

# 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**.

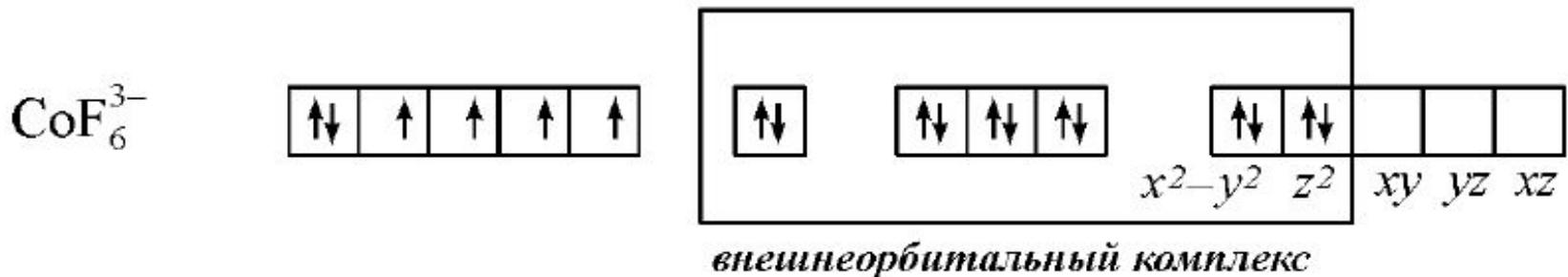
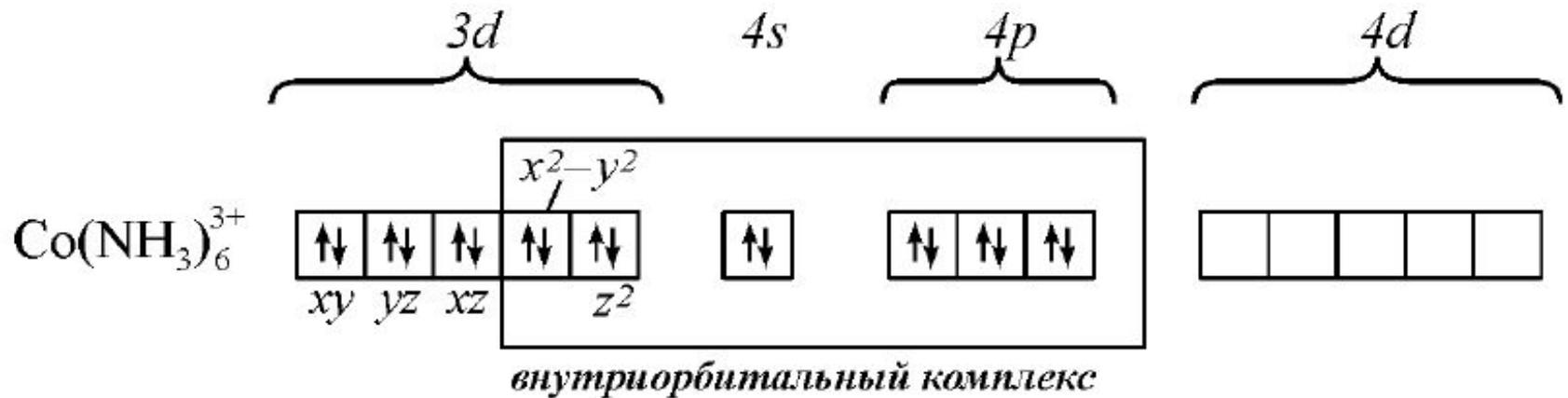
**б)** Полное отсутствие неспаренных электронов (все электроны спарены) обуславливает **диамагнетизм** комплексного соединения.

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

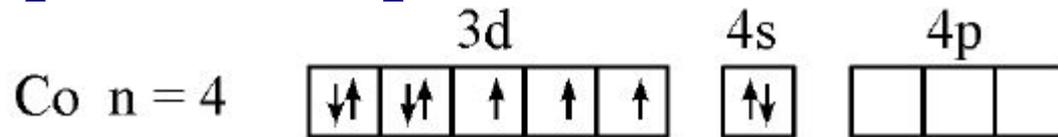
Типичные комплексообразователи - элементы, у которых  $d$ -орбитали заполнены электронами не полностью.

