

Химическая связь в комплексных соединениях

Метод валентных связей (ВС)
Теория кристаллического поля (ТКП)

Теория А. Вернера (1893г.)

Нобелевская премия по химии 1913 г.

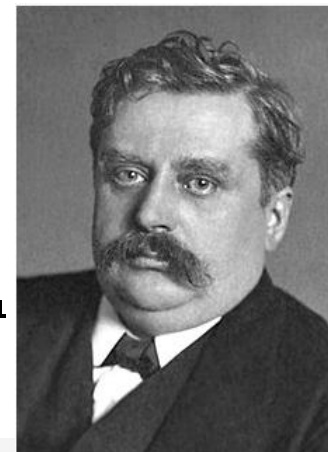
комплексообразователь лиганды



внутренняя
координационная сфера

внешняя
координационная сфера

координационное
число (КЧ)



Комплексное соединение, состоит из **внутренней** и **внешней** сферы. Центральная частица, вокруг которой расположены окружающие ее **лиганды**, называется **комплексообразователем**. Число лигандов комплексообразователя называется **координационным числом (К.Ч.)**.

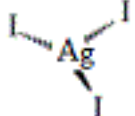
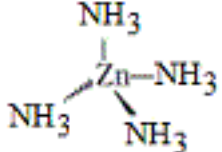
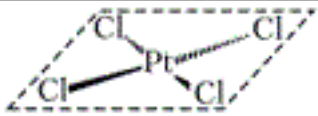
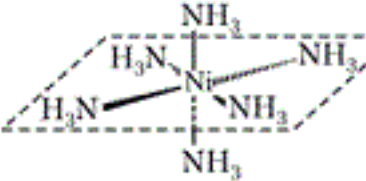
Метод валентных связей (ВС)

Согласно методу ВС химическая связь в комплексных соединениях образуется по **донорно-акцепторному** механизму:

Свободные электронные пары лигандов заполняют пустые орбитали центрального атома (иона) (комплексобразователя).

Эти орбитали объединяют в гибридные комбинации в зависимости от их количества и координационного числа (К.Ч.) атома (иона).

Метод валентных связей (ВС)

к. ч	вид гибридизации	геометрия	пример	
2	sp	линейная	$[Ag(CN)_2]^-$	$CN-Ag-CN$
3	sp^2	плоский треугольник	$[AgI_3]^{2-}$	
4	sp^3	тетраэдр	$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$	
	sp^2d (внешняя), dsp^2 (внутренняя)	плоский квадрат	$[PtCl_4]^{2-}$	
5	sp^3d (внешняя), dsp^3 (внутренняя)	тригональная бипирамида	$[SiF_5]^-$ $Fe(CO)_5$	
6	sp^3d^2 (внешняя), d^2sp^3 (внутренняя)	октаэдр	$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	

Метод валентных связей (ВС)

В случае «внешней» гибридизации связь лигандов с комплексообразователем слабее, чем при наличии «внутренней». По величине энергии расщепления все лиганды располагаются в следующий спектروхимический ряд:



Метод валентных связей (ВС)

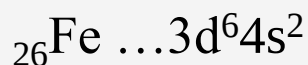
Обладающие «сильным полем» лиганды (NO_2 , CN , CO) стремятся занять внутренние d-орбитали центрального атома. Проходила **внутренняя** гибридизация и получался **малоактивный диамагнитный** или **низкоспиновый** комплекс.

Метод валентных связей (ВС)

Принцип рассмотрения:

1. Электронное строение комплексообразователя
2. Сила лиганда
2. Тип гибридизации
3. Геометрия (строение) комплекса
4. Магнитные свойства (диа- или парамагнитен)

Метод валентных связей (ВС)



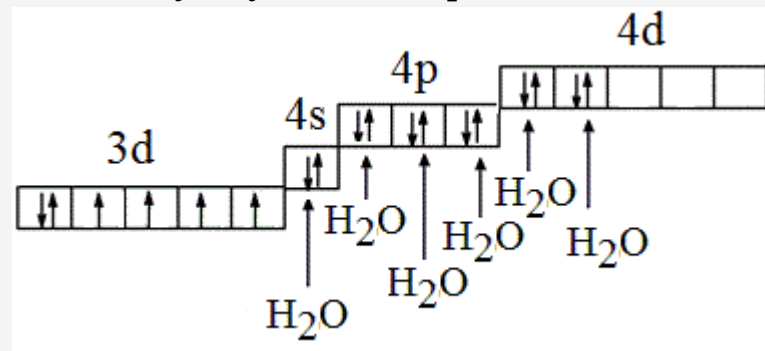
H_2O – лиганд слабого (среднего) поля (Fe^{2+} , если Fe^{3+} , то H_2O – лиганд сильного поля), не способен перевести электроны в пары, следовательно свободные электронные пары молекулы воды займут пустые $4s$, $4p$ и $4d$ – орбитали.

$$E_{\text{пары}} > E_{\text{св}}$$

Гибридизация – sp^3d^2 (внешняя)

Геометрия – октаэдр

Парамагнитен – есть неспаренные электроны



Метод валентных связей (ВС)

К.Ч. = 6 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

$_{26}\text{Fe} \dots 3d^6 4s^2$

$\text{Fe}^{2+} \dots 3d^6$

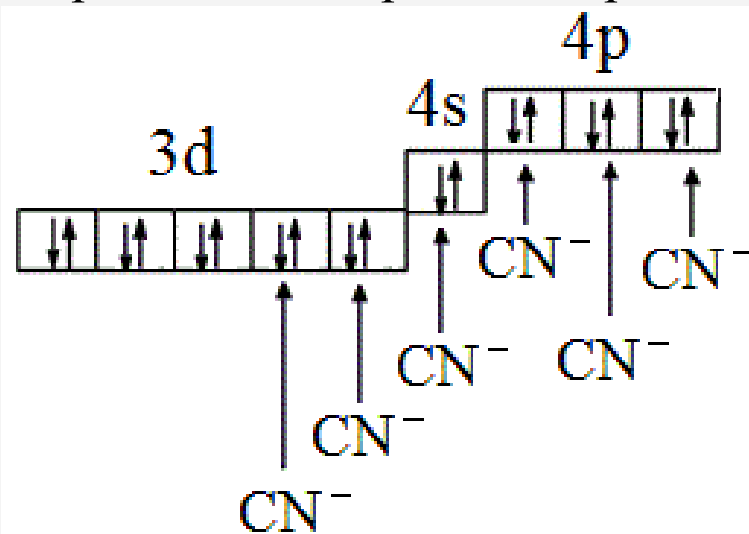
CN^- – лиганд сильного поля, способен перевести электроны в пары.

