



**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Оренбургский государственный университет»
(ОГУ)

Химическая связь в КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

**Доцент кафедры химии
Левенец Т.В.**

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**.

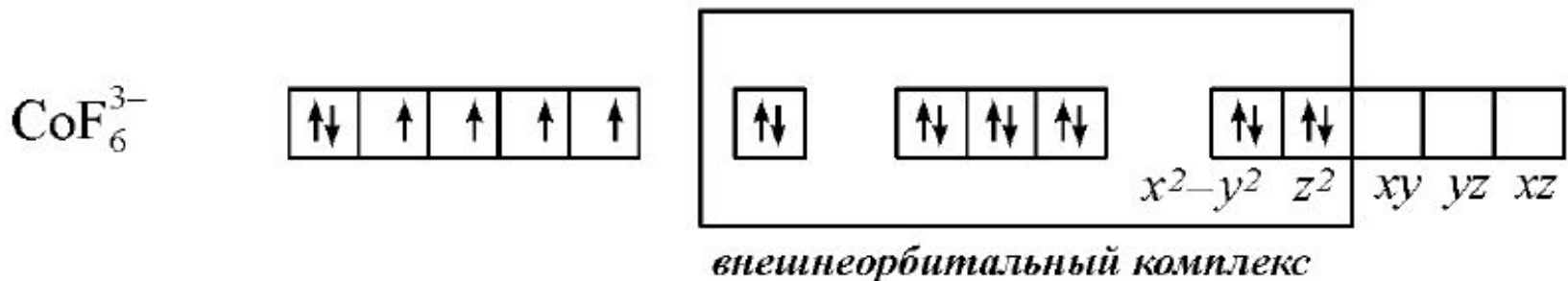
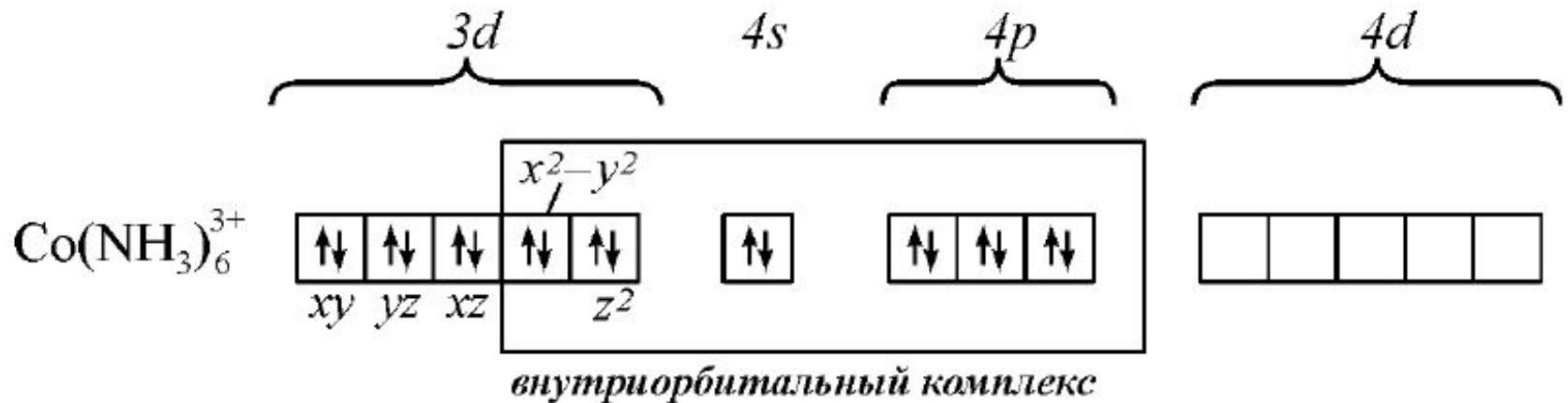
б) Полное отсутствие неспаренных электронов (все электроны спарены) обуславливает **диамагнетизм** комплексного соединения.

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

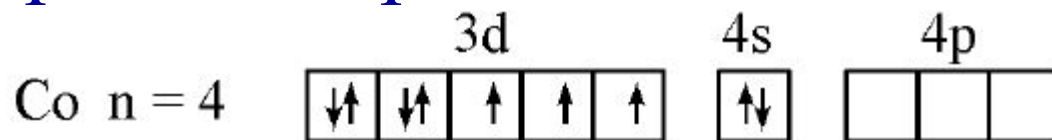
Типичные комплексообразователи - элементы, у которых **d**-орбитали заполнены электронами не полностью.

Возможны **октаэдрические** комплексы:

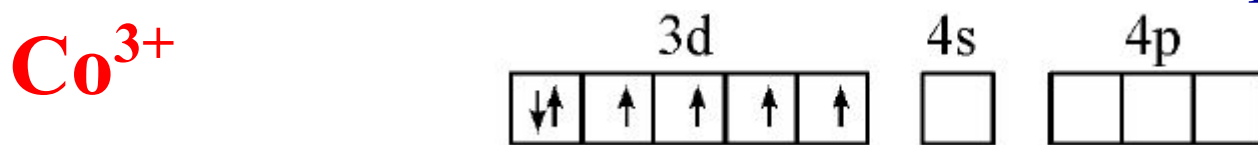
- внутриорбитальные (d^2sp^3);
- внешнеорбитальные (sp^3d^2);



Электронное строение атома кобальта:



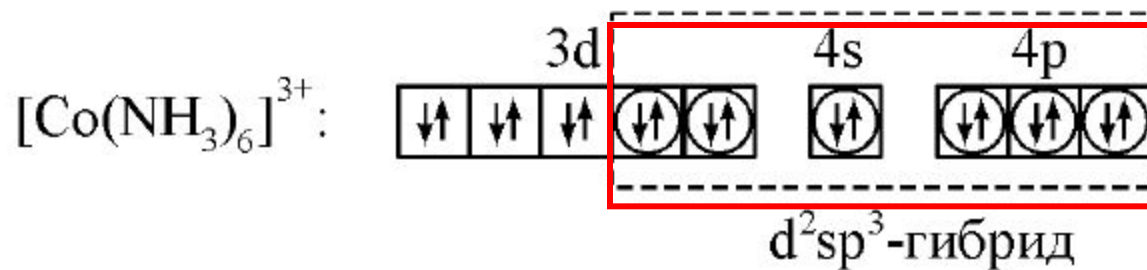
При образовании иона Co^{3+} освобождается 4s-орбиталь, а на 3d-орбитали остается 6 валентных электронов:



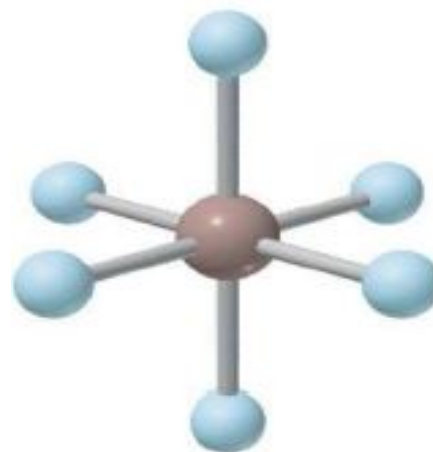
Лиганды – 6 молекул NH_3 предоставляют на связь с комплексообразователем 6 неподеленных электронных пар (НЭП).

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.

