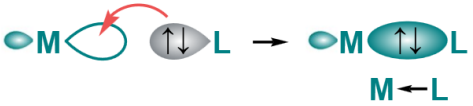
2025/26. õa keemiaolümpiaadi piirkonnavoor
10. klass
***Grand Prix*: 6. ülesanne**

Komplekssed kompleksid (20 p)

Kompleks- ehk koordinatsiooniühendis on kompleksimoodustaja (enamasti metalliaatom või -katioon) seotud ligandidega (anioonid ja/või molekulid) koordinatiivse ehk doonor-aktseptorsideme kaudu. Sellises keemilises sidemes käitub ligand **L** (Lewisi alus) vaba elektronipaari *doonorina* ja tühja aatomorbitaaliga metall **M** (Lewisi hape) elektronipaari *aktseprotina*, moodustades ühise (jagatud) orbitaali.



Tsentraalse aatomi poolt ligandidega moodustatud keemiliste sidemete arvu nimetatakse *koordinatsiooniarvuks*, mis annab aimu kompleksühendi võimalikust struktuurist. Kõige levinumad koordinatsiooniarvud on 2, 4 ja 6. Ligandide ruumilist paigutust lehekülje tasapinna suhtes kirjeldavad katkend- (⋯) ja pidevjooned (◄).

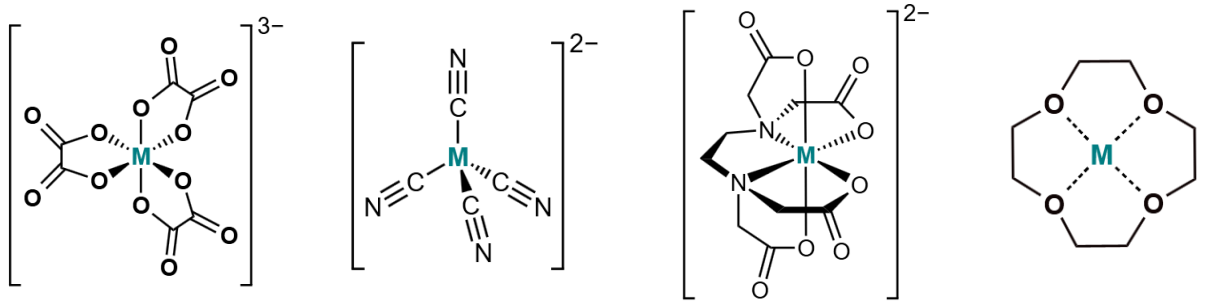
Lineaarne *Ruuttasapinnaline* *Tetraeedriline* *Oktaeedriline*

a) Määra järgmistes kompleksühendites või -ioonides koordinatsioonisfääri tsentraalse metalli oksüdatsiooniaste. Ph = fenüülrühm (C_6H_5–). (2)

$K_2[PtCl_4]$	$[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$	$[Fe(NCS)(H_2O)_5]SO_4$	$[W(CO)_3(PPh_3)_2Cl]^-$
.....	.....	.....	.....

Ligandid jagatakse nende moodustavate sidemete arvu järgi monodentaatseteks (üks side), bidentaatseteks (kaks sidet) ja polüdentaatseteks. Ligande, mis saavad seostuda läbi mitme erineva elemendi aatomi, olles aluseks seoseisomeeriale, nimetatakse *ambidentaatseteks*.

b) Kirjuta arvuga, mitmedentaatsete ligandidega on järgmistes struktuurides tegu. (1)



....