## Возможны **октаэдрические** комплексы:

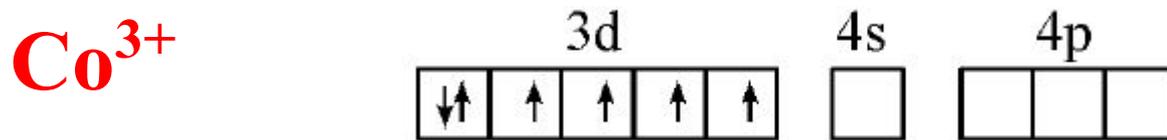
- внутриорбитальные ( $d^2sp^3$ );
- внешнеорбитальные ( $sp^3d^2$ );



Электронное строение атома кобальта:



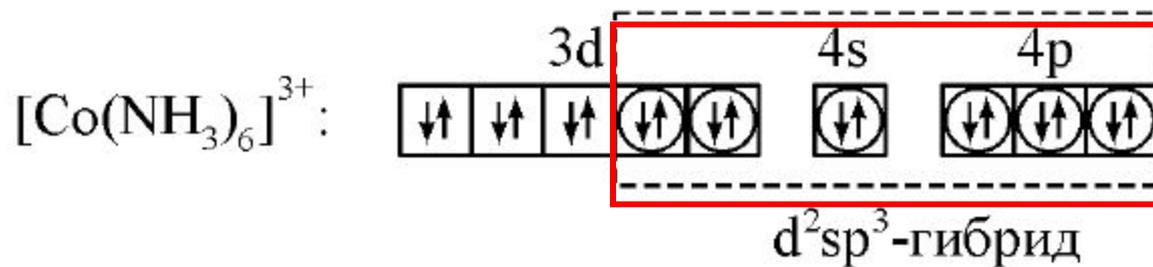
При образовании иона  $\text{Co}^{3+}$  освобождается 4s-орбиталь, а на 3d-орбитали остается 6 валентных электронов:



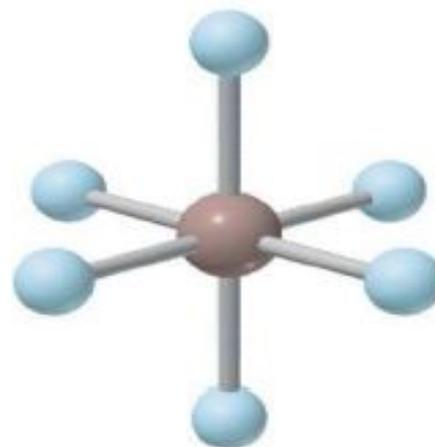
**Лиганды** – 6 молекул  $\text{NH}_3$  предоставляют на связь с комплексообразователем 6 неподеленных электронных пар (НЭП).

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).

**NH<sub>3</sub>** – создает сильное поле.

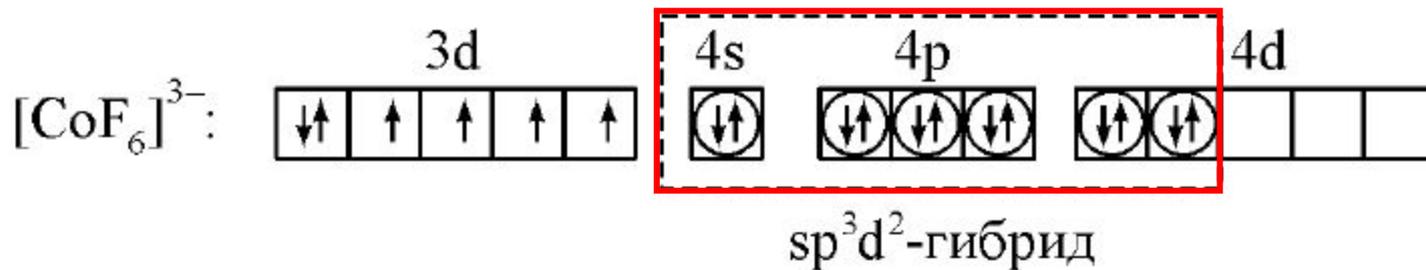


Все валентные электроны спарены.  
 Комплекс  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  - диамагнитный, что согласуется с экспериментом.



