

Комплексные соединения

Теория валентных связей **ТВС**

Теория кристаллического поля **ТКП**

Теория поля лигандов **ТПЛ**

(Метод молекулярных орбиталей **ММО**)

d-металлы

	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1 ряд	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
2 ряд	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
3 ряд	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg



+ лантаниды



триада железа



платиновые металлы



монетные металлы

Изменение электронной конфигурации:

от $[\text{Ng}] (n-1)d^1ns^2$

до $[\text{Ng}] (n-1)d^{10}ns^2$

Переходные металлы

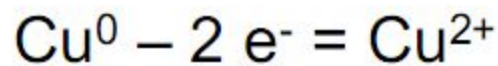
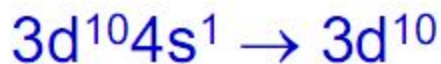
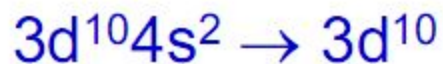
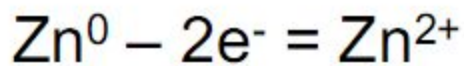
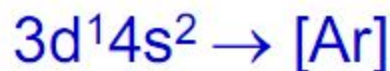
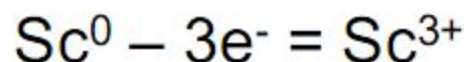
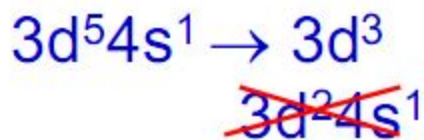
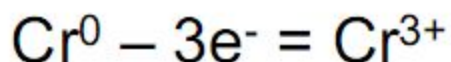
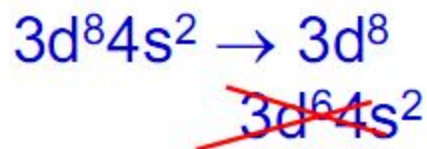
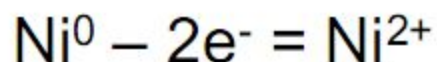
3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Sc $3d^1 4s^2$	Ti $3d^2 4s^2$	V $3d^3 4s^2$	Cr $3d^5 4s^1$	Mn $3d^5 4s^2$	Fe $3d^6 4s^2$	Co $3d^7 4s^2$	Ni $3d^8 4s^2$	Cu $3d^{10} 4s^1$	Zn $3d^{10} 4s^2$
Y $4d^1 5s^2$	Zr $4d^2 5s^2$	Nb $4d^4 5s^1$	Mo $4d^5 5s^1$	Tc $4d^6 5s^1$	Ru $4d^7 5s^1$	Rh $4d^8 5s^1$	Pd $4d^{10} 5s^0$	Ag $4d^{10} 5s^1$	Cd $4d^{10} 5s^2$
La $5d^1 6s^2$	Hf $5d^2 6s^2$	Ta $5d^3 6s^2$	W $5d^4 6s^2$	Re $5d^5 6s^2$	Os $5d^6 6s^2$	Ir $5d^7 6s^2$	Pt $5d^9 6s^1$	Au $5d^{10} 6s^1$	Hg $5d^{10} 6s^2$

1. Все d-элементы – металлы
2. Ионизация d-элементов происходит с отрывом, в первую очередь, s-электронов
3. В образовании химической связи всегда принимают участие d-орбитали
4. Сходство элементов в периодах и группах гораздо больше, чем у непереходных элементов

Электронная конфигурация

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
$3d^1$	$3d^2$	$3d^3$	$3d^5$	$3d^5$	$3d^6$	$3d^7$	$3d^8$	$3d^{10}$	$3d^{10}$
$4s^2$	$4s^2$	$4s^2$	$4s^1$	$4s^2$	$4s^2$	$4s^2$	$4s^2$	$4s^1$	$4s^2$

Ионизация d-металлов



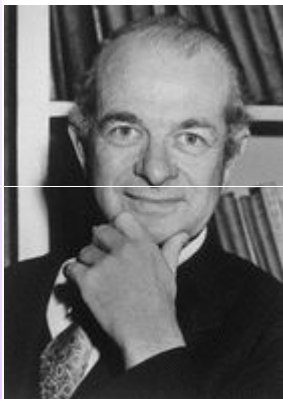
СИДЖВИК (Sidgwick), Невилл Винсент

8 мая 1873 г. – 15 марта 1952 г.



- Английский химик Невилл Винсент Сиджвик родился в Оксфорде. В 1892 г. поступил в Оксфордский университет. В 1899-1901 гг. совершенствовал образование в Германии в Тюбингенском университете. С 1902 г. работал в Оксфордском университете (с 1935 – профессор). Член Лондонского королевского общества (с 1922). Президент Фарадеевского общества (1932-1934), Лондонского химического общества (1935-1937).
- Основные работы посвящены развитию электронных представлений в органической и координационной химии. В начале своей научной деятельности Сиджвик изучал физико-химические свойства органических соединений – ионизацию, растворимость; с 1919 г. начал исследования электронного строения химических соединений. Занимался установлением структуры различных типов комплексных соединений.
- В 1923 г. Сиджвик объяснил образование координационной связи в рамках электронной теории валентности, постулировав существование типа связи, в котором оба электрона связывающей электронной пары изначально принадлежали одному из соединяющихся атомов (семиполярная или донорно-акцепторная связь). Предложил (1925) понятие "хелатов" и "хелатных" колец для характеристики соединений, содержащих внутримолекулярные водородные связи. По совету П. Дебая систематически занимался (с 1928) определением дипольных моментов молекул с целью выяснения корреляции между их значениями и свойствами веществ.
- Сиджвик – автор книг "Органическая химия" (1910), "Электронная теория валентности" (1927), "Ковалентная связь в химии" (1933), "Химические элементы" (1950).
-

ПОЛИНГ (Паулинг) (Pauling) Лайнус Карл (1901—1994),



- американский физик и химик, кристаллограф, лауреат двух Нобелевских премий: по химии
- общественный деятель, иностранный член РАН (1991; иностранный член АН СССР с 1958). Автор первых фундаментальных исследований по применению квантовой механики к изучению химической связи. Труды по структуре белков, иммунохимии, молекулярной генетике.
- Главное научное достижение Полинга — теория химической связи, разработанная им в конце 1920-х — начале 1930-х годов и полностью изложенная в его книге «The Nature of Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals». Эта книга впервые вышла в 1939 году, второе издание появилось в 1940 году (в 1942 и 1944 годах были напечатаны дополнительные тиражи второго издания). Затем книга переиздавалась многократно и была переведена на десятки языков. К концу 1940-х годов она стала всемирно известной, общепризнанной на долгие годы и легла в основу многочисленных курсов общей, неорганической и органической химии. Полный перевод книги Полинга на русский язык, сделанный М. Е. Дяткиной под редакцией Я. К. Сыркина, был издан с урезанным названием, без слов «структура молекул и кристаллов».
- В 1954 году Нобелевский комитет удостоил Полинга премии по химии «за изучение природы химической связи и его применение к объяснению строения сложных молекул». В своей Нобелевской лекции он говорил о том, что будущие химики станут «опираться на новую структурную химию, в том числе на точно определенные геометрические взаимоотношения между атомами в молекулах, и строгое применение новых структурных принципов» и о том, что «благодаря этой методологии будет достигнут значительный прогресс в решении проблем биологии и медицины с помощью химических методов».