Puhtas etanoolis lahustatud metalli **X** kloriidi lahusele lisati teatud hulk ebameeldiva lõhnaga vedelat trimetüülfosfiini (PMe_3), misjärel sadenesid lahusest välja tumesinised kompleksühendi **Y** (w_{fosfor} = 21,96%) kristallid. Vaakumfiltratsiooni abil eraldatud kristalle pesti jääkülma etanooliga ja kuivatati. Ühendi **Y** kloorisisalduse kindlakstegemiseks viidi läbi gravimeetriline

analüüs. Selleks lahustati täpselt 0,5000 g **Y** lämmastikhappe vesilahuses ning segu kuumutati, kuniks orgaanilise osa oli täielikult lagunenud. Jahtunud lahust lahjendati veega ja lisati liias $AgNO_3$ lahust, mille tulemusel sadenes lahusest välja 0,5087 g AgCl.

c) Määra arvutuste abil ühendi **Y** keemiline valem. (2)

Vastus: ……

Mitmeid raua(II)ühendeid kasutatakse anioonide kvalitatiivseks tõestamiseks. Lisades punase värvusega nitroprussiidi $[Fe(CN)_5(NO)]^{2-}$ vesilahusele sulfiidioone, värvub lahus tionitroprussiidi $[Fe(CN)_5(N(O)S)]^{4-}$ tekkimisel violetseks (**reaktsioon 1**). Reaktsioonisegu seismisel moodustub samuti pertionitroprussiid $[Fe(CN)_5(N(O)SS)]^{4-}$, mis annab lahusele tumesinise tooni. Lisades nitraatioone sisaldavale vesilahusele raud(II)sulfaadi lahust, mida hapestatakse kontsentreeritud väävelhappe ülehulgaga, tekib redoksreaktsiooni käigus lämmastikmonooksiid (**reaktsioon 2**). Lämmastiku oksiid reageerib koheselt ligandasendusprotsessis lahusesse jäänud heksahüdraatunud raud(II)ioonidega, moodustades vesilahuse ja kontsentreeritud väävelhappe (ρ = 1,84 $g \cdot cm^{-3}$) piirpinnale tumepruuni mononitrosüülkompleksi kihi (**reaktsioon 3**).

d) Joonista ambidentaatsete **i)** nitrosüül-, **ii)** tionitrosüül- ja **iii)** pertionitrosüülligandide Lewisi struktuurivalemid. Juhul, kui ligandil esineb mitu keemiliselt sobivat struktuuri, vali joonistamiseks ainult üks. (1,5)

i)	**ii)**	**iii)**

e) Kirjuta ja tasakaalusta **reaktsioonide 1–3** lühendatud ioonvõrrandid. (2)

1.

2.
3.

f) Väikese raadiuse ja kõrge laenguga metallikatioonide soolade vesilahused on happelised. Arvuta 0,02 M $FeCl_3$ lahuse pH väärtus alltoodud dissotsiatsioonikonstandi abil. (0,5)

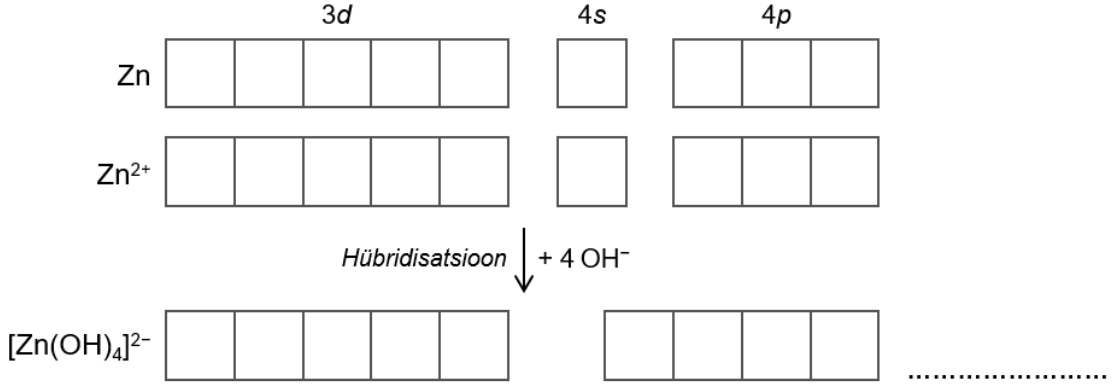
$$[Fe(H_2O)_6]^{3+}{}_{(aq)} \rightleftharpoons [Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+}{}_{(aq)} + H^+{}_{(aq)} \qquad K_a = 3{,}5\cdot10^{-3}$$

