

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

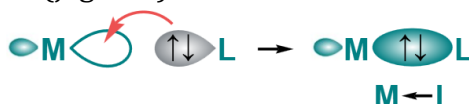
2025/26. õa keemiaolümpiaadi piirkonnaveo

11.–12. klass

Grand Prix: 6. ülesanne

Komplekssed kompleksid (20 p)

Kompleks- ehk koordinatsiooniühendis on kompleksimoodustaja (enamasti metalliaatom või -kation) 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 *aktseptorina*, moodustades ühise (jagatud) orbitaali.



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



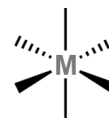
Lineaarne



Ruuttasapinnaline



Tetraeedriline



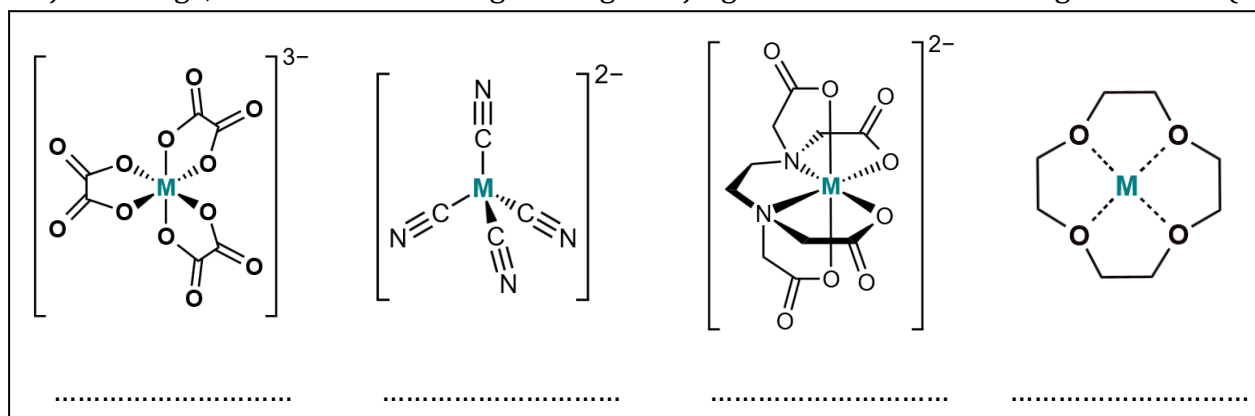
Oktaeedriline

- 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 polüdentatseteks. 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** ($w_{\text{fosfor}} = 21,96\%$) 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 $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$ vesilahusele sulfiidioone, värvub lahus tionitroprussiidi $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{N}(\text{O})\text{S})]^{4-}$ tekkimisel violetseks (**reaktsioon 1**). Reaktsioonisegu seismisel moodustub samuti pertionitroprussiid $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{N}(\text{O})\text{SS})]^{4-}$, 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 ($\rho = 1,84 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) piirpinnale tumepruuni mononitrosüülkompleksi kihi (**reaktsioon 3**).

d) Joonista ambidentaatsed **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)

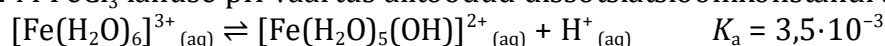
1.

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

2.

3.

- f) Väikese raadiuse ja kõrge laenguga metallikatioonide soolade vesilahused on happelised. Arvuta 0,02 M FeCl₃ lahuse pH väärtus alltoodud dissotsiatsioonikonstandi abil. (0,5)



pH = ...

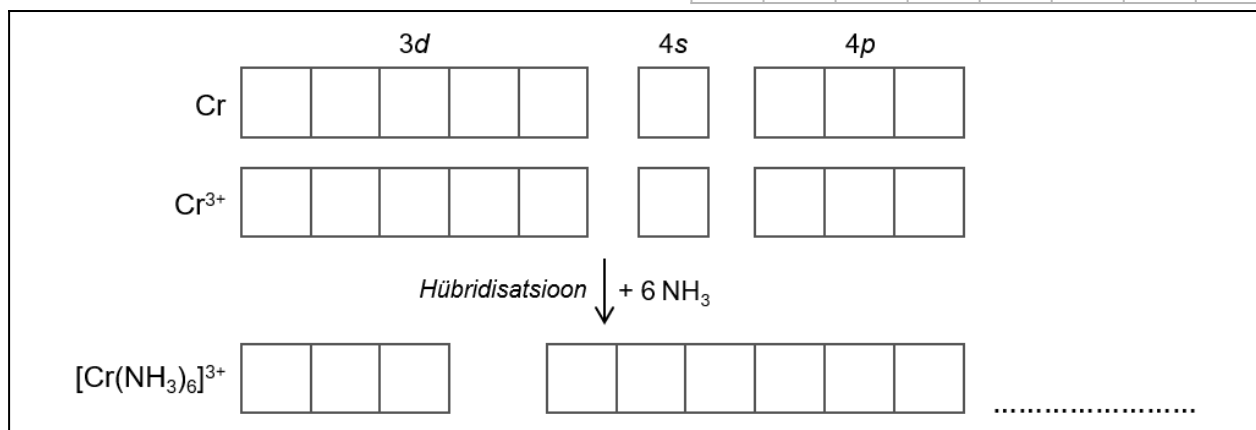
Kompleksühendite keemilisi omadusi kirjeldavad järgmised teooriad: *valentssidemete teooria* (VBT), *kristallvälja teooria* (CFT) ning *ligandvälja teooria* (LFT).

