

Лайнус Полинг (американский ученый)

ГИБРИДИЗАЦИЯ

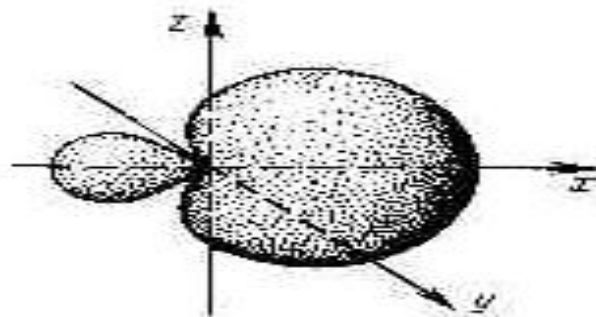
-это смешение АО с разными (но близкими) энергетическими состояниями, вследствие которого возникает такое же число одинаковых по форме и энергии орбиталей, симметрично расположенных в пространстве

Если у атома в образовании химических связей участвуют разные по типу АО (s -, p -, d - или f -), то химические связи формируются электронами не «чистых», а «смешанных», или гибридных АО.

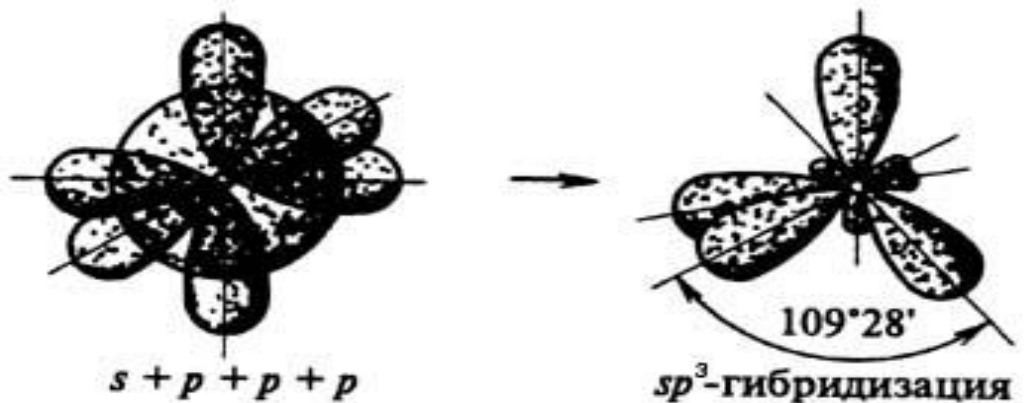
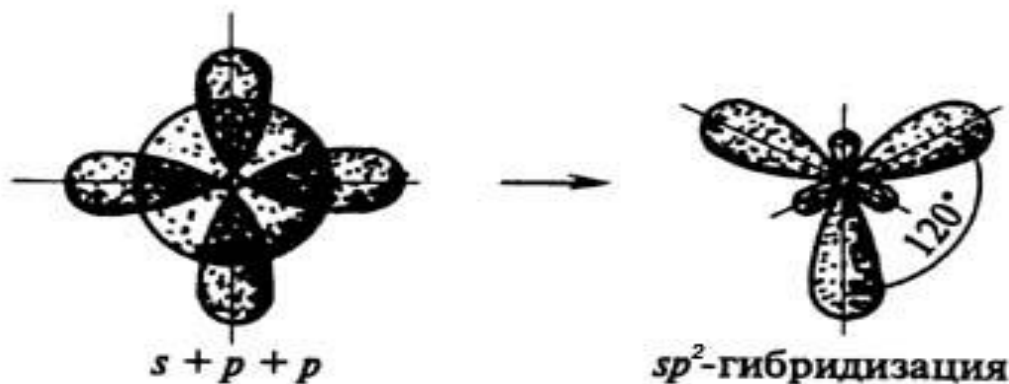
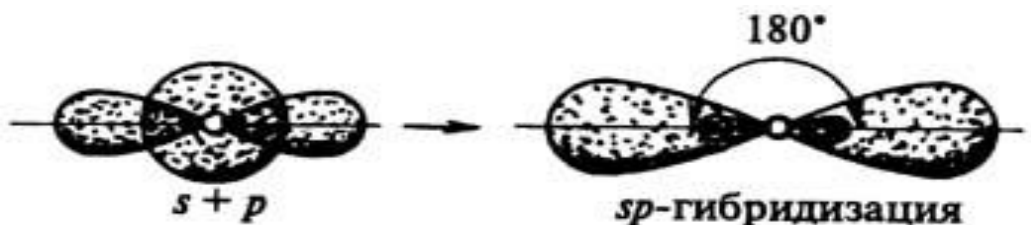
Перекрытие гибридных АО происходит в большей степени, чем негибридных орбиталей \Rightarrow

