

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

1. Метод валентных связей (ВС).
2. Теория кристаллического поля (ТКП).
3. Метод молекулярных орбиталей (ММО).

Альфред Вернер – первым попытался объяснить химическую связь в комплексных соединениях.

1893 г. – статья Вернера «О строении неорганических соединений».

1913 г. – присуждение Вернеру Нобелевской премии.

Дальнейшее развитие химии КС связано с именем **Чугаева**. Созданная им школа объединила русских ученых Черняева, Гринберга, их учеников Яцимирского, Кукушкина.

1. Теория валентных связей

1. Связь между комплексообразователем и лигандами является донорно-акцепторной.

Лиганды предоставляют электронные пары, а центральный атом комплекса – свободные орбитали.

Мерой прочности связи служит степень перекрывания орбиталей.

2. Орбитали комплексообразователя подвергаются гибридизации.

Тип гибридизации зависит от природы и электронной структурой центрального атома (Ц.А.).

Геометрия комплекса определяется характером гибридизации орбиталей Ц.А.

Существует октаэдрические, тетраэдрические, квадратные и линейные комплексные ионы.

3. Магнитные свойства комплексного иона зависят от заселенности орбиталей комплексообразователя:

а) При наличии неспаренных электронов комплекс **парамагнитен**.

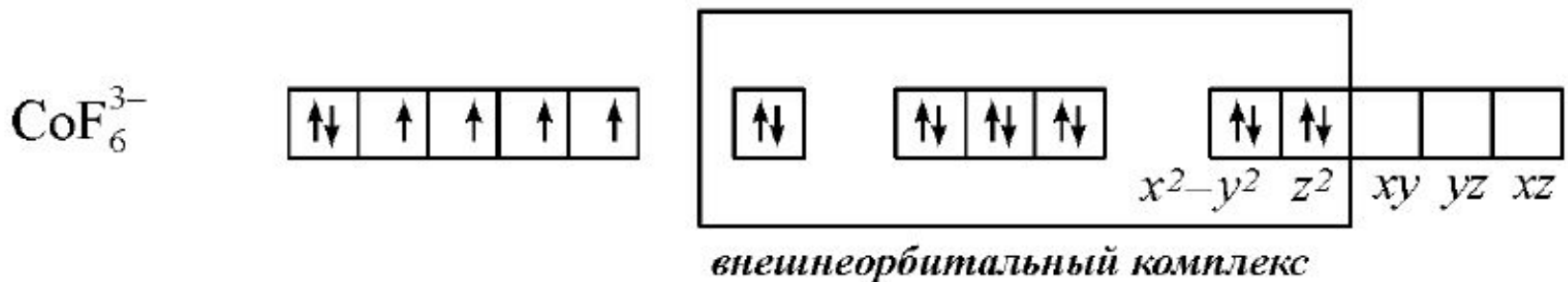
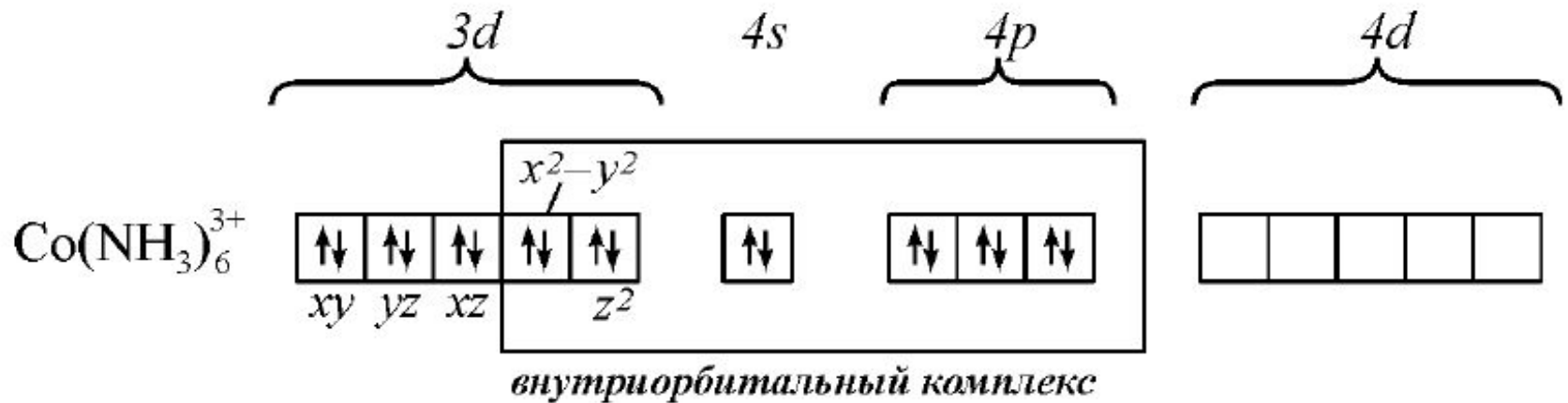
б) Полное отсутствие неспаренных электронов (все электроны спарены) обуславливает **диамагнетизм** комплексного соединения.