Гилберт-Ньютон ЛЬЮИС (Lewis G.N.)

(23.X. 1875 - 23.III. 1946)



- Гилберт-Ньютон Льюис - американский физикохимик, член Национальной академии наук США (с 1913 г.). Родился в Уэймуте (штат Массачусетс).
- Окончил Гарвардский университет (1896 г.). Работал там же до 1900 г., в 1901-1903 гг. и 1906-1907 гг. В 1900-1901 гг. совершенствовал образование в Лейпцигском университете у В.-Ф. Оствальда и в Гёттингенском университете у В.-Ф. Нернста. В 1904-1905 гг. управляющий Палаты мер и весов и химик в Бюро науки в Маниле (Филиппины). В 1907-1912 гг. ассистент профессора, затем профессор в Массачусетском технологическом институте в Кембридже. С 1912 г. работал в Калифорнийском университете в Беркли. Во время первой мировой войны Льюис - полковник Военно-химической службы США (разрабатывал способы защиты от отравляющих газов).
- Основные работы посвящены химической термодинамике и теории строения вещества. Определил свободную энергию многих соединений. Ввел (1907 г.) понятие **термодинамической активности**. Уточнил формулировку закона действующих масс, предложенную К.-М. Гульдбергом и П. Вааге.
- Развил (1916 г.) теорию ковалентной химической связи. Его концепция обобщенной электронной пары оказалась очень плодотворной для органической химии.
- Предложил (1926 г.) новую теорию кислот как акцепторов пары электронов и оснований как доноров пары электронов. Ввел (1929 г.) термин "фотон". Совместно с Р.-Макдональдом и Ф. Спеддингом разработал (1933 г.) метод получения тяжелой воды.
- Иностранный почетный чл. АН СССР (с 1942 г.).

Коссель Вальтер (4.I.1888–22.V.1956)

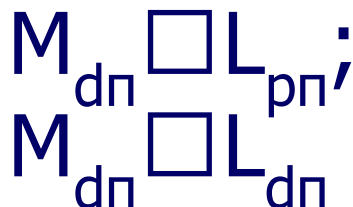
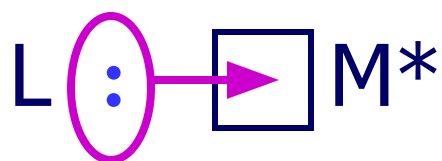
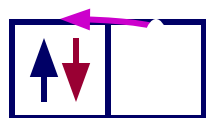
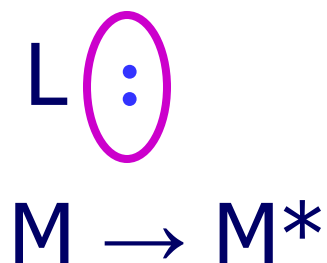


- Немецкий физик. Основные исследования посвящены развитию электронных представлений в химии. Предложил (1916) статическую электронную теорию строения атомов и молекул, согласно которой:
- а) атомы благородных газов обладают особенно устойчивой восьмиэлектронной внешней оболочкой (атом гелия – двухэлектронной);
- б) атомы других элементов во внешней оболочке имеют неполный электронный октет;
- в) образование химических соединений происходит вследствие перехода электронов от атома одного элемента к атому другого и появления ионной химической связи, т. е. благодаря электростатическому притяжению.
- Наиболее устойчивыми должны быть те соединения, в которых валентные электроны распределяются так, чтобы каждый атом был окружен оболочкой, имитирующей электронную оболочку благородного газа. Гипотеза Косселя легла в основу теории ионной связи.

Квантовомеханические теории строения комплексных соединений

- Для объяснения строения комплексных соединений наиболее широко применяются **теория валентных связей** (метод валентных связей) и **теория кристаллического поля**.
- В рамках **метода валентных связей** считается, что между комплексообразователем и лигандами существует чисто ковалентная связь, которая реализуется по **донорно-акцепторному механизму**.

Метод валентных связей: связь – ковалентная лиганд – донор, комплексообразователь - акцептор



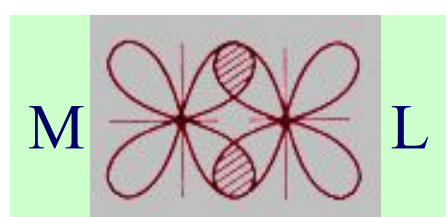
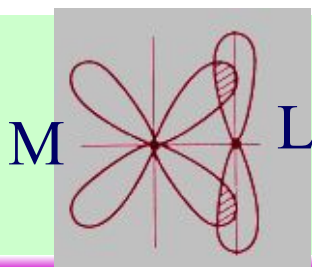
1) L предоставляет пару электронов

2) M переходит в возбужд. сост.,
происходит гибридизация его АО

3) Объединение неспар. эл-нов
комплексообр. (обр-е вакантных АО)

