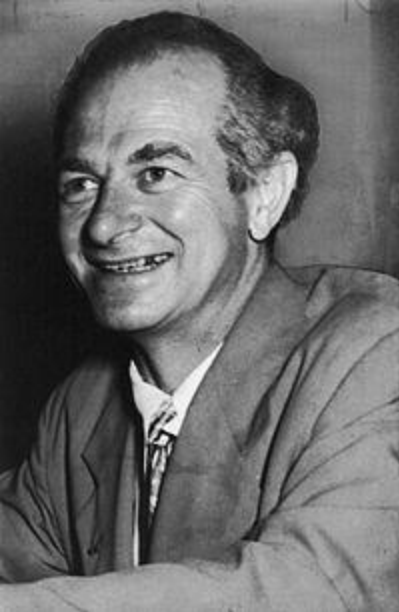




Лайнус Полинг (американский ученый)



ГИБРИДИЗАЦИЯ

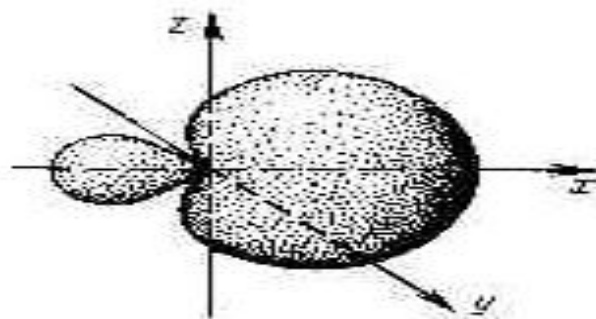
-это смешение АО с разными (но близкими) энергетическими состояниями, вследствие которого возникает такое же число одинаковых по форме и энергии орбиталей, симметрично расположенных в пространстве

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.

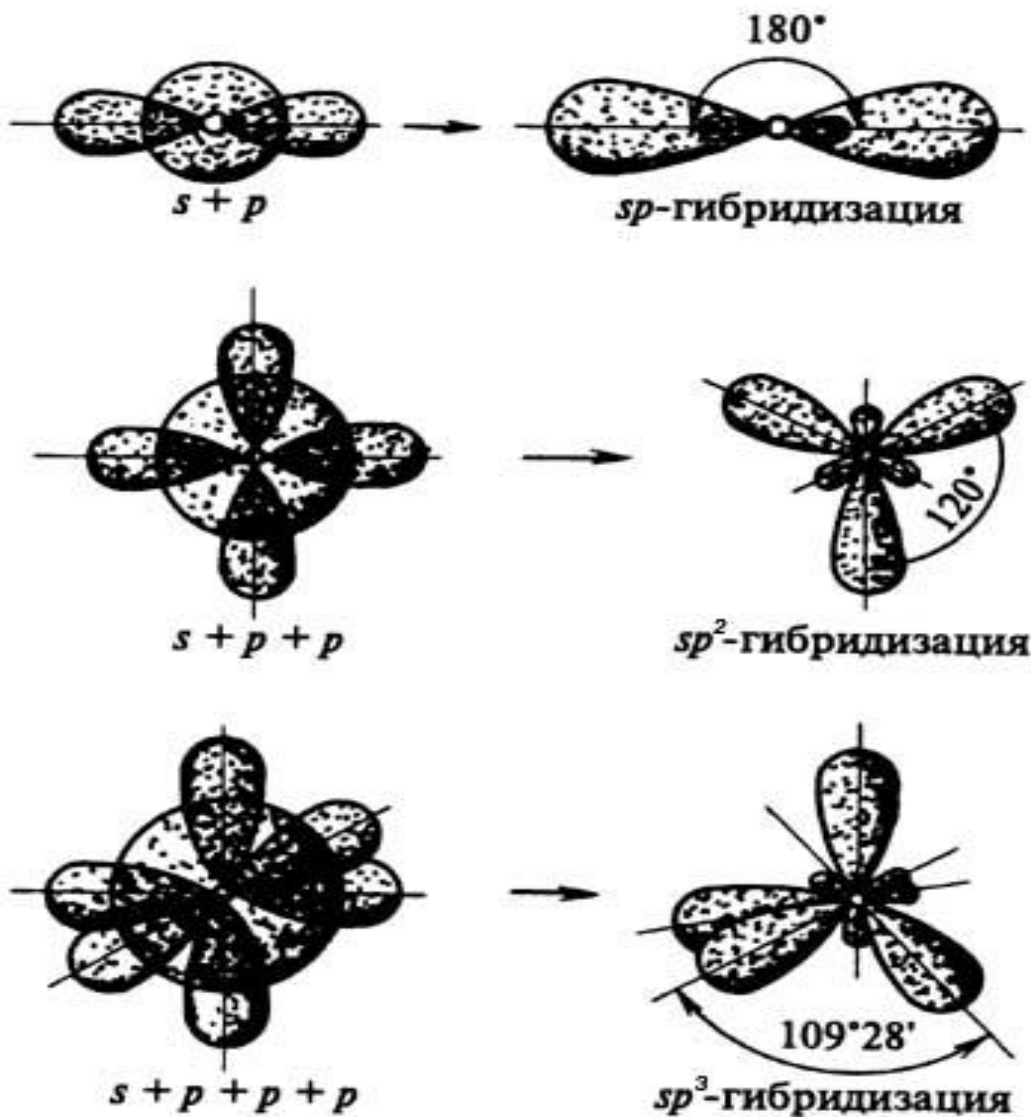
Перекрытие гибридных АО происходит в большей степени, чем негибридных орбиталей $\Rightarrow$

