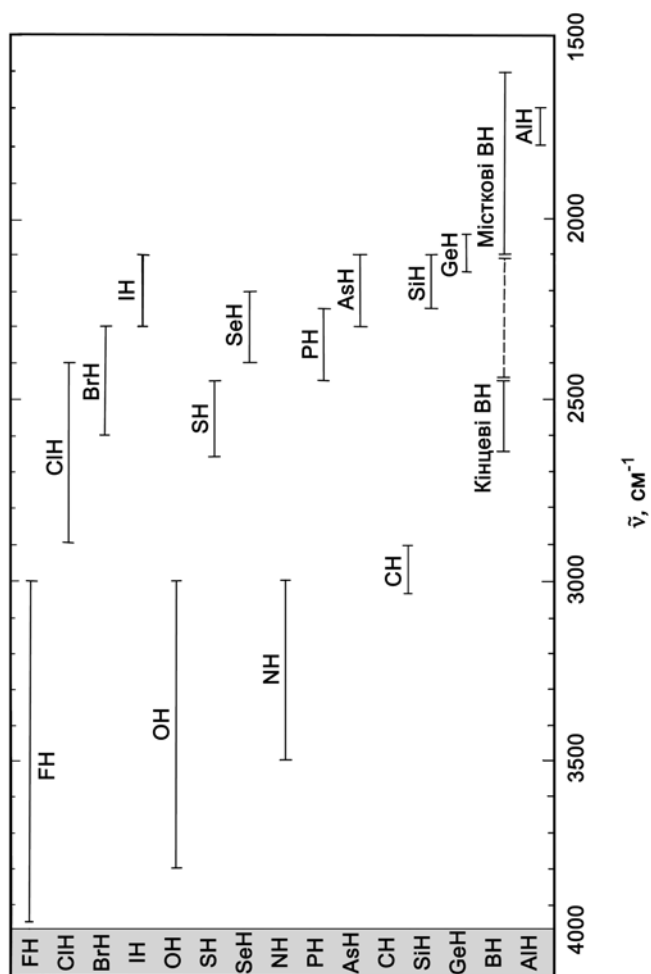
Діаграма Танабе – Сугано для конфігурації d^7