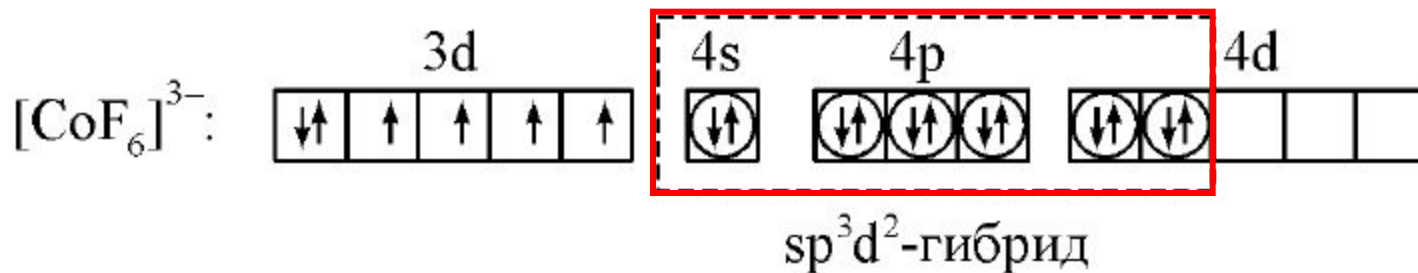


Все валентные электроны спарены.
 Комплекс $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ - диамагнитный, что согласуется с экспериментом.



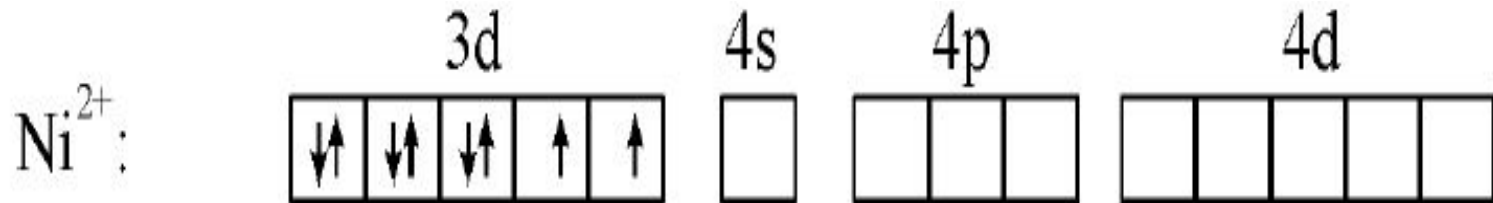
2. Если лиганды недостаточно активны и спаривания электронов на внутренних d-орбиталях не происходит, то в гибридизации участвуют внешние d-орбитали (sp^3d^2):

F^- - создает слабое поле

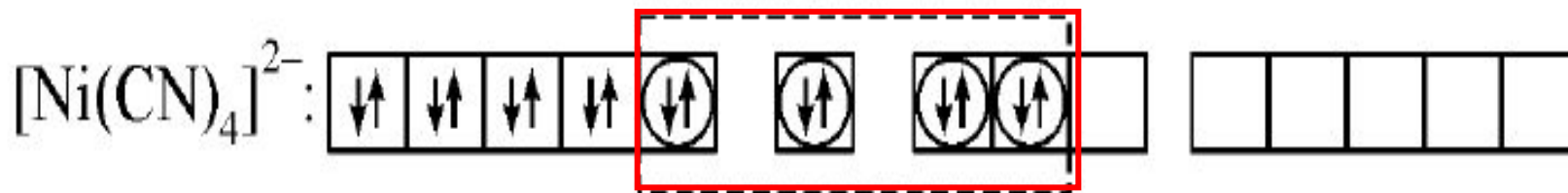


Четыре электрона иона кобальта неспарены, комплекс - **парамагнитен**.

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.



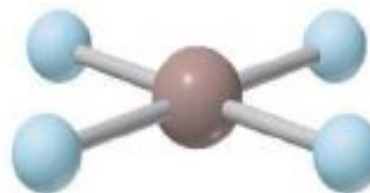
В этом случае имеет место dsp^2 -гибридизация и комплексный ион имеет **квадратное** строение с к.ч.= 4:



dsp^2 -гибрид

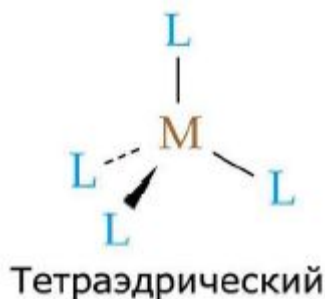
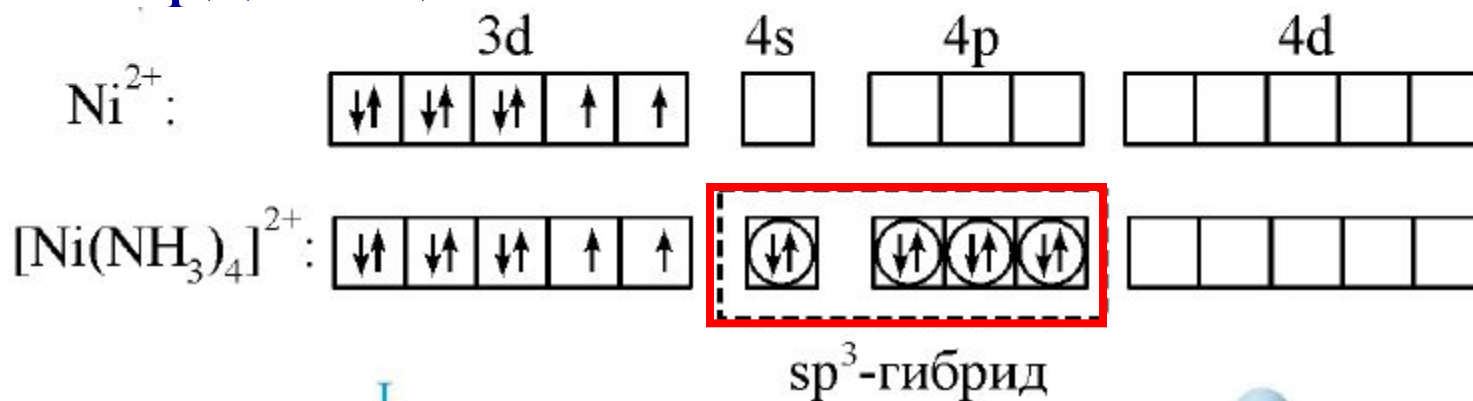