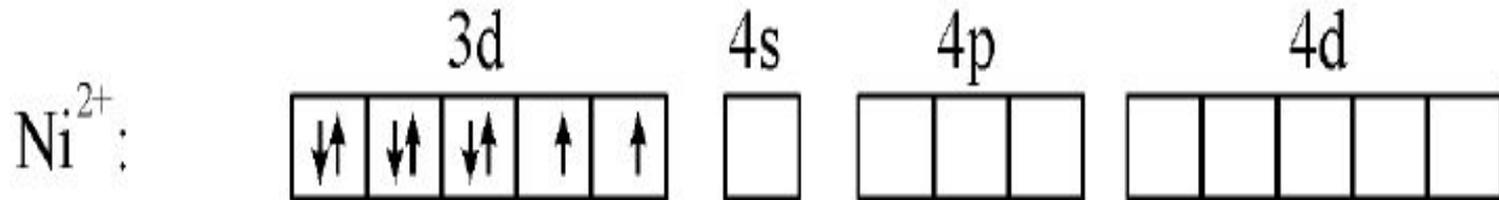
2. Если лиганды недостаточно активны и спаривания электронов на внутренних d-орбиталях не происходит, то в гибридизации участвуют внешние d-орбитали ( $sp^3d^2$ ):

$F^-$  - создает слабое поле

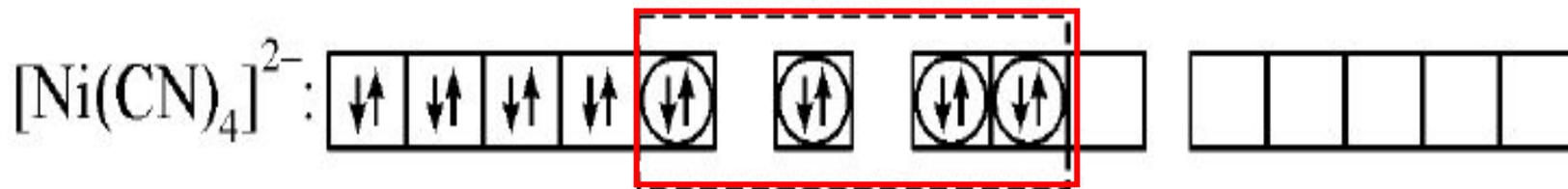


Четыре электрона иона кобальта неспарены, комплекс - **парамагнитен**.

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



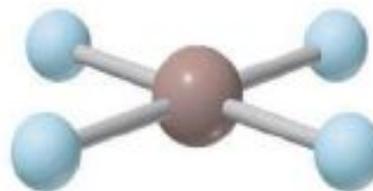
В этом случае имеет место  $dsp^2$ -гибридизация и комплексный ион имеет **квадратное** строение с к.ч.= 4:



$dsp^2$ -гибрид

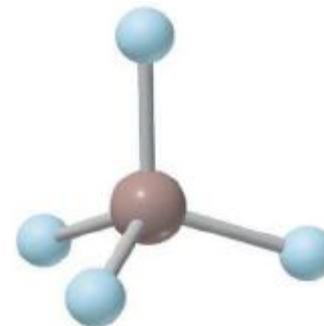
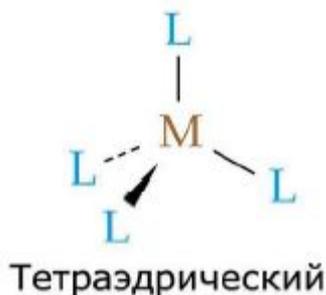
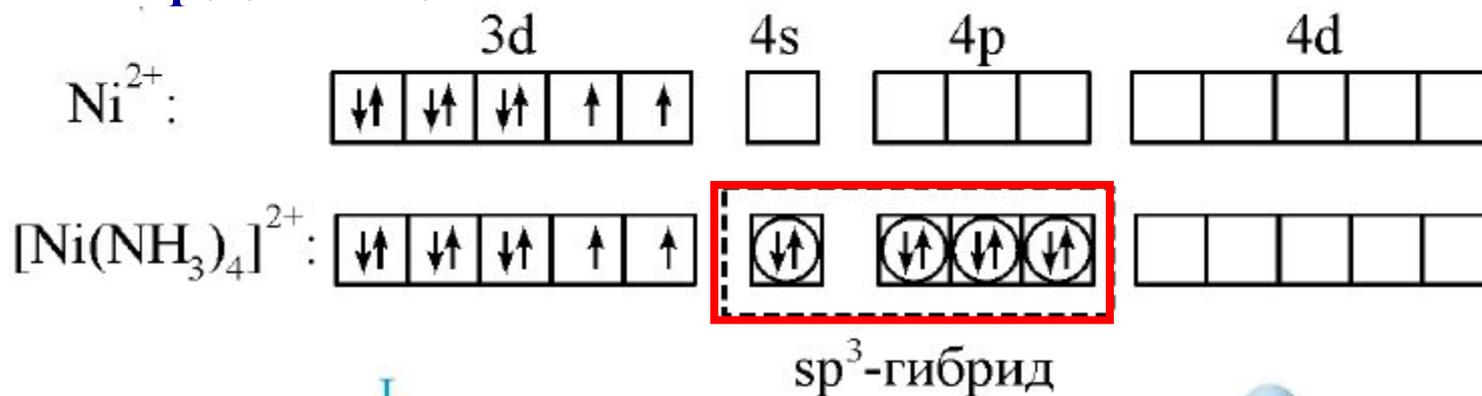


Квадратный



Комплекс – диамагнитен.

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



Комплекс – парамагнитен.

## Теория валентных связей

Комплекс	Заселенность орбиталей комплексообразователя	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

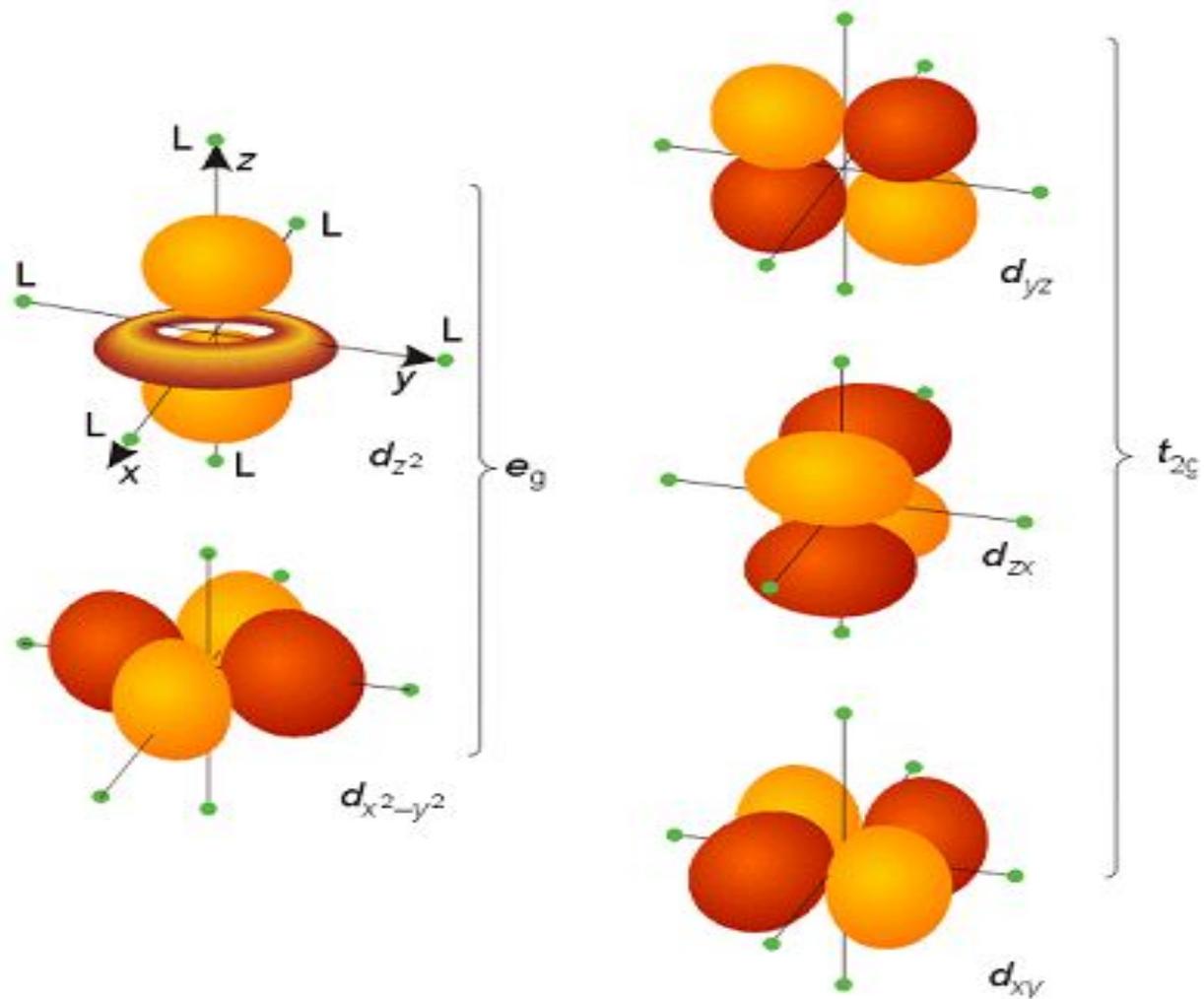
1. Химическая связь между комплексообразователем и лигандами ионная или иондипольная.
2. Лиганды считаются точечными электрическими зарядами, не имеющими пространственной структуры.
3. Комплексообразователь рассматривается как квантовохимическая система, состоящая из ядра и электронов.