4) Перекрывание АО пары эл-нов L и
вакантной АО M*

5) Доп. дативное π-связывание M и L



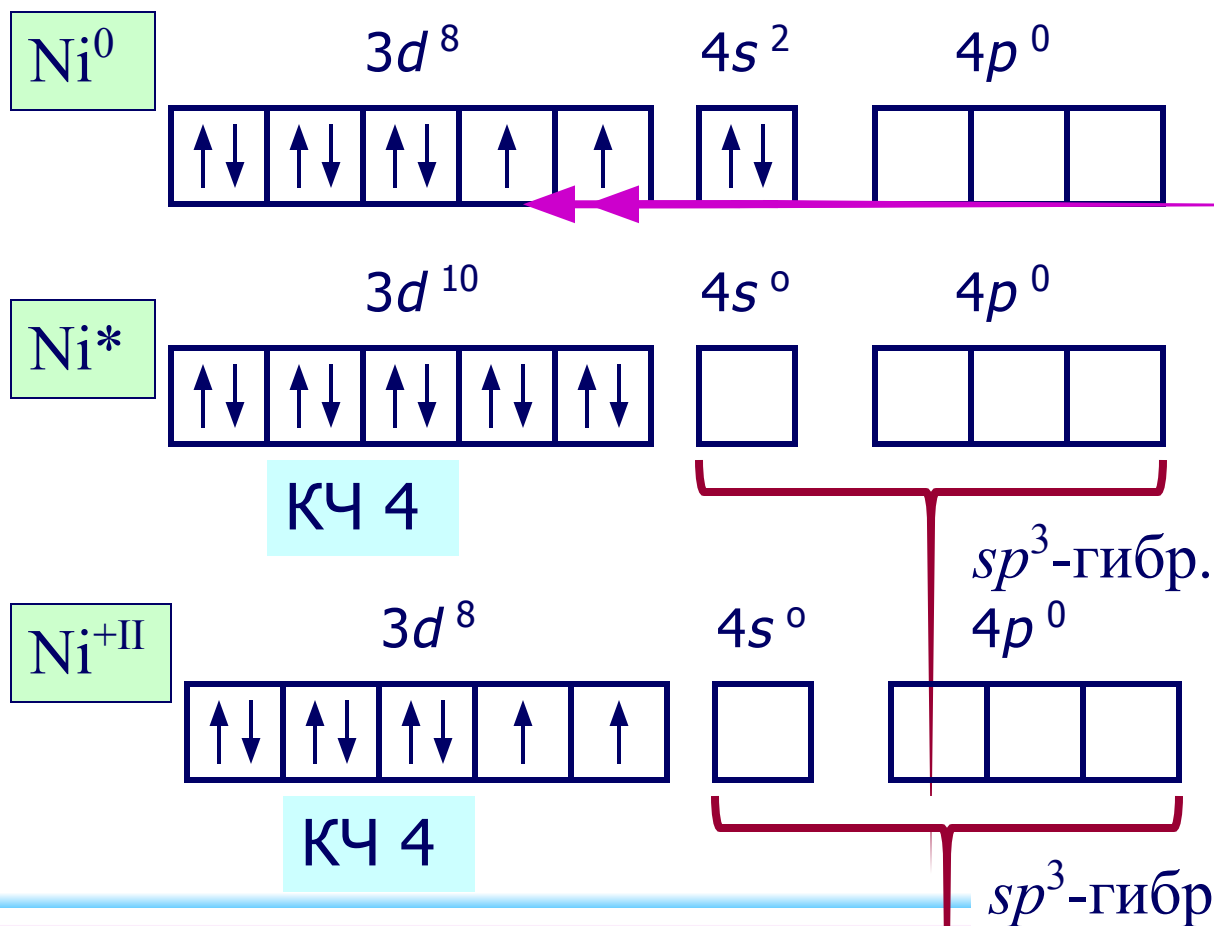
Геометрическая конфигурация комплексов

Тип гибр.	КЧ	Геом. форма	Примеры
sp	2	линейн.	$[Ag(CN)_2]^-$, $[Cu(NH_3)_2]^+$
sp^2	3	треуг.	$[HgI_3]^-$
sp^3, sd^3	4	тетраэдр	$[Be(OH)_4]^{2-}$, $[MnCl_4]^{2-}$
$sp^2d(x^2-y^2)$	4	квадрат	$[Ni(CN)_4]^{2-}$, $[PtCl_4]^{2-}$
$sp^3d(z^2), dsp^3$	5	триг.бипир.	$[Fe(CO)_5]$
$sp^3d(x^2-y^2), d(x^2-y^2)sp^3$	5	квадратная пирамида	$[MnCl_5]^{3-}$, $[Ni(CN)_5]^{3-}$
sp^3d^2, d^2sp^3	6	октаэдр	$[Al(H_2O)_6]^{3+}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$
sp^3d^3	7	пентагон. бипирамида	$[V(CN)_7]^{4-}$, $[ZrF_7]^{3-}$

Для атомов комплексообразователей:

$$E_{(n-1)d} \approx E_{ns} \approx E_{np} \approx E_{nd}$$

- Пример: комплексы никеля. $\text{Ni}^0 [\text{Ar}] 3d^8 4s^2 4p^0$

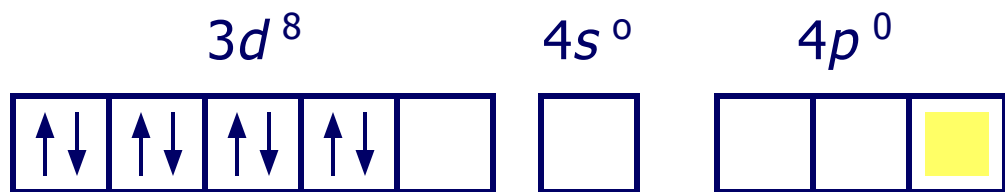


Атом Ni^0
парамагнитен

$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ уст.,
диамагнитный,
тетраэдрич.

$[\text{NiBr}_4]^{2-}$ неуст.,
парамагн.,
тетраэдрич.

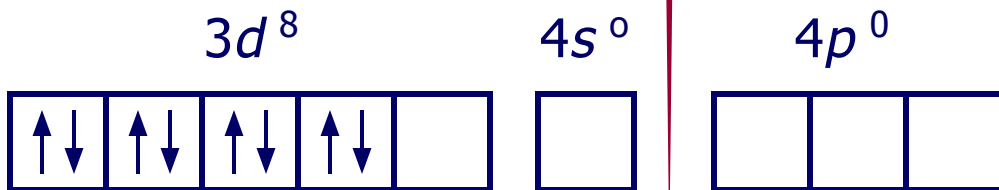
Ni^{+II}



КЧ 4

dsp^2 -гибр.

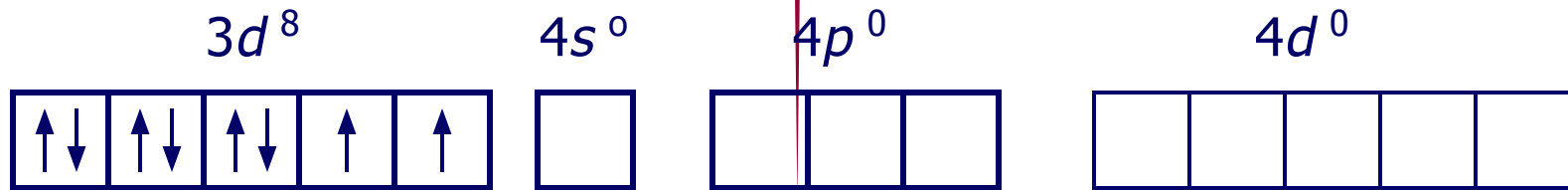
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ уст.,
диамагн.,
квадрат



КЧ 5

dsp^3 -гибр.

$[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ уст.,
диамагн.,
квадратная
пирамида



КЧ 6

sp^3d^2 -гибр.

$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NO}_2)_6]^{4-}$: уст., парамагн., октаэдр

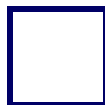
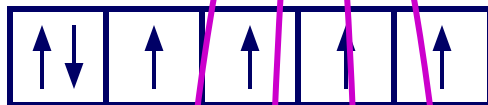
Fe^{+II}

$3d^6$

$4s^0$

$4p^0$

$4d^0$



КЧ 6

sp^3d^2 -гибр.

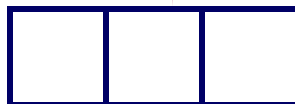
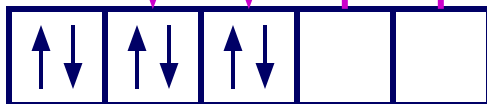
$[\text{FeF}_6]^{4-}$ уст., парамагн., октаэдр

$3d^6$

$4s^0$

$4p^0$

$4d^0$



КЧ 6

d^2sp^3 -гибр.