Квадратный



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

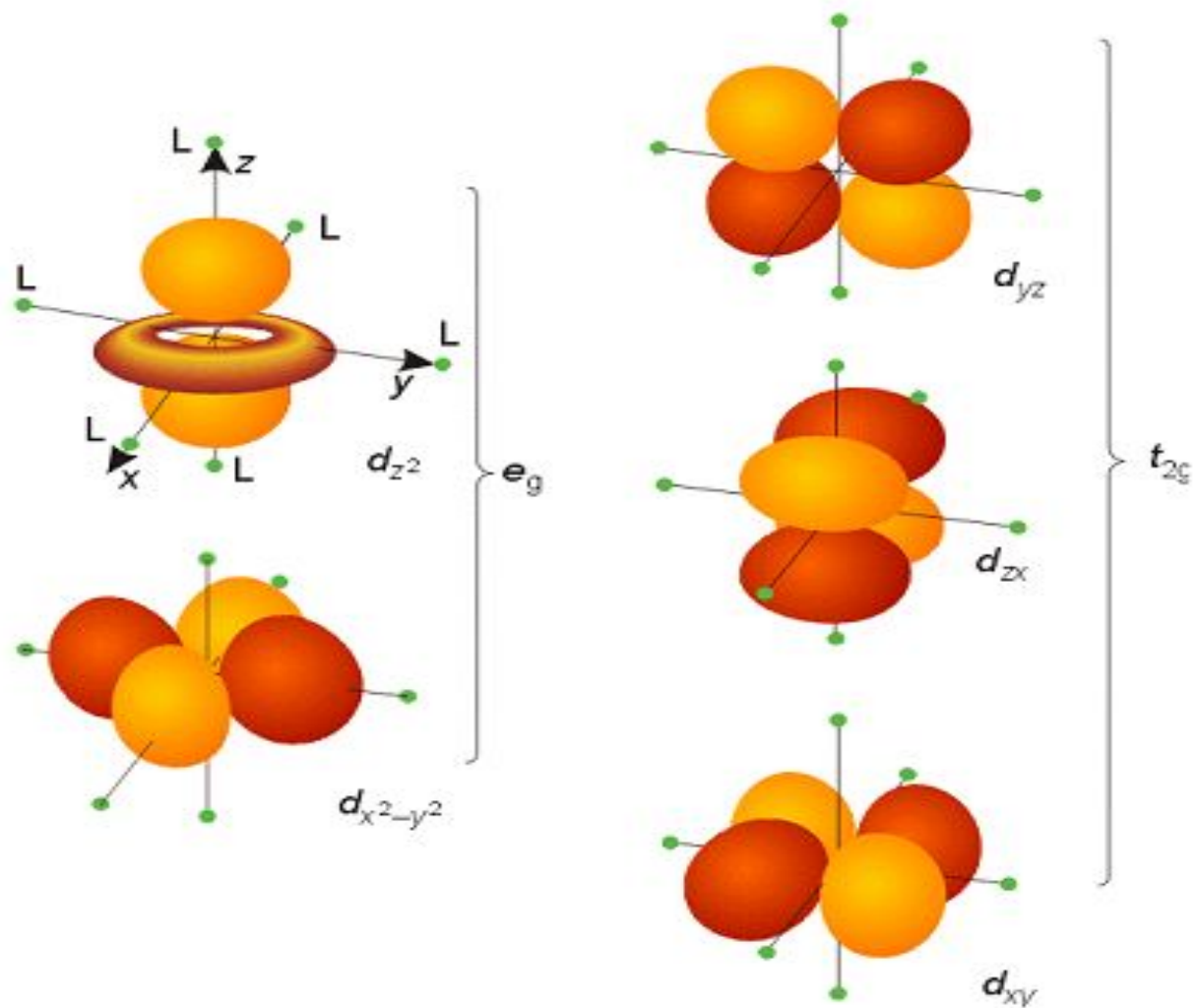
1. Химическая связь между комплексообразователем и лигандами ионная или иондипольная.
2. Лиганды считаются точечными электрическими зарядами, не имеющими пространственной структуры.
3. Комплексообразователь рассматривается как квантовохимическая система, состоящая из ядра и электронов.

Октаэдрическое поле

Вырожденный уровень d-состояний под действием поля лигандов расщепляется:

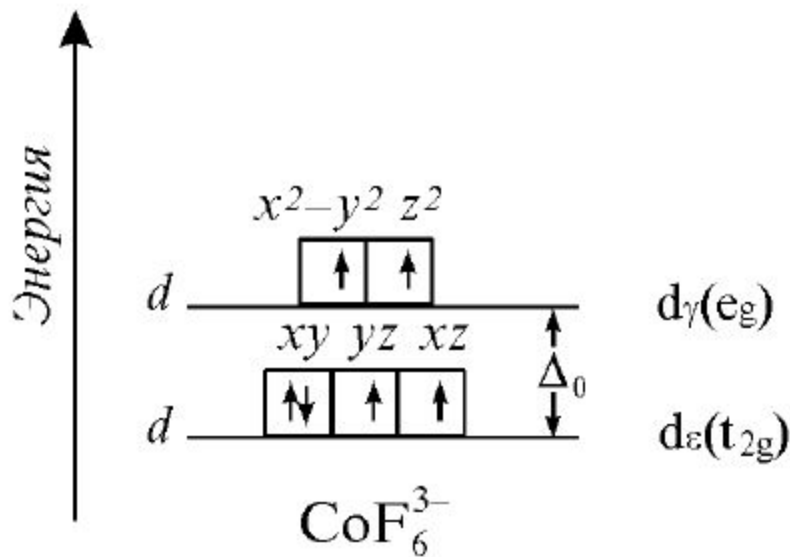


Октаэдрическое окружение

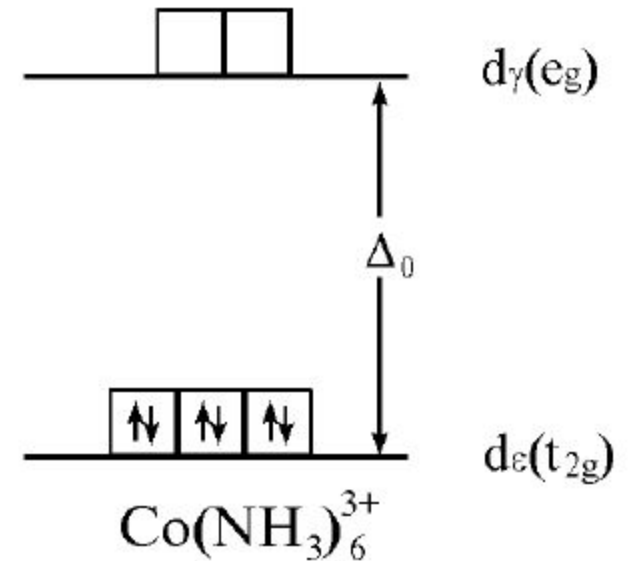


4. В результате взаимодействия d-орбиталей комплексообразователей с лигандами происходит их расщепление в кристаллическом поле:

октаэдрическое окружение



**ВЫСОКОСПИНОВЫЙ
КОМПЛЕКС
(парамагнитный)**



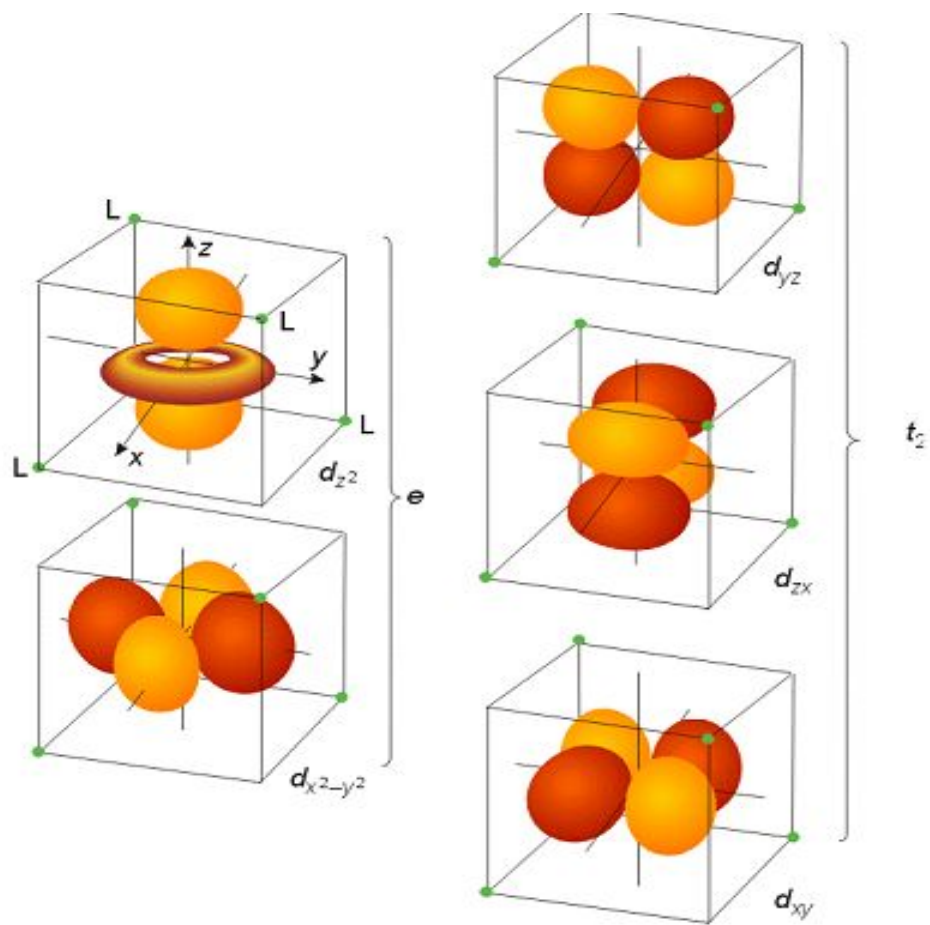
**НИЗКОСПИНОВЫЙ
КОМПЛЕКС
(диамагнитный)**₂₁

