



**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**.

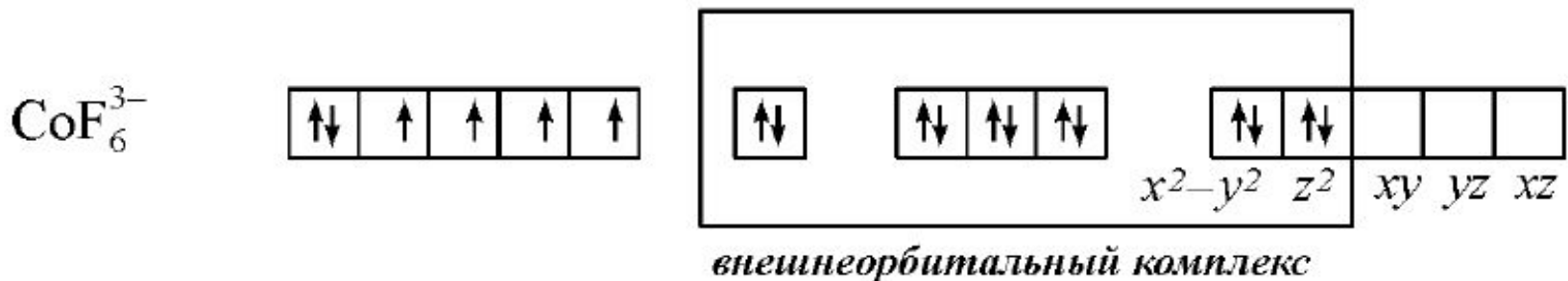
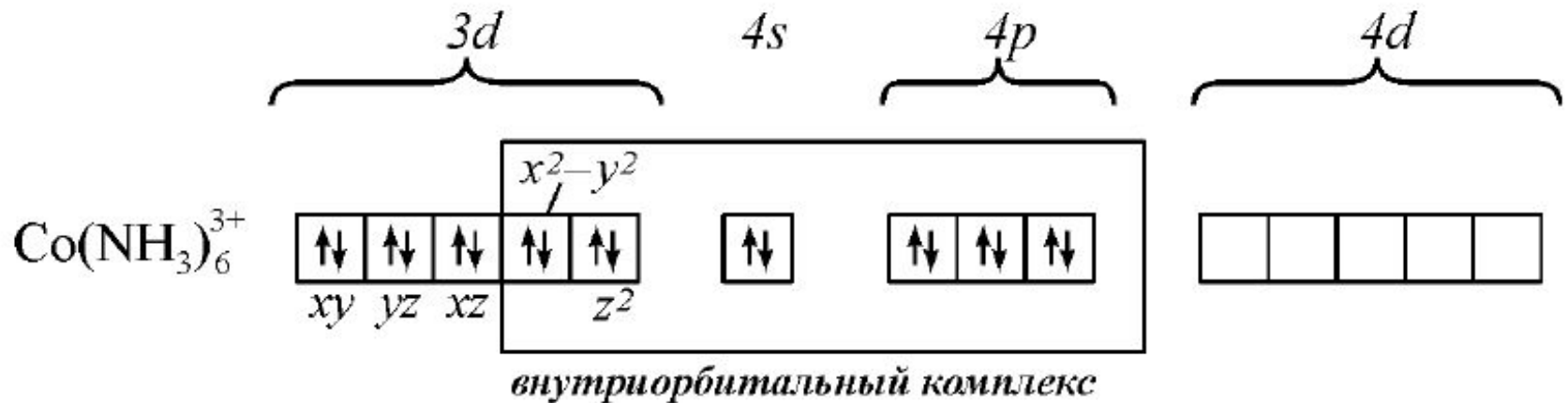
**б)** Полное отсутствие неспаренных электронов (все электроны спарены) обуславливает **диамагнетизм** комплексного соединения.

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

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

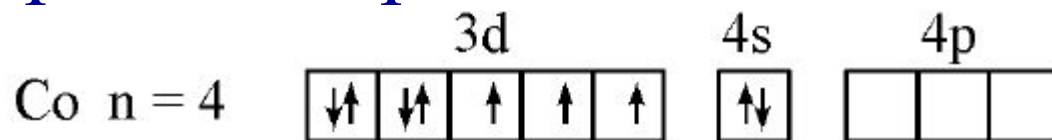
## Возможны **октаэдрические** комплексы:

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

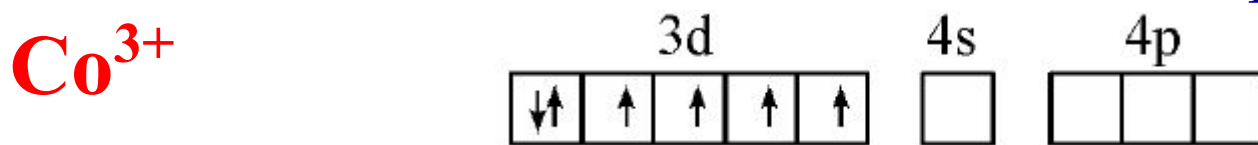




Электронное строение атома кобальта:



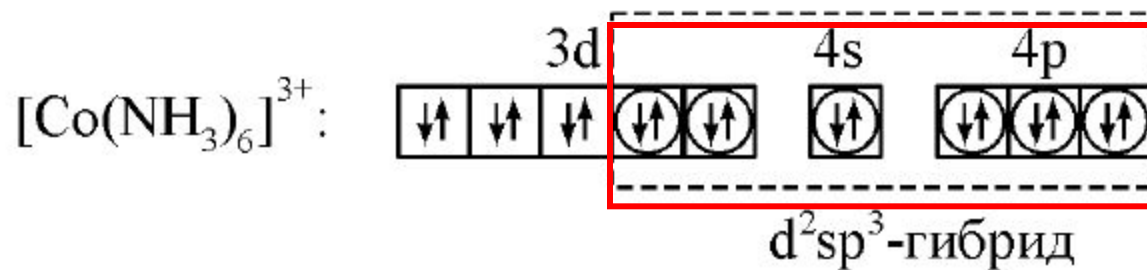
При образовании иона  $\text{Co}^{3+}$  освобождается 4s-орбиталь, а на 3d-орбитали остается 6 валентных электронов:



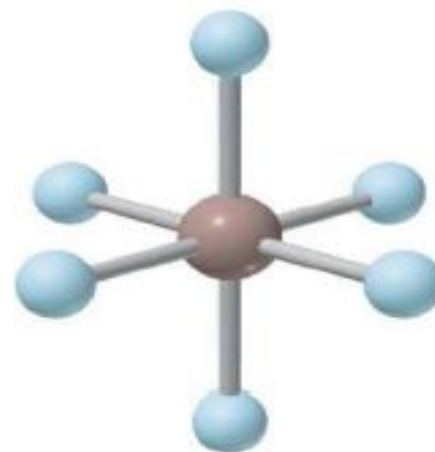
**Лиганды** – 6 молекул  $\text{NH}_3$  предоставляют на связь с комплексообразователем 6 неподеленных электронных пар (НЭП).

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.