- ▶ химические связи прочнее
- ▶ молекула более устойчива

Гибридная орбиталь:

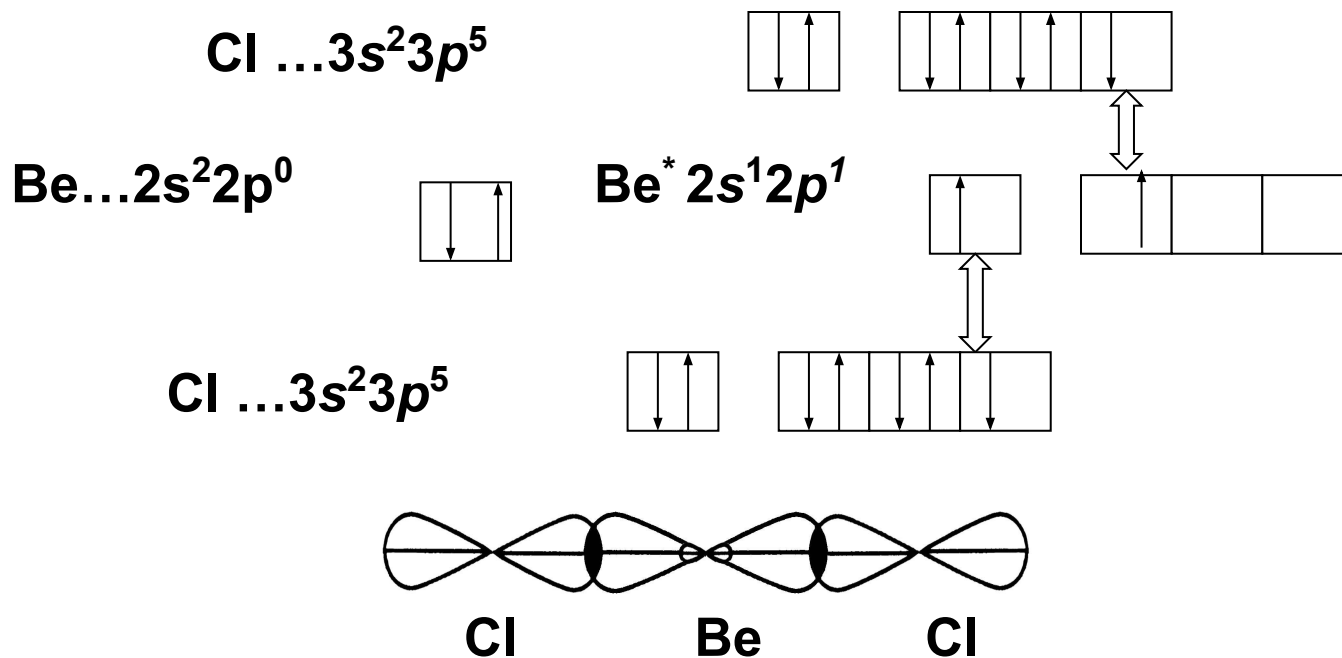


типы гибридизации АО и структура молекул



<p>Линейная</p>	<p>Вал. угол 180°</p>
<p>Плоский треугольник</p>	<p>Вал. угол 120°</p>
<p>тетраэдр</p>	<p>Вал. угол 109°28'</p>

Молекула BeCl_2



sp -гибридизация АО Be, $\angle 180^\circ \Rightarrow$

пространственная структура молекулы \Rightarrow **линейная**

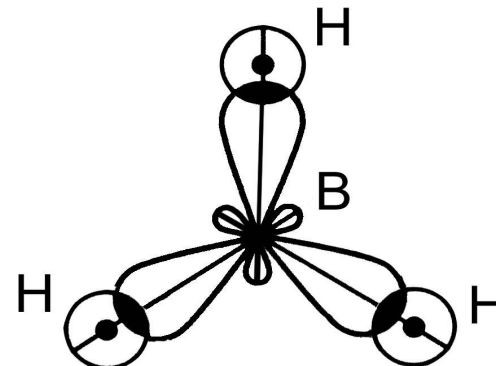
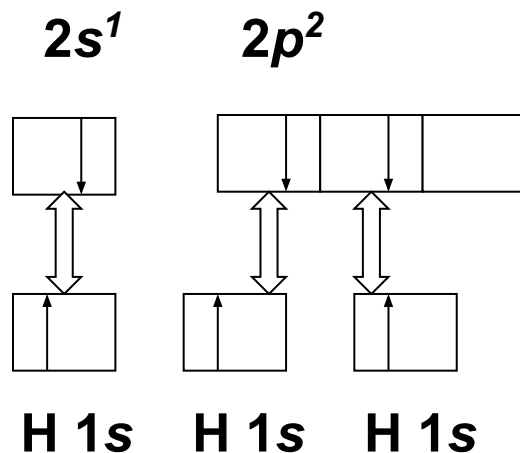
$\Delta \text{ЭО} = 3 - 1.5 \neq 0 \Rightarrow \mu_{\text{св}} \neq 0 \Rightarrow$ **связь полярная**
 $\text{Cl} \leftarrow \text{Be} \rightarrow \text{Cl}$