Тетраэдрическое поле

Вырожденный уровень d-состояний под действием поля лигандов расщепляется:

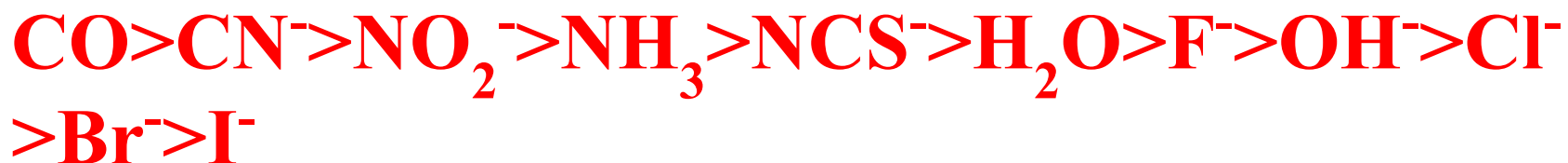


Тетраэдрическое окружение



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

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

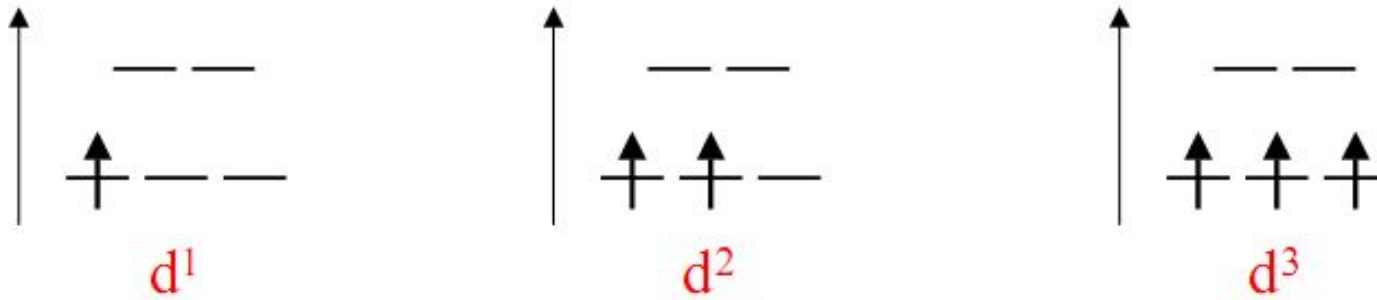


6. Заполнение орбиталей происходит в соответствии с правилом Хунда:

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



d⁴



ЭСКП

энергия стабилизации кристаллическим полем

В октаэдре: ЭСКП = $[2/5 n(t_{2g}) - 3/5 n(e_g)]\Delta_o - P$

Энергия: Дж/моль, эВ, К, см^{-1} , ...

Δ_o – энергия расщепления октаэдрическим полем

P – энергия спаривания электронов

$\Delta_o > P$ сильное поле

$\Delta_o < P$ слабое поле

Для конфигурации d^4 в октаэдрическом поле:

$$(t_{2g})^3(e_g)^1 \quad \text{ЭСКП} = (2/5 \cdot 3 - 3/5 \cdot 1)\Delta_o = 3/5\Delta_o$$

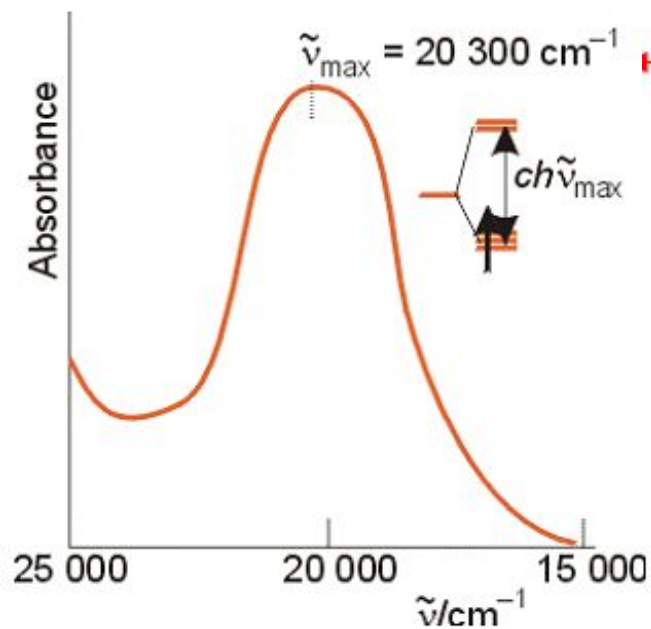
$$(t_{2g})^4 \quad \text{ЭСКП} = (2/5 \cdot 4 - 0)\Delta_o - P = 8/5\Delta_o - P$$

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:

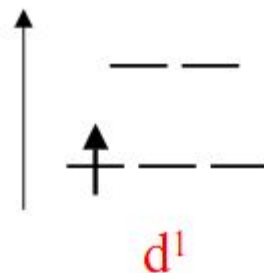
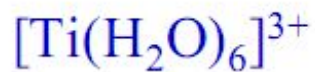
$$\Delta = h\nu$$

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 (Ван Флек, 30-40 гг. XX в).

- Образование комплекса и снятие вырождения d-орбиталей происходит не только за счет электростатического взаимодействия, но и за счет перекрывания орбиталей комплексообразователя и лигандов (ковалентного взаимодействия)
- Учитываются не только d-орбитали комплексообразователя, но и s, p...
- Учитывается электронное строение лигандов
- Взаимодействие двух АО (ЦА и лиганда лиганда) приводит к образованию 2 МО. Связывающая МО лежит ниже АО, разрыхляющая – выше. МО ЛКАО!
- Взаимодействуют только АО, одинаковые по симметрии
- Если симметрия не совпадает – несвязывающие орбитали
- Соблюдается принцип Паули и правило Хунда

Строение октаэдрических комплексов с σ -связями металл-лиганд – $[M(NH_3)_6]^{z+}$

Валентными орбиталями иона металла M^{z+} являются $(n-1)d$ -, ns - и np -орбитали, содержащие q электронов ($q = 1 - 9$). Каждая из 6 молекул NH_3 , выступающих в качестве σ -донорных лигандов, характеризуется наличием электронной пары на sp^3 -гибридной орбитали донорного атома азота. Таким образом, в образовании МО комплекса участвуют 15 $[9(M^{z+}) + 6(NH_3)]$ исходных орбиталей, содержащих $(q + 12)$ электронов.