$E_{\text{пары}} < E_{\text{св}}$

Гибридизация – d^2sp^3 (внутренняя)

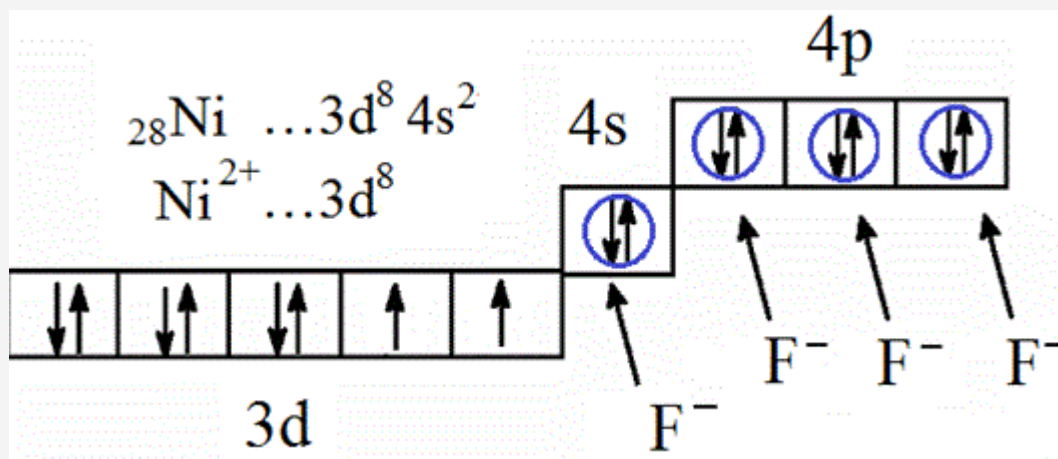
Геометрия – октаэдр

Диамангнитен (нет неспаренных электронов)



Метод валентных связей (ВС)

К.Ч.=4. комплексные соединения
 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2-}$, $[\text{NiF}_4]^{2-}$

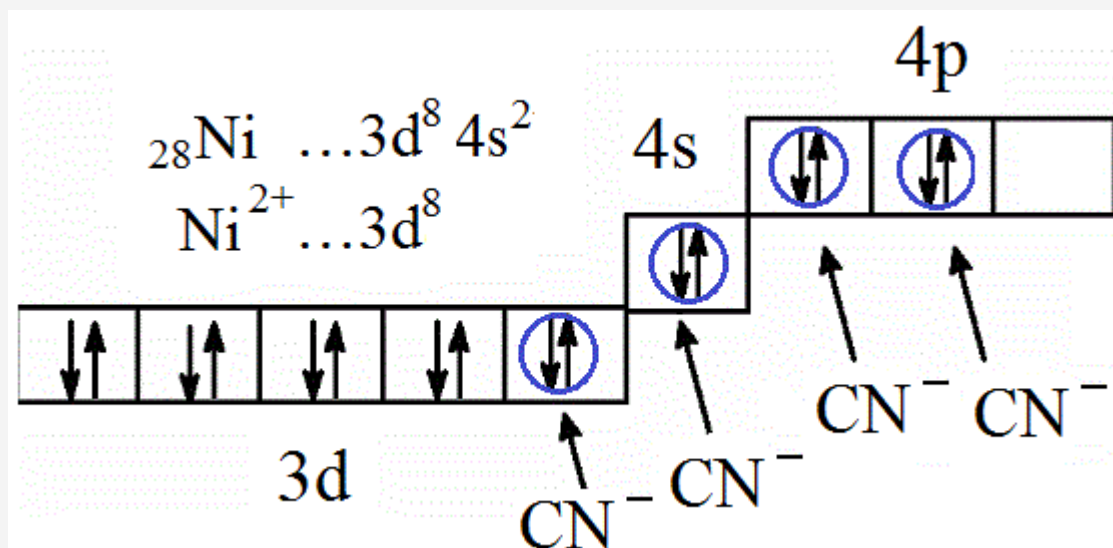


F^- — лиганд слабого поля;

sp^3 -гибридизация; тетраэдр;

парамагнитен

Метод валентных связей (ВС)

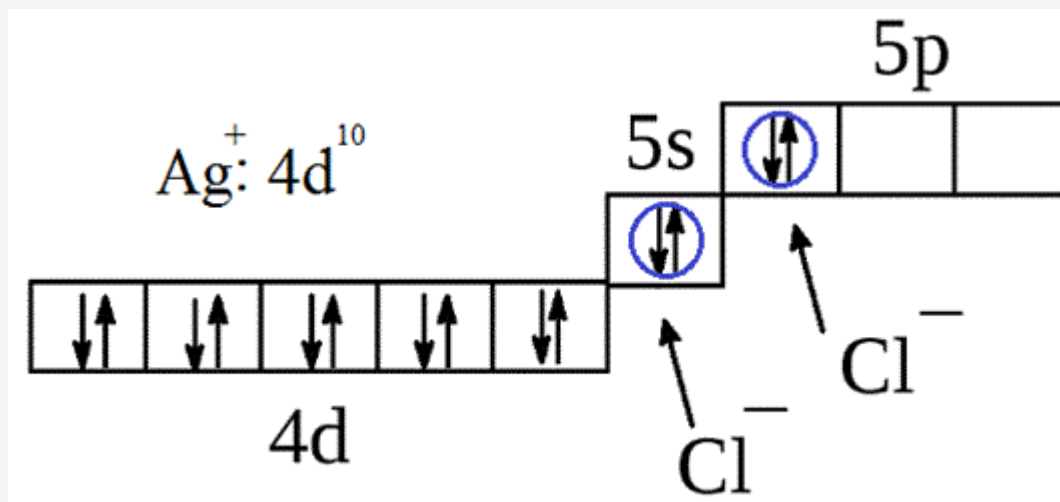


CN^- – лиганд сильного поля;
внутренняя dsp^2 -гибридизация;
плоский квадрат; диамагнитен

Метод валентных связей (ВС)

К.Ч.=2; комплексные соединения Ag(I), Cu(I), Au(I).