# Октаэдрическое поле

Вырожденный уровень d-состояний под действием поля лигандов расщепляется:

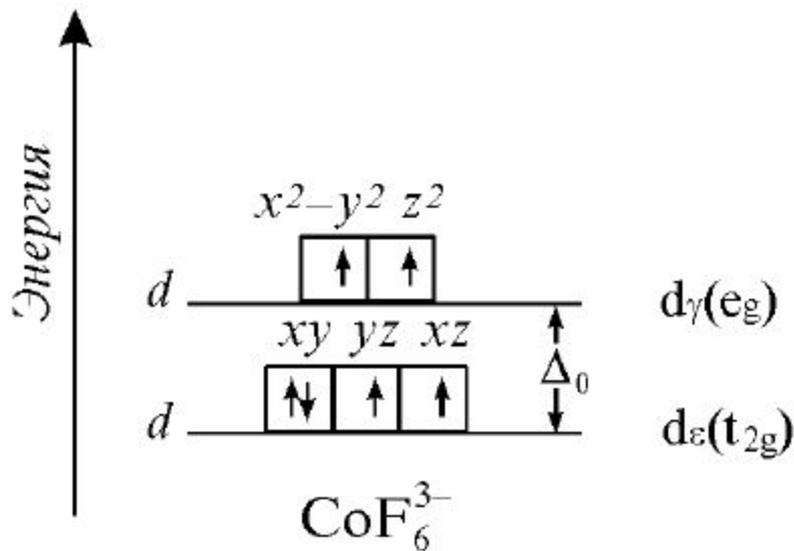


# Октаэдрическое окружение

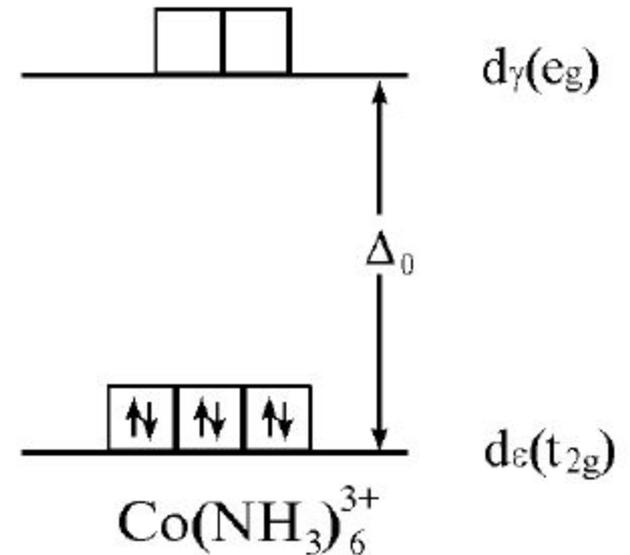


4. В результате взаимодействия d-орбиталей комплексообразователей с лигандами происходит их расщепление в кристаллическом поле:

### октаэдрическое окружение



**ВЫСОКОСПИНОВЫЙ  
КОМПЛЕКС  
(парамагнитный)**



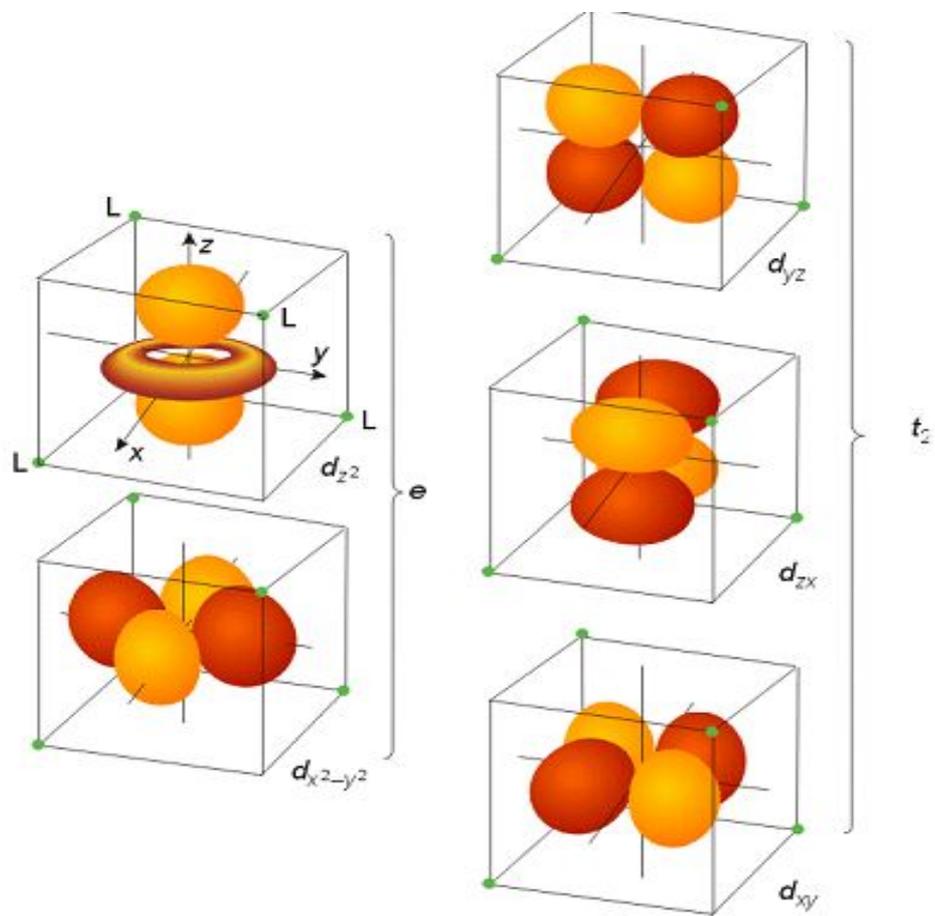
**НИЗКОСПИНОВЫЙ  
КОМПЛЕКС  
(диамагнитный)**

# Тетраэдрическое поле

Вырожденный уровень d-состояний под действием поля лигандов расщепляется:



# Тетраэдрическое окружение



5. Значение энергии расщепления ( $\Delta$ ) тем больше, чем сильнее воздействие лиганда.