Перекрывание групповых орбиталей лигандов с валентными орбиталями иона металла

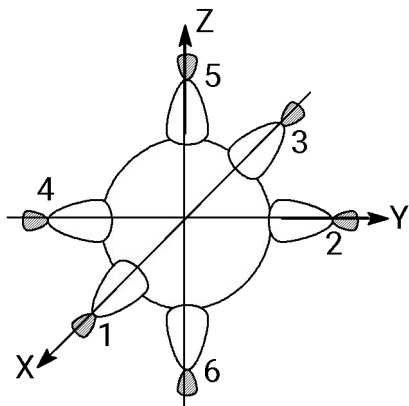


Рисунок 1 – Образование σ_s связывающей и σ_s^* разрыхляющей МО

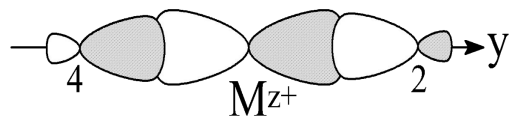
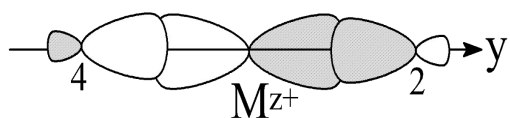
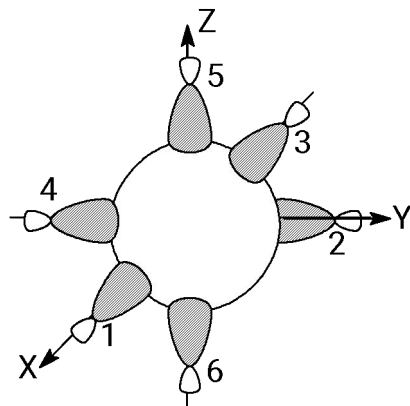


Рисунок 2 – Образование σ_y связывающей и σ_y^* разрыхляющей МО (аналогично σ_x и σ_x^* , σ_z и σ_z^*)

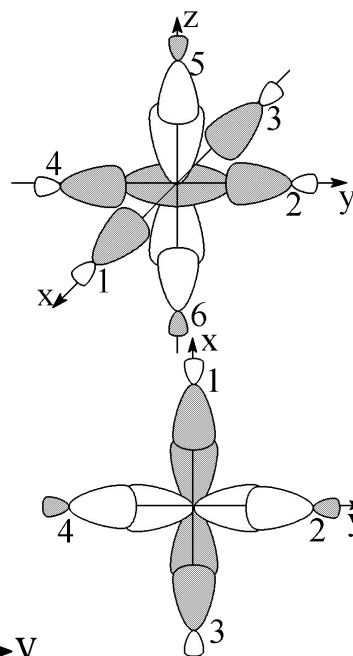
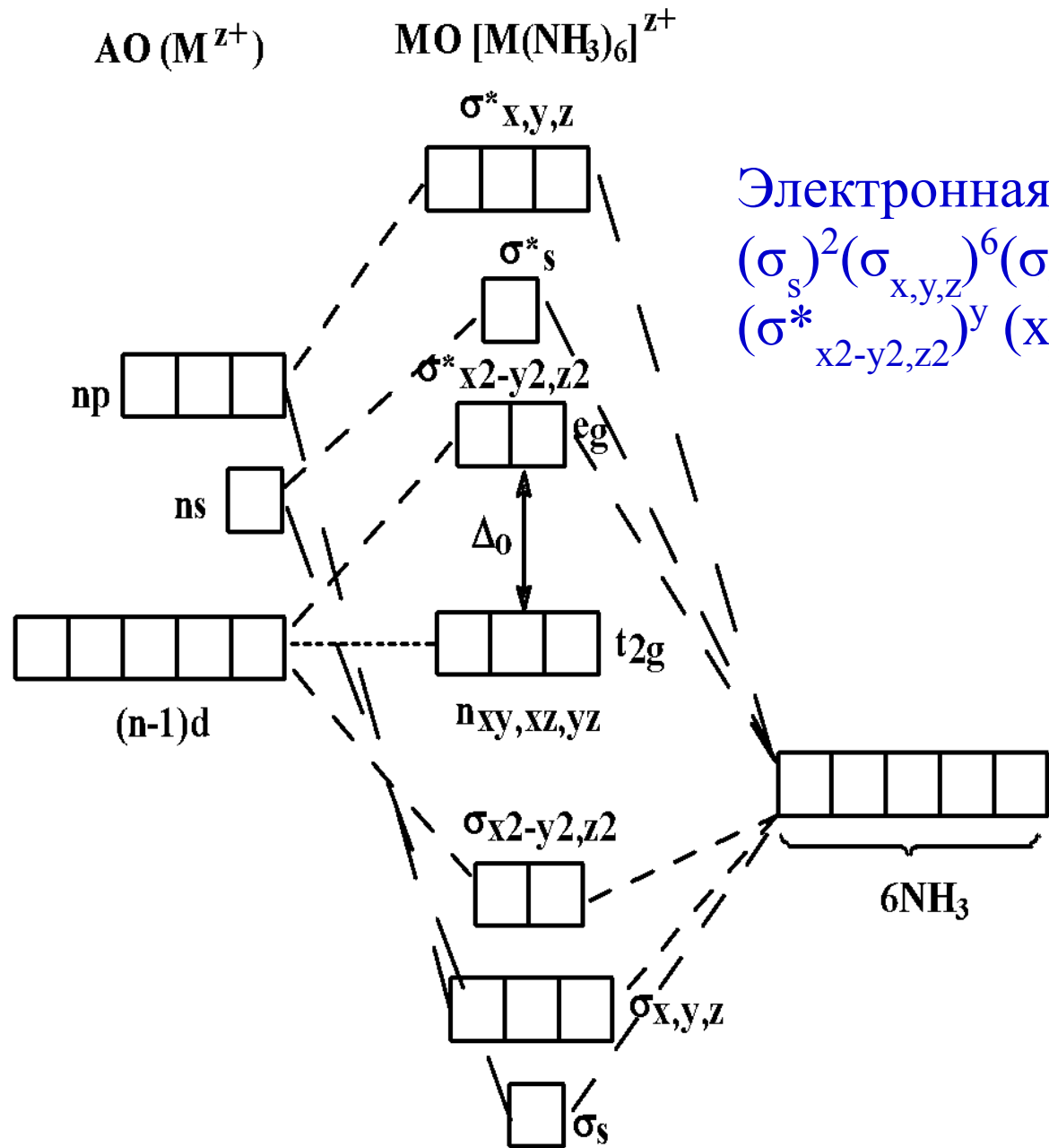