pH = ……

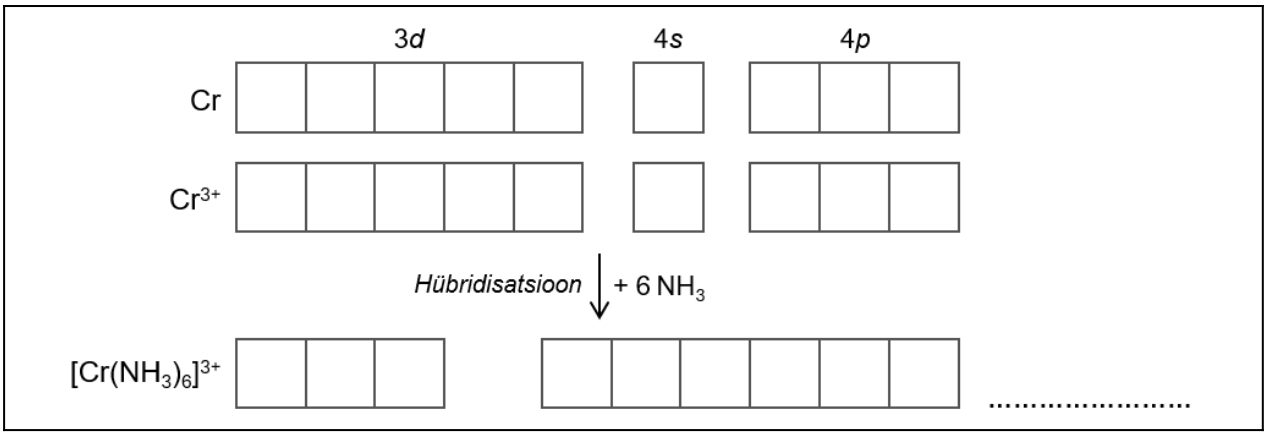
Kompleksühendite keemilisi omadusi kirjeldavad järgmised teooriad: *valentssidemete teooria* (VBT), *kristallvälja teooria* (CFT) ning *ligandvälja teooria* (LFT).

Ajalooliselt vanim VBT kirjeldab doonor-aktseptorsideme teket läbi aatom- ja *hübriidorbitaalide* kattumise. Siirdemetalli *s*-, *p*- ning *d*-orbitaalide kombineerimisel ehk hübridisatsioonil moodustuvad hübriidorbitaalid üldvalemiga $d^x sp^y$, kus *x* ja *y* tähistavad vastavalt *d*- ning *p*-orbitaalide arvu. Kehtib reegel "*N* aatomorbitaali kombineerimisel tekib *N* identset hübriidorbitaali". Hübriidorbitaalide moodustamiseks kasutatakse energeetiliselt lähimaid vabasid (vakantseid) aatomorbitaale. Igale hübridisatsioonitüübile vastab üks või mitu erinevat eksperimentaalselt kindlaks tehtud molekulstruktuuri.

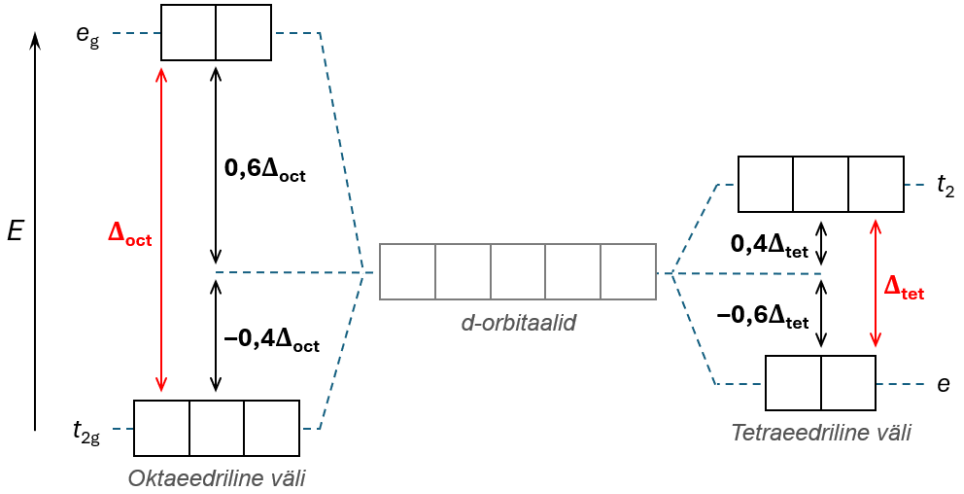
g) **i)** Täida antud ruutskeemid noolte abil sobiva arvu valentselektronidega. **ii)** Kirjuta punktiirjoonele, millise hübriidolekuga on tegu. *Vihje: kroom ei vasta Aufbau printsiibile.* (2)