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

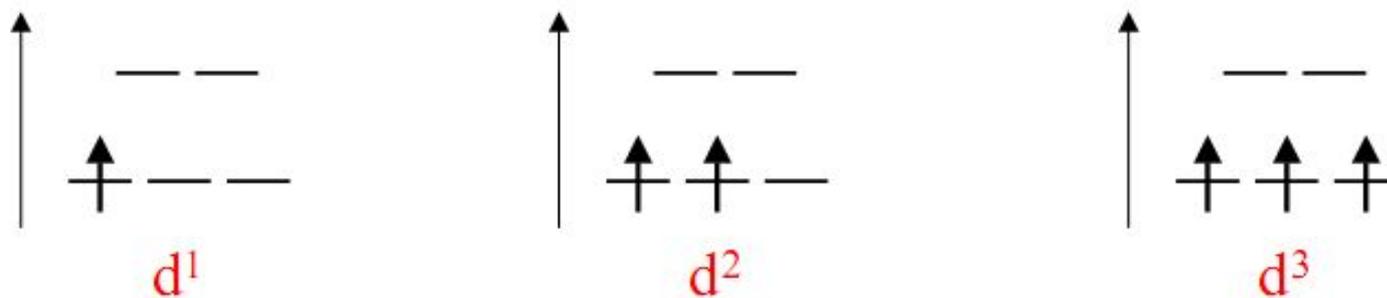


6. Заполнение орбиталей происходит в соответствии с правилом Хунда:

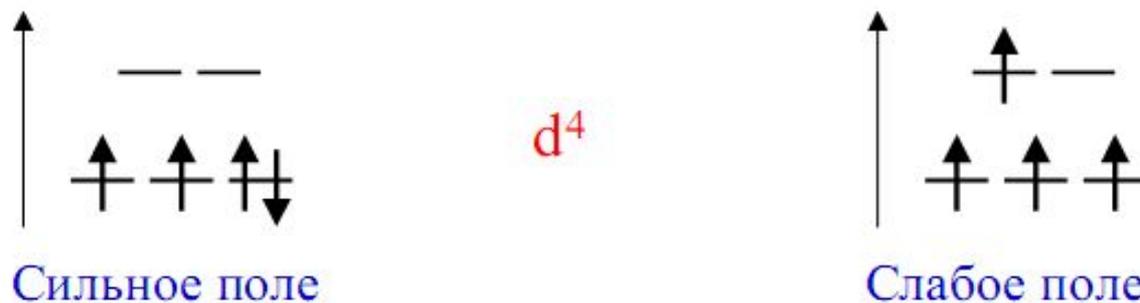
а) если имеются лиганды со слабым расщепляющим воздействием (создают **слабое поле**), то электроны заполняют все орбитали по одному.

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

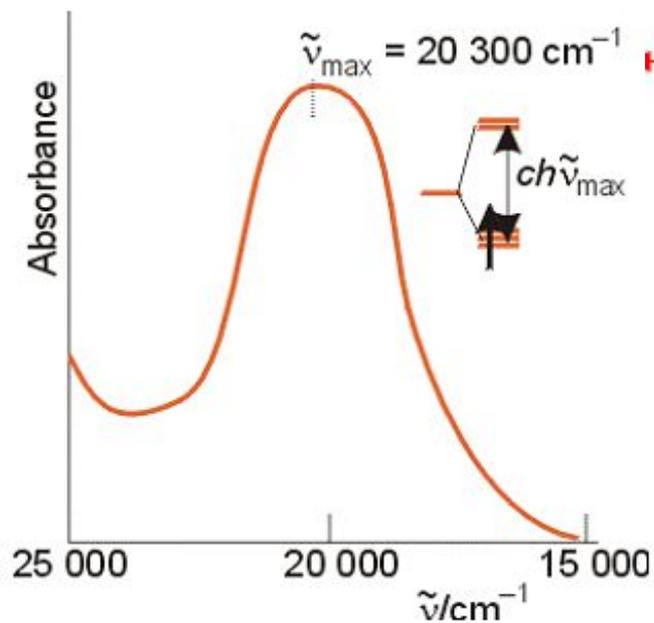


Окраску комплексов **теория кристаллического поля** объясняет поглощением света комплексными соединениями, при котором происходит переход электронов в возбужденного состояние.