4. Наиболее прочные связи образуются при использовании комплексообразователем своих **d**-орбиталей.

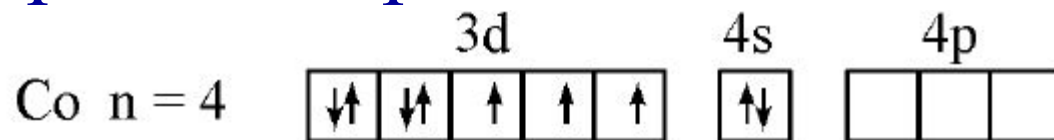
Типичные комплексообразователи - элементы, у которых **d**-орбитали заполнены электронами не полностью.

Возможны **октаэдрические** комплексы:

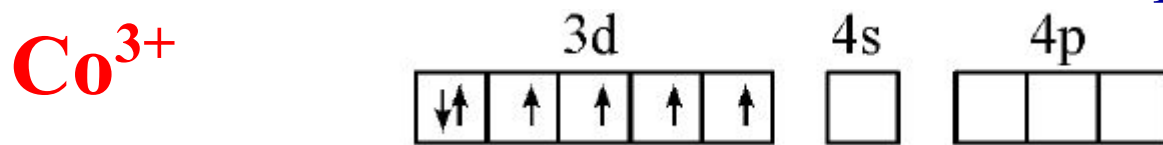
- внутриорбитальные (d^2sp^3);
- внешнеорбитальные (sp^3d^2);



Электронное строение атома кобальта:



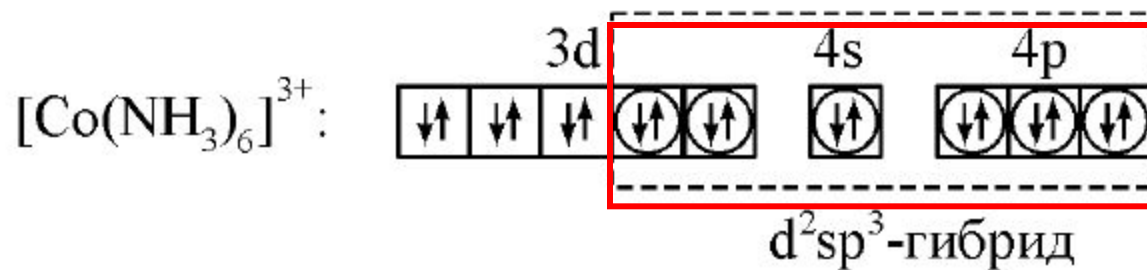
При образовании иона Co^{3+} освобождается 4s-орбиталь, а на 3d-орбитали остается 6 валентных электронов:



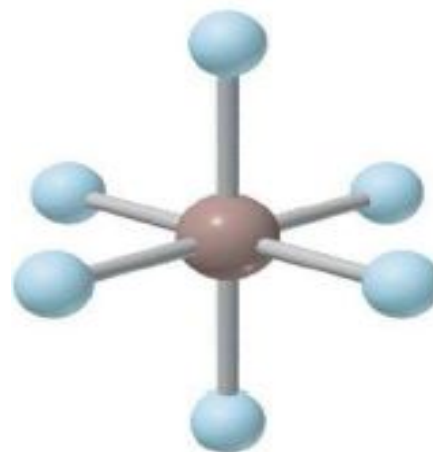
Лиганды – 6 молекул NH_3 предоставляют на связь с комплексообразователем 6 неподеленных электронных пар (НЭП).

1. Лиганды, создающие **сильное поле**, могут влиять на комплексообразователь. Электроны Ц.А. могут спариваться и освобождать две 3d-орбитали, которые заселяются электронными парами лигандов (внутриорбитальная гибридизация).

NH₃ – создает сильное поле.