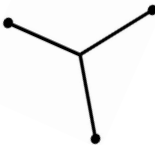
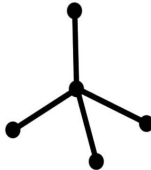
- ▶ химические связи прочнее
- ▶ молекула более устойчива

Гибридная орбиталь:

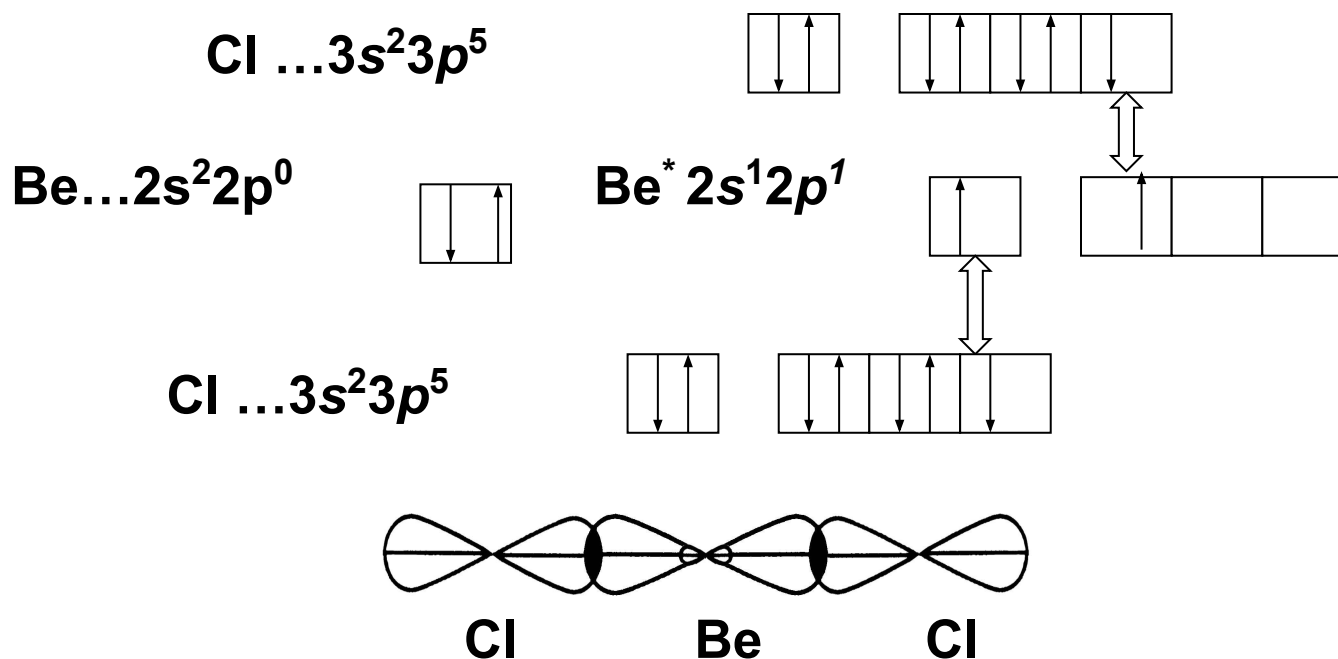


типы гибридизации АО и структура молекул



Линейная 	Вал. угол 180°
Плоский треугольник 	Вал. угол 120°
тетраэдр 	Вал. угол $109^\circ 28'$

Молекула BeCl₂



sp-гибридизация АО Be , ∠180° ⇒
 пространственная структура молекулы ⇒ **линейная**