Діаграма Танабе – Сугано для конфігурації d^8

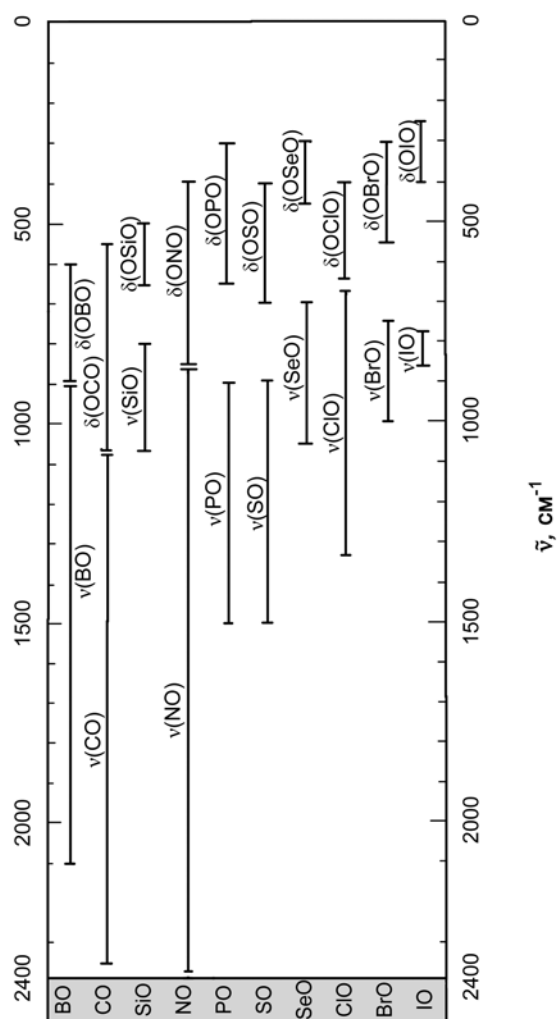


ДОДАТОК 3

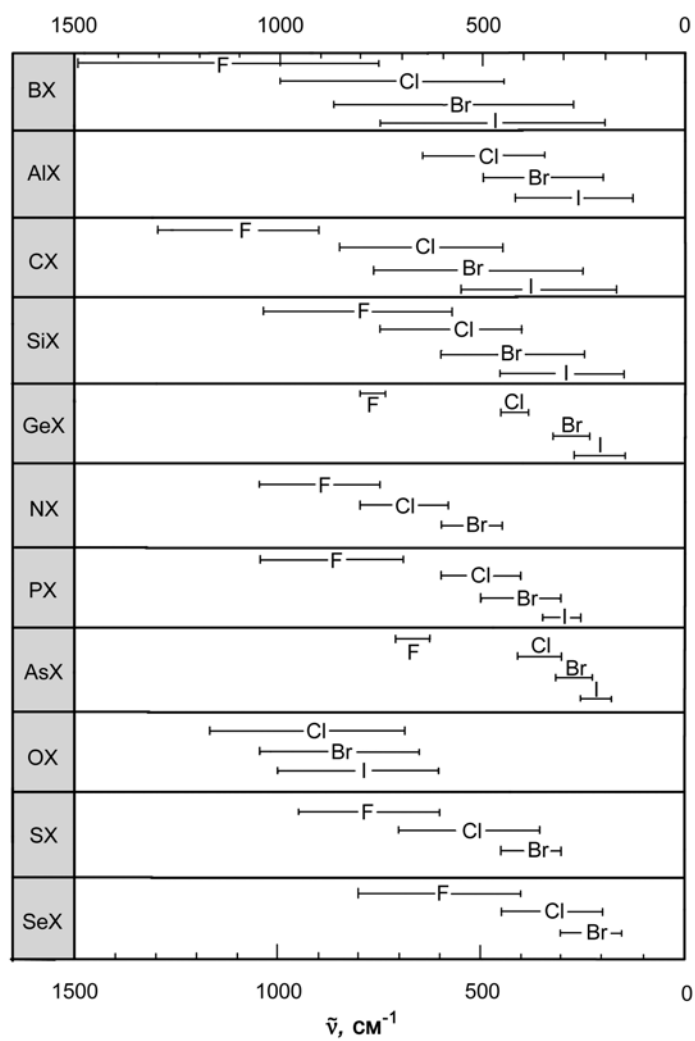
Кореляційні діаграми групових частот (див. [3] роз. 3)



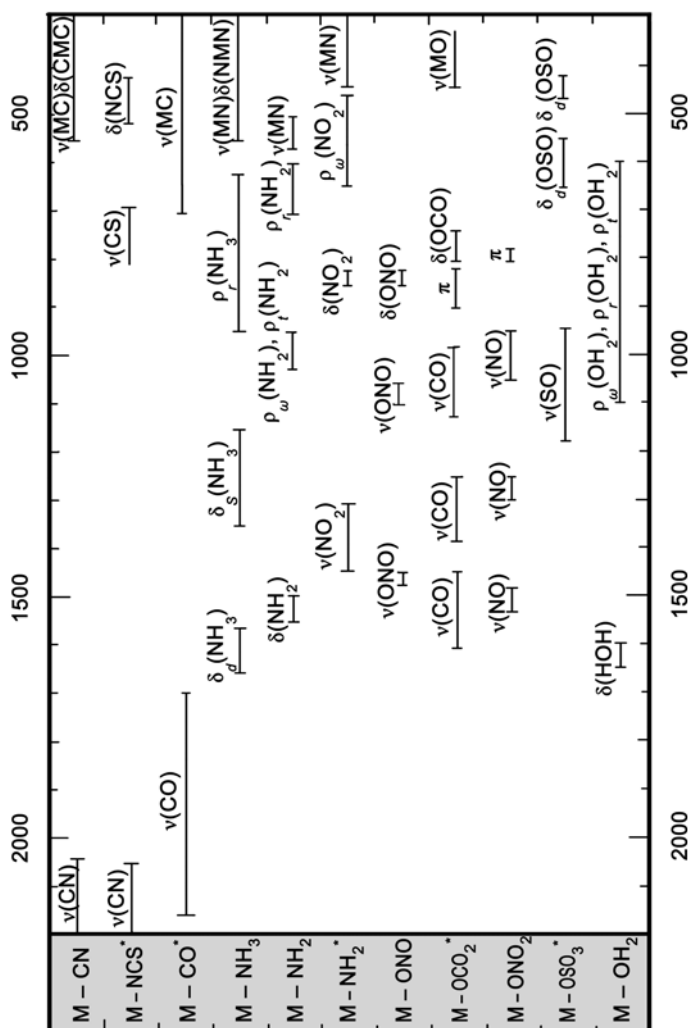
Частота валентних коливань за участю атомів гідрогену