Ajalooliselt vanim VBT kirjeldab doonor-aktseptorsideme teket läbi aatom- ja *hübriidorbitaalide* kattumise. Siirdemetalli *s*-, *p*- ning *d*-orbitaalide kombineerimisel ehk hübriidisatsioonil moodustuvad hübriidorbitaalid üldvalemiga d^xsp^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 hübriidisatsioonitüübile vastab üks või mitu erinevat eksperimentaalselt kindlaks tehtud molekulstruktuuri.

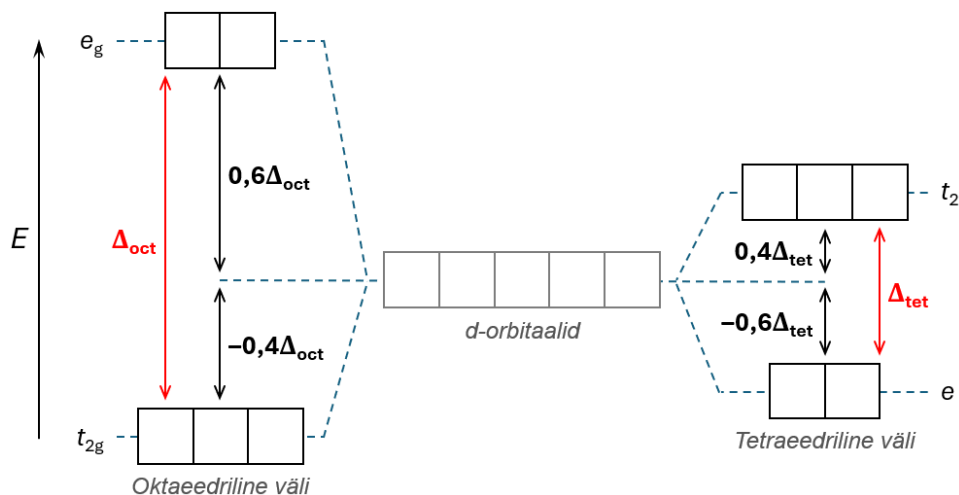
- g) i) Täida antud ruutskeemid noolte abil sobiva arvu valentselektronidega. ii) Kirjuta punktiirjoonele, millise hübriidolekuga on tegu. Vihje: *kroom ei vasta Aufbau printsiibile*. (2)

	3d	4s	4p	
Zn				
Zn ²⁺				
	Hübridisatsioon ↓ + 4 OH ⁻			
[Zn(OH) ₄] 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 *t₂*- ja *e*-orbitaalideks. Energianivoode lõhenemine on oktaeedrilise ja tetraeedrilise välja korral vastupidine. Tekkivate orbitaalide energiatega vahe Δ (Δ_{oct} või Δ_{tet}) nimetatakse *lõhustumisparameetriks*. Näiteks oktaeedrilises väljas paiknevad *t_{2g}*-orbitaalid *d*-orbitaalide energiatasemest $-0,4\Delta_{\text{oct}}$ võrra allpool ja *e_g*-orbitaalid $+0,6\Delta_{\text{oct}}$ võrra kõrgemal.



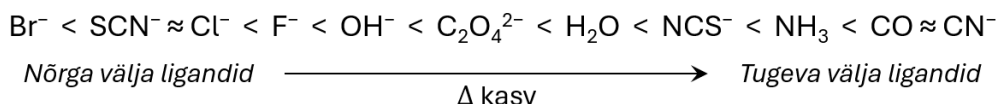
- h)** Arvuta $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ lõhustumisparameetri Δ_{oct} väärtus ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), kui kompleks neelab valgust lainepikkusel 440 nm, kasutades alltoodud valemeid, kus Plancki konstant $h = 6,626\cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ ja valguse kiirus $c = 2,998\cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. (1)

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

$\Delta_{\text{oct}} = \dots\dots\dots \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