$$\Delta \text{ЭО} = 3 - 1.5 \neq 0 \Rightarrow \mu_{\text{св}} \neq 0 \Rightarrow \text{связь полярная}$$

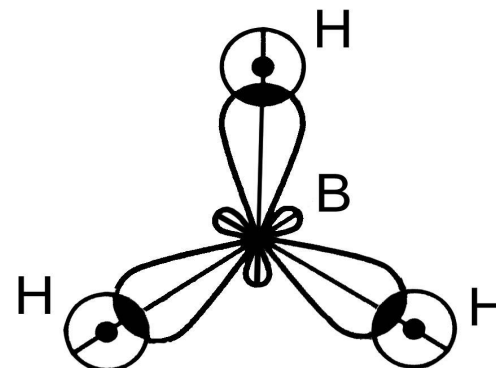
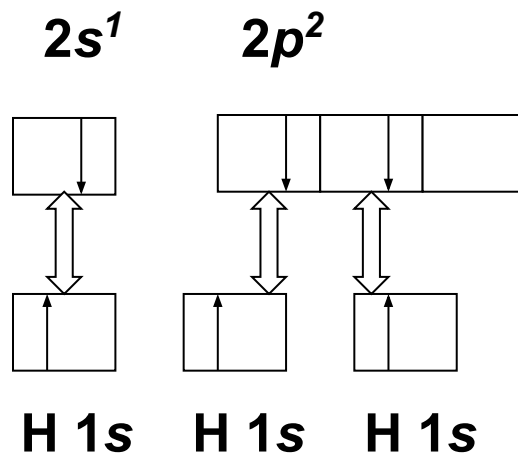
$$\text{Cl} \leftarrow \text{Be} \rightarrow \text{Cl}$$

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

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**

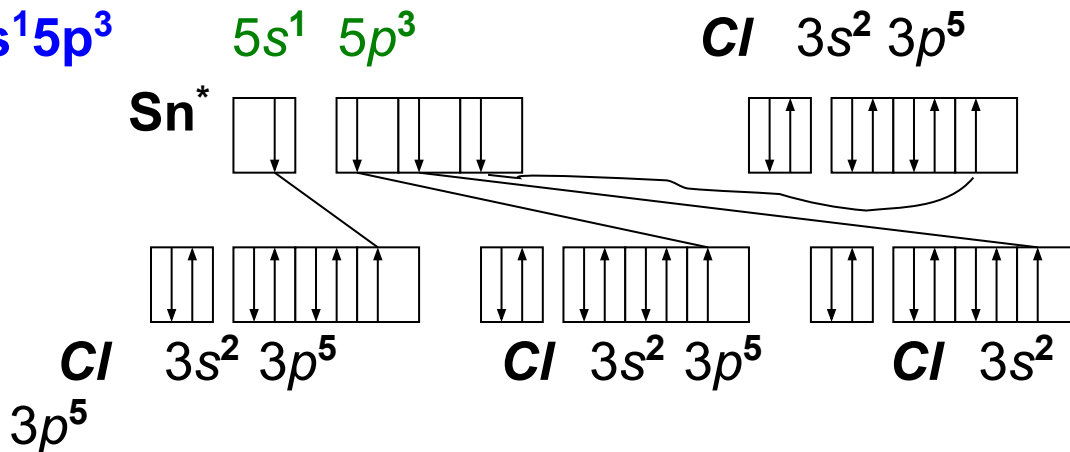
$\mu_{\text{мол}} = \Sigma \mu_{\text{св}} = 0 \Rightarrow$ **молекула BH_3 - неполярная**