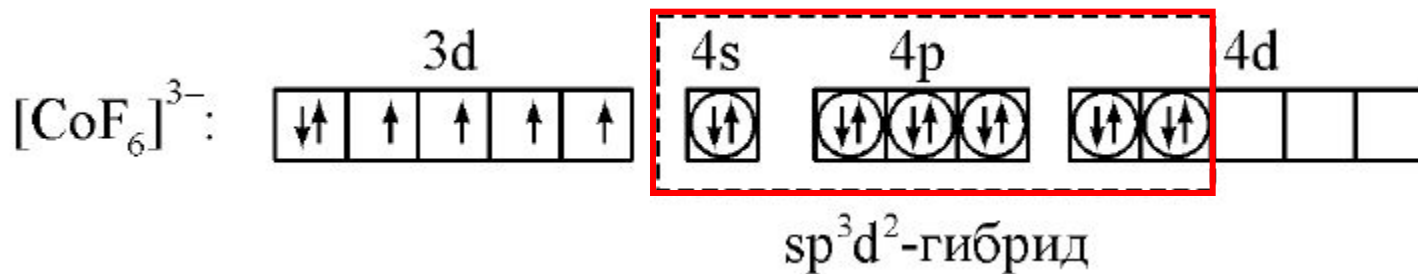


Все валентные электроны спарены.
 Комплекс $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ - диамагнитный, что согласуется с экспериментом.



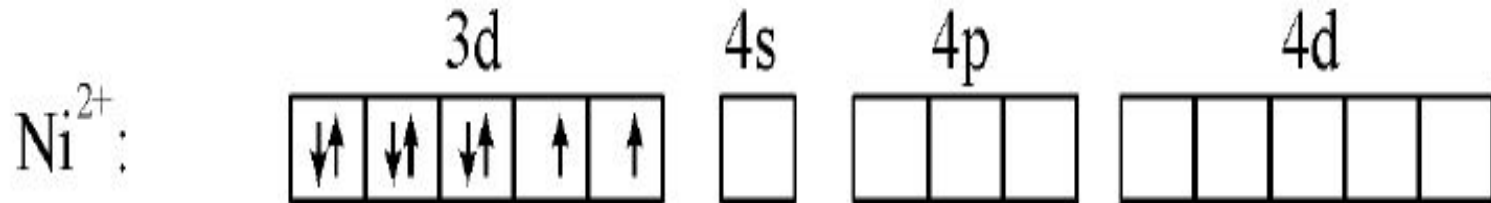
2. Если лиганды недостаточно активны и спаривания электронов на внутренних d-орбиталях не происходит, то в гибридизации участвуют внешние d-орбитали (sp^3d^2):

F^- - создает слабое поле

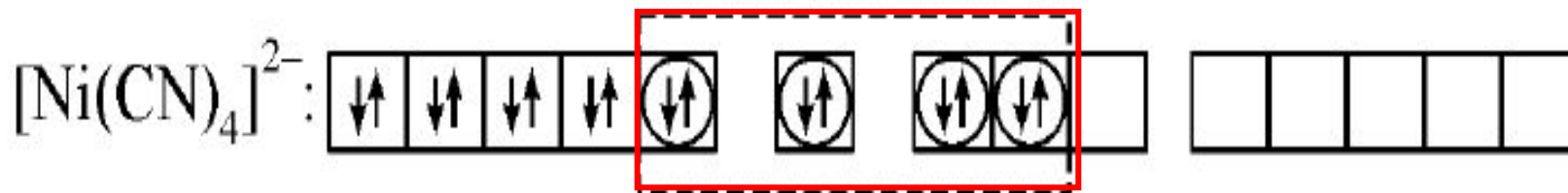


Четыре электрона иона кобальта неспарены, комплекс - **парамагнитен**.

3. Если комплекссообразователь при спаривании валентных электронов на внутренних d-орбиталях может освободить только одну квантовую ячейку, то d^2sp^3 -гибридизация осуществиться не может.



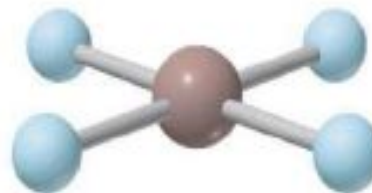
В этом случае имеет место dsp^2 -гибридизация и комплексный ион имеет **квадратное** строение с к.ч.= 4:



dsp^2 -гибрид

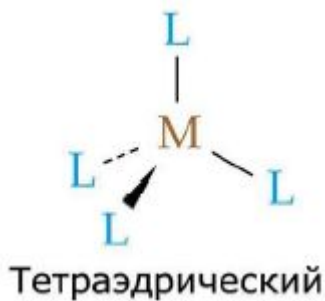
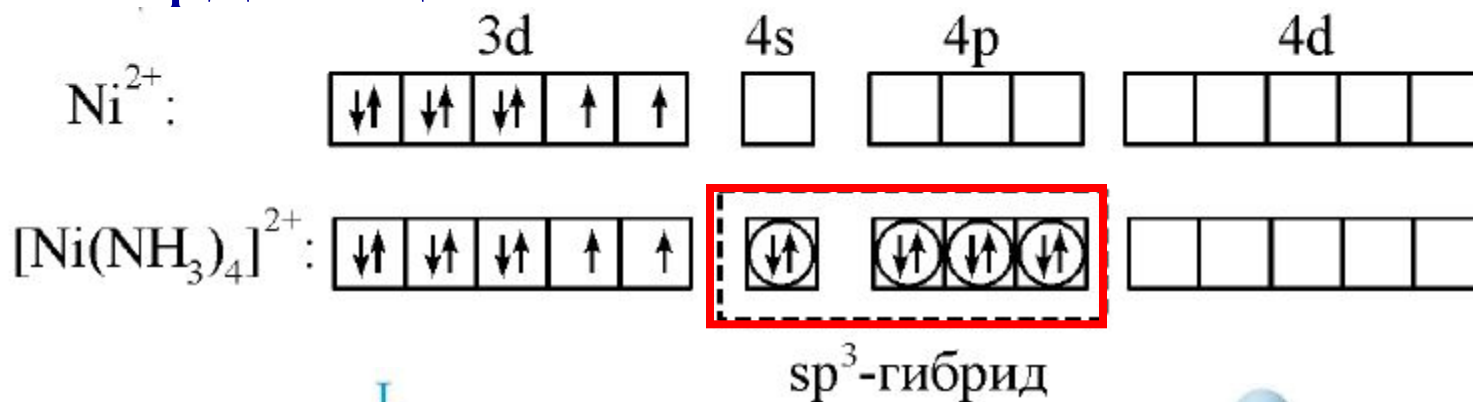


Квадратный



Комплекс – диамагнитен.

4. В сочетании с другими лигандами у Ni^{2+} может осуществиться тип гибридизации – sp^3 , что соответствует **тетраэдрической** координации:



Комплекс – парамагнитен.

Теория валентных связей

| Комплекс | Заселенность орбиталей комплексобразователя | Тип гибридизации орбиталей ядра комплекса | Структура комплекса |
|-----------------------------------|---------------------------------------------|-------------------------------------------|---------------------|
| | $3d$ $4s$ $4p$ $4d$ | | |
| $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ | | sp | Линейная |
| $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ | | sp^3 | Тетраэдрическая |
| $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ | | dsp^2 | Квадратная |
| $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ | | sp^3 | Тетраэдрическая |
| $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ | | d^2sp^3 | Октаэдрическая |
| $[\text{CoF}_6]^{3-}$ | | sp^3d^2 | Октаэдрическая |

Недостатки метода ВС:

1. Не объясняет и не предсказывает оптические свойства (цветность).
2. Не объясняет силу лигандов, т.е. способность их спаривать или не спаривать орбитали комплексообразователя.
3. Не позволяет определить конкуренцию между тетраэдрическими и квадратными комплексами.