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ уст., диамагн., октаэдр

Ограничения МВС

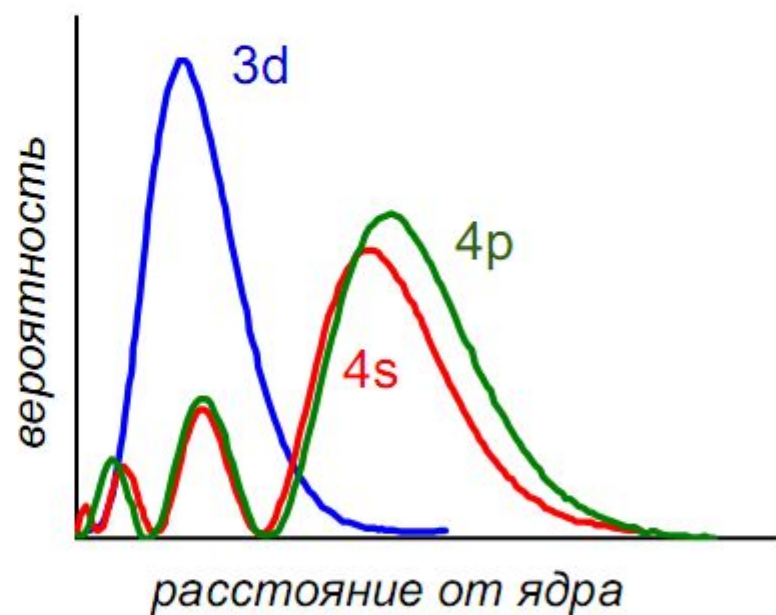
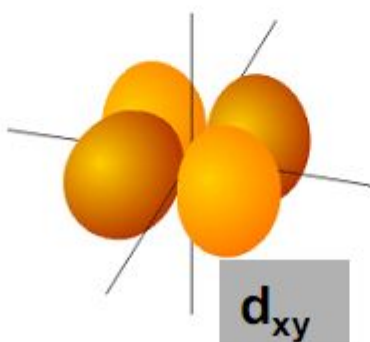
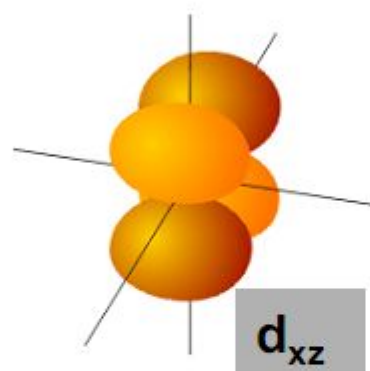
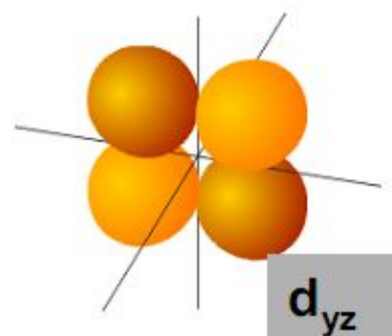
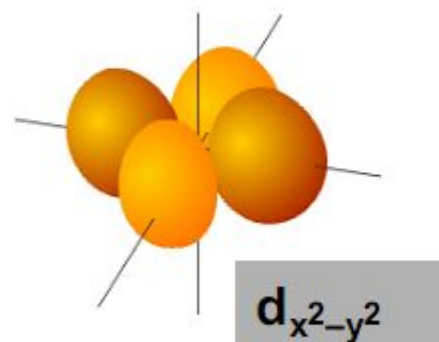
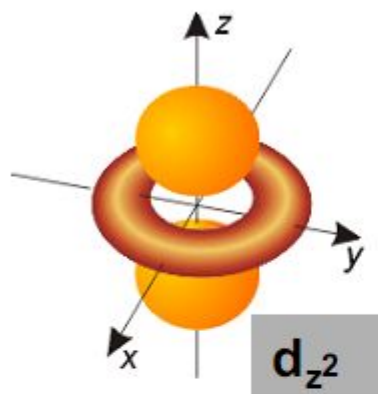
- МВС объясняет геометрическое строение КС, но не дает ответа на вопрос, какой вид КС образуется в каждом конкретном случае, т.к.:
- -не учитывает влияния природы лиганда;
- -не описывает магнитные свойства комплексов;
- -не объясняет окраску КС;
- -не объясняет различную устойчивость КС;
- -не учитывает π -связывания;
- -не имеет энергетических характеристик

Основные положения теории кристаллического поля

- Связь **Me** комплексообразователя (центр. атома) с лигандами **L** считается чисто ионной (электростатической)
- Лиганды **L** – точечные заряды в вершинах правильных полиэдров, т. е. на максимальном расстоянии друг от друга, создают вокруг КОбр-ля «кристаллическое поле»
- Взаимодействие **L** между собой не рассматривается
- Детально рассматривается влияние электростатического поля лигандов на **Me**, т.е. на энергетические подуровни (ЭПУ) центрального атома, в котором d-подуровни расщепляются и их энергия изменяется