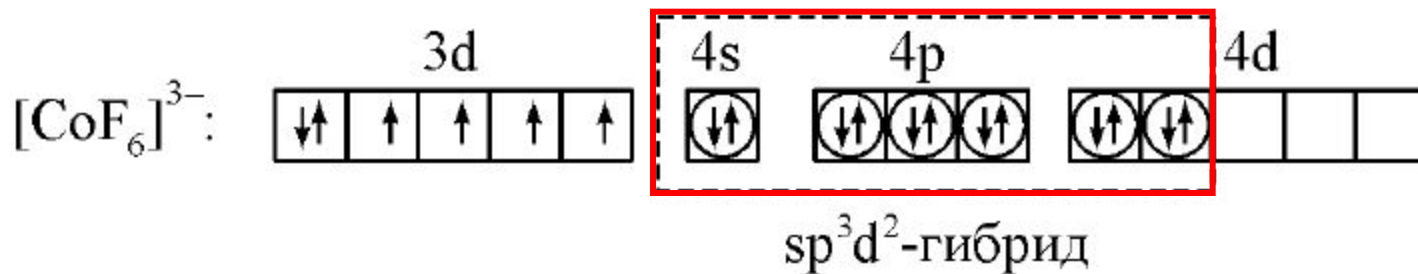


Все валентные электроны спарены.  
 Комплекс  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  - диамагнитный, что согласуется с экспериментом.



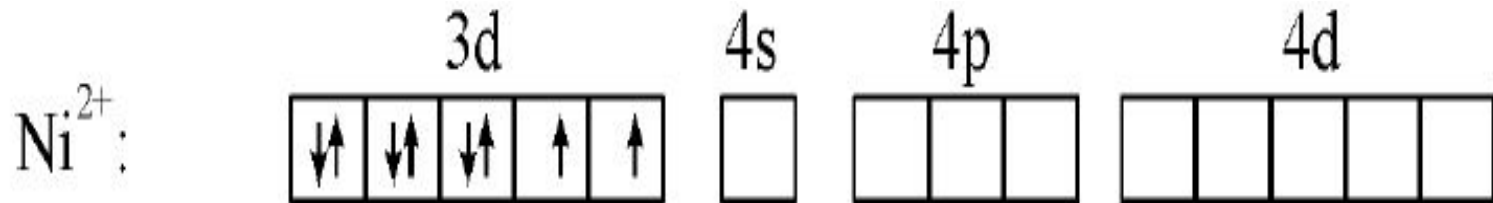
2. Если лиганды недостаточно активны и спаривания электронов на внутренних d-орбиталях не происходит, то в гибридизации участвуют внешние d-орбитали ( $sp^3d^2$ ):

$F^-$  - создает слабое поле

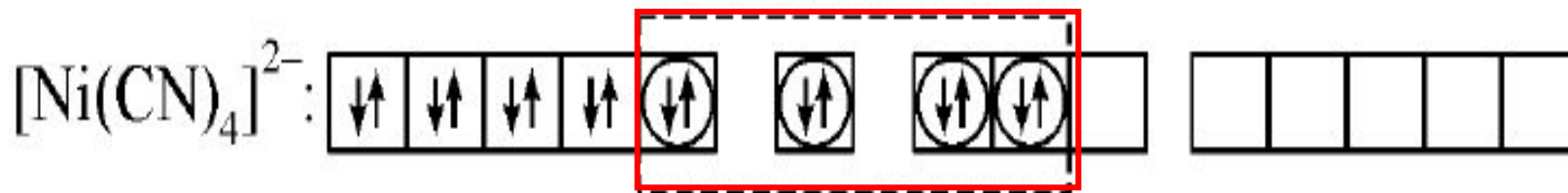


Четыре электрона иона кобальта неспарены, комплекс - **парамагнитен**.

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



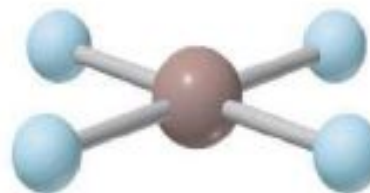
В этом случае имеет место  $dsp^2$ -гибридизация и комплексный ион имеет **квадратное** строение с к.ч.= 4:



$dsp^2$ -гибрид

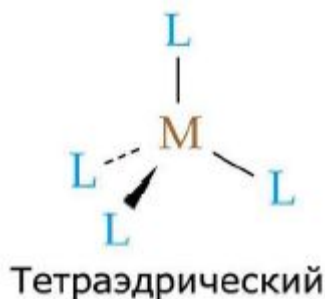
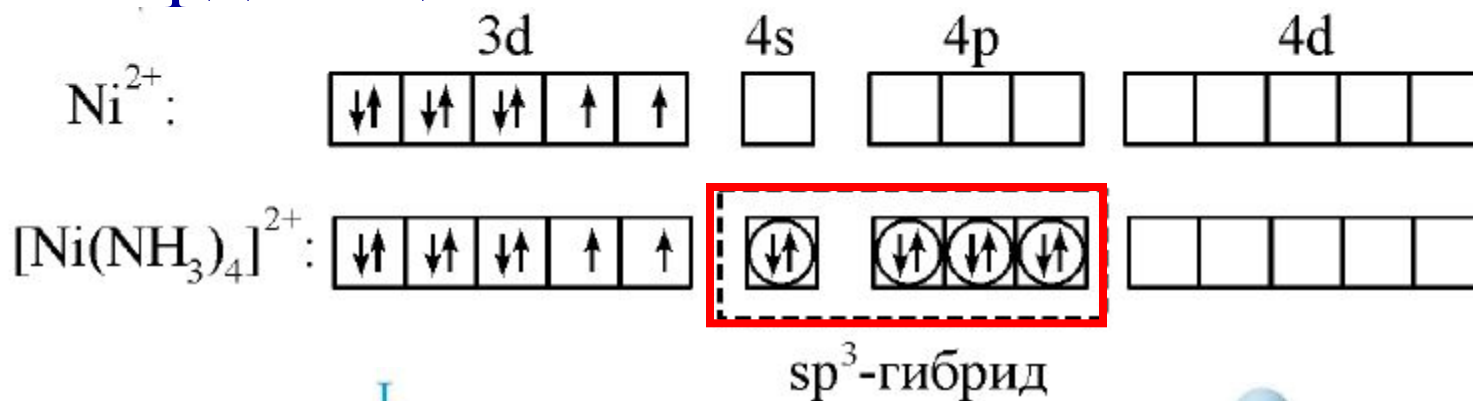


Квадратный



Комплекс – диамагнитен.