Поглощается квант света, энергия которого равна параметру расщепления:

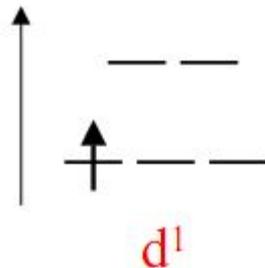
$$\Delta = h\nu$$

# 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

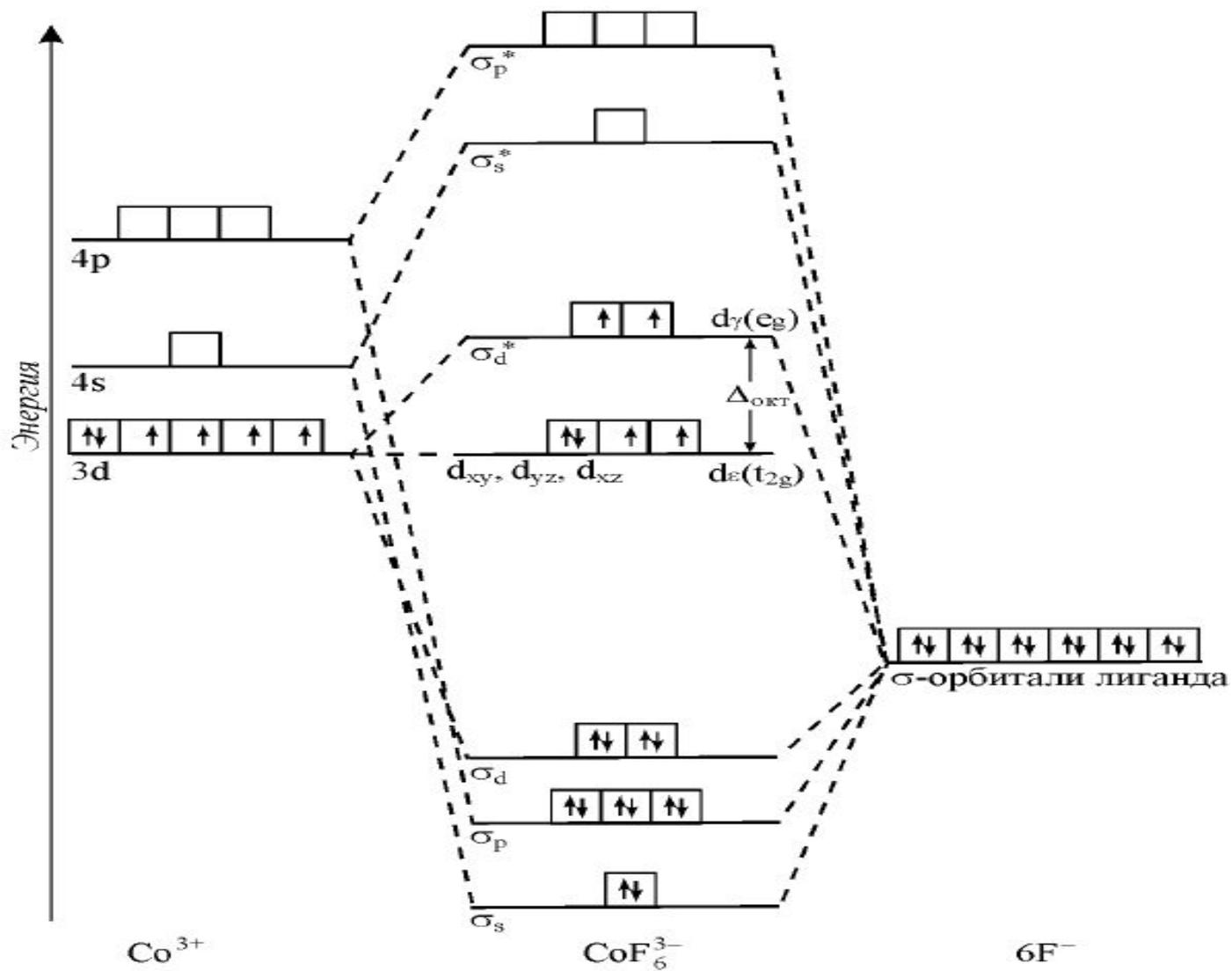
### 3. Метод молекулярных орбиталей

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