2. Теория кристаллического поля

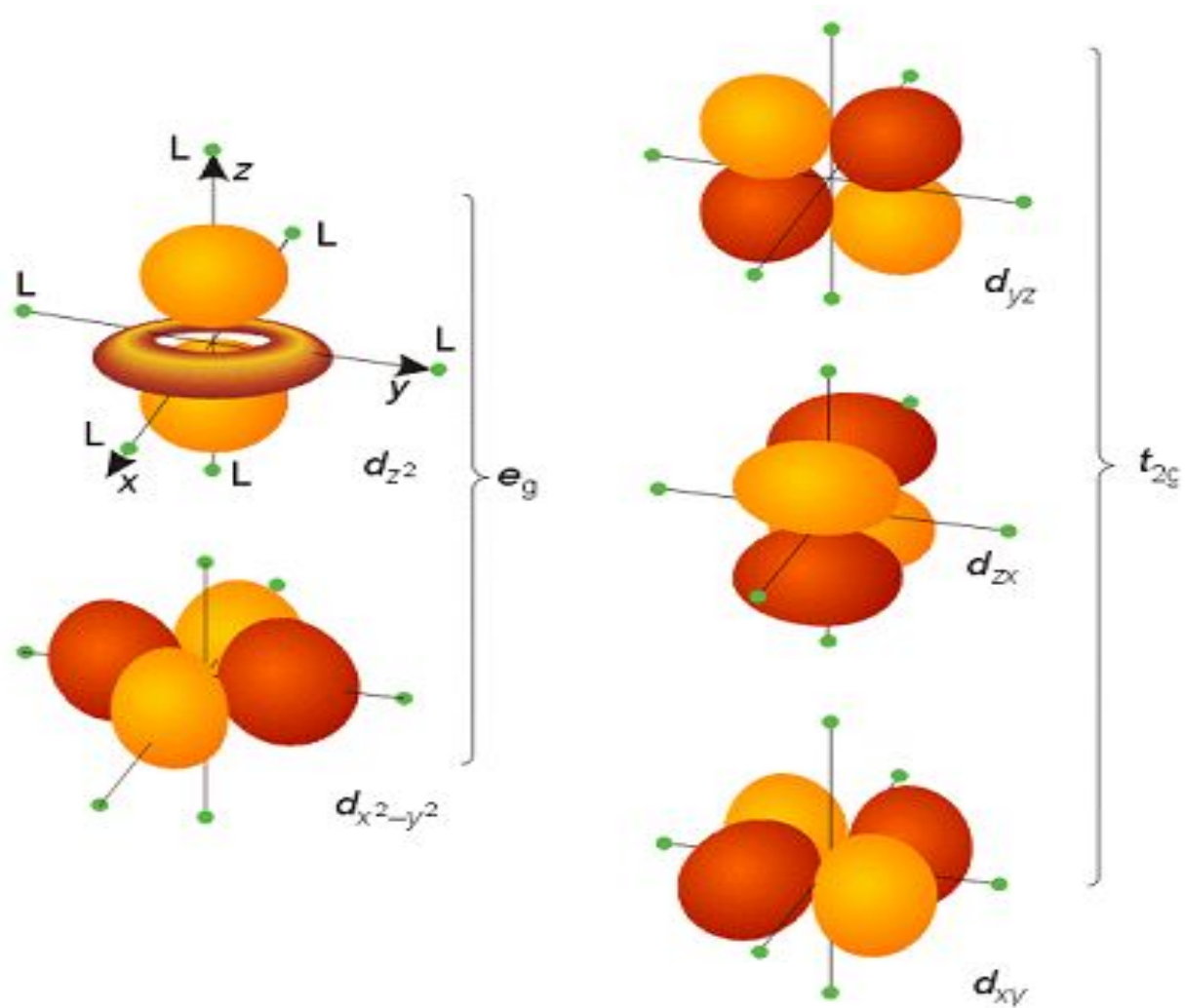
1. Химическая связь между комплексообразователем и лигандами ионная или иондипольная.
2. Лиганды считаются точечными электрическими зарядами, не имеющими пространственной структуры.
3. Комплексообразователь рассматривается как квантовохимическая система, состоящая из ядра и электронов.

Октаэдрическое поле

Вырожденный уровень d-состояний под действием поля лигандов расщепляется:

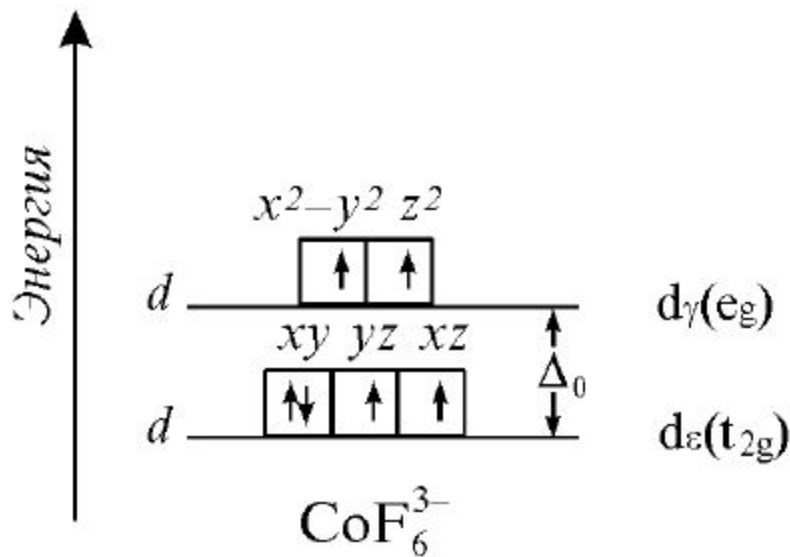


Октаэдрическое окружение

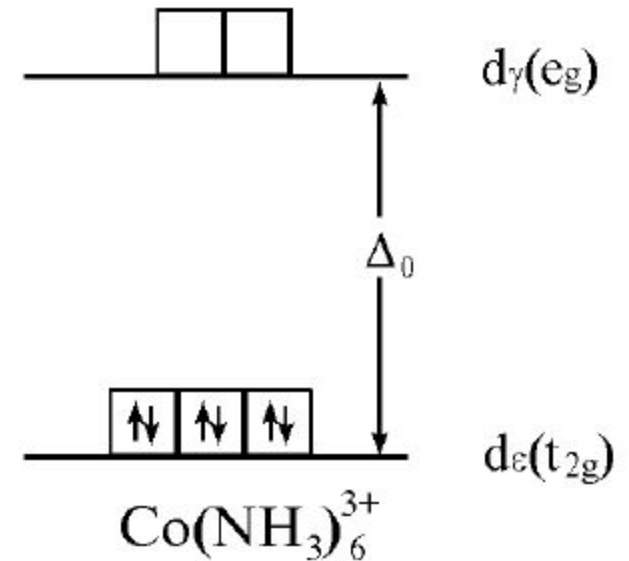


4. В результате взаимодействия d-орбиталей комплексообразователей с лигандами происходит их расщепление в кристаллическом поле:

октаэдрическое окружение



**ВЫСОКОСПИНОВЫЙ
КОМПЛЕКС
(парамагнитный)**



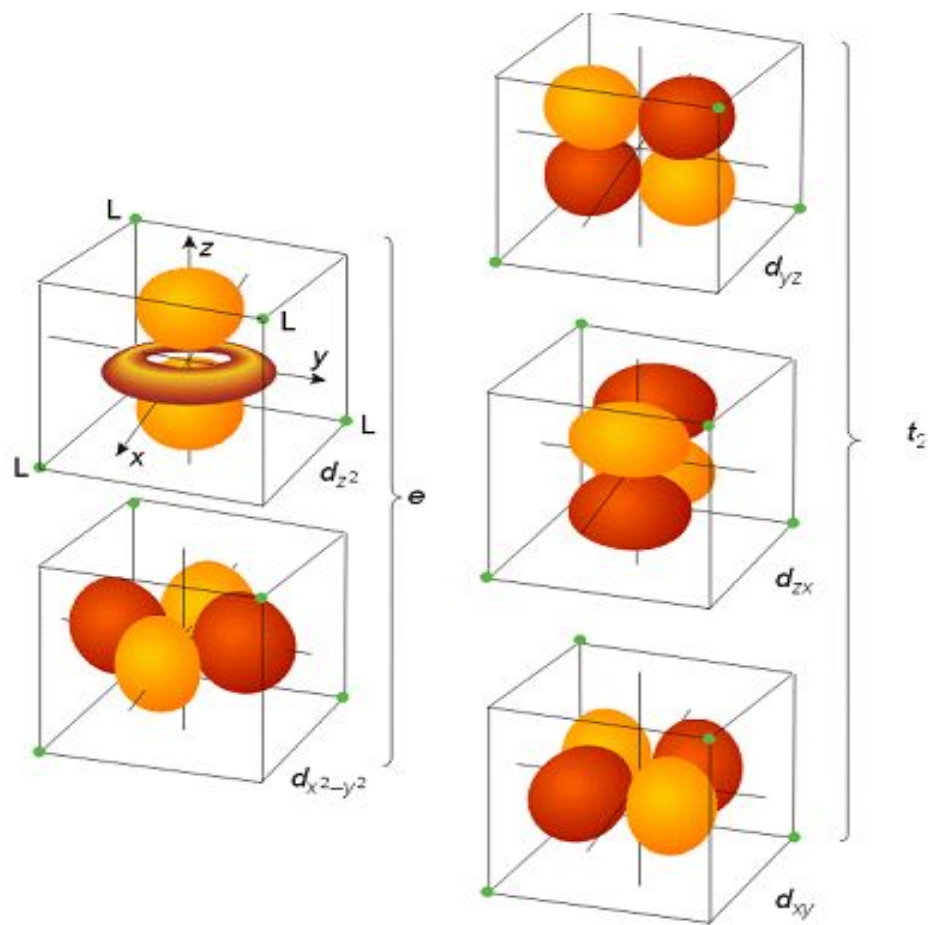
**НИЗКОСПИНОВЫЙ
КОМПЛЕКС
(диамагнитный)**

Тетраэдрическое поле

Вырожденный уровень d-состояний под действием поля лигандов расщепляется:

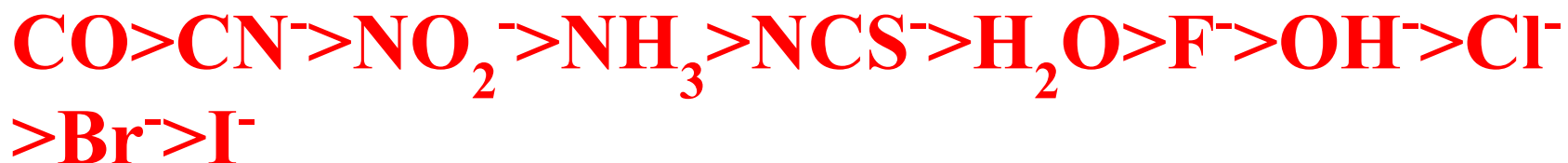


Тетраэдрическое окружение



5. Значение энергии расщепления (Δ) тем больше, чем сильнее воздействие лиганда.