……



CFT käsitleb metalliaatomi- või iooni ja ligandide vastastikmõju elektrostaatilisena, omistades osakestele punktlaengu. *d*-elektronide ja ligandide (negatiivsete punktlaengute) tõukumisel lõhenevad *d*-orbitaalide energianivood ruumilisest orientatsioonist tulenevalt kaheks grupiks – oktaeedrilise välja korral e_g- ja t_{2g}-orbitaalideks ning tetraeedrilise välja korral t_2- ja *e*-orbitaalideks. Energianivoode lõhenemine on oktaeedrilise ja tetraeedrilise välja korral vastupidine. Tekkivate orbitaalide energiate vahe Δ (Δ_{oct} või Δ_{tet}) nimetatakse *lõhustumisparameetriks*. Näiteks oktaeedrilises väljas paiknevad t_{2g}-orbitaalid *d*-orbitaalide energiatasemest $-0{,}4\Delta_{oct}$ võrra allpool ja e_g-orbitaalid $+0{,}6\Delta_{oct}$ võrra kõrgemal.



h) Arvuta $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ lõhustumisparameetri Δ_{oct} väärtus (kJ·mol^{-1}), kui kompleks neelab valgust lainepikkusel 440 nm, kasutades alltoodud valemeid, kus Plancki konstant h = 6,626·10^{-34} J·s ja valguse kiirus c = 2,998·10^{8} m·s^{-1}. (1)

$$\Delta = E = h\nu \qquad \lambda = c/\nu$$

Δ_{oct} = ... kJ·mol^{-1}

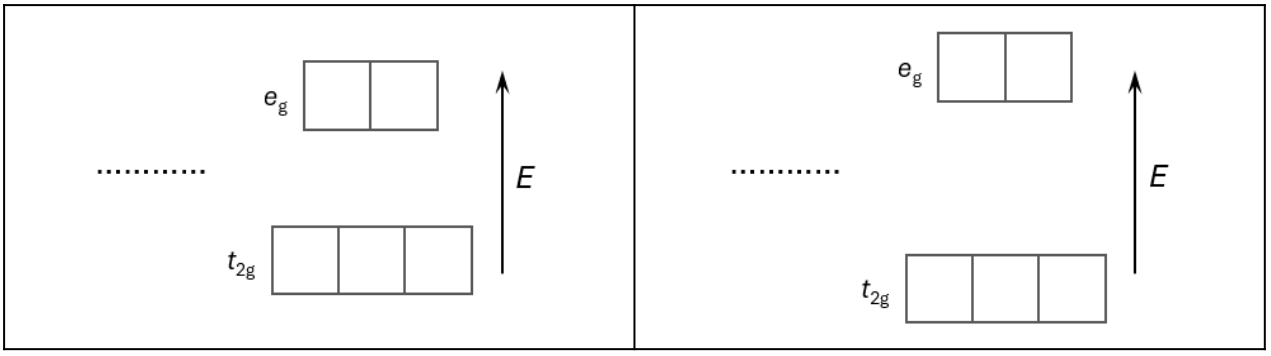
Δ väärtus on seda suurem, mida 1) ulatuslikum on ligandide poolt tekitatud suhteline lõhenemine, 2) kõrgem on tsentraalse M^{n+} laeng (oksüdatsiooniaste) ning 3) suuremad on rühmas allapoole liikudes *d*-orbitaalide mõõtmed. Ligandid jaotatakse nõrga ja tugeva välja ligandideks, mida iseloomustab *spektroskoopiline rida*:

$$Br^- < SCN^- \approx Cl^- < F^- < OH^- < C_2O_4^{2-} < H_2O < NCS^- < NH_3 < CO \approx CN^-$$