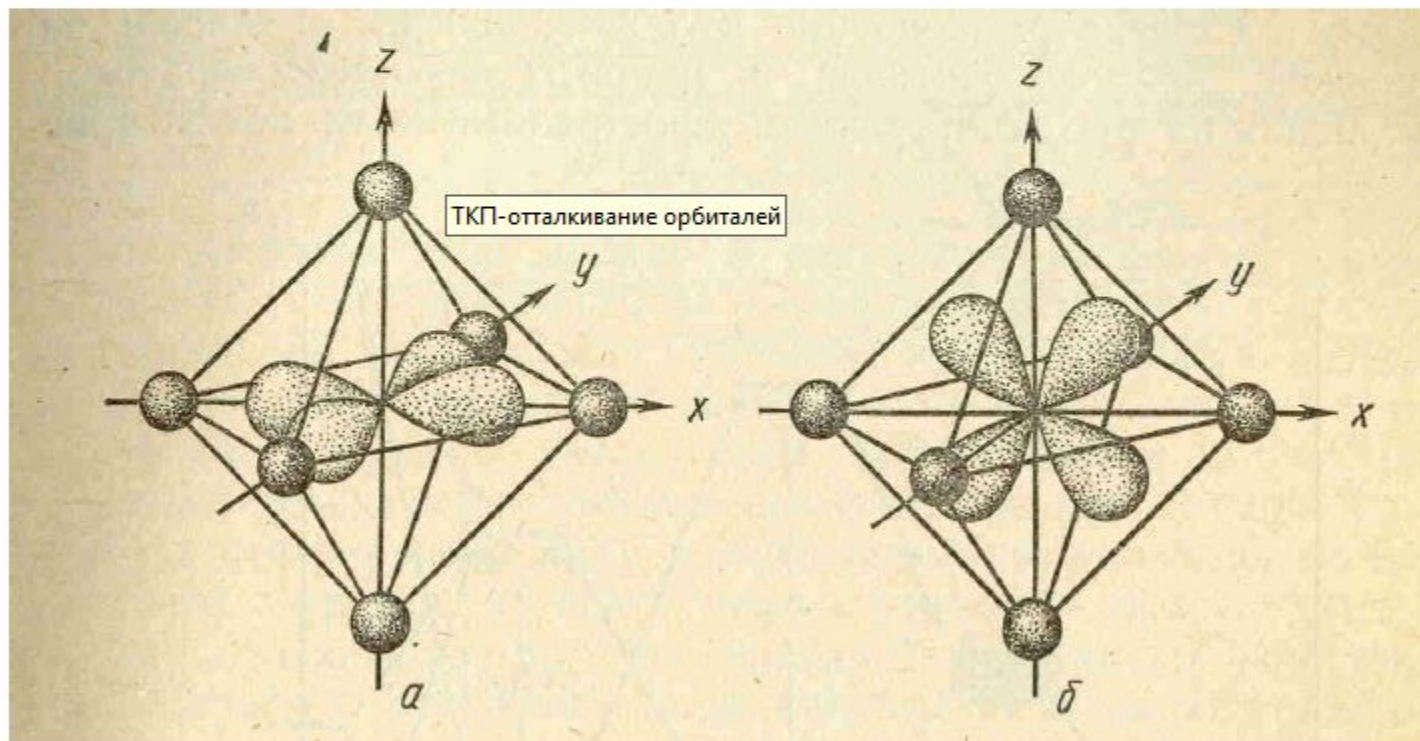
d-орбитали

Всего 5 d-орбиталей



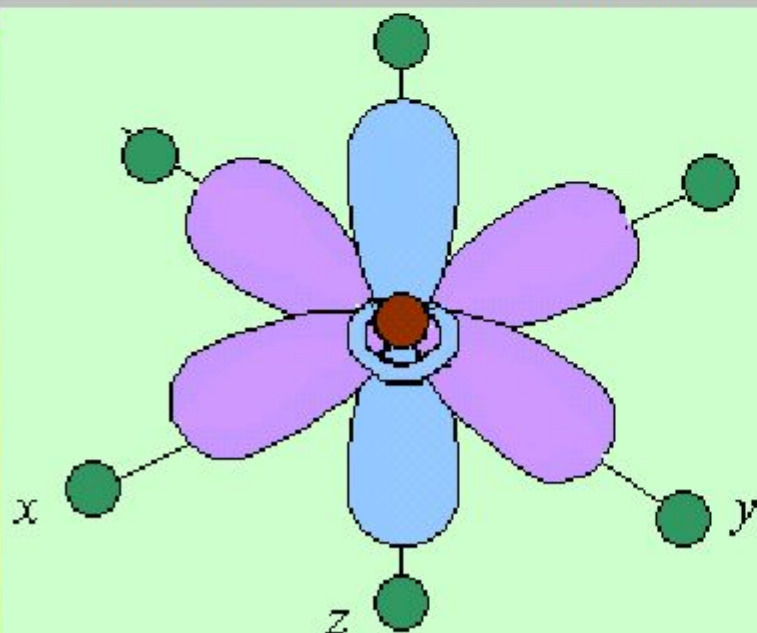
Почему происходит расщепление

Различные d -орбитали по-разному взаимодействуют с точечными зарядами первой координационной сферы



Теория кристаллического поля

- Однако в октаэдрическом поле лигандов d -АО комплексообразователя попадают в **неравноценное** положение
- Атомные орбитали $d(z^2)$ и $d(x^2 - y^2)$, вытянутые вдоль осей координат, ближе всего подходят к лигандам. Между этими орбиталями и лигандами, находящимися в вершинах октаэдра, возникают значительные **силы отталкивания**, приводящие к увеличению энергии орбиталей
- Иначе говоря, данные атомные орбитали подвергаются **максимальному воздействию поля лигандов**. Физической моделью такого взаимодействия может служить сильно сжатая пружина



● комплексообразователь

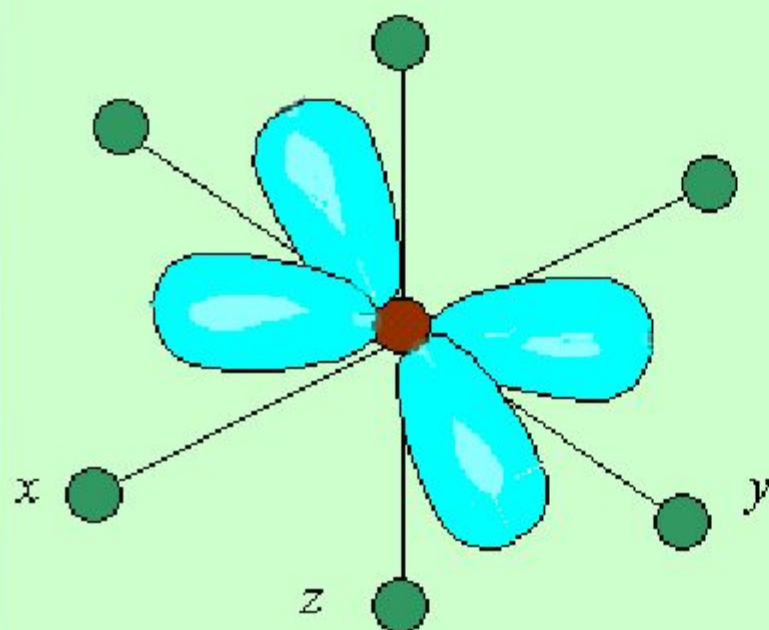
● лиганд

Атомные орбитали:

$d(z^2)$ и $d(x^2 - y^2)$

Теория кристаллического поля

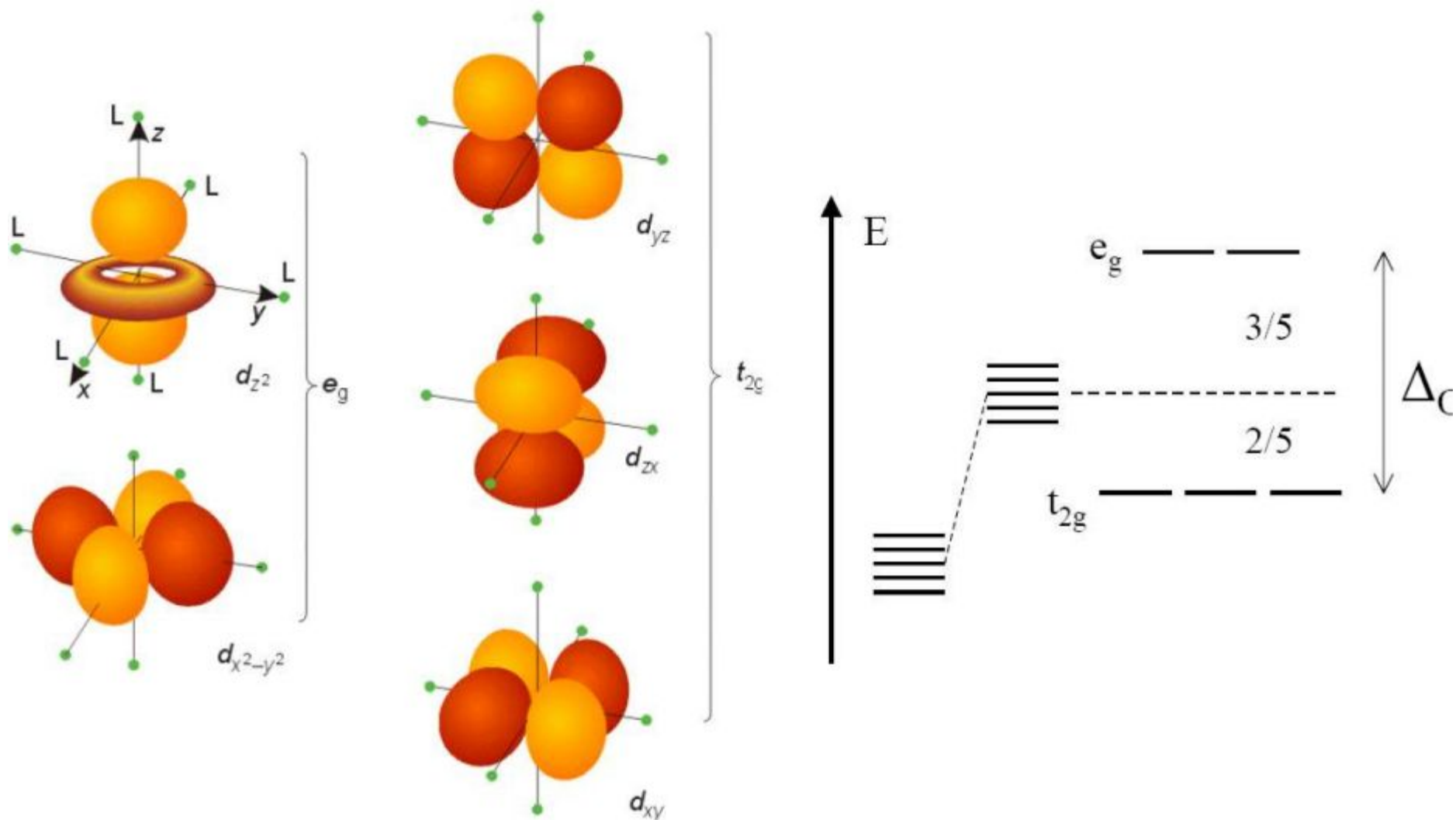
- Другие три d -АО – $d(xy)$, $d(xz)$ и $d(yz)$, расположенные между осями координат и между лигандами, находятся на более значительном расстоянии от них
- Взаимодействие таких d -АО с лигандами минимально, а следовательно – энергия $d(xy)$, $d(xz)$ и $d(yz)$ -АО понижается по сравнению с исходной