Аналогично для BCl_3 , но BFCl_2 – полярная молекула

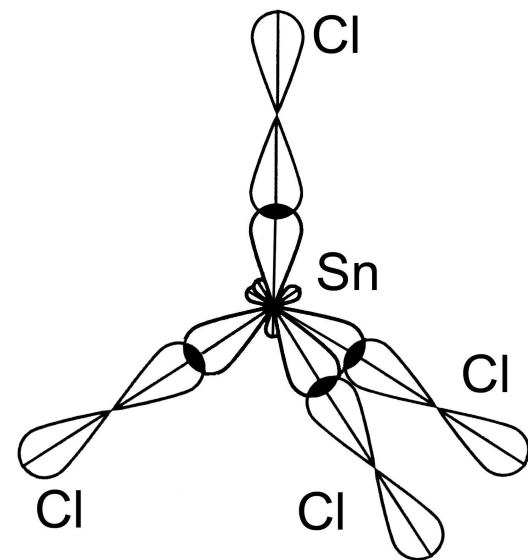
Молекула SnCl_4

$\text{Sn} \dots 5s^2 5p^2$

$\text{Sn}^* \dots 5s^1 5p^3$



1 s -АО и 3 p -АО $\Rightarrow$ **sp^3 -гибридизация** АО олова
 структура молекулы $\Rightarrow$ **тетраэдр**, $\angle 109^\circ 30'$



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

$\mu_{\text{мол.}} = \sum \mu_{\text{св}} = 0$ - молекула SnCl_4 **неполярная**

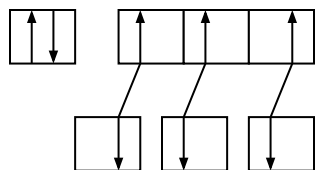
Аналогично для CCl_4 , но CFCl_3 – полярная молекула

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 NH_3 и H_2O

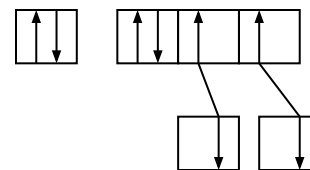
$\text{N} \dots 2s^2 2p^3$



$\text{H}1s^1 \text{H}1s^1 \text{H}1s^1$

Вал. угол $107,3^\circ$

$\text{O} \dots 2s^2 2p^4$



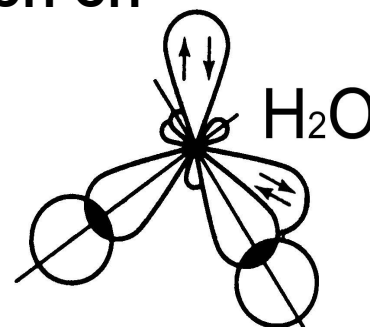
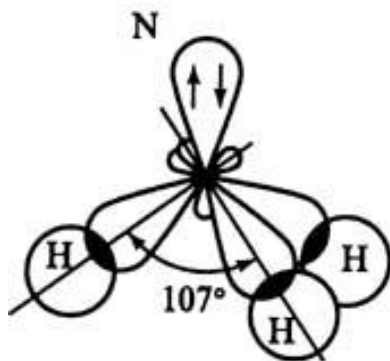
$\text{H}1s^1 \text{H}1s^1$

Вал. угол $104,5^\circ$

sp^3 – гибридизация АО азота «N» и кислорода «O»

Уменьшение силы отталкивания электронных пар:

$\text{НП-НП} > \text{НП-СП} > \text{СП-СП}$



структуры молекул:

NH_3 – **тригональная пирамида**

H_2O – **угловая**

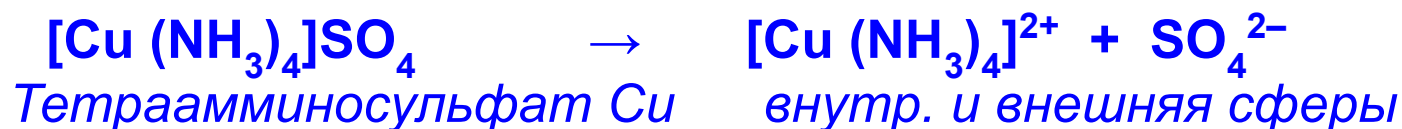
$\Delta \text{ЭО} \neq 0 \Rightarrow \mu_{\text{св}} \neq 0 \Rightarrow \text{связи полярные}$

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

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

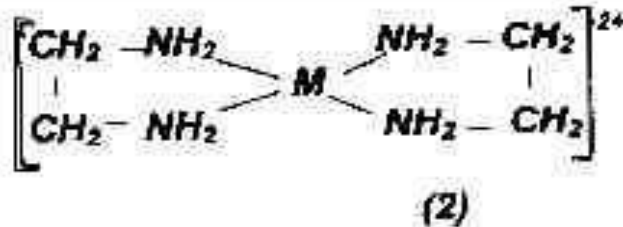
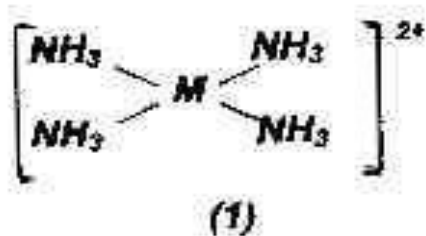
Основатель координационной теории

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)

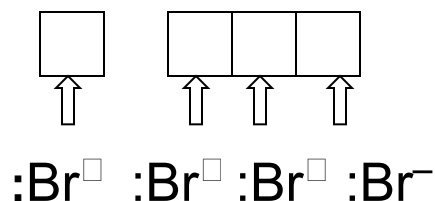
- Между комплексообразователем и лигандами возникают ковалентные связи, образованные по **донорно-акцепторному механизму**.
- **Донор – лиганд** (поставщик пары электронов)
- **Акцептор – комплексообразователь** (наличие свободных АО)
- Все вакантные орбитали комплексообразователя, принимающие участие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

Комплекс $[\text{AlBr}_4]^-$

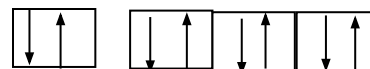
$\text{Al} \dots 3s^2 3p^1$,

но **комплексобразователь** $\text{Al}^{3+} \dots 3s^0 3p^0$

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



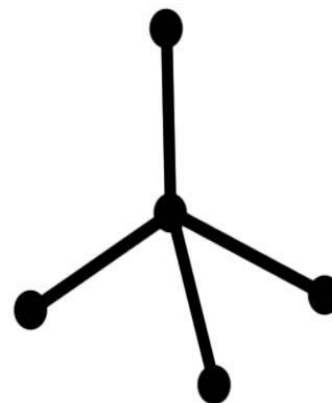
лиганд – анион $\text{Br}^- \dots 4s^2 4p^6$



Донор неподеленной пары электронов

sp^3 -гибридизация АО алюминия

Строение комплексного иона - ***тетраэдр***



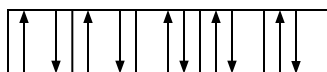
Комплекс $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$

$\text{Ag} \dots 4d^{10}5s^1$

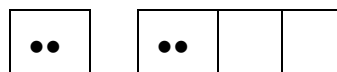
Комплексообразователь: $\text{Ag}^+ \dots 4d^{10}5s^0$

Лиганд CN^- , к.ч. 2

Ag^+



$\text{CN}^- \quad \text{CN}^-$



sp



sp -гибридизация АО

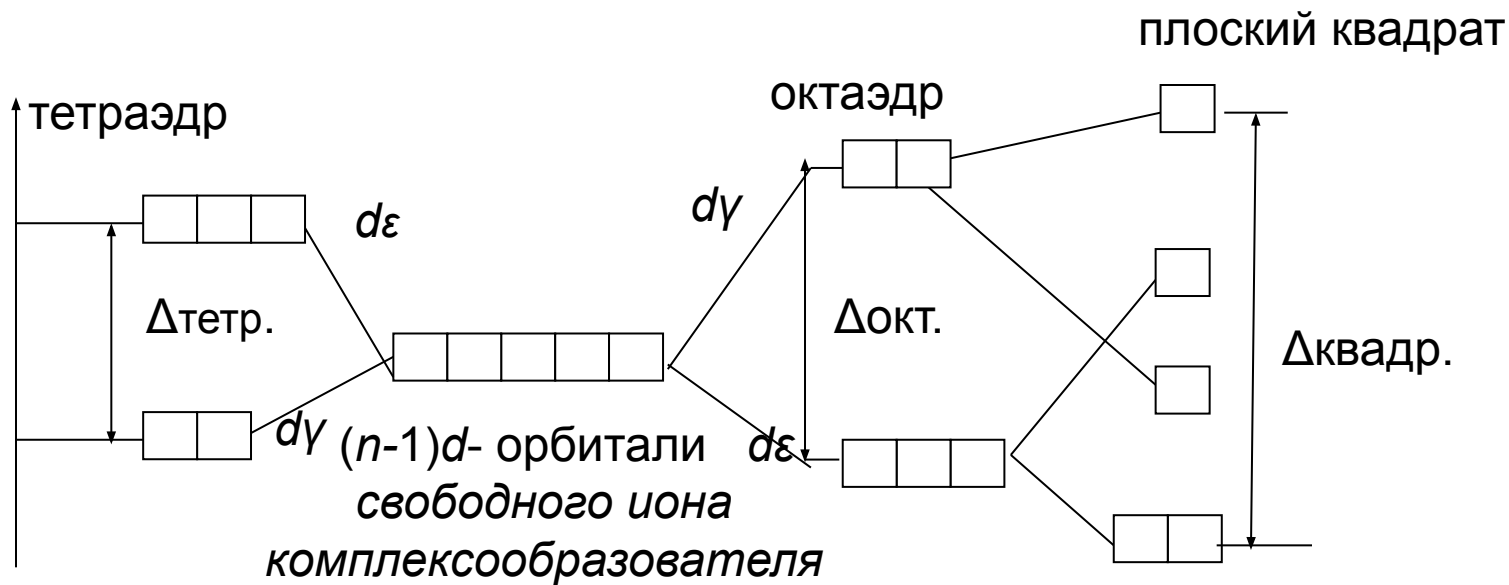
структура комплекса - **линейная**

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

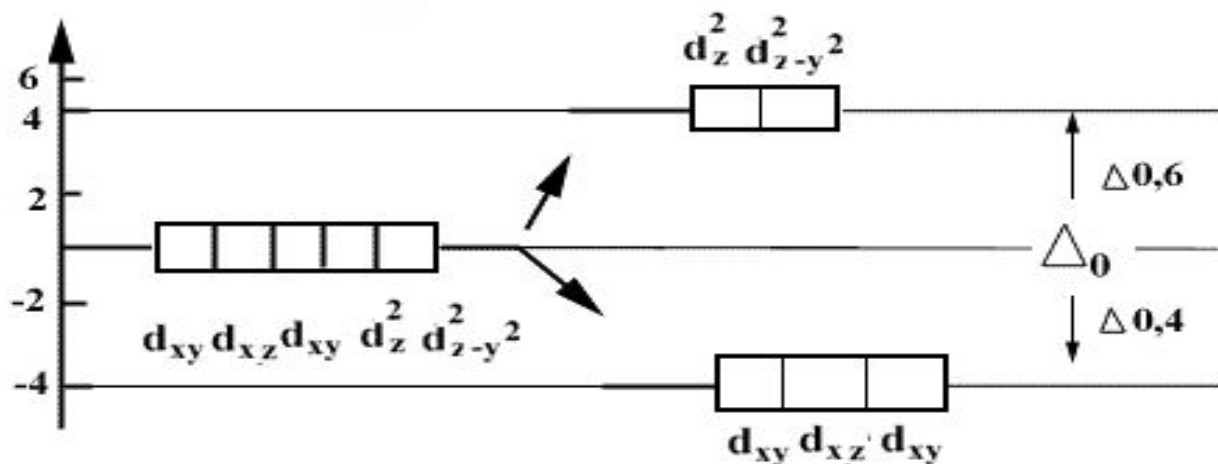


Если E спаривания $<$ E расщепления $\Rightarrow$ спаривание электронов
и образуется **низкоспиновый комплекс**
В противном случае комплекс - **высокоспиновый**.

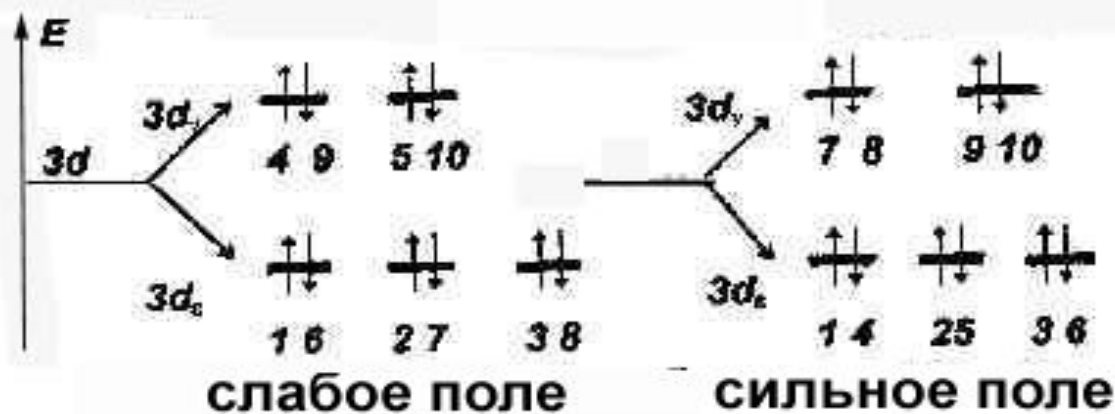
- Обитали лигандов, внедряясь в электронную оболочку комплексообразователя, оказывают влияние на состояние электронов на d -орбиталях.
 - Неспаренные электроны, испытывая отталкивание от электронных пар лигандов, могут спариваться, переходя на более дальние от лигандов d -орбитали центрального атома.
 - **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:**

$$\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{SCN}^- < \text{Cl}^- < \text{F}^- < \text{OH}^- < \text{H}_2\text{O} < \text{NCS}^- < \text{NH}_3 < \text{NO}_2^- < \text{CN}^- < \text{CO}$$
 (в порядке возрастания силы поля лиганда)
- Но границы между сильным и слабым полями лигандов провести сложно, например:
- для $[\text{Mn F}_6]^{2-}$ лиганд F^- - слабое поле;
- для $[\text{Ni F}_6]^{2-}$ 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)

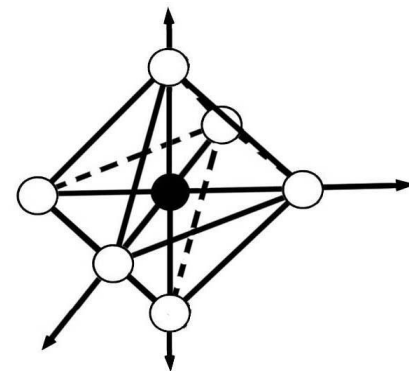
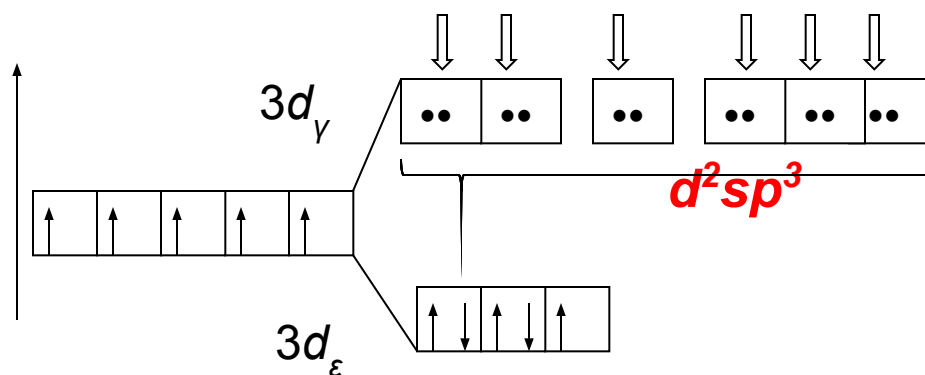


Комплекс $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

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

Диаграмма расщепления:

Е $\text{CN}^- \text{CN}^- \text{CN}^- \text{CN}^- \text{CN}^- \text{CN}^-$



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.

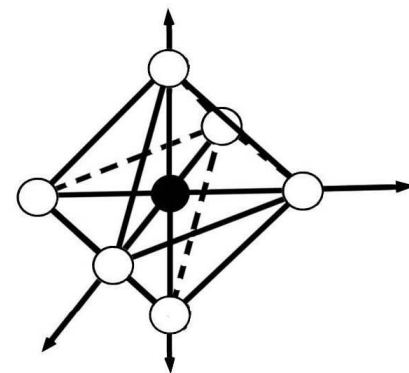
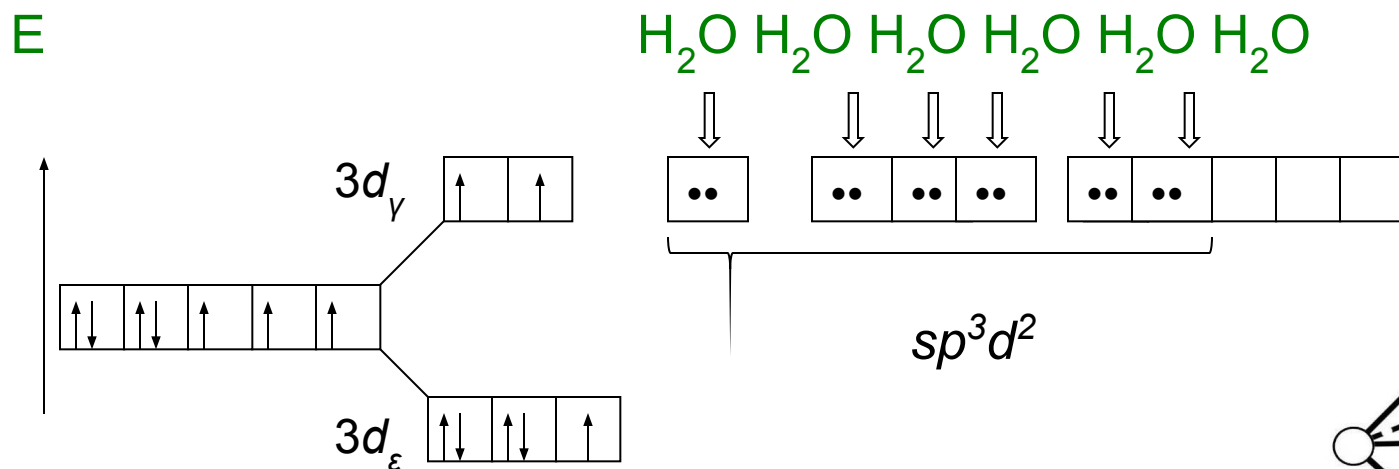
- ✓ Диамагнетики выталкиваются из магнитного поля

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**