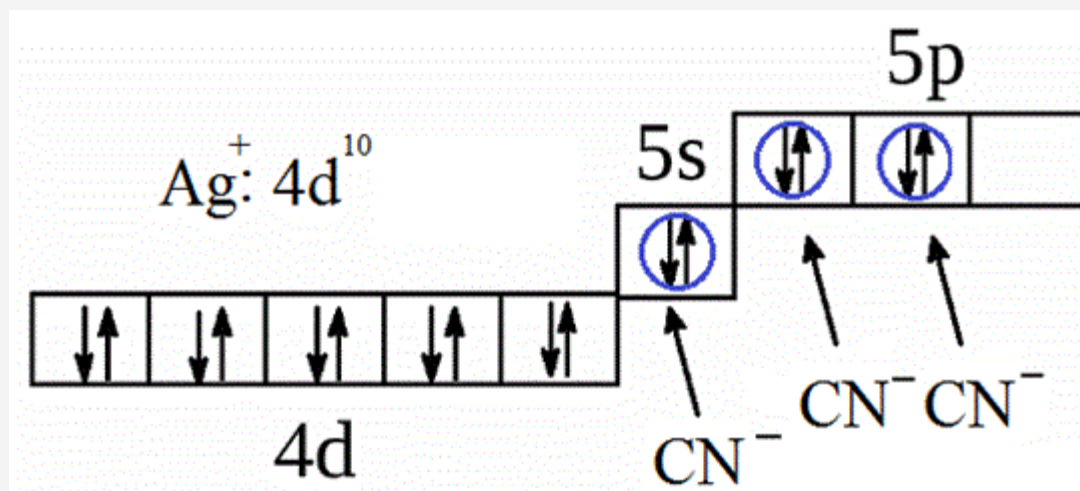
Пример: ион $[\text{AgCl}_2]^-$ $_{47}\text{Ag} \dots 4d^{10}5s^1$



sp-гибридизация. Лнейное строение. Диамагнитен.

Метод валентных связей (ВС)

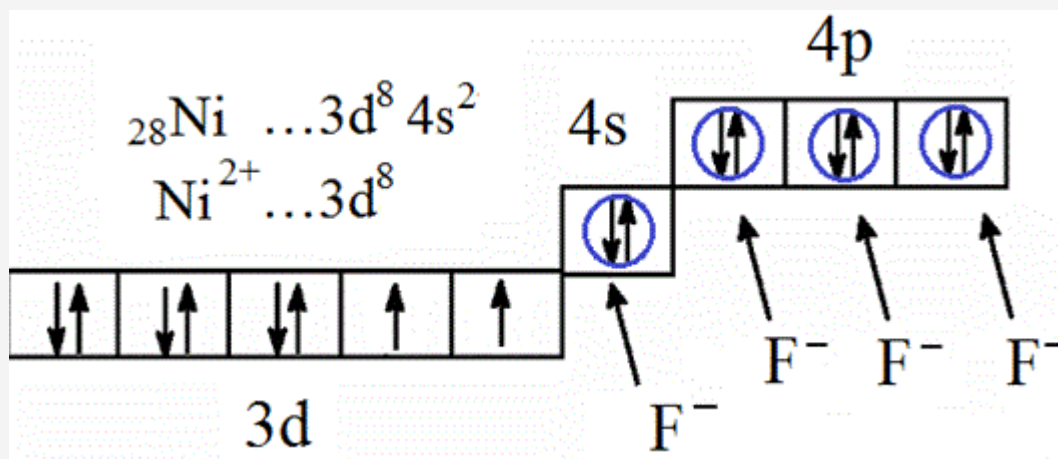
К.Ч.=3; комплексные соединения
 $[\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-}$, $[\text{AgI}_3]^{2-}$



sp^2 -гибридизация. Плоский треугольник.
Диамагнитен.

Метод валентных связей (ВС)

К.Ч.=4. комплексные соединения
 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2-}$, $[\text{NiF}_4]^{2-}$

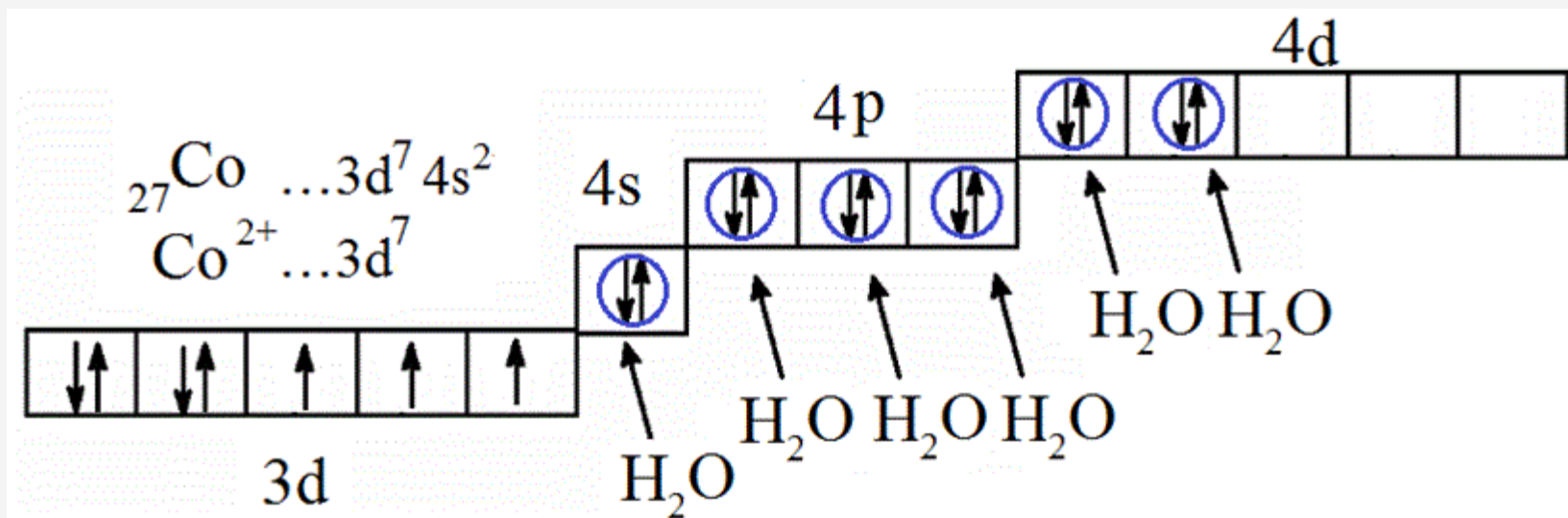


F^- — лиганд слабого поля;

sp^3 -гибридизация; тетраэдр;

парамагнитен

Метод валентных связей (ВС)



H_2O – лиганд слабого поля (т.к. Co^{2+});