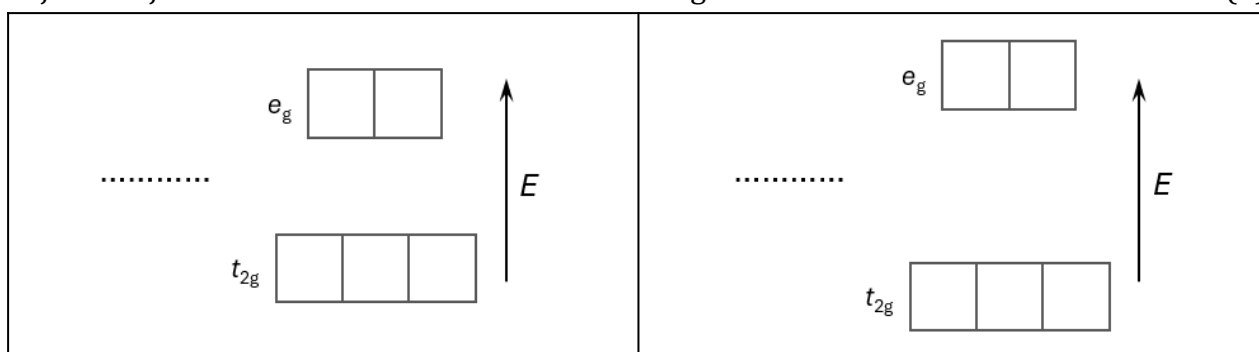
--	--	--	--	--	--	--	--

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*:



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 $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ja vees mittelahustuvat vormi $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$. Kirjuta punktiirjoonele, kumba iooni (Fe^{2+} või Fe^{3+}) oktaedrilit 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 järgmisi kompleksioone. Tee ristike igasse sobivasse lahtrisse. (2)

	$[\text{Os}(\text{CN})_6]^{4-}$	$[\text{MnCl}_4]^{2-}$	$[\text{CoF}_6]^{3-}$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
Kõrgespinniline				
Madalaspinniline				
Paramagnetiline				
Diamagnetiline				

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

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

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

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

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

k) Arvuta i) $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ ja ii) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ CFSE väärtused vastava Δ suhtes. (1)

i)

CFSE = ...

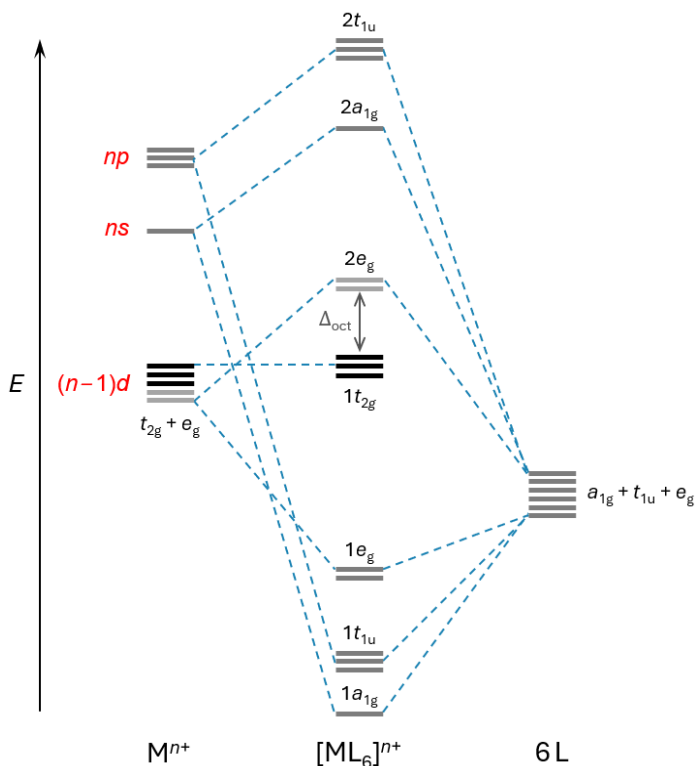
ii)

CFSE = ...

l) Metalli M kation on ioonis $[\text{MCl}_4]^{2-}$ 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 *molekuloorbitalide* energiatasemete skeem ehk MO-diagramm. Kehtib reegel “ N aatomorbitaali kombineerimisel tekib N molekuloorbitaali”. MO-diagrammi täitmisel lähtutakse samuti aatomite orbitaalse elektronjaotuse (elektronkonfiguratsiooni) printsiipidest. Kõrvaloleval skeemil on toodud oktaeedrilise kompleksi $[\text{ML}_6]^{n+}$ MO-diagramm, kus aatom- ja molekuloorbitaalid on tähistatud kriipsudena. Vasakul paiknevad M^{n+} aatomorbitaalid, paremal kuue ligandi L aatomorbitaalid ning keskel kompleksi molekuloorbitaalid. Punktirjoontega on näidatud, millised aatomorbitaalid osalevad vastavate molekuloorbitalide moodustamisel.



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

MO-diagrammilt võib leida kolme sorti molekuloorbitaale. 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 molekuloorbitaale, mis osalevad keemilistes reaktsioonides, jagunedes elektronidega täitumise järgi kaheks: HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) ehk kõrgeim hõivatud molekuloorbitaal ja LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) ehk madalaim täitmata molekuloorbitaal.

m) Vasta $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ MO-diagrammi kohta käivatele küsimustele, tehes sobiva(te)sse lahtri(te)sse ristike. (3)

Milline/millised molekuloorbitaal(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 <i>d</i> -orbitaali päritolu?							
v) ... HOMO?							
vi) ... LUMO?							