4. В сочетании с другими лигандами у  $\text{Ni}^{2+}$  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

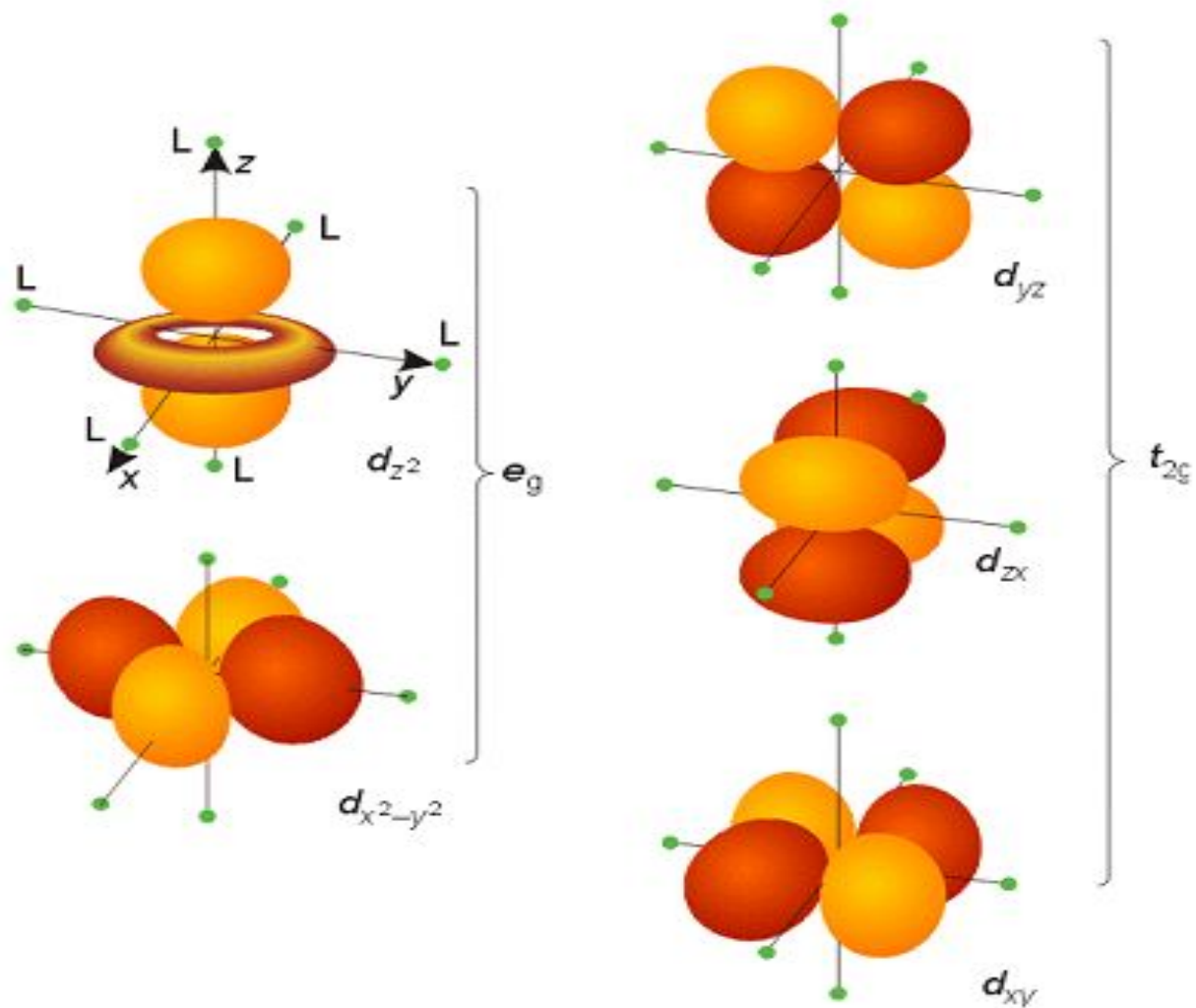
1. Химическая связь между комплексообразователем и лигандами ионная или иондипольная.
2. Лиганды считаются точечными электрическими зарядами, не имеющими пространственной структуры.
3. Комплексообразователь рассматривается как квантовохимическая система, состоящая из ядра и электронов.

# Октаэдрическое поле

Вырожденный уровень d-состояний под действием поля лигандов расщепляется:

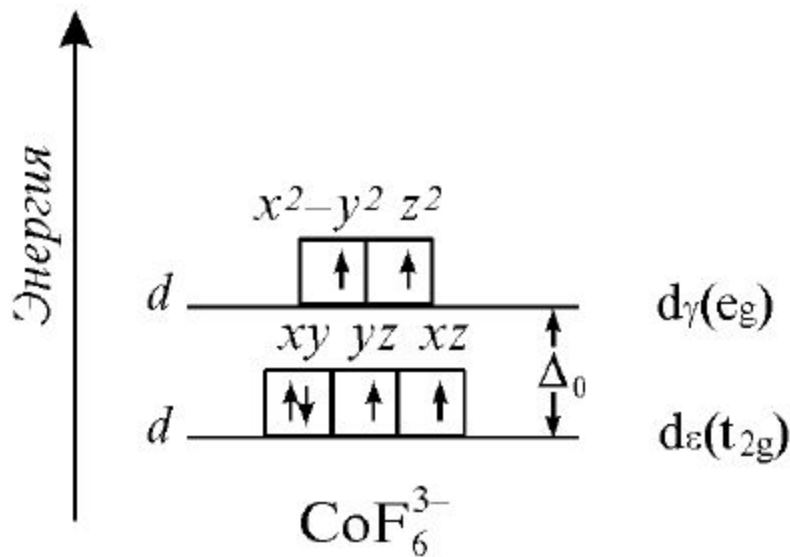


# Октаэдрическое окружение

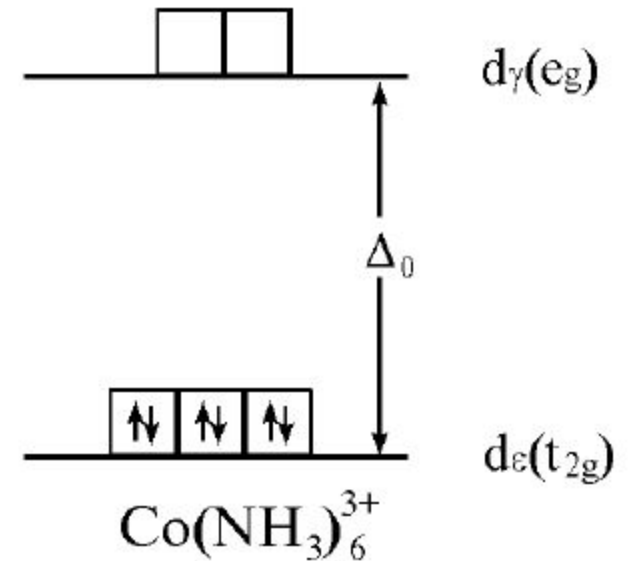


4. В результате взаимодействия d-орбиталей комплексообразователей с лигандами происходит их расщепление в кристаллическом поле:

### октаэдрическое окружение



**ВЫСОКОСПИНОВЫЙ  
КОМПЛЕКС  
(парамагнитный)**



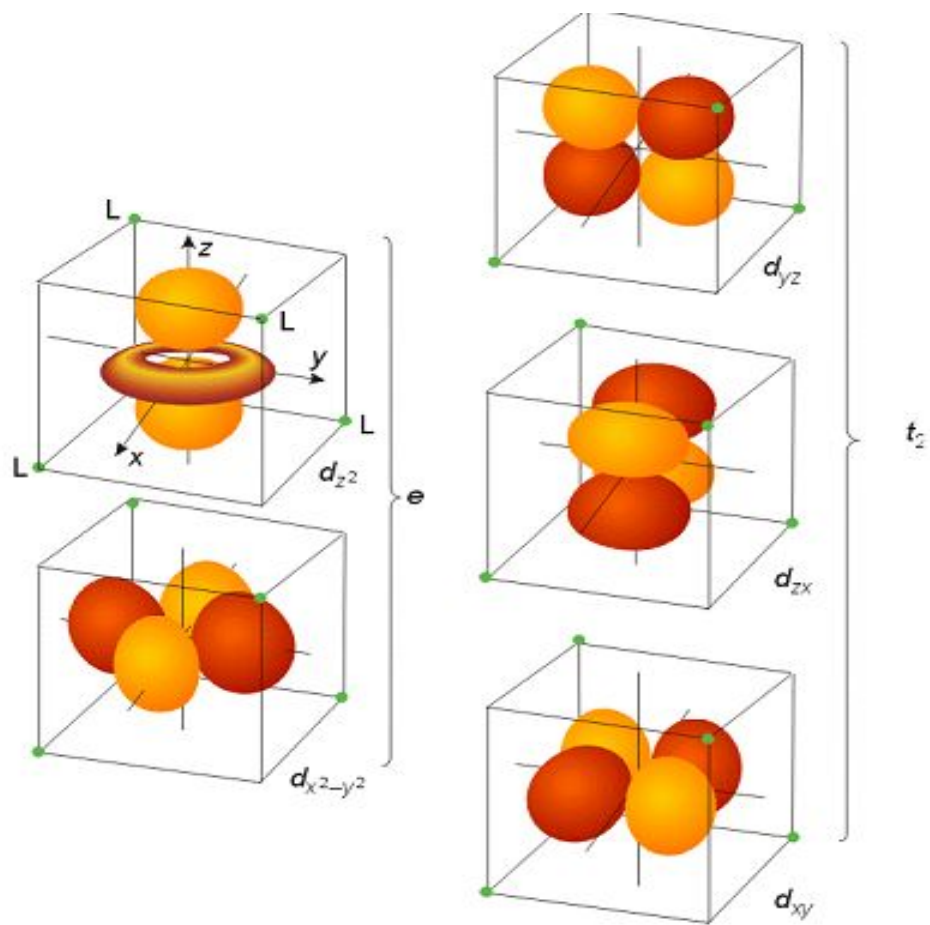
**НИЗКОСПИНОВЫЙ  
КОМПЛЕКС  
(диамагнитный)**

# Тетраэдрическое поле

Вырожденный уровень d-состояний под действием поля лигандов расщепляется:

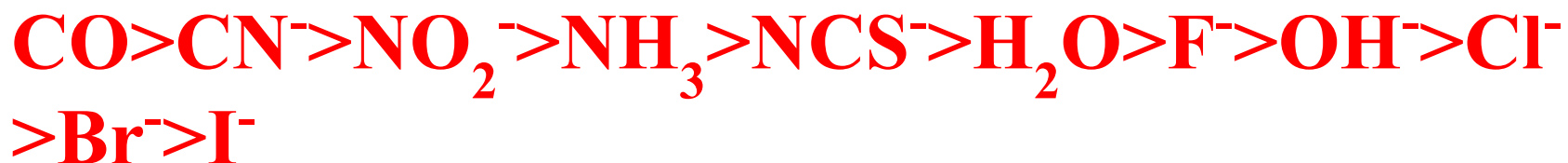


# Тетраэдрическое окружение



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

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



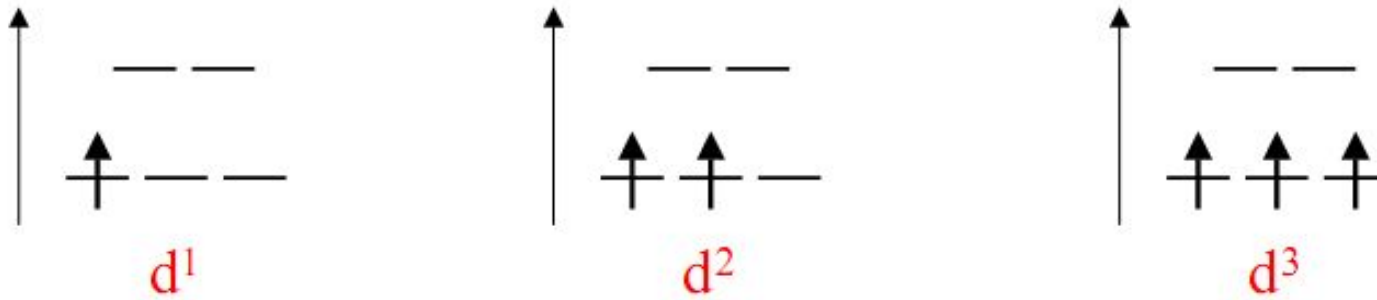


6. Заполнение орбиталей происходит в соответствии с правилом Хунда:

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



## 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,  $\text{см}^{-1}$ , ...

$\Delta_o$  – 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:

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

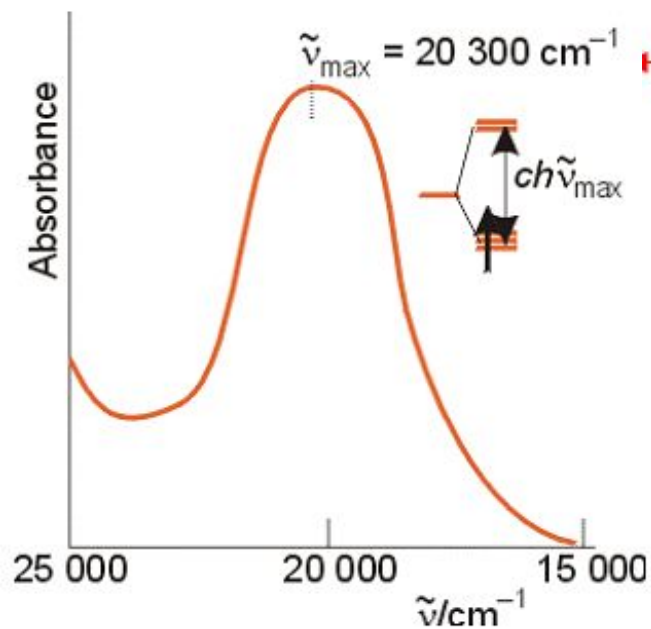
$(t_{2g})^4$                   ЭСКП =  $(2/5 \cdot 4 - 0)\Delta_o - P = 8/5\Delta_o - P$

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:

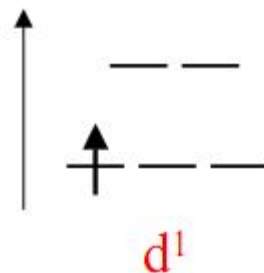
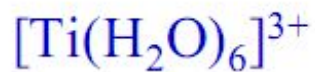
$$\Delta = h\nu$$