внешняя sp^3d^2 -гибридизация;

октаэдр; парамагнитен

Метод валентных связей (ВС)

К.Ч.=6; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

$_{27}\text{Co} \dots 3d^7 4s^2$

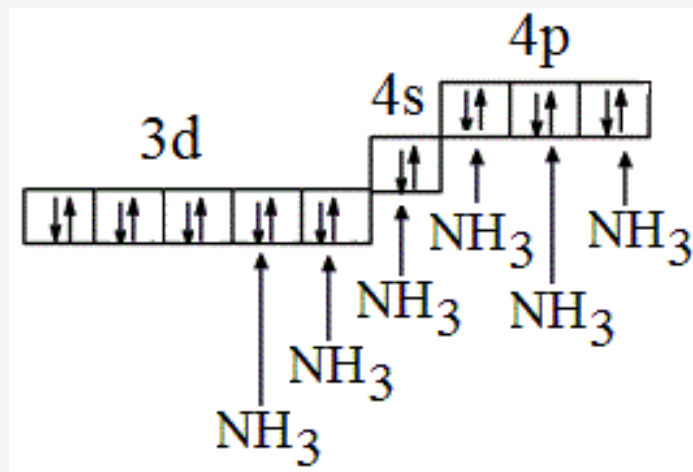
$\text{Co}^{3+} \dots 3d^6$

NH_3 — лиганд сильного
(среднего) поля (т.к. Co^{3+})

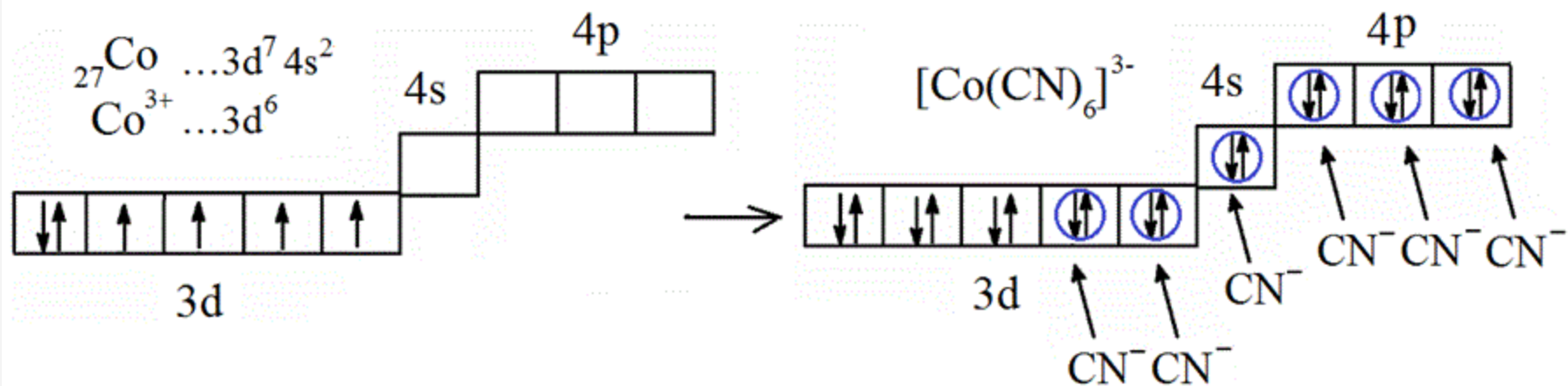
$E_{\text{пары}} < E_{\text{св}}$

Гибридизация — d^2sp^3 (внутренняя)

Геометрия — октаэдр. Диамагнитен



Метод валентных связей (ВС)



CN^- – лиганд сильного поля;
внутренняя d^2sp^3 -гибридизация;
октаэдр; диамагнитен

Метод валентных связей (ВС)

К.Ч.=4; $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

$_{29}\text{Cu} \dots 3d^{10}4s^1$

$\text{Cu}^{2+} \dots 3d^9$

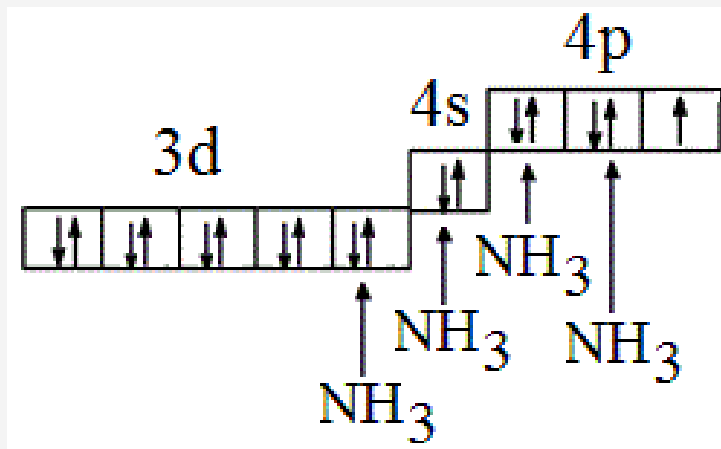
NH_3 – лиганд сильного поля
(т.к. Cu^{2+})

$E_{\text{пары}} < E_{\text{св}}$

Под действием силы лиганда один электрон с 3d
вытесняется на 4p.

Гибридизация – dsp^2 (внутренняя)

Геометрия – плоский квадрат. Парамагнитен



Теория кристаллического поля (ТКП)

В отличие от метода ВС в ТКП рассматривается **электростатическое взаимодействие** между комплексообразователем и лигандами:

1. Связь между комплексообразователем и лигандами рассматривается как электростатическая
2. Лиганды считаются точечными ионами или точечными диполями.
3. Лиганды и комплексообразователь считаются жестко закрепленными

Теория кристаллического поля (ТКП)

4. Подробно рассматривается электронное строение комплексообразователя
5. В результате отталкивания электронов лигандов и комплексообразователя происходит расщепление уровней энергии d-электронов.

В октаэдрическом окружении $E(d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) < E(d_{z^2}, d_{x^2-y^2})$.

В тетраэдрическом — $E(d_{z^2}, d_{x^2-y^2}) < E(d_{xy}, d_{xz}, d_{yz})$.

Теория кристаллического поля (ТКП)

ТКП дает простое объяснение факту наличия или отсутствия окраски у комплекса. Если возможны электронные переходы между T_{2g} и E_g (электронная конфигурация центрального иона от d^1 до d^9) – комплексные соединения **окрашены**. Если переходы невозможны (d^0 или d^{10}) – **бесцветны**.