Nõrga välja ligandid $\xrightarrow[\Delta \text{ kasv}]{}$ *Tugeva välja ligandid*

Nõrga välja korral paigutuvad elektronid orbitaalidele võimalusel ühekaupa, järgides Hundi reeglit. Selliseid maksimaalse arvu paardumata spinnidega komplekse nimetatakse *kõrgespinnilisteks*. Tugeva välja ligandid annavad *madalaspinnilisi* komplekse, kus elektronid täidavad kõigepealt madalama energiataseme.

i) Preisi sinine on sügavsinise värvusega ühend, mille vees lahustuvat kolloidset vormi kirjeldab valem $KFe[Fe(CN)_6]$ ja vees mittelahustuvat vormi $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$. Kirjuta punktiirjoonele, kumba iooni (Fe^{2+} või Fe^{3+}) oktaeedrilist välja orbitaaldiagrammid kujutavad ja täida skeemid noolte abil elektronidega. (1)



Aineid saab magnetväljaga interakteerumise alusel jagada kaheks: paardumata spinniga elektrone sisaldavad *paramagnetilised* ained, mis liiguvad magnetvälja suunas, ja ainult paardunud spinning elektrone sisaldavad *diamagnetilised* ained, mis liiguvad magnetväljast eemale.

j) Määra, millised omadused kirjeldavad järgmiseid kompleksioone. Tee ristike igasse sobivasse lahtrisse. (2)

	$[Os(CN)_6]^{4-}$	$[MnCl_4]^{2-}$	$[CoF_6]^{3-}$	$[Co(NH_3)_6]^{3+}$
Kõrgespinniline				
Madalaspinniline				
Paramagnetiline				
Diamagnetiline				

Kristallivälja stabilisatsioonienergia (CFSE) näitab, kui palju *d*-elektronide paigutumine lõhustunud orbitaalidele stabiliseerib kompleksi energiat võrreldes keskmise *d*-orbitaalide energiatasemega. Näiteks tetraeedrilise kompleksi CFSE valem avaldub järgmiselt, kus n_e ja n_t tähistavad vastavatel orbitaalidel paiknevate elektronide arvu.

$$\text{CFSE} = -0{,}6\Delta_{tet}n_e + 0{,}4\Delta_{tet}n_t$$

Juhul, kui orbitaalidel esineb paardunud elektrone, tuleb CFSE avaldisele liita paardumisenergia parameeter *mP*, kus *m* on elektronipaaride arv.

Tetraeedrilise kompleksi korral kehtib samuti alltoodud seos: $\Delta_{tet} = \frac{4}{9}\Delta_{oct}$.

k) Arvuta **i)** $[MnCl_4]^{2-}$ ja **ii)** $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ CFSE väärtused vastava Δ suhtes. (1)

i)

CFSE = ...