Частота валентних і деформаційних коливань за участю атомів оксигену

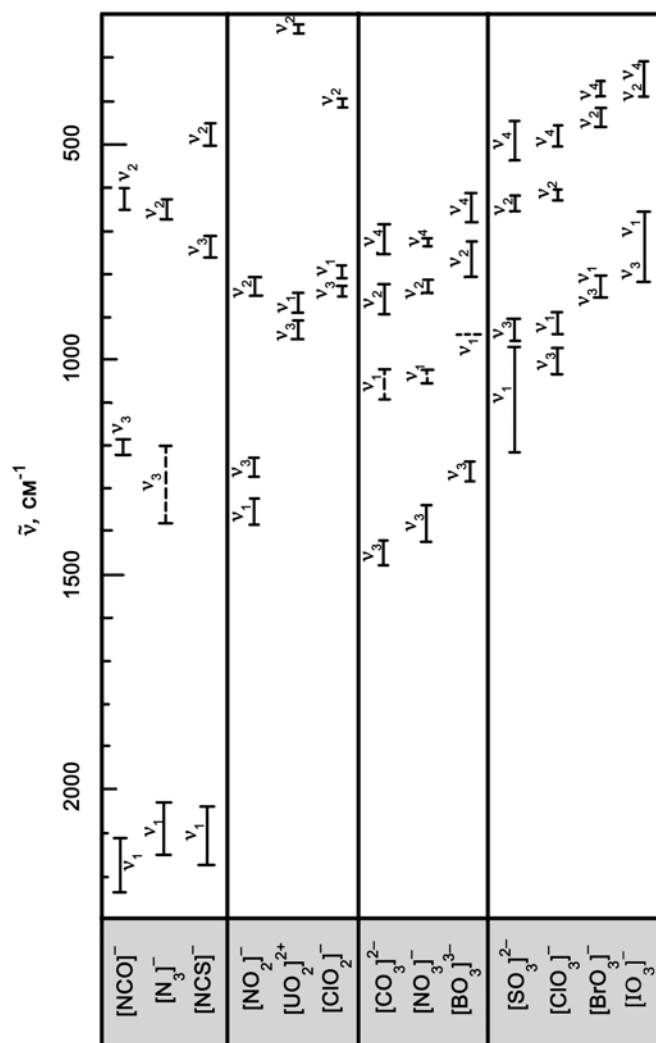


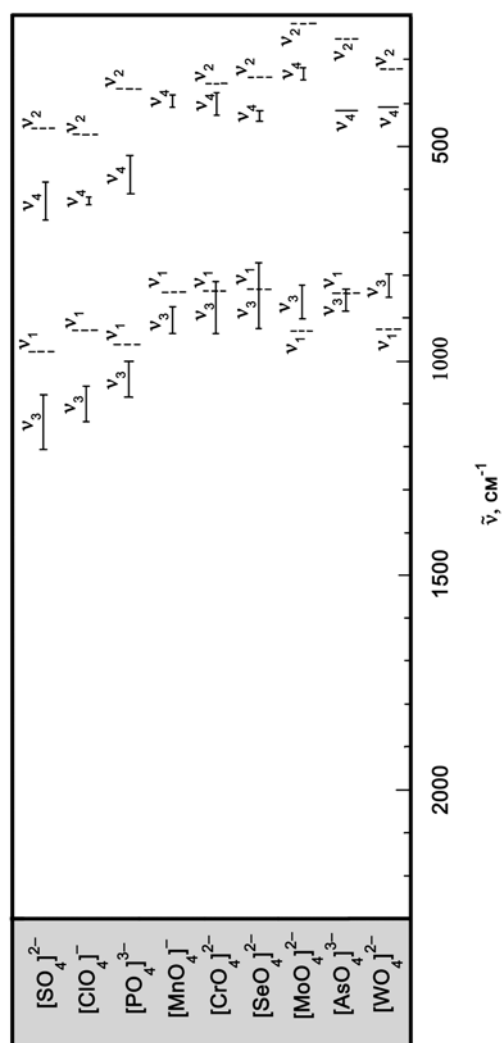
Частота валентних коливань за участю атомів галогенів (X)



Характерні частоти коливань комплексів металів із деякими лігандами

У випадку лігандів, позначених зірочкою, вказано інтервали частот для бідентатних і місткових комплексів





Характерні частоти коливань деяких неорганічних іонів
(коливання, активні у спектрі комбінаційного розсіювання, відзначено пунктиром)

Навчальне видання

**СКОПЕНКО Віктор Васильович
ЗУБ Віра Яківна**

КООРДИНАЦІЙНА ХІМІЯ

Практикум

**Редактор О.В.Литвинова
Технічний редактор А.В.Правдивець**

Оригінал-макет виготовлено Видавничо-поліграфічним центром "Київський університет"



Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет"
01033, Київ, б-р Т. Шевченка, 14, кімн. 48, тел. (38044) 221 3158; (38044) 224 9972
факс (38044) 234 2290.

Підписано до друку 19. 09. 2002. Формат 60x84/16. Вид. № 642.
Друк офсетний. Наклад 1000. Умовн. друк. арк. 20.7
Зам. № 22794