Теория кристаллического поля (ТКП)

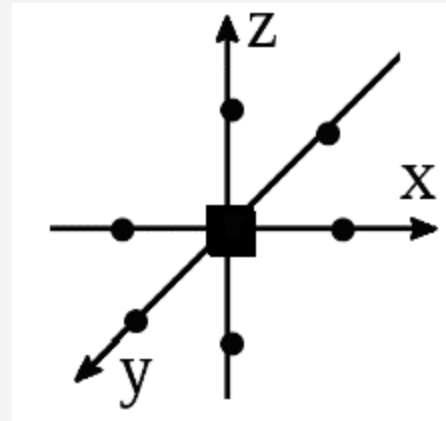
d^0 комплексы Al, Mg, Sc, La

d^{10} комплексы Ag, Cu (I), Au(I), Zn, Cd, Hg).

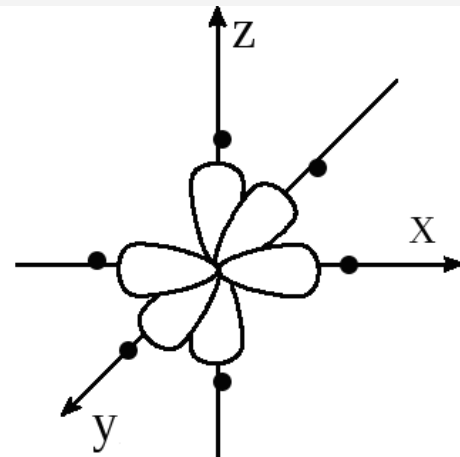
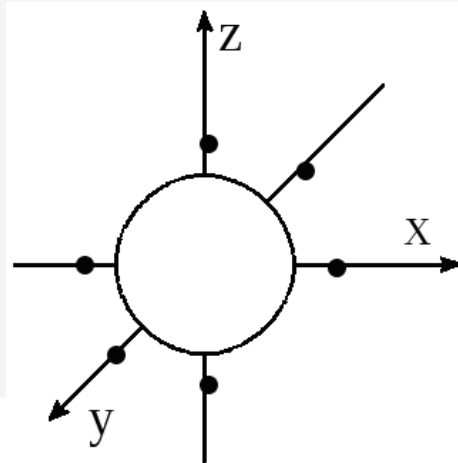
Комплексы Cu (II), Au(III), Fe(II), Fe(III), Ni, Co и т.д. - окрашены

Теория кристаллического поля (ТКП)