# 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 $\sigma$ -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  $\sigma$ -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

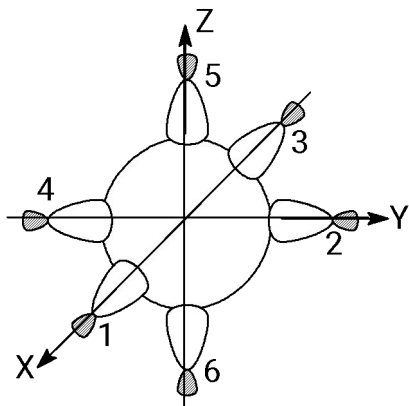


Рисунок 1 – Образование  $\sigma_s$  связывающей и  $\sigma_s^*$  разрыхляющей МО

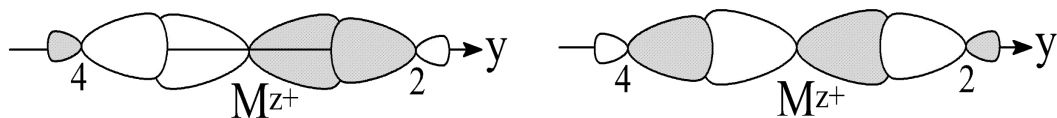
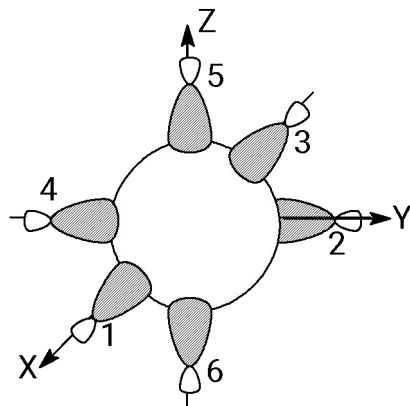


Рисунок 2 – Образование  $\sigma_y$  связывающей и  $\sigma_y^*$  разрыхляющей МО (аналогично  $\sigma_x$  и  $\sigma_x^*$ ,  $\sigma_z$  и  $\sigma_z^*$ )

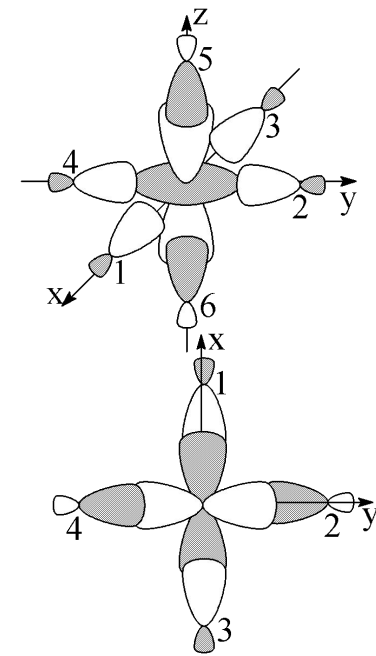
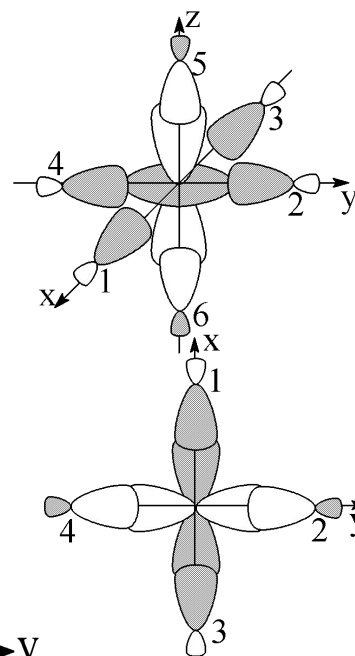
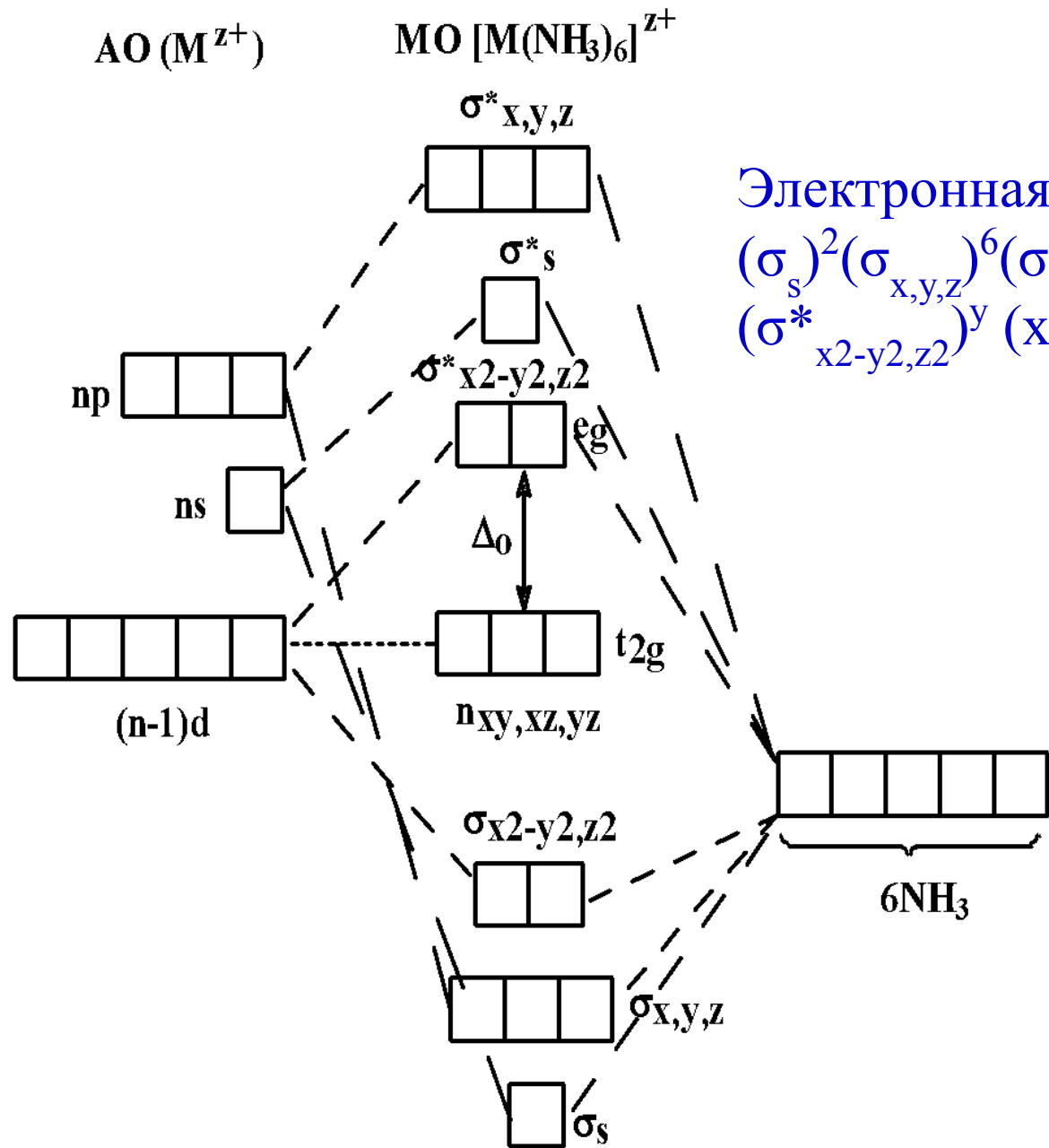