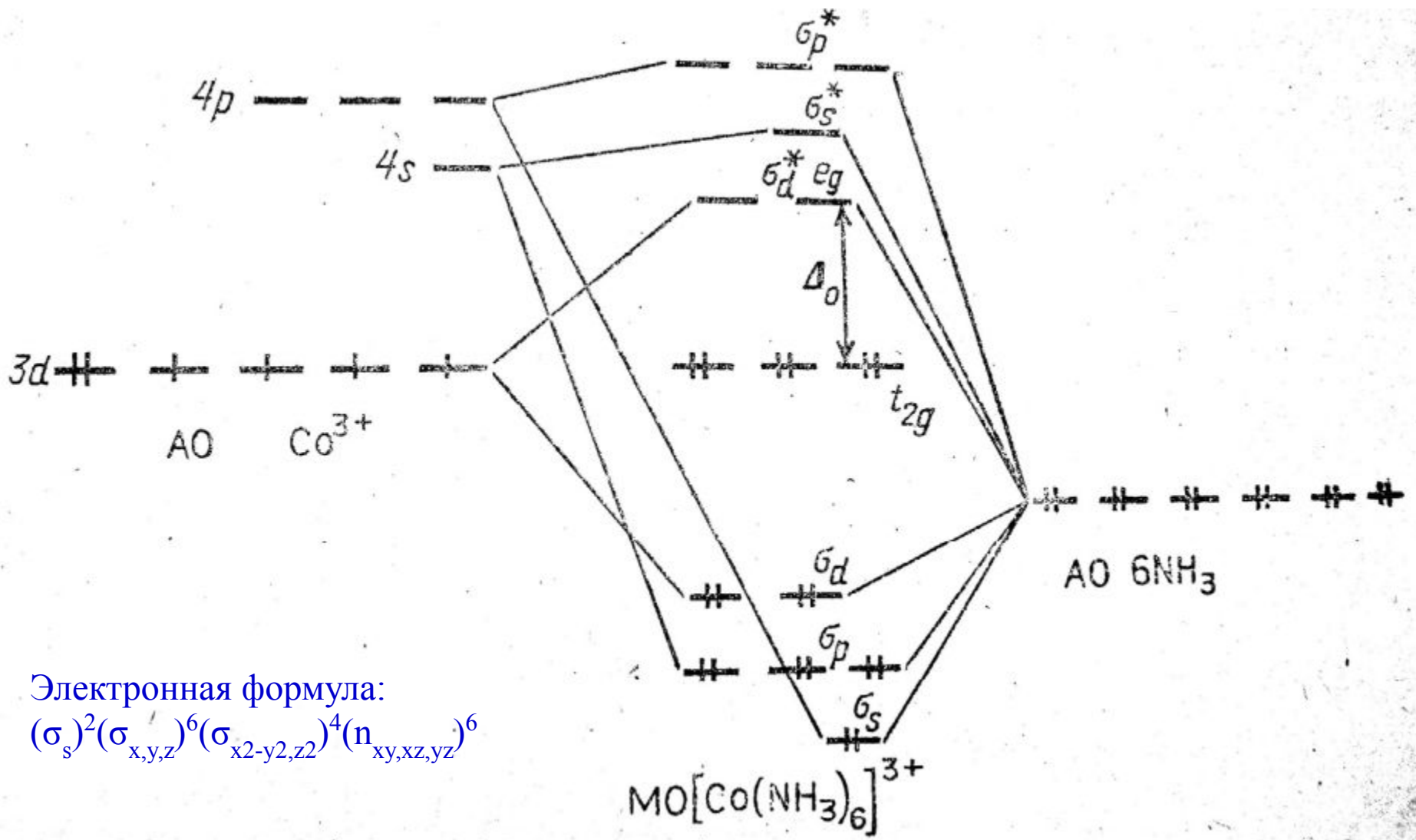
Рисунок 3 – Образование σ_{z^2, x^2-y^2} связывающей и $\sigma_{z^2, x^2-y^2}^*$ разрыхляющей МО



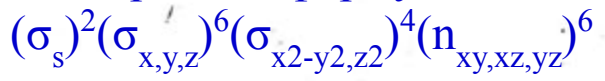
Электронная формула $[M(NH_3)_6]^{3+}$:

$$(\sigma_s)^2 (\sigma_{x,y,z})^6 (\sigma_{x^2-y^2,z^2})^4 (n_{xy,xz,yz})^x$$

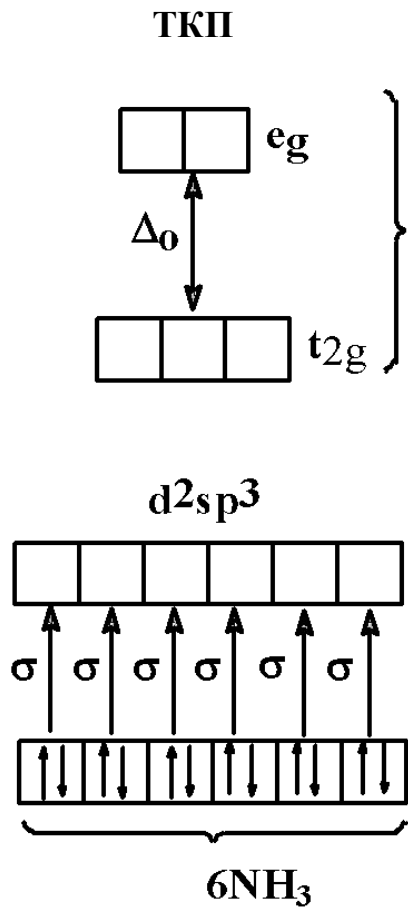
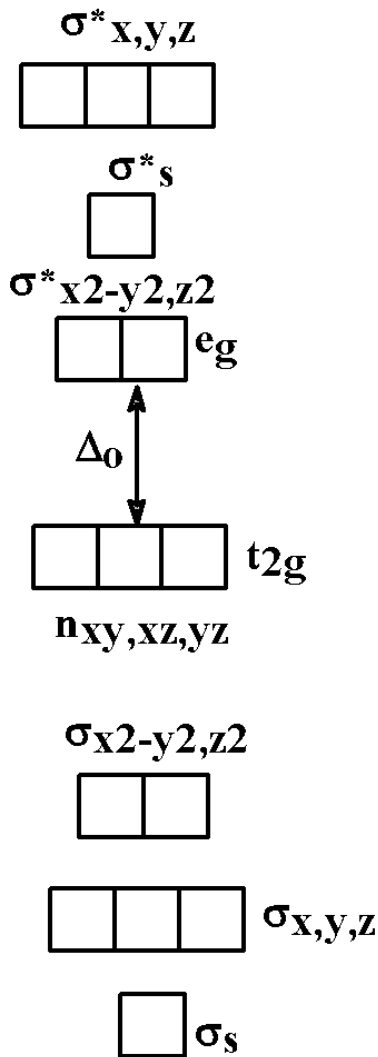
$$(\sigma_{x^2-y^2,z^2}^*)^y \quad (x+y=q)$$



Электронная формула:



Комплекс диамагнитен и в соответствии электронам на связывающих и разрыхляющих МО характеризуется единичной кратностью индивидуальной связи Co-NH₃ ($K = (12-0)/(2 \cdot 6) = 1$); окрашенный; низкоспиновый; d²sp³-гибридизация



Шести электронным парам лигандов на связывающих σ_s , $\sigma_{x,y,z}$ и $\sigma_{x^2-y^2,z^2}$ МО отвечает шесть донорно-акцепторных σ -связей с участием d^2sp^3 гибридных орбиталей металла. Несвязывающие $n_{xy,xz,yz}$ и разрыхляющие $\sigma^*_{x^2-y^2,z^2}$ МО соответствуют расщепленным в октаэдрическом поле лигандов $d_{xy,xz,yz}$ (t_{2g}) и $d_{x^2-y^2,z^2}$ (e_g) орбиталям металла (низкоспиновые и высокоспиновые комплексы).

МВС

Электронное строение $[M(NH_3)_6]^{z+}$ в рамках ТПЛ, ТКП, МВС

Лиганды, являющиеся π -акцепторами вызывают большее расщепление d -уровня; лиганды, являющиеся π -донорами, наоборот, вызывают малое расщепление d -уровня. По характеру σ - и π -взаимодействия лиганды можно подразделить на следующие группы.