Комплексообразователь
в октаэдрическом
поле лигандов

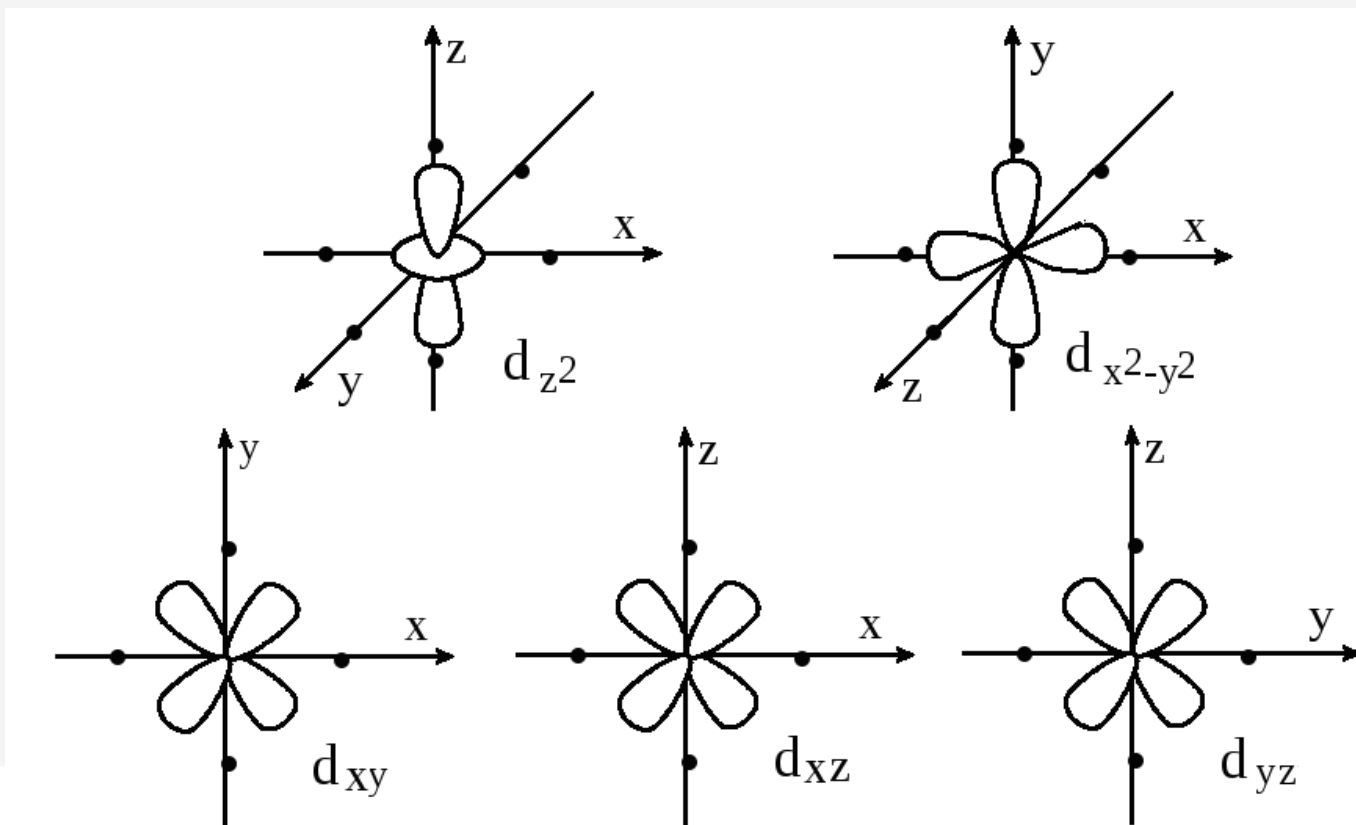


Взаимодействие лигандов с s- и p-орбиталями



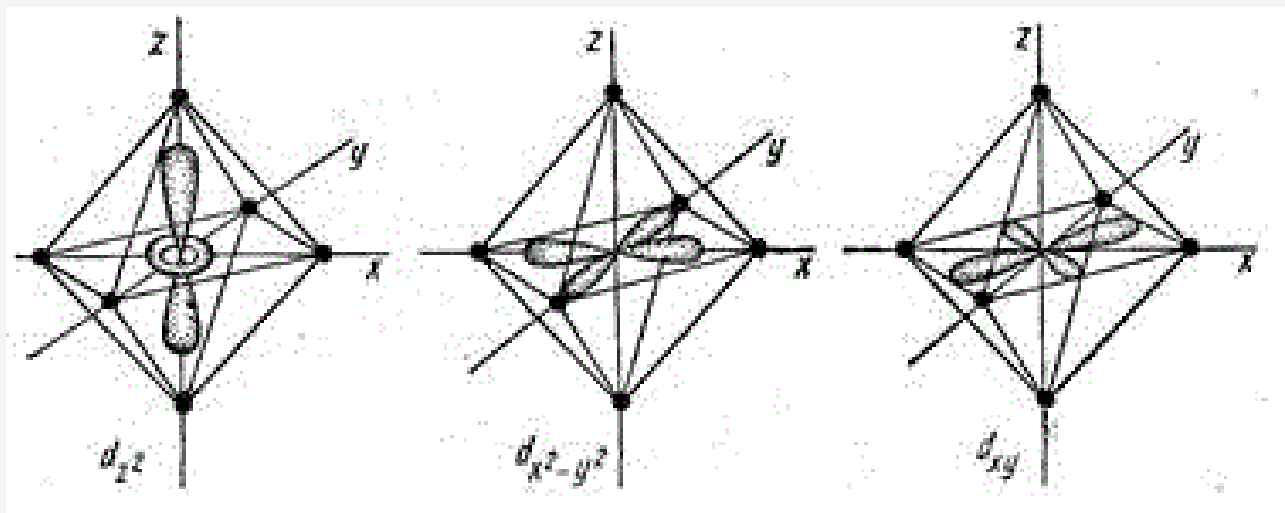
Теория кристаллического поля (ТКП)

Взаимодействие лигандов с d-орбиталями
комплексообразователя в октаэдрическом поле



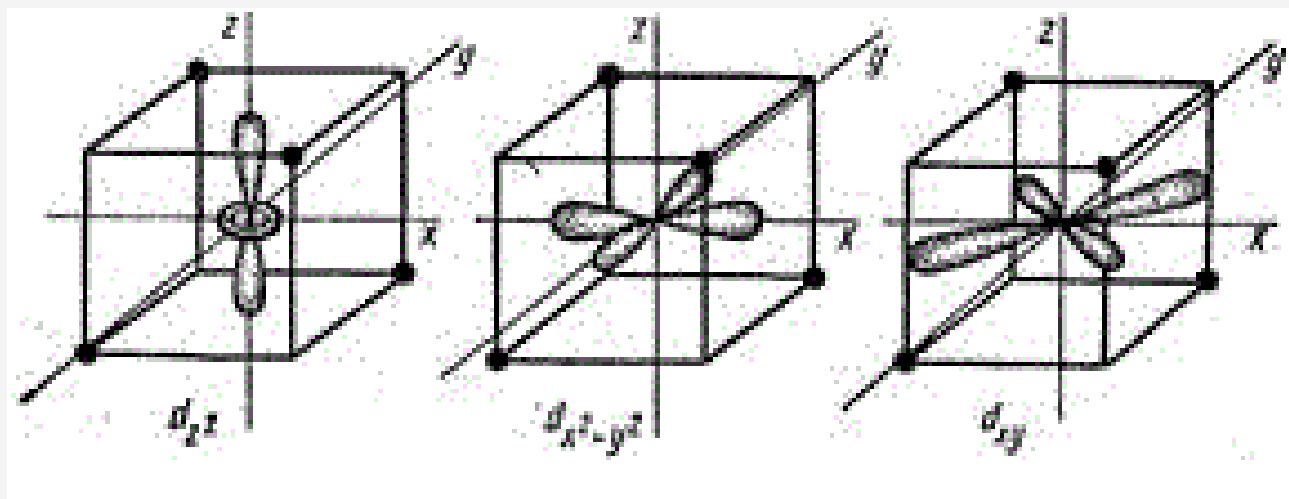
Теория кристаллического поля (ТКП)

Взаимодействие лигандов с d-орбиталями
комплексообразователя в октаэдрическом поле



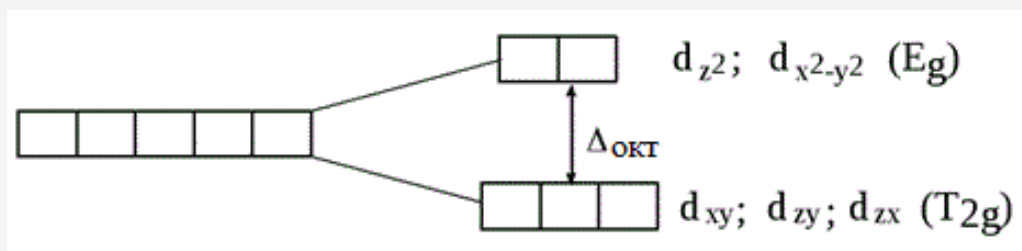
Теория кристаллического поля (ТКП)

Взаимодействие лигандов с d-орбиталями
комплексообразователя в тетраэдрическом поле

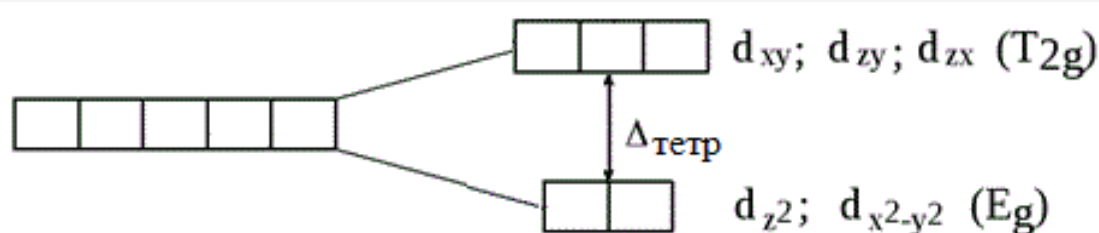


Теория кристаллического поля (ТКП)