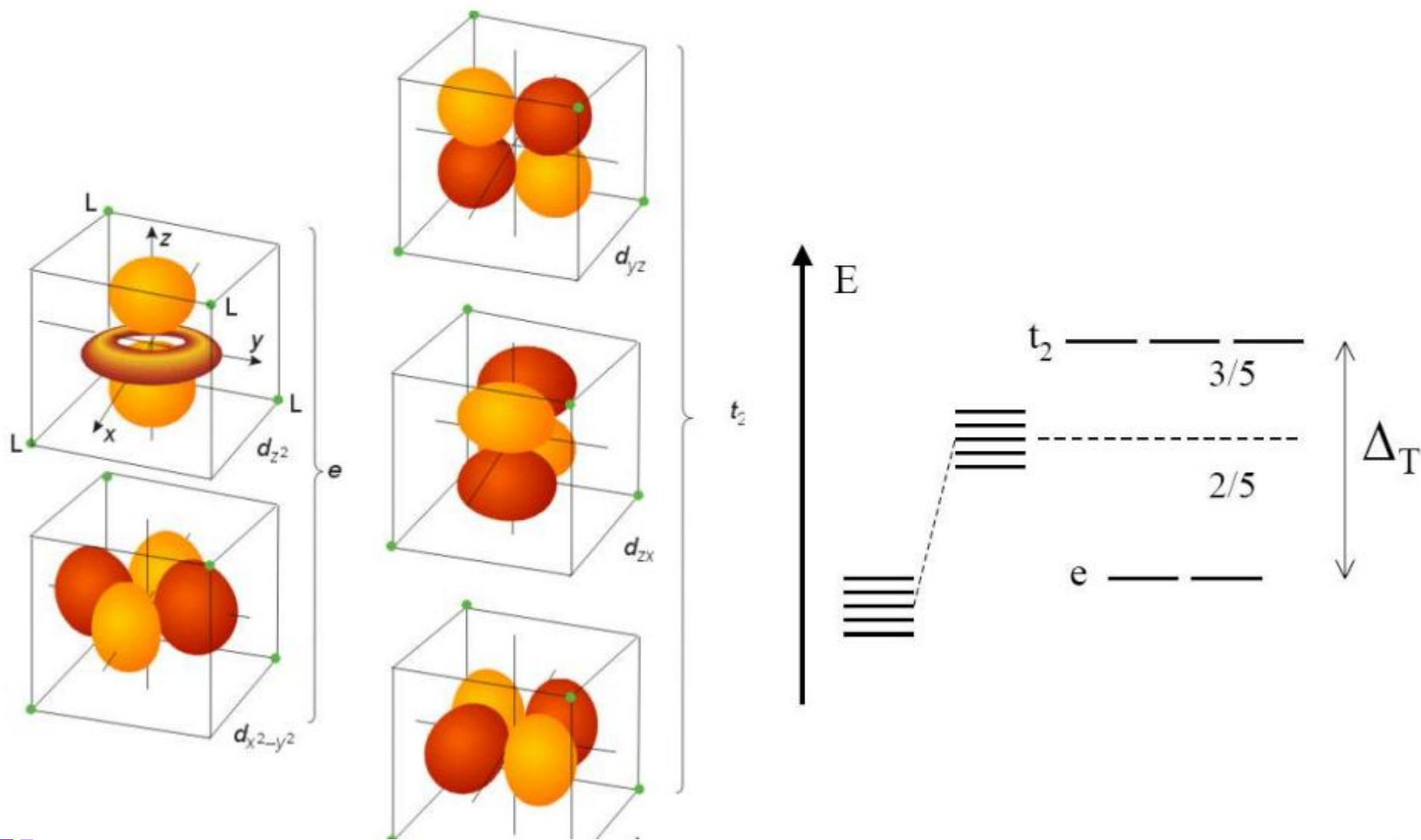
● комплексобразователь
● лиганд

Атомная орбиталь $d(xy)$

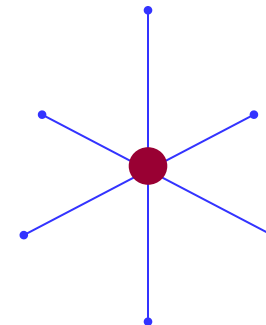
Октаэдр



Тетраэдр

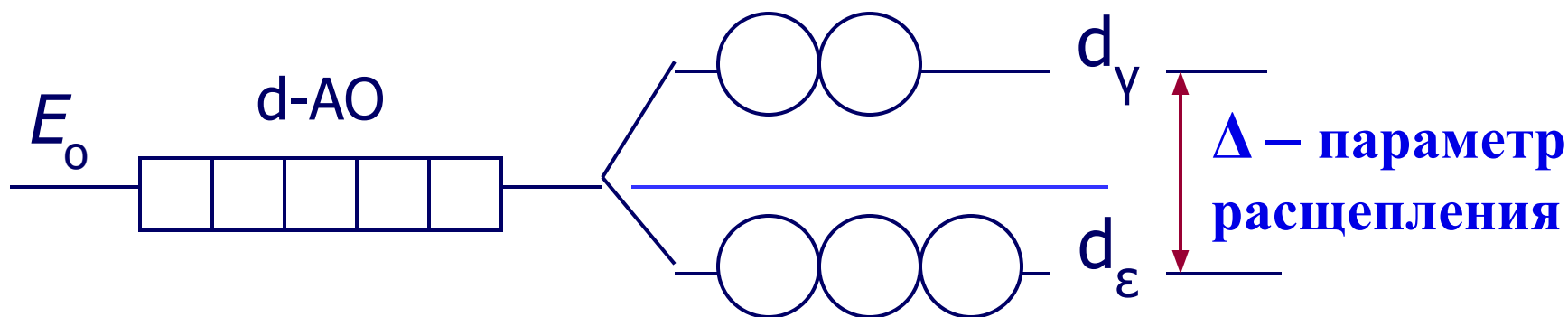


В случае $[ML_6]^{v\pm,0}$: октаэдрическое поле лигандов



- Поле **слабо** влияет (энергия падает) в случае **$d(xy)$, $d(xz)$ и $d(yz)$** , расположение АО между осями координат (**между лигандами**)

- Поле **сильно** влияет (энергия растет) в случае **$d(z^2)$ и $d(x^2-y^2)$** , располож. АО вдоль осей координат (**ближе всего к лигандам**)



$$|E_y - E_0| = 3/5 \Delta ; |E_\epsilon - E_0| = 2/5 \Delta$$

Параметры ЭСКП

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

Энергия: Дж/моль, эВ или см^{-1}

Δ_O – энергия расщепления октаэдрическим полем

P – энергия спаривания электронов

$\Delta_O > P$ сильное поле

$\Delta_O < P$ слабое поле

Δ_O зависит от:

природы и заряда центрального атома и природы лиганда
спектрохимический ряд – только для 3d металлов !