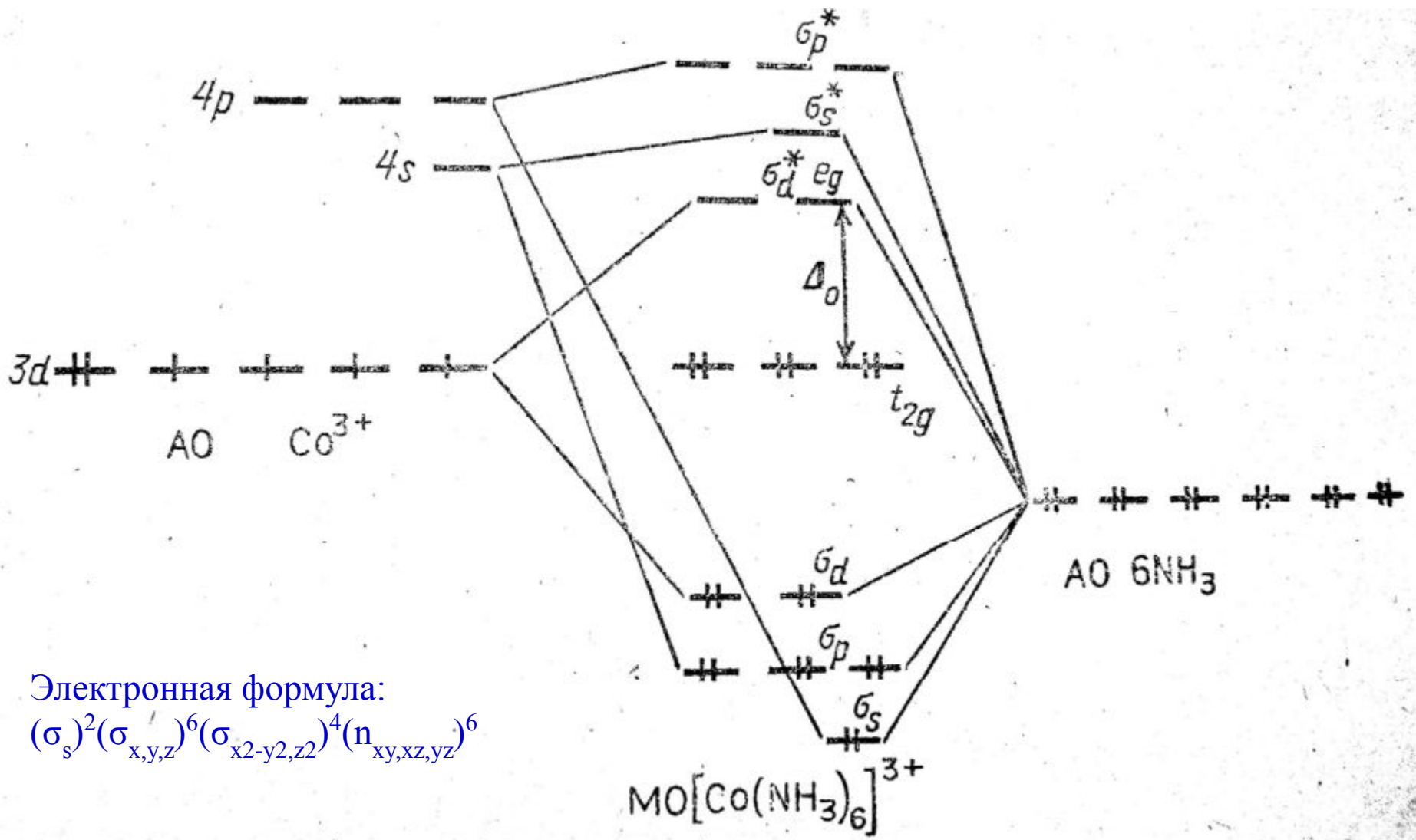
Рисунок 3 – Образование  $\sigma_{z^2, x^2-y^2}$  связывающей и  $\sigma_{z^2, x^2-y^2}^*$  разрыхляющей МО



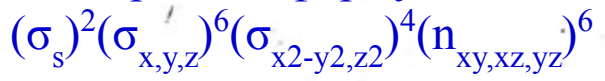
Электронная формула  $[M(NH_3)_6]^{3+}$ :

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

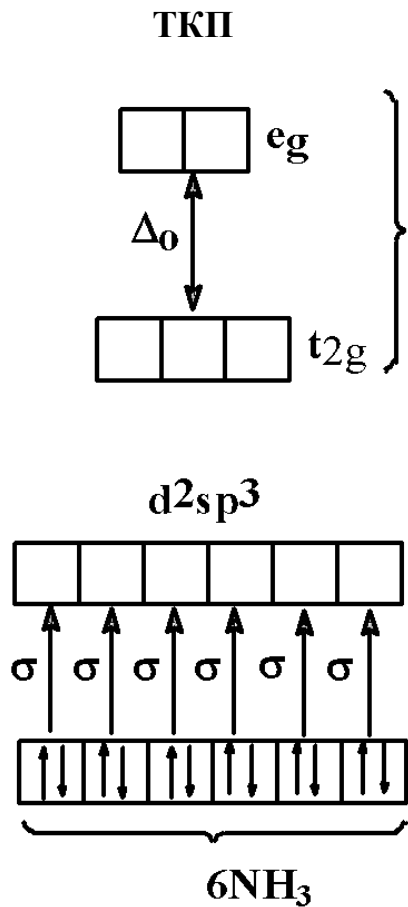
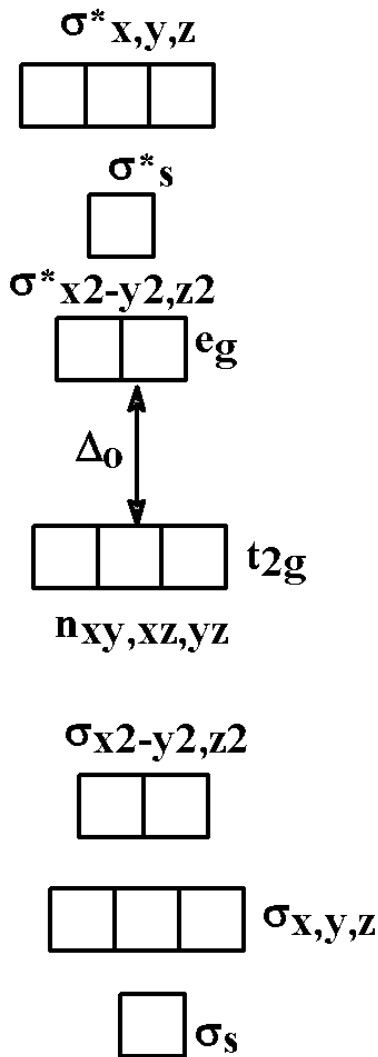
$$(\sigma^*_{x^2-y^2,z^2})^y \quad (x+y=q)$$