Расщепление уровней энергии d-орбиталей лигандов в октаэдрическом поле лигандов



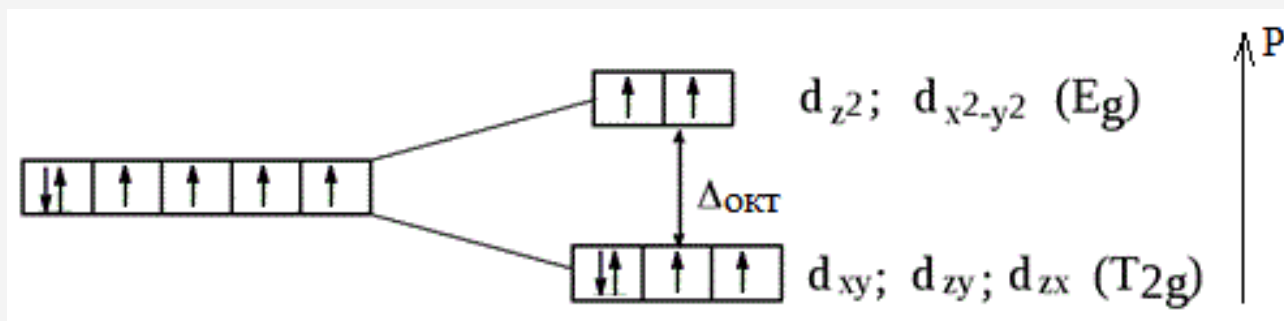
Расщепление уровней энергии d-орбиталей лигандов в тетраэдрическом поле лигандов



$$\Delta_{\text{тетр.}} = \frac{4}{9} \Delta_{\text{окт.}}$$

Теория кристаллического поля (ТКП)

Комплексный ион $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$



ЭСКП – энергия стабилизации кристаллическим полем

$$\text{ЭСКП} = (2/5n - 3/5m) \Delta_{\text{окт}} = (2/5 \cdot 4 - 3/5 \cdot 2) \Delta_{\text{окт}} = 2/5 \Delta_{\text{окт}}$$

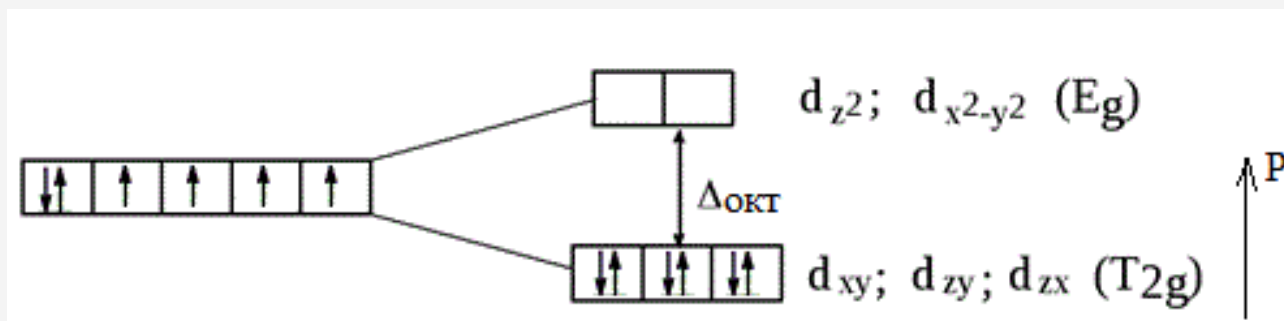
n – число электронов на T_{2g} – орбиталях

m – число электронов на E_g – орбиталях

Высокоспиновое состояние

Теория кристаллического поля (ТКП)

Комплексный ион $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$



ЭСКП – энергия стабилизации кристаллическим полем

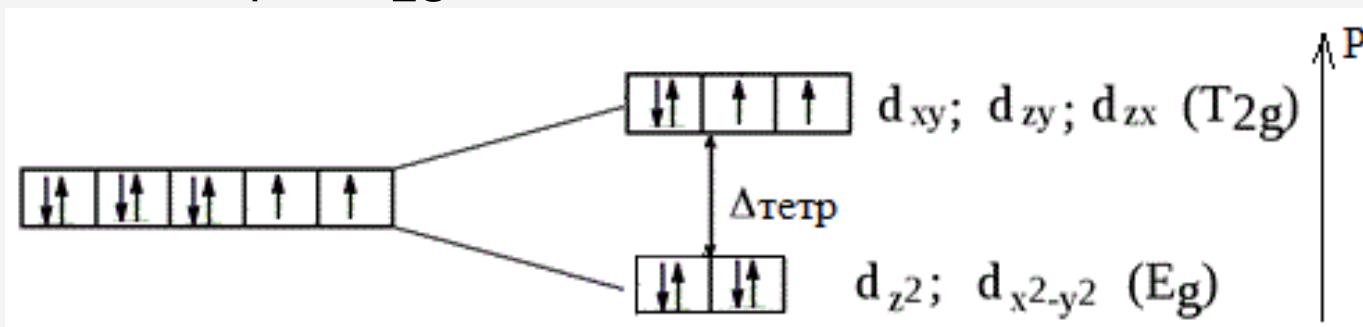
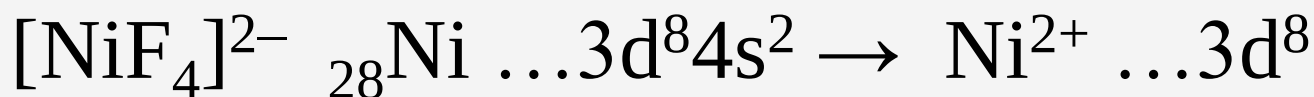
$$\text{ЭСКП} = (2/5n - 3/5m) \Delta_{\text{окт}} = (2/5 \cdot 6 - 3/5 \cdot 0) \Delta_{\text{окт}} = 12/5 \Delta_{\text{окт}}$$

n – число электронов на T_{2g} – орбиталях

m – число электронов на E_g – орбиталях

Теория кристаллического поля (ТКП)

Расщепление d-уровней комплексообразователя в
тетраэдрическом поле лиганда



$$\text{ЭСКП} = (3/5n - 2/5m) \Delta_{\text{тетр}} = (3/5 \cdot 4 - 2/5 \cdot 4) \Delta_{\text{тетр}} = 4/5 \Delta_{\text{тетр}}$$

n – число электронов на E_g – орбиталях

m – число электронов на T_{2g} – орбиталях

Высокоспиновое состояние

Метод валентных связей (ВС)