$\mu_{\text{мол}} = \sum \mu_{\text{св}} = 0 \Rightarrow$ **молекула неполярная**

Молекула BH_3

$\text{B} \dots 2s^2 2p^1$

$\text{B}^* \dots 2s^1 2p^2$



sp^2 – гибридизация АО бора

3 σ - связи, $\angle 120^\circ$,

структура молекулы - **плоский треугольник**

$\Delta \text{ЭО} = 2.1 - 2.0 \neq 0 \Rightarrow \mu_{\text{св}} \neq 0 \Rightarrow$ **связь полярная**

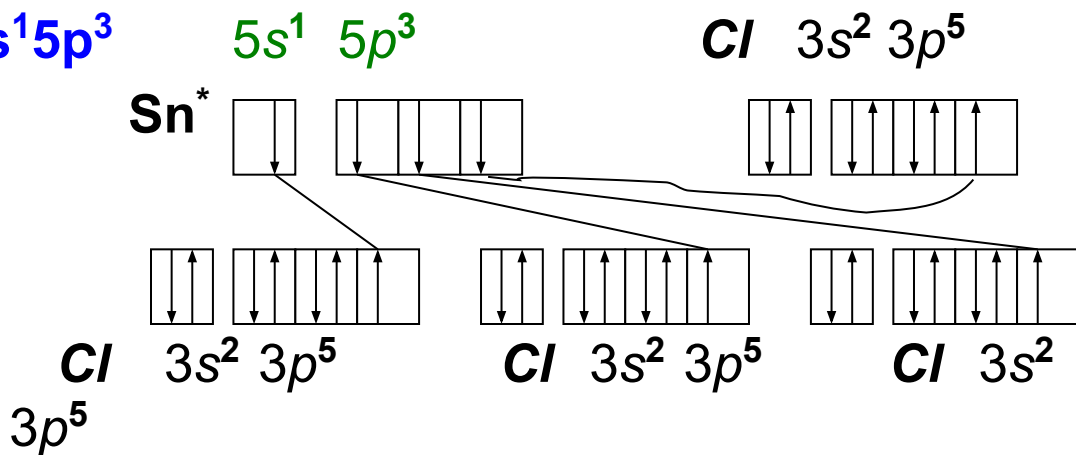
$\mu_{\text{мол}} = \Sigma \mu_{\text{св}} = 0 \Rightarrow$ **молекула BH_3 - неполярная**

Аналогично для BCl_3 , но BFCl_2 – полярная молекула

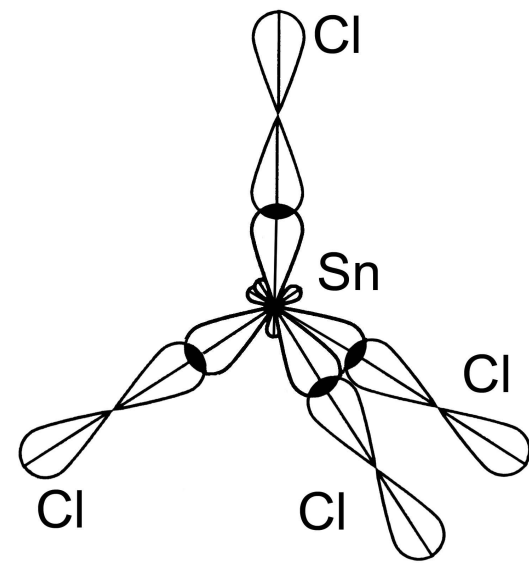
Молекула SnCl₄

Sn...5s²5p²

Sn*...5s¹5p³



1 s-АО и 3 p-АО ⇒ **sp³-гибридизация** АО олова
 структура молекулы ⇒ **тетраэдр**, ∠ 109°30'



$\Delta \text{ЭО} = 3.0 - 1.8 \neq 0 \Rightarrow \mu_{\text{св}} \neq 0 \Rightarrow$ **связь полярная**

$\mu_{\text{мол.}} = \Sigma \mu_{\text{св}} = 0$ - молекула SnCl₄ **неполярная**

Аналогично для CCl₄, но CFCF₃ – полярная молекула

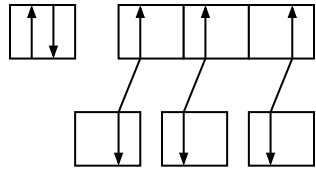
Таблица валентных углов

Молекула	Валентный угол, °	Молекула	Валентный угол, °
H_2O	104,5	NH_3	107,3
H_2S	92,1	PH_3	93,6
H_2Se	90,9	AsH_3	92,1
H_2Te	89,5	SbH_3	91,7



молекулы NH₃ и H₂O

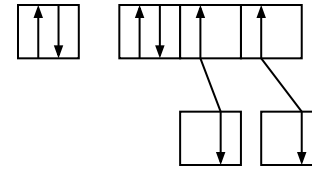
N...2s²2p³



H1s¹ H1s¹ H1s¹

Вал. угол 107,3°

O...2s²2p⁴



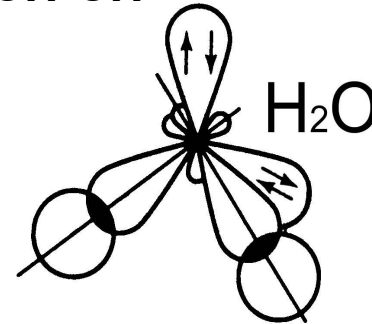
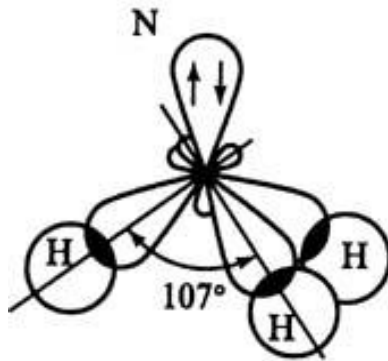
H1s¹ H1s¹

Вал. угол 104,5°

sp³ – гибридизация АО азота «N» и кислорода «O»

Уменьшение силы отталкивания электронных пар:

НП-НП > НП-СП > СП-СП



структуры молекул:

NH₃ – *тригональная пирамида*

H₂O – *угловая*

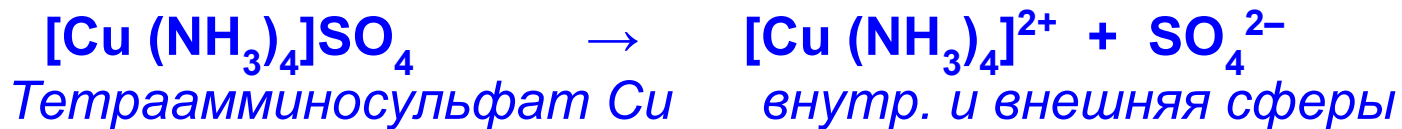
$\Delta \text{ЭО} \neq 0 \Rightarrow \mu_{\text{св}} \neq 0 \Rightarrow$ связи полярные

$\mu_{\text{мол}} = \Sigma \mu_{\text{св}} \neq 0 \Rightarrow$ молекулы полярные

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ (§3.3; 3.4)



Сложные соединения, в узлах кристаллической решетки которых находятся сложные частицы, способные к самостоятельному существованию при переходе вещества в расплавленное или растворенное состояние, называются комплексными соединениями. В комплексных соединениях имеются ковалентные связи, образованные по донорно-акцепторному механизму



Внутренняя сфера – комплекс:

Анионный $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$

Катионный $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

Нейтральный $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ (не имеет внешней сферы)

Заряд комплекса равен сумме заряда центрального иона и зарядов лигандов, например, заряд $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ равен:

$$Z = Z_{\text{Zn}^{2+}} + 4Z_{\text{CN}^-} = -2$$

швейцарский химик Альфред Вернер
Основатель координационной теории

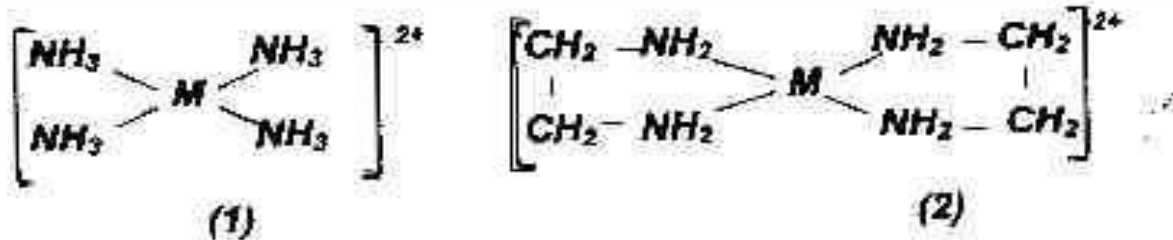


Состав комплекса:

Комплексообразователь и лиганды

Лиганды:

- **простые анионы** (F^- , Cl^- , Br^- , S^{2-}),
- **сложные анионы** (OH^- , CN^- , NCS^- , NO_2^-),
- **нейтральные молекулы** H_2O , NH_3 , CO , $H_2NCH_2CH_2NH_2$ (En)
- **монодентатные, бидентатные, полидентатные** (по числу занимаемых орбиталей комплексообразователя)



- **амбидентатный** - лиганд, который может координироваться различными своими атомами
например, лиганд $(NCS)^-$: $(-NCS)^-$ $(-SCN)^-$

Координационное число (к.ч.) – количество лигандов, координируемых комплексообразователем

Химическая связь в комплексных соединениях

- ✓ Между внешней и внутренней сферой – электростатическое ион-ионное взаимодействие
- ✓ Между комплексообразователем и лигандами – ковалентная связь по донорно-акцепторному механизму

Теория валентных связей (ВС)

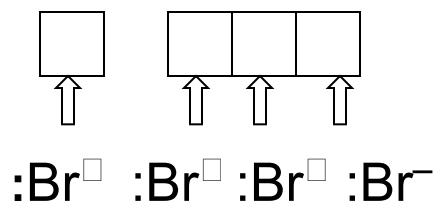
- Между комплексообразователем и лигандами возникают ковалентные связи, образованные по **донорно-акцепторному механизму**.
- **Донор – лиганд** (поставщик пары электронов)
- **Акцептор – комплексообразователь** (наличие свободных АО)
- Все вакантные орбитали комплексообразователя, принимающие участие в образовании связи, одинаковы по энергии и по форме, т.е. они **гибридизованы**.

Комплекс $[\text{AlBr}_4]^-$

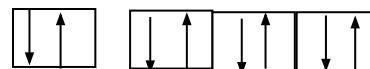
$\text{Al} \dots 3s^2 3p^1$,

НО **комплексообразователь** $\text{Al}^{3+}: \dots 3s^0 3p^0$

$\text{Al}^{3+}: \dots 3s^0 3p^0$



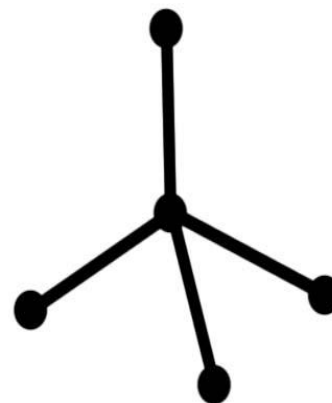
лиганд – анион $\text{Br}^- \dots 4s^2 4p^6$



Донор неподеленной пары электронов

sp^3 -гибридизация АО алюминия

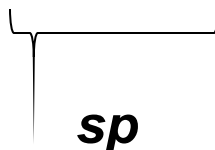
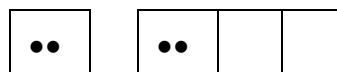
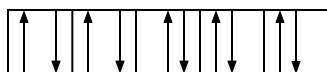
Строение комплексного иона - ***тетраэдр***



Комплекс $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$



Лиганд CN^- , к.ч. 2



sp -гибридизация АО

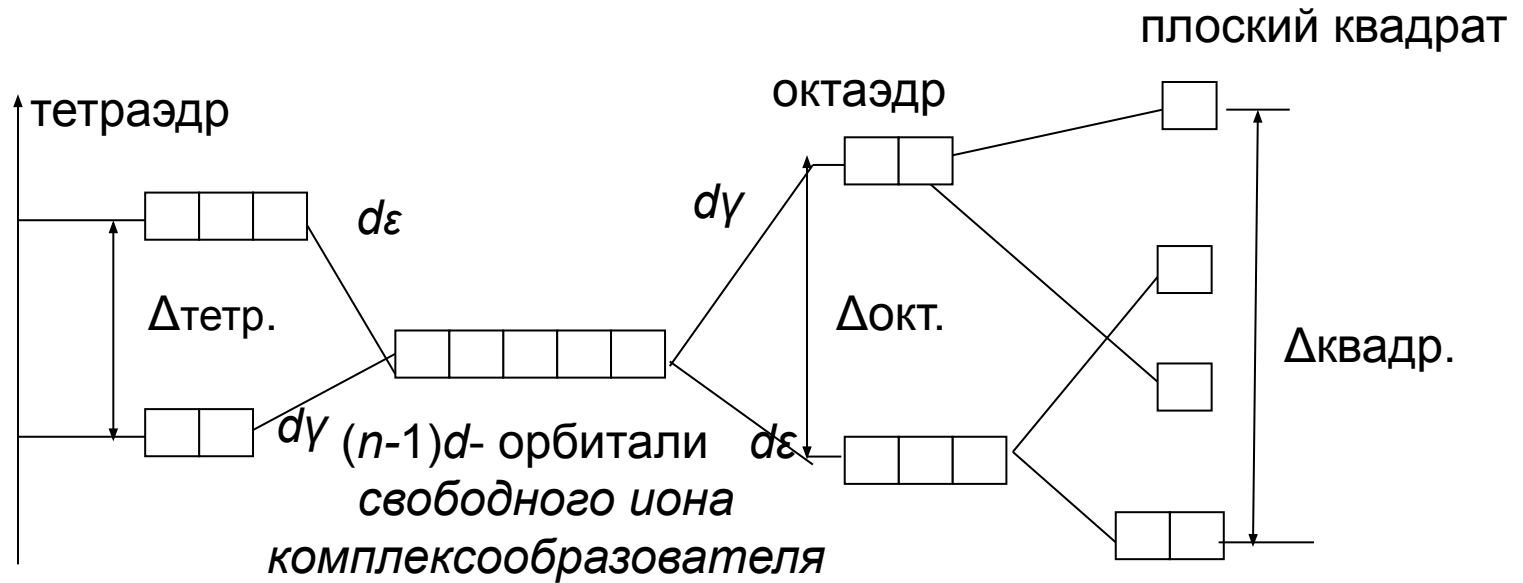
структура комплекса - **линейная**

Теория кристаллического поля

Комплексообразователь – d^{1-9} элемент

1. Лиганды располагаются вокруг комплексообразователя так, чтобы силы притяжения были максимальны, а силы отталкивания минимальны.
2. Лиганды влияют на энергетическое состояние d -электронов комплексообразователя.
 - В отсутствии внешнего электростатического поля все d -орбитали - вырожденные.
 - Под воздействием поля лигандов \Rightarrow расщепление d -подуровня на величину Δ , называемую **энергией расщепления**.
 - Δ - зависит от к.ч., природы лигандов и комплексообразователя.

Энергетическая диаграмма расщепления $(n-1)d$ подуровня комплексообразователя в поле лигандов



Если E спаривания $<$ E расщепления \Rightarrow спаривание электронов и образуется **НИЗКОСПИНОВЫЙ** комплекс
В противном случае комплекс - **ВЫСОКОСПИНОВЫЙ**.

- Обитали лигандов, внедряясь в электронную оболочку комплексообразователя, оказывают влияние на состояние электронов на d - орбиталях.
- Неспаренные электроны, испытывая отталкивание от электронных пар лигандов, могут спариваться, переходя на более дальние от лигандов d -орбитали центрального атома.
- **Лиганд сильного поля** (электроны на d -подуровне комплексообразователя максимально спариваются)
- **Лиганд слабого поля** (спаривание электронов на d -подуровне комплексообразователя не происходит)
- **Для $4d$ -и $5d$ -элементов – все лиганды сильного поля**
- **Для $3d$ -элементов - спектрохимический ряд лигандов:**

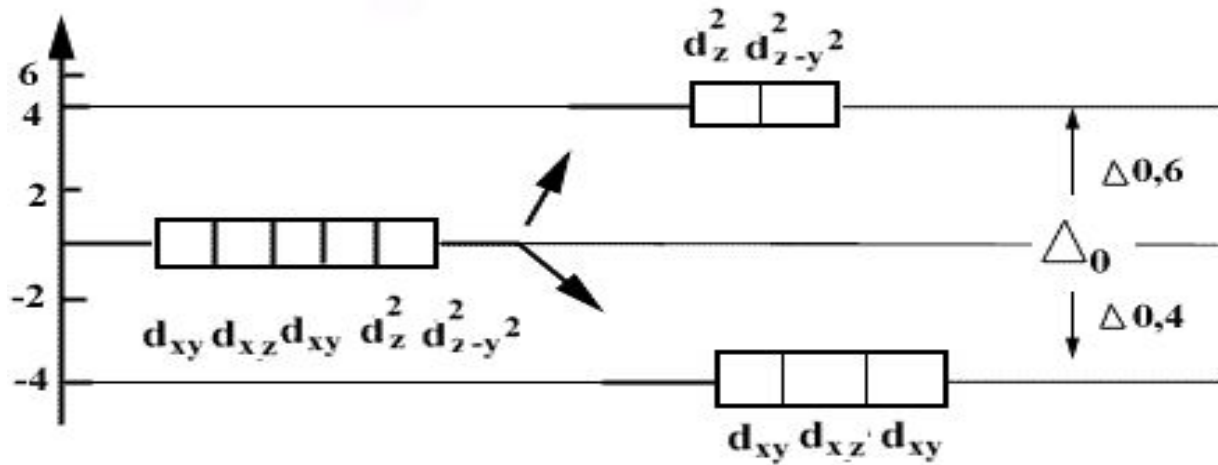
$$I^- < Br^- < SCN^- < Cl^- < F^- < OH^- < H_2O < NCS^- < NH_3 < NO_2^- < CN^- < CO$$
 (в порядке возрастания силы поля лиганда)

Но границы между сильным и слабым полями лигандов провести сложно, например:

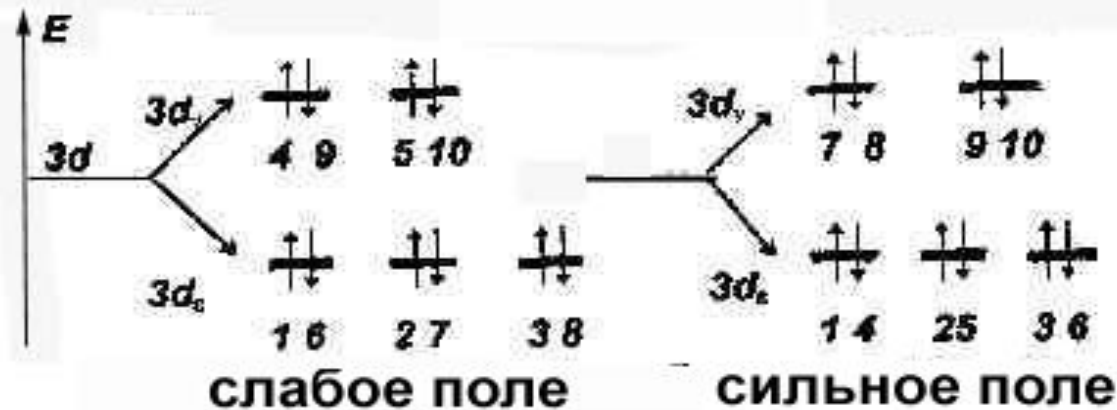
для $[Mn F_6]^{2-}$ лиганд F^- - слабое поле;

для $[Ni F_6]^{2-}$ лиганд F^- - сильное поле

К. ч. 6, октаэдр, гибридизация: d^2sp^3 , sp^3d^2 , dsp^3d
Октаэдрическое расщепление $(n-1)d$ -орбиталей:



Распределение электронов на $(n-1)d$ -орбиталях:
 (зависит от силы поля лиганда)

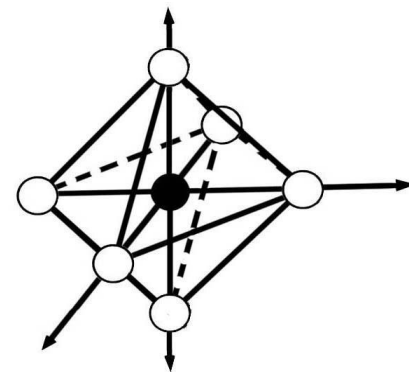
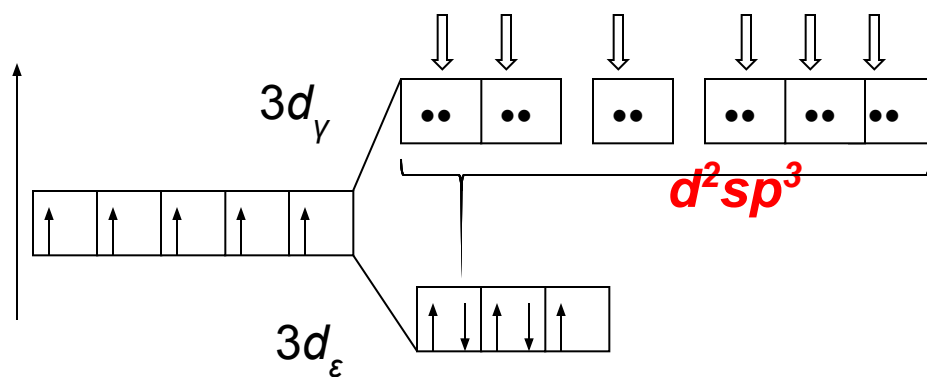


Комплекс $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

Комплексообразователь Fe^{3+} : $3d^5 4s^0$, лиганд CN^- сильного поля, к.ч.6 – октаэдрическое расщепление

Диаграмма расщепления:

E CN⁻ CN⁻ CN⁻ CN⁻ CN⁻ CN⁻



d^2sp^3 - гибридизация АО

структура комплекса - **октаэдр.**

Комплекс: **низкоспиновый, внутриорбитальный, парамагнитный.**

Магнитные свойства комплексных соединений

парамагнетики — вещества, намагничивающиеся во внешнем магнитном поле по направлению поля.

- ✓ Парамагнетики втягиваются в магнитное поле
- ✓ Парамагнитные свойства комплексных соединений определяются числом неспаренных электронов.

диамагнетики — вещества, намагничивающиеся во внешнем магнитном поле против направления поля.

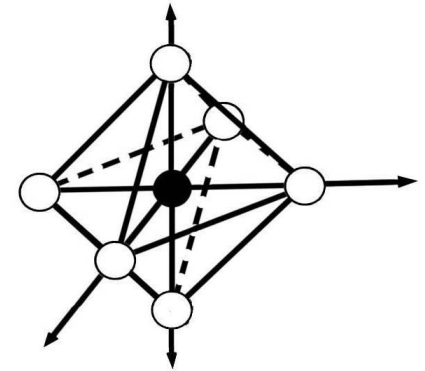
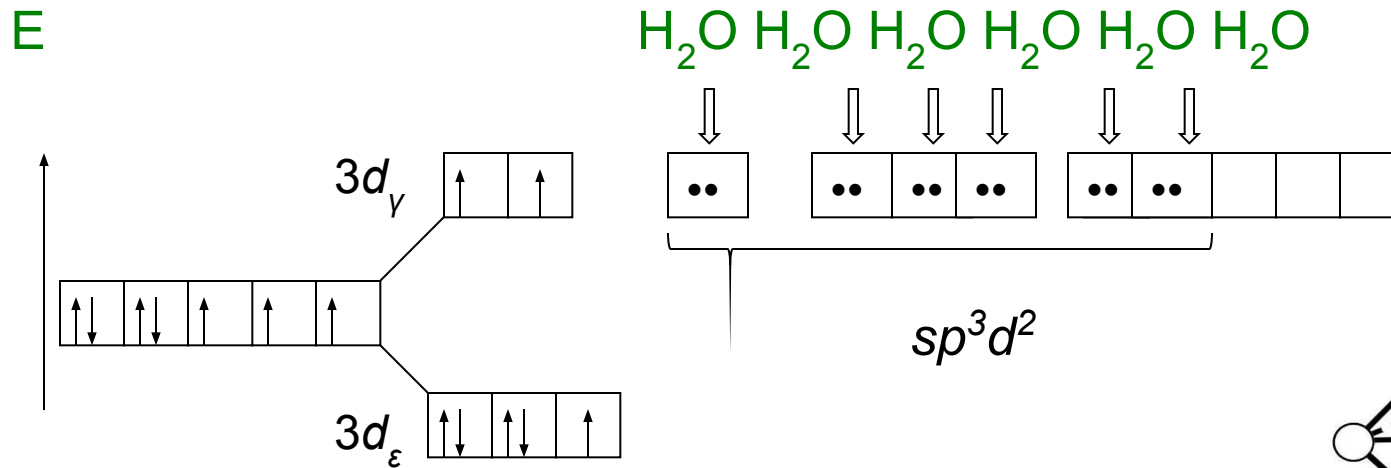
- ✓ Диамагнетики выталкиваются из магнитного поля

Комплекс $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

комплексообразователь Co^{2+} : $3d^7 4s^0$, лиганд H_2O , к.ч. 6

Компл-тель $3d$ – элемент $\Rightarrow \text{H}_2\text{O}$ – лиганд среднего поля, а для Co^{2+} (низшая степень окисления) он относится к слабым.

Энергетическая диаграмма расщепления:



sp^3d^2 -гибридизация АО

структура комплекса - **октаэдр**

Комплекс: **высокоспиновый, внешнеорбитальный, парамагнитный**