Электронная формула:



Комплекс диамагнитен и в соответствии электронам на связывающих и разрыхляющих МО характеризуется единичной кратностью индивидуальной связи Co-NH<sub>3</sub> ( $K = (12-0)/(2 \cdot 6) = 1$ ); окрашенный; низкоспиновый; d<sup>2</sup>sp<sup>3</sup>-гибридизация



Шести электронным парам лигандов на связывающих  $\sigma_s$ ,  $\sigma_{x,y,z}$  и  $\sigma_{x^2-y^2,z^2}$  МО отвечает шесть донорно-акцепторных  $\sigma$ -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  $\pi$ -акцепторами вызывают большее расщепление  $d$ -уровня; лиганды, являющиеся  $\pi$ -донорами, наоборот, вызывают малое расщепление  $d$ -уровня. По характеру  $\sigma$ - и  $\pi$ -взаимодействия лиганды можно подразделить на следующие группы.

### Лиганды

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

### Объяснение расположения лигандов в спектроскопическом ряду

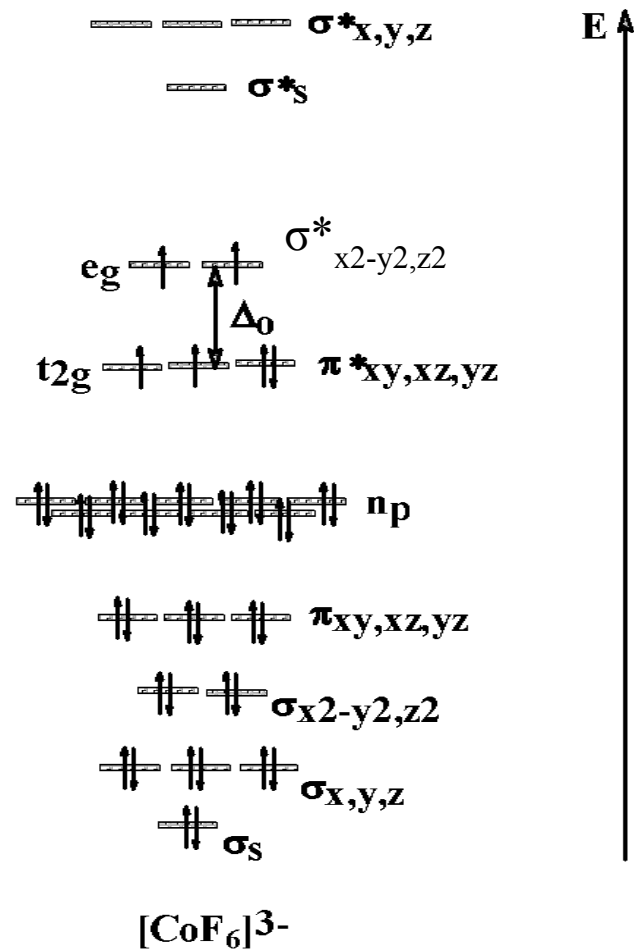
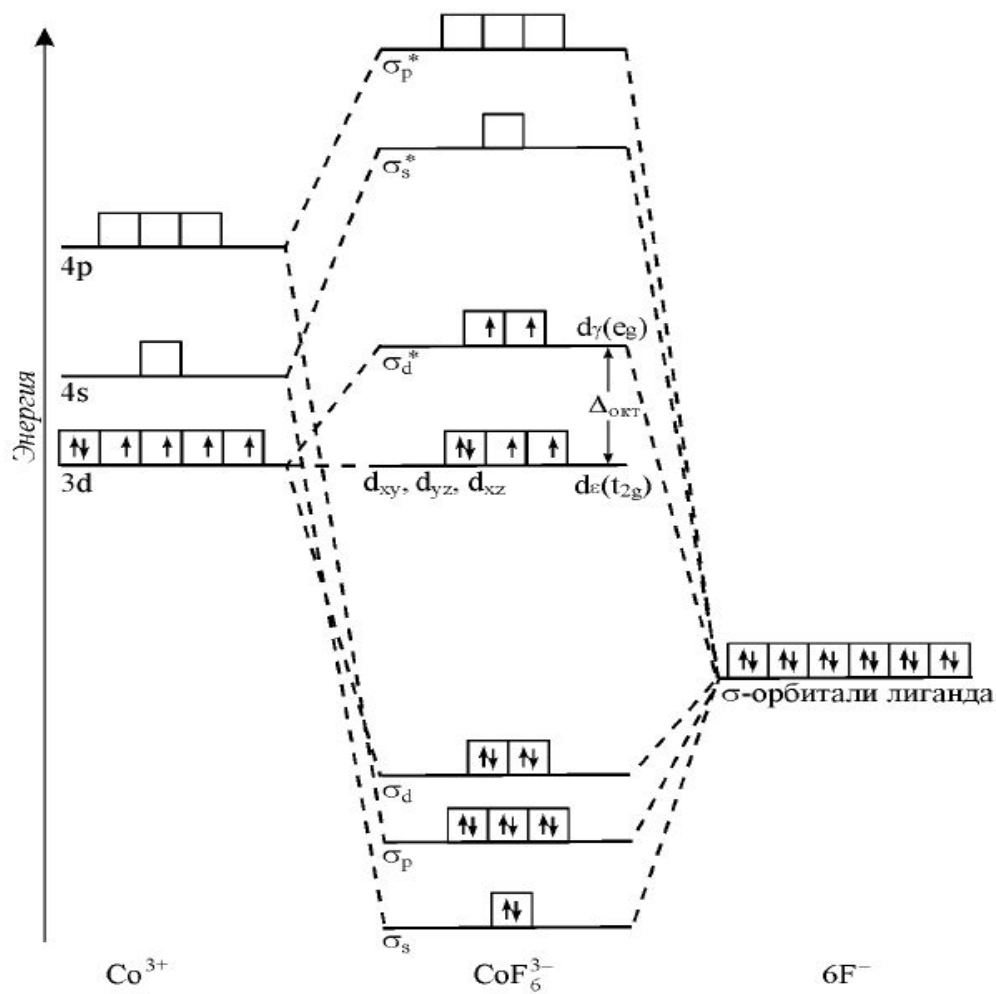
$\text{CO}, \text{CN}^- > \text{NO}_2^-$   
 $\sigma$ -донорные,  $\pi$ -акцепторные