В спектрохимическом ряду лиганды расположены в порядке убывания воздействия на ион d-элемента:

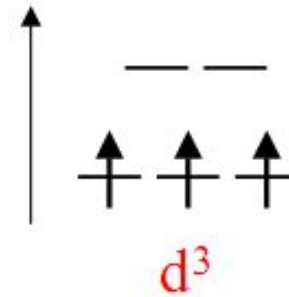
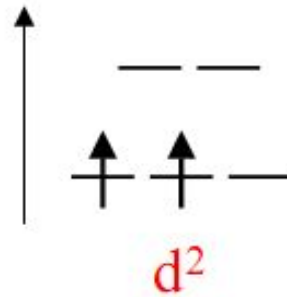
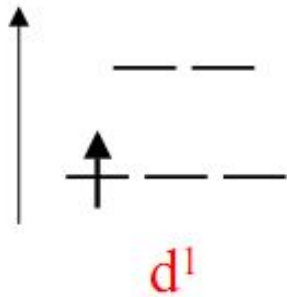


6. Заполнение орбиталей происходит в соответствии с правилом Хунда:

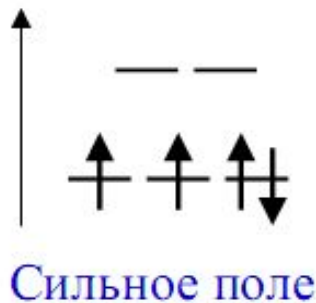
а) если имеются лиганды со слабым расщепляющим воздействием (создают **слабое поле**), то электроны заполняют все орбитали по одному.

б) в комплексах с лигандами с большим расщепляющим воздействием (создают **сильное поле**) сначала заполняются электронами орбитали с меньшей энергией:

Сильное и слабое поле



1. Стремление к максимальному спину
2. Стремление к минимуму орбитальной энергии



d^4

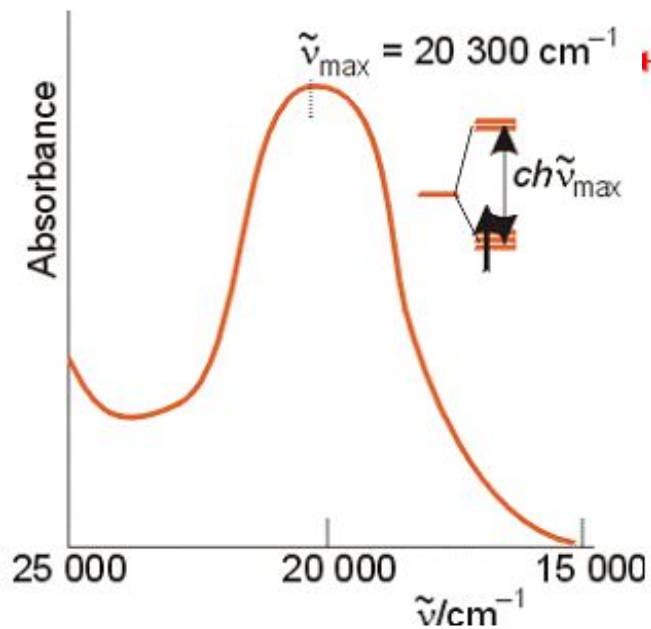


Окраску комплексов **теория кристаллического поля** объясняет поглощением света комплексными соединениями, при котором происходит переход электронов в возбужденного состояние.

Поглощается квант света, энергия которого равна параметру расщепления:

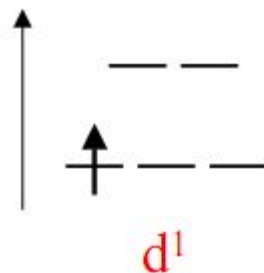
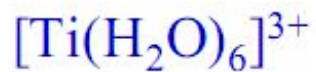
$$\Delta = h\nu$$

Окраска комплексов



← желтый; дополнительный – фиолетовый

$$E = ch\nu_{\text{max}} N_A \text{ кДж/моль}$$



Теория кристаллического поля

Окраска некоторых гексаакваионов и других комплексных ионов d-элементов

| Комплексный ион | Наблюдаемая в водном растворе окраска |
|------------------------------------------|------------------------------------------|
| $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ | Фиолетовая |
| $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ | Зеленая |
| $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ | Зеленая |
| $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ | Голубая |
| $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ | Зеленая, очень бледная |
| $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ | Розовая |
| $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ | Зеленая |
| $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ | Голубая |
| $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ | Отсутствует |
| $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ | Желтая |
| $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ | Желтая |
| $[\text{Co}(\text{ox})_3]^{3-}$ | Темно-зеленая |
| $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ | Оранжевая |
| $[\text{Cu}(\text{en})_3]^{2+}$ | Голубая |
| $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ | Голубая |