Лиганды

σ -донорные	$\text{NH}_3, \text{NR}_3, \text{NCS}^-$
σ, π -донорные	$\text{F}^-, \text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}, \text{ROH}, \text{R}_2\text{O}$
σ, π -донорные со слабыми π -акцепторными свойствами	$\text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{SH}^-, \text{SCN}^-$
σ -донорные, π -акцепторные	$\text{CN}^-, \text{CO}, \text{NO}, \text{PR}_3, \text{NO}_2^-$
π -донорные, π -акцепторные	$\text{C}_6\text{H}_6, \text{C}_2\text{H}_4$

Объяснение расположения лигандов в спектроскопическом ряду

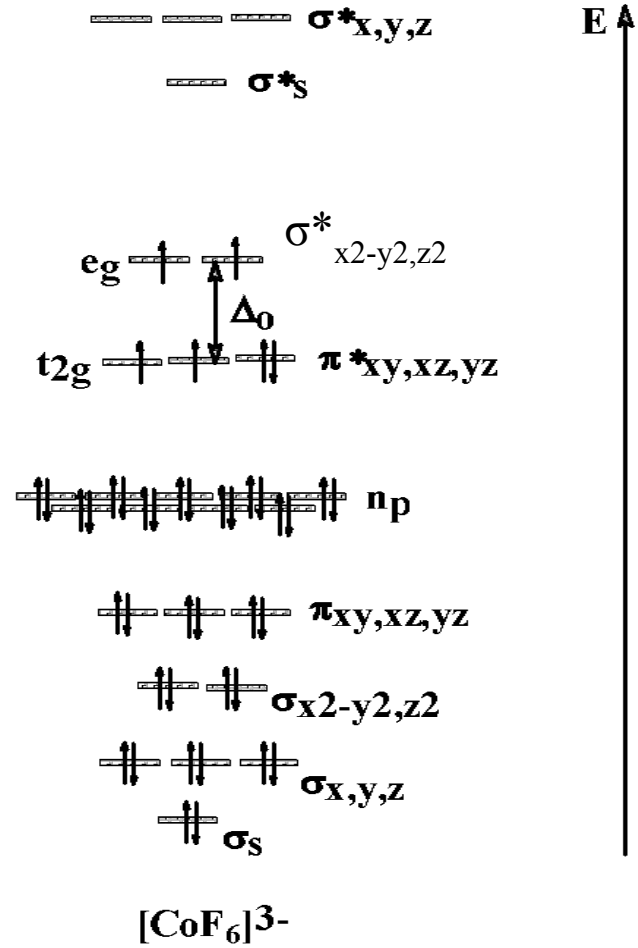
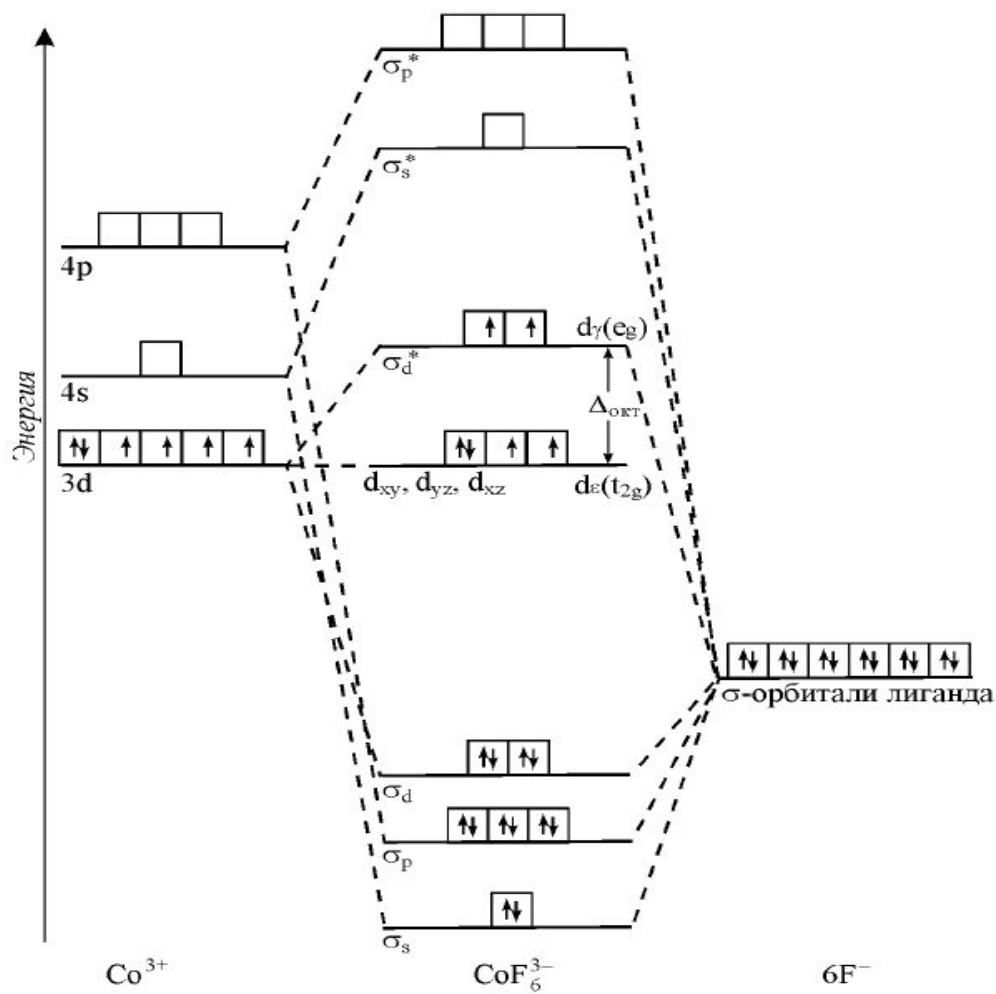
$\text{CO}, \text{CN}^- > \text{NO}_2^-$
 σ -донорные, π -акцепторные

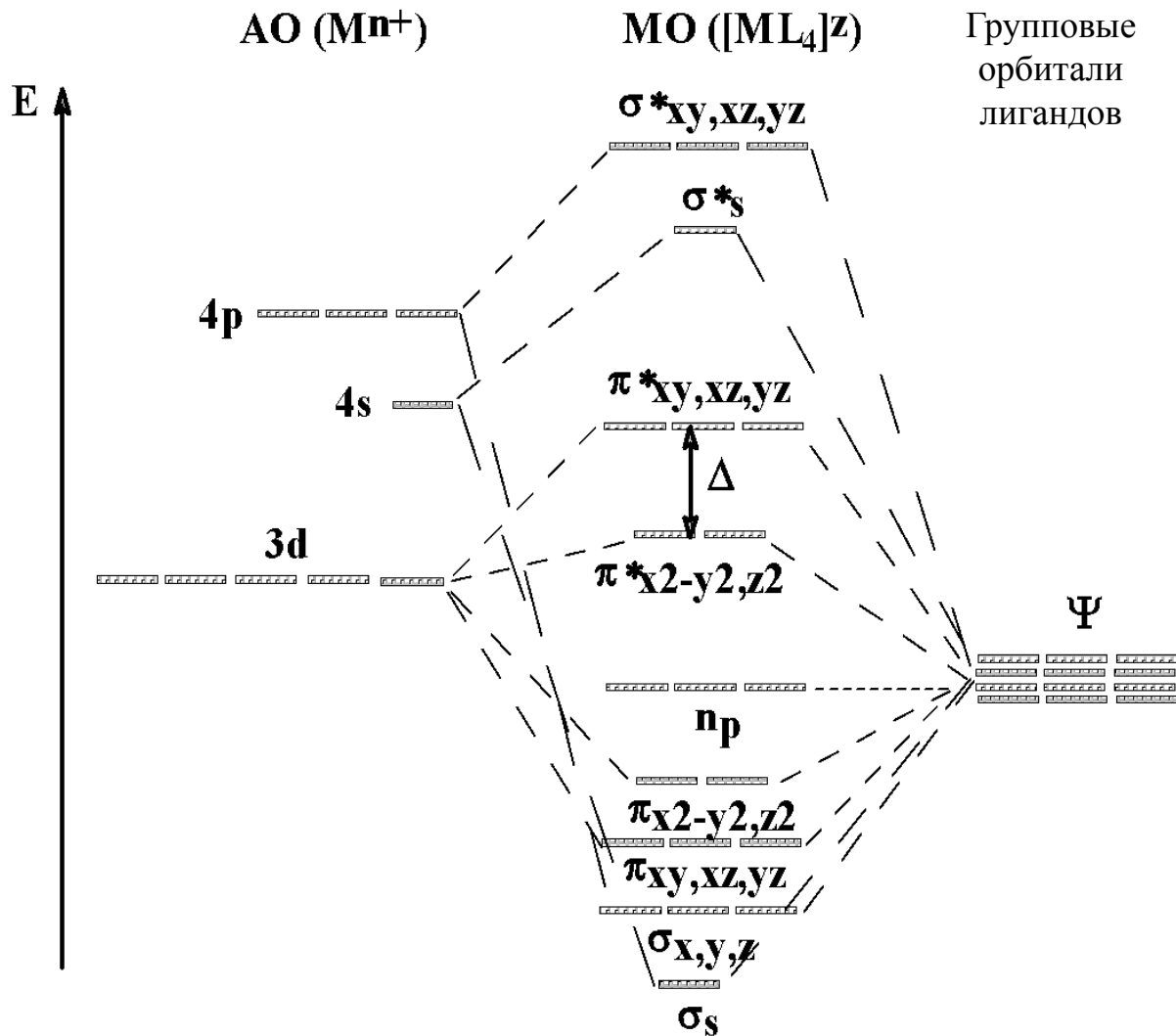
$> \text{NH}_3 > \text{NCS}^-$
 σ -донорные