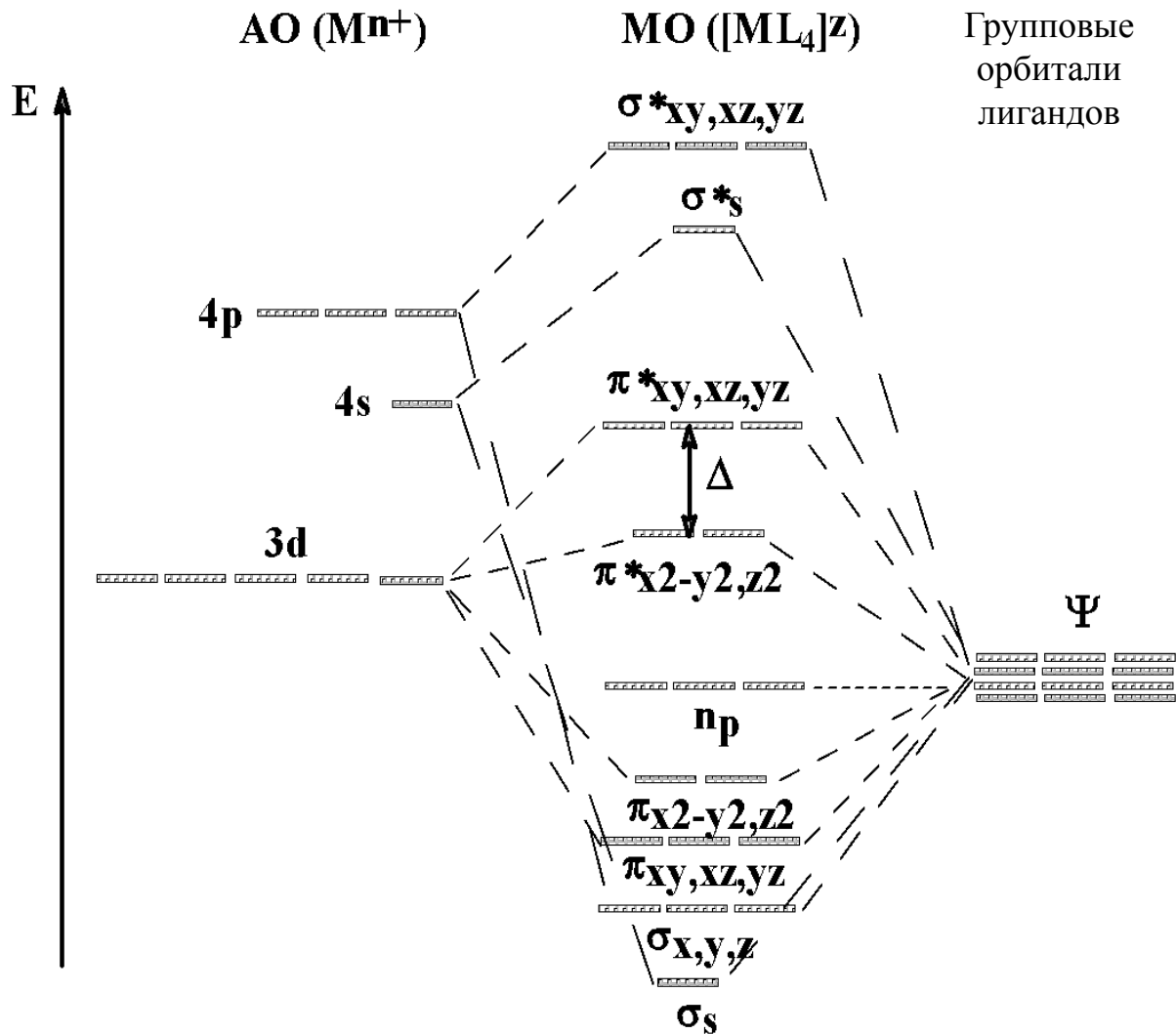
$> \text{NH}_3 > \text{NCS}^-$   
 $\sigma$ -донорные

$> \text{H}_2\text{O} >> \text{F}^-$   
 $\sigma, \pi$ -донорные

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

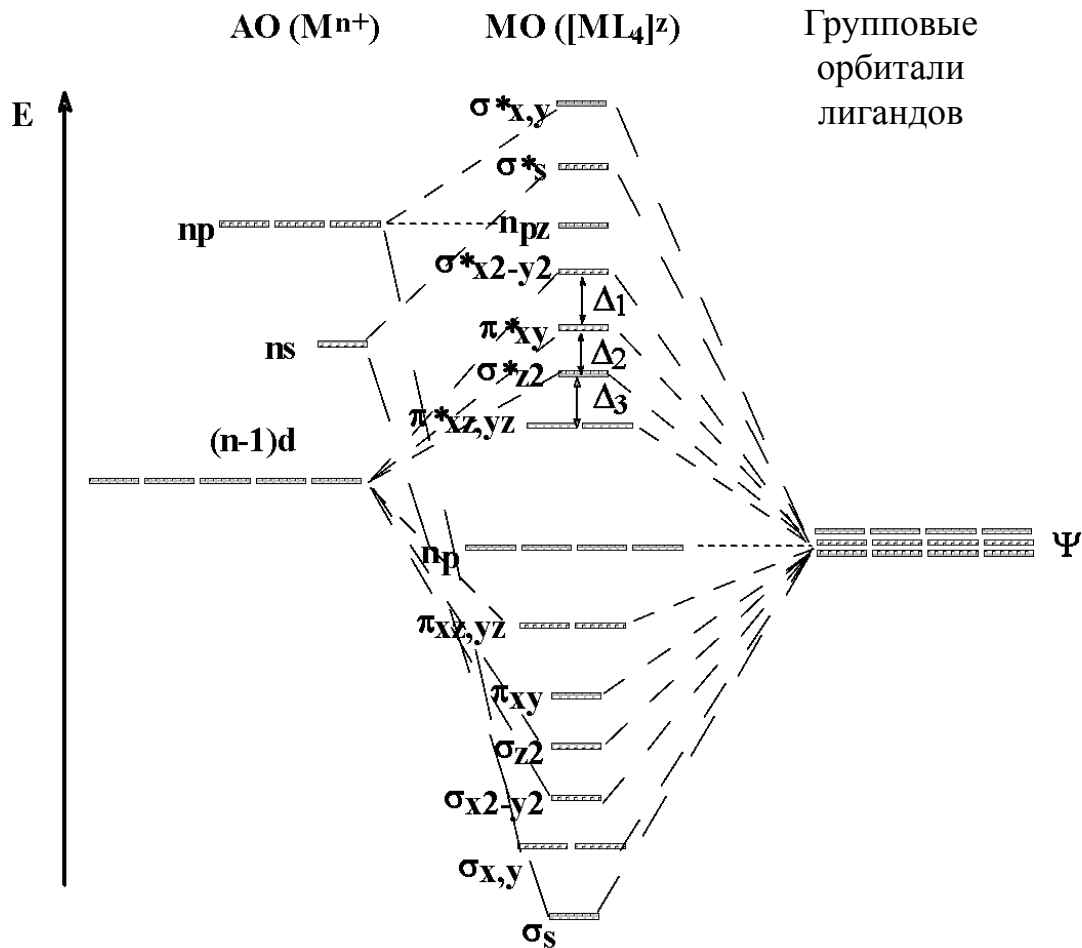
Уменьшение силы лиганда





для 3d металлов с  $\pi$  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 ( $[Ni(CN)_4]^{2-}$ ,  $[AuCl_4]^-$ )



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