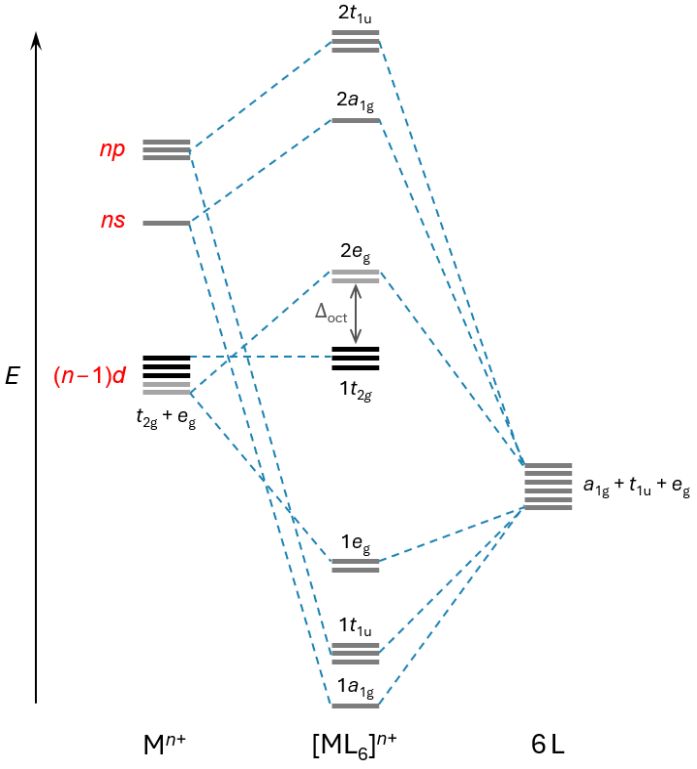
ii)

CFSE = ...

l) Metalli M katioon on ioonis $[MCl_4]^{2-}$ ja d^6-elektronkonfiguratsiooniga. Arvuta tetraeedrilise kompleksiooni CFSE väärtus Δ_{oct} kaudu. (1)

CFSE = ...

LFT on kõige kaasaegsem teooria, mis näitab ligandide seotust metalliaatomi- või iooniga (polaarse) kovalentse sideme kaudu. Sellise kompleksühendi elektronstruktuuri kirjeldamiseks konstrueeritakse aatom-orbitaalidest *molekulorbitaalide* energia-tasemete skeem ehk MO-diagramm. Kehtib reegel "*N* aatomorbitaali kombineerimisel tekib *N* molekulorbitaali". MO-diagrammi täitmisel lähtutakse samuti aatomite orbitaalse elektronjaotuse (elektron-konfiguratsiooni) printsiipidest. Kõrvaloleval skeemil on toodud oktaeedrilise kompleksi $[ML_6]^{n+}$ MO-diagramm, kus aatom- ja molekulorbitaalid on tähistatud kriipsudena. Vasakul paiknevad M^{n+} aatomorbitaalid, paremal kuue ligandi L aatomorbitaalid ning keskel kompleksi molekulorbitaalid. Punktiirjoontega on näidatud, millised aatomorbitaalid osalevad vastavate molekulorbitaalide moodustamisel.



MO-diagrammilt võib leida kolme sorti molekulorbitaale. Siduvad (*bonding*) orbitaalid moodustavad keemilisi sidemeid, stabiliseerides seeläbi molekulstruktuuri. Lõdvendavad (*anti-bonding*) orbitaalid ei osale vahetult sidemete moodustamisel, destabiliseerides elektronidega täitumise korral struktuuri. Mittesiduvad (*non-bonding*) orbitaalid ei osale sidemete moodustamisel, mistõttu ei mõjuta need otseselt struktuuri stabiilsust, ja neil võivad paikneda vabad elektronipaarid. *Frontaalorbitaalideks* nimetatakse molekulorbitaale, mis osalevad keemilistes reaktsioonides, jagunedes elektronidega täitumise järgi kaheks: HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) ehk kõrgeim hõivatud molekulorbitaal ja LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) ehk madalaim täitmata molekulorbitaal.

m) Vasta $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ MO-diagrammi kohta käivatele küsimustele, tehes sobiva(te)sse lahtri(te)sse ristike. (3)

Milline/millised molekulorbitaal(id) on…	$1a_{1g}$	$1t_{1u}$	$1e_g$	$1t_{2g}$	$2e_g$	$2a_{1g}$	$2t_{1u}$
i) … valentselektronidega täitunud?							
ii) … siduv(ad)?							
iii) … lõdvendav(ad)?							
iv) … ainult *d*-orbitaali päritolu?							
v) … HOMO?							
vi) … LUMO?							