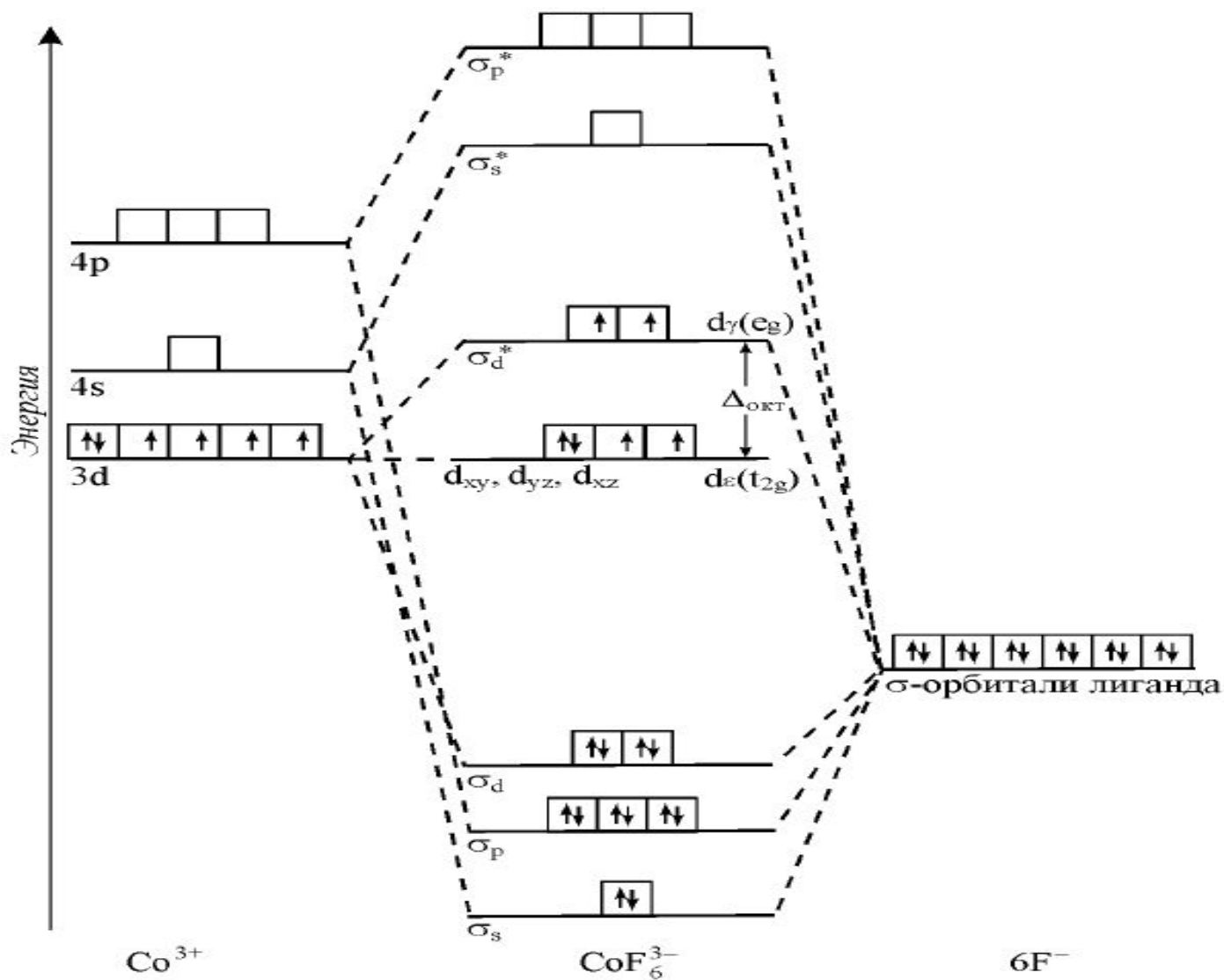
3. Метод молекулярных орбиталей

1. В ММО учитывается детальная электронная структура не только комплексообразователя, но и лигандов.

2. Комплекс рассматривается как единая квантово-механическая система, в которой отдельные атомы и молекулы теряют свои индивидуальные черты.

3. Валентные электроны системы располагаются на многоцентровых МО, охватывающих ядра комплексообразователя и всех лигандов, входящих в состав комплекса.

Метод молекулярных орбиталей



Орбитальное взаимодействие

В октаэдрическом
комплексе с 6
одинаковыми лигандами