P зависит от:

природы и заряда центрального атома

Сильное поле лигандов

$\Delta_{\max}$: переход электронов
 $d_{\epsilon} \rightarrow d_{\gamma}$ **НЕВОЗМОЖЕН**

Слабое поле лигандов

$\Delta_{\min}$: переход электронов
 $d_{\epsilon} \rightarrow d_{\gamma}$ **ВОЗМОЖЕН**

Принципы заселения d_{ϵ} и d_{γ}

Сильное поле:

$d_{\epsilon} : e^{-}_{1+1+1} \rightarrow d_{\epsilon} : e^{-}_{2+2+2}$
 $\rightarrow$

$\rightarrow d_{\gamma} : e^{-}_{1+1} \rightarrow d_{\gamma} : e^{-}_{2+2}$

$d_{1,2,3}$



Слабое поле:

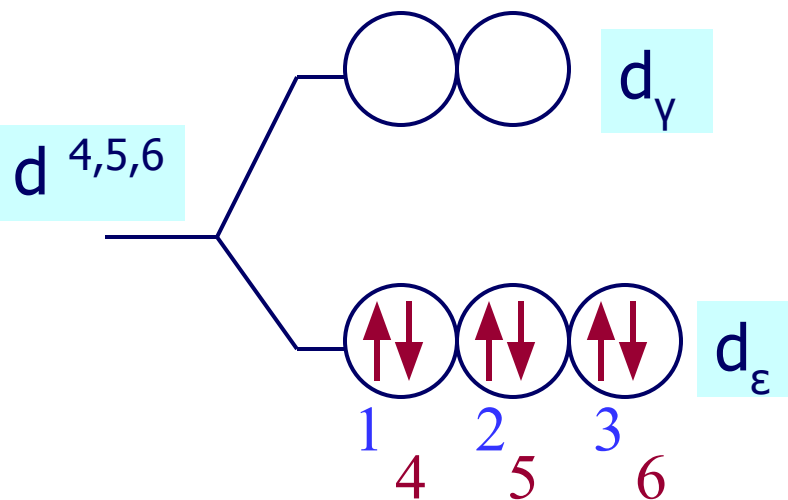
$d_{\epsilon} : e^{-}_{1+1+1} \rightarrow d_{\gamma} : e^{-}_{1+1} \rightarrow$
 $\rightarrow d_{\epsilon} : e^{-}_{2+2+2} \rightarrow d_{\gamma} : e^{-}_{2+2}$

d_{γ}

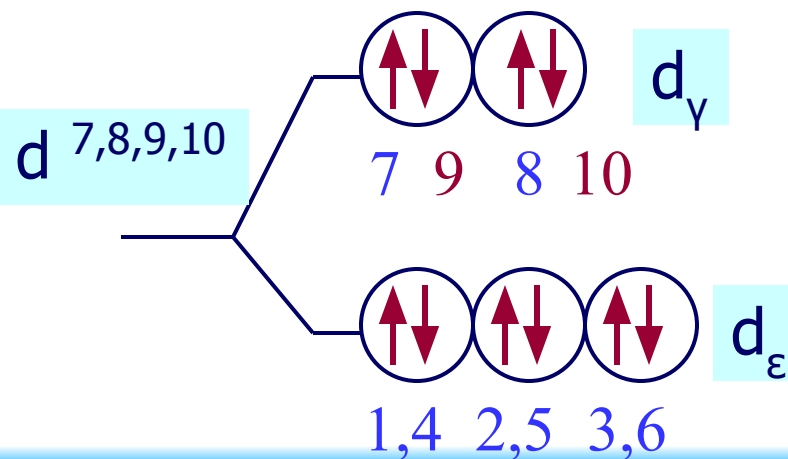
d_{ϵ}

1 2 3

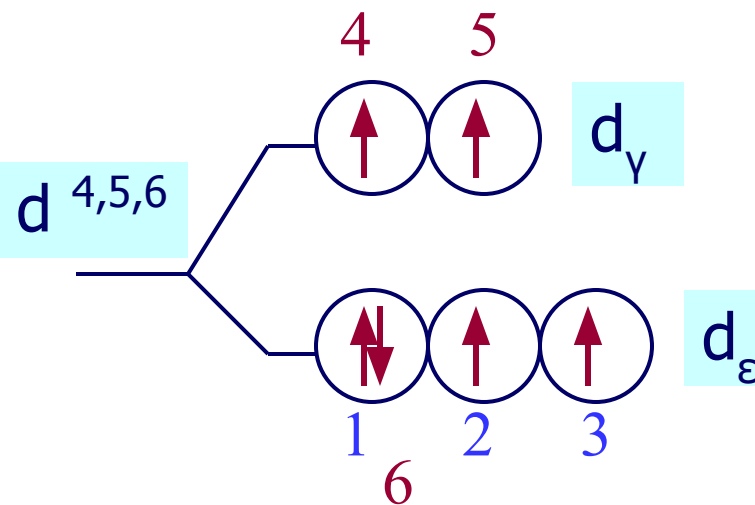
Сильное поле



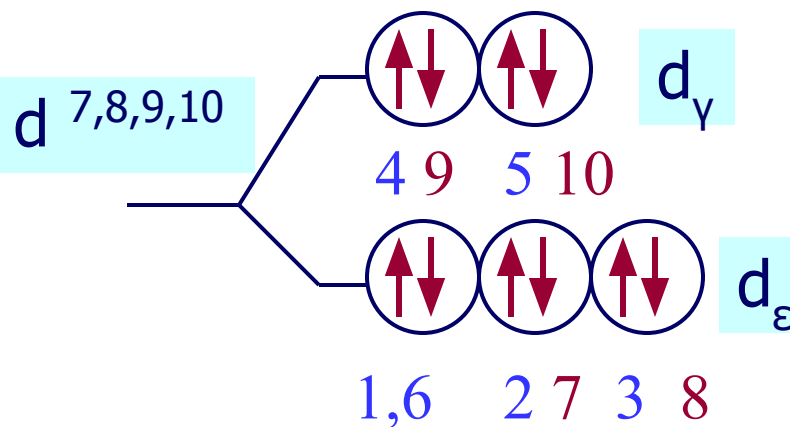
диамагнитный



Слабое поле



высоко-парамагнитный

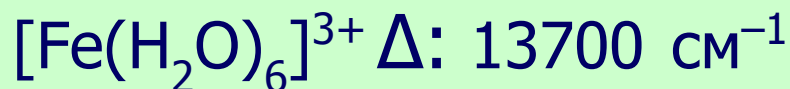
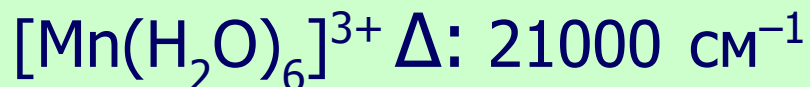
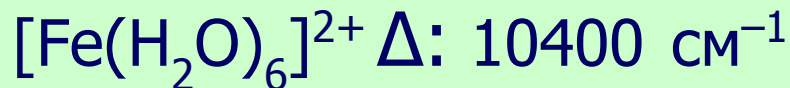
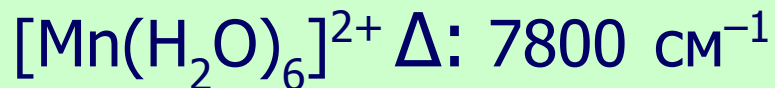


Параметр расщепления Δ и волновое число $\square \nu$

$$\Delta = h \cdot \nu = h \frac{c}{\lambda} = hc \square \nu$$

- 1 cm^{-1} соответствует ок. 12 Дж/моль
- $\Delta : 60 \div 420 \text{ кДж/моль}$ или $5000 \div 35000 \text{ cm}^{-1}$

Примеры



$\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$



$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

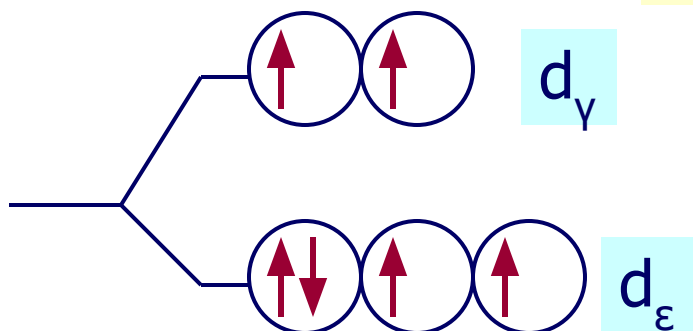
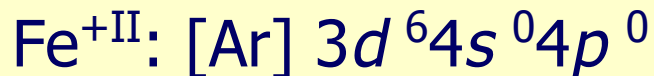


$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

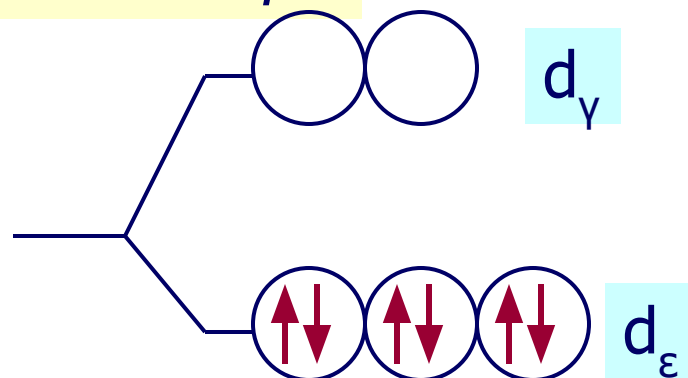


$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Лиганды слабого и сильного поля

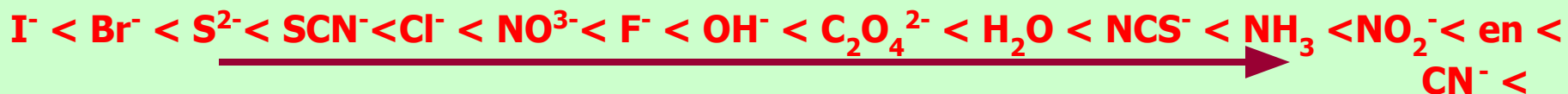


парамагн. $[\text{FeF}_6]^{4-}$



диамагн. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

Спектрохимический ряд лигандов,
вдоль которого Δ растёт:

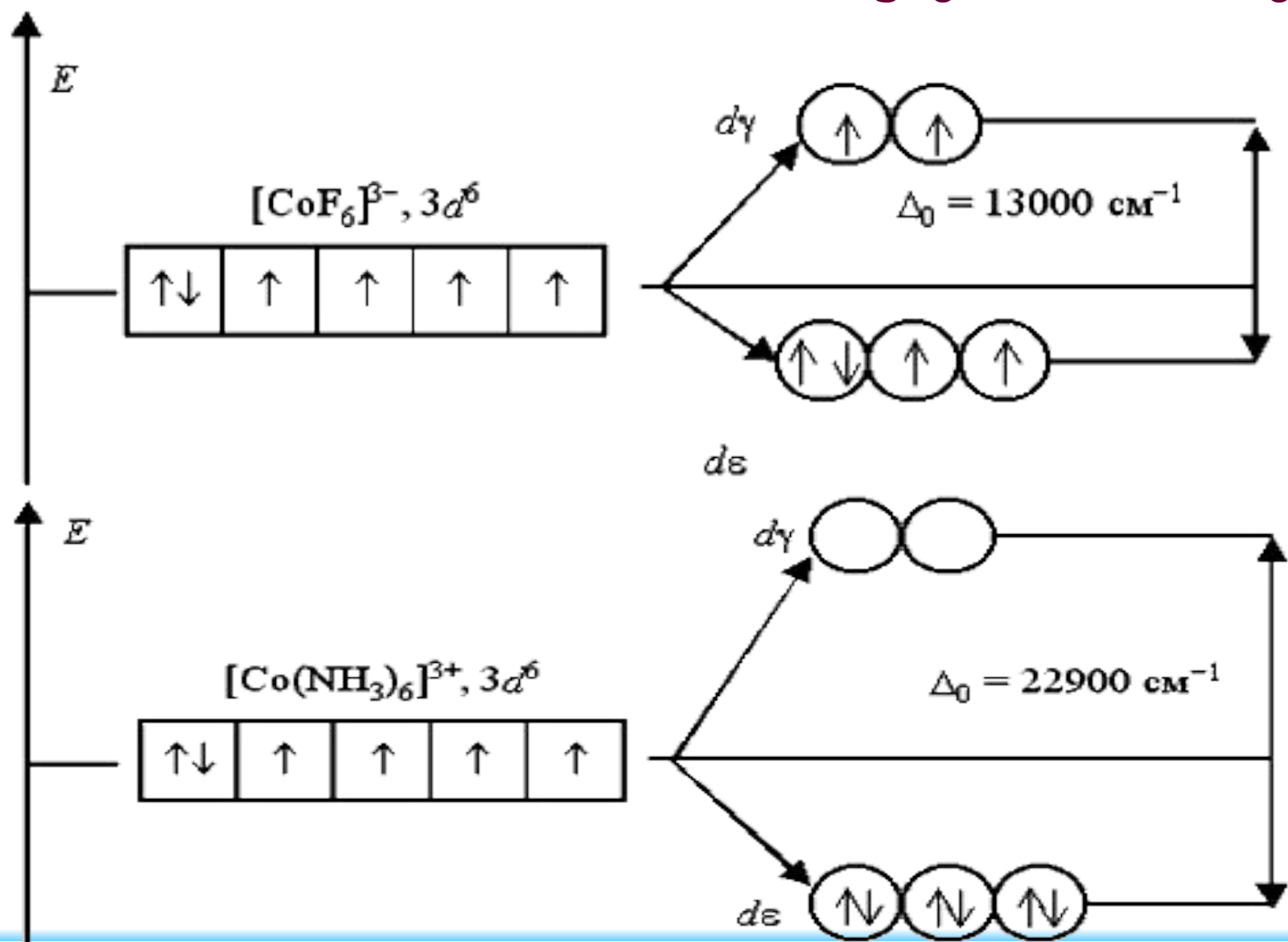


Увеличение силы поля лигандов