Карбонилы как комплексные соединения

В карбонилах металлы находятся в нулевой степени окисления, например,



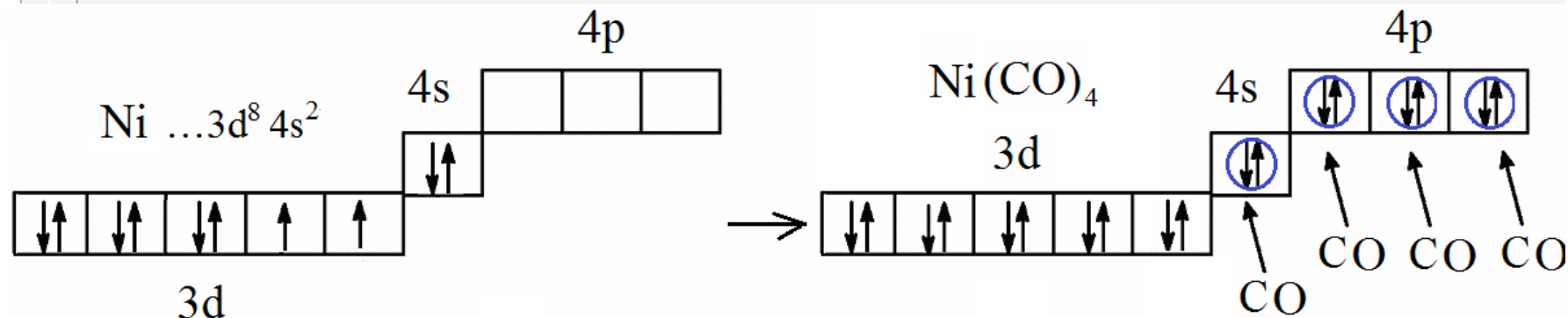
Поскольку CO является лигандом сильного поля, он приводит к образованию электронных пар и освобождению внутренних орбиталей для их заполнения лигандами. В результате получаются прочные диамагнитные комплексы.

Метод валентных связей (ВС)

Карбонилы как комплексные соединения



10 электронов Ni под действием CO оказываются на 3d-оболочке, а электронные пары лигандов на 4s и 4p орбиталях атома никеля:



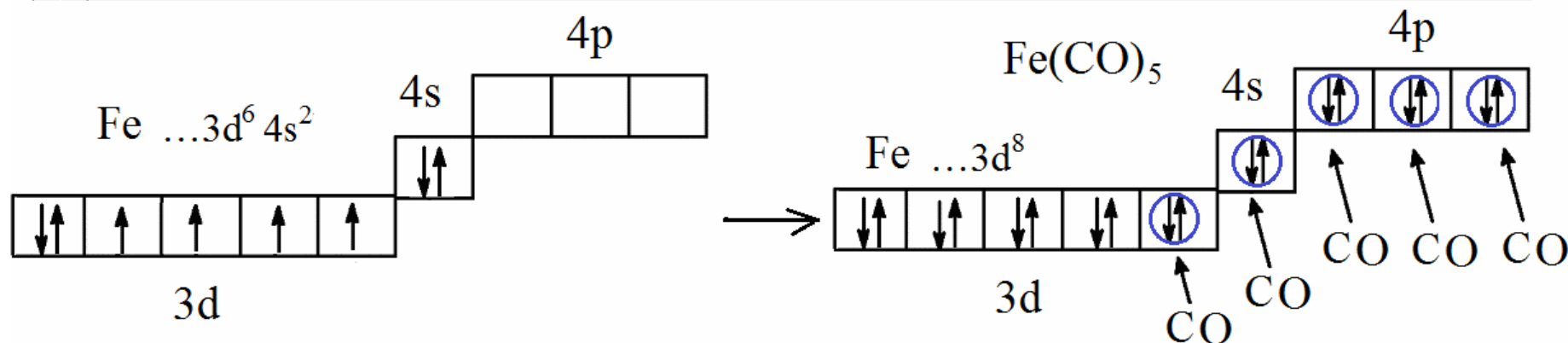
Гибридизация – sp^3 . Геометрия – тетраэдр.
Диамагнитен.

Метод валентных связей (ВС)

Карбонилы как комплексные соединения



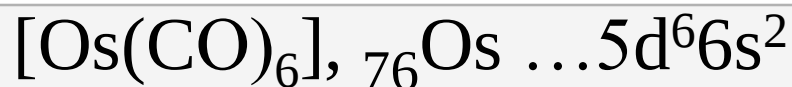
8 электронов Fe под действием CO оказываются на 3d-оболочке, а электронные пары лигандов на 3d, 4s и 4p орбиталях атома железа:



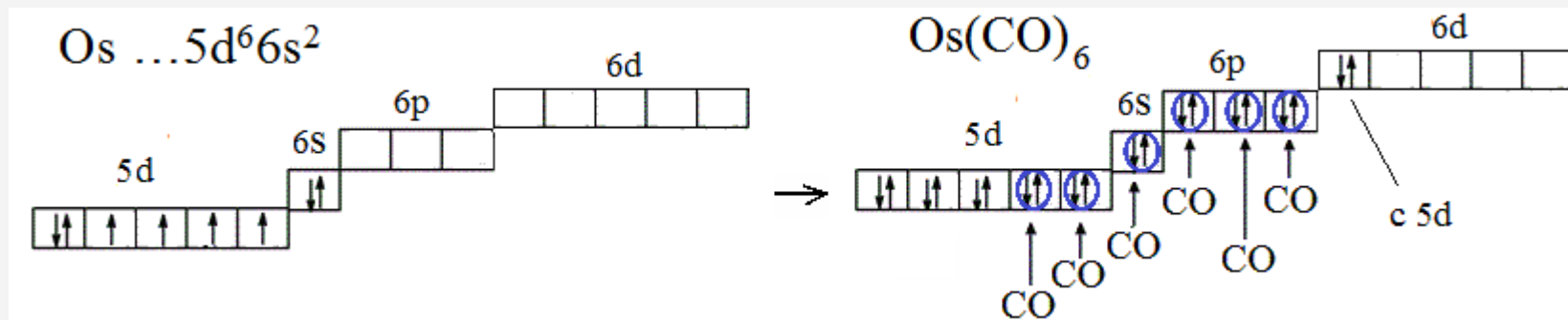
Гибридизация – **dsp^3 -внутренняя**. Геометрия – **тригональная бипирамида**. Диамагнитен.

Метод валентных связей (ВС)

Карбонилы как комплексные соединения



Переводит 8 электронов в 4 пары. Одна пара с 5d-оболочки вытесняется на 6d-оболочку под действием силы лиганда



Гибридизация – d^2sp^3 -внутренняя.

Геометрия – октаэдр. Диамагнитен.