$> \text{H}_2\text{O} >> \text{F}^-$
 σ, π -донорные

$> \text{SCN}^-, \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$
 σ, π -донорные со слабыми π -акцепторными

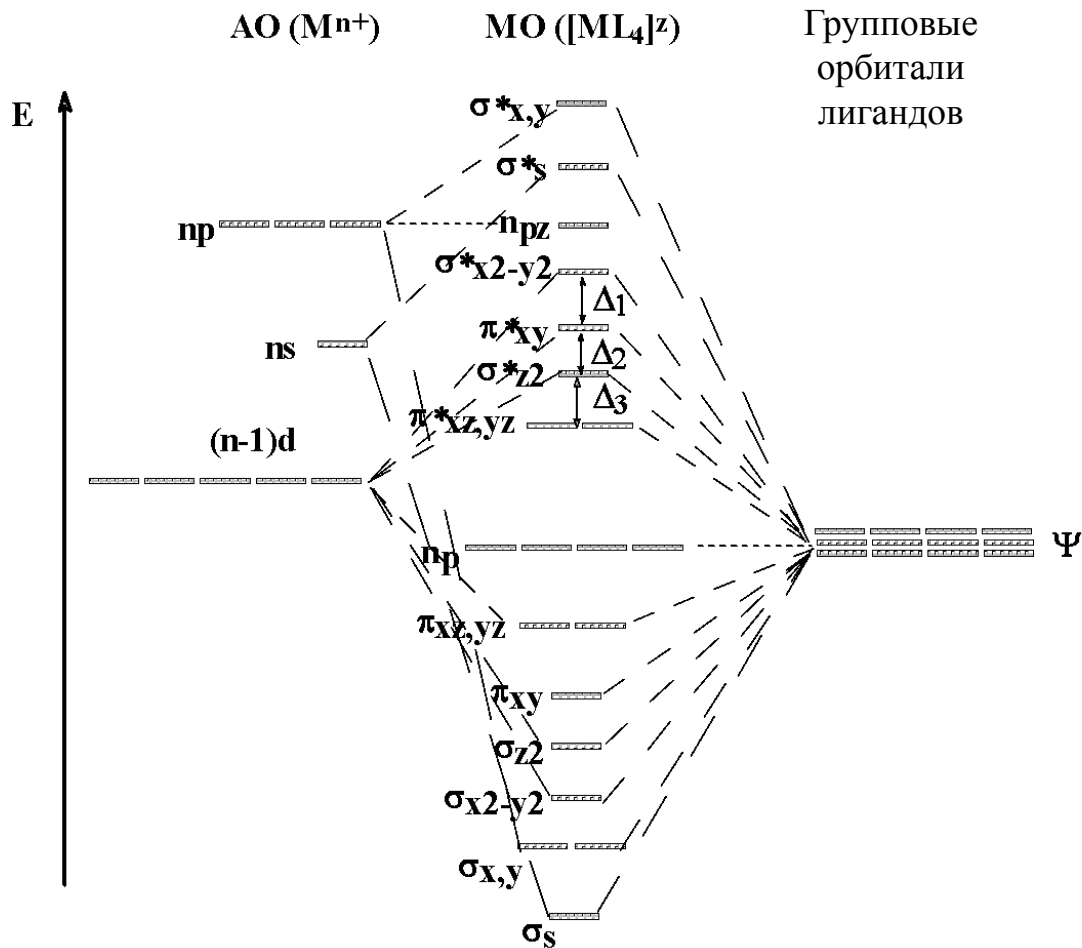
Уменьшение силы лиганда





для 3d металлов с π донорными лигандами слабого поля характерно образование тетраэдрических комплексов

Качественная диаграмма МО тетраэдрических комплексов.
 $[CrO_4]^{2-}$, $[MnO_4]^-$, $[Be(OH)_4]^{2-}$, $[Zn(OH)_4]^{2-}$



Для комплексов 3d металлов с лигандами сильного поля и 4d, 5d металлов независимо от природы лигандов образуются плоско-квадратные комплексы

Качественная диаграмма МО плоско-квадратных комплексов ($[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{AuCl}_4]^-$)

Темы докладов

1. Металлоорганические комплексные соединения – источники молекулярных материалов.
2. Использование комплексных соединений в технологических процессах выделения металлов.
3. Органические реагенты в аналитической химии.
4. Лечение различных видов опухолей с помощью препаратов на основе комплексных соединений.
5. Применение комплексных соединений в катализе.
6. Фотографическая химия, красители и пигменты.
7. Защита металлов от коррозии с помощью комплексных соединений.

1.	<u>Барыльченко Ольга Юрьевна</u>	$[\text{CrBr}_6]^{3-}$
2.	<u>Вещиков Дмитрий Александрович</u>	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$
3.	<u>Гайнуллина Екатерина Алексеевна</u>	$[\text{CoCl}_4]^{2-}$ (тетраэдр)
4.	<u>Калимуллин Ильдар Рамильевич</u>	$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$
5.	<u>Конакова Алеся Григорьевна</u>	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ (квадрат)
6.	<u>Кужина Регина Ильдаровна</u>	$[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$
7.	<u>Кутлиева Кристина Робертовна</u>	$[\text{CuCl}_2]^-$
8.	<u>Мударисова Ирина Рафисовна</u>	$[\text{RhCl}_6]^{3-}$
9.	<u>Нургалиева Юлия Сереевна</u>	$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
10.	<u>Овчинников Владислав Игоревич</u>	$[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
11.	<u>Ольшевская Марина Валерьевна</u>	$\text{Ni}(\text{CO})_4$
12.	<u>Тиссен Виктор Владимирович</u>	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$
13.	<u>Ткачева Анастасия Дмитриевна</u>	$[\text{AuI}_4]^-$
14.	<u>Тупикова Ирина Владимировна</u>	$[\text{PtCl}_4]^{2-}$
15.	<u>Чуев Михаил Дмитриевич</u>	$[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$
16.	<u>Шаров Михаил Евгеньевич</u>	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{4+}$
17.	<u>Ягьяев Вадим Алексеевич</u>	$[\text{PdCl}_4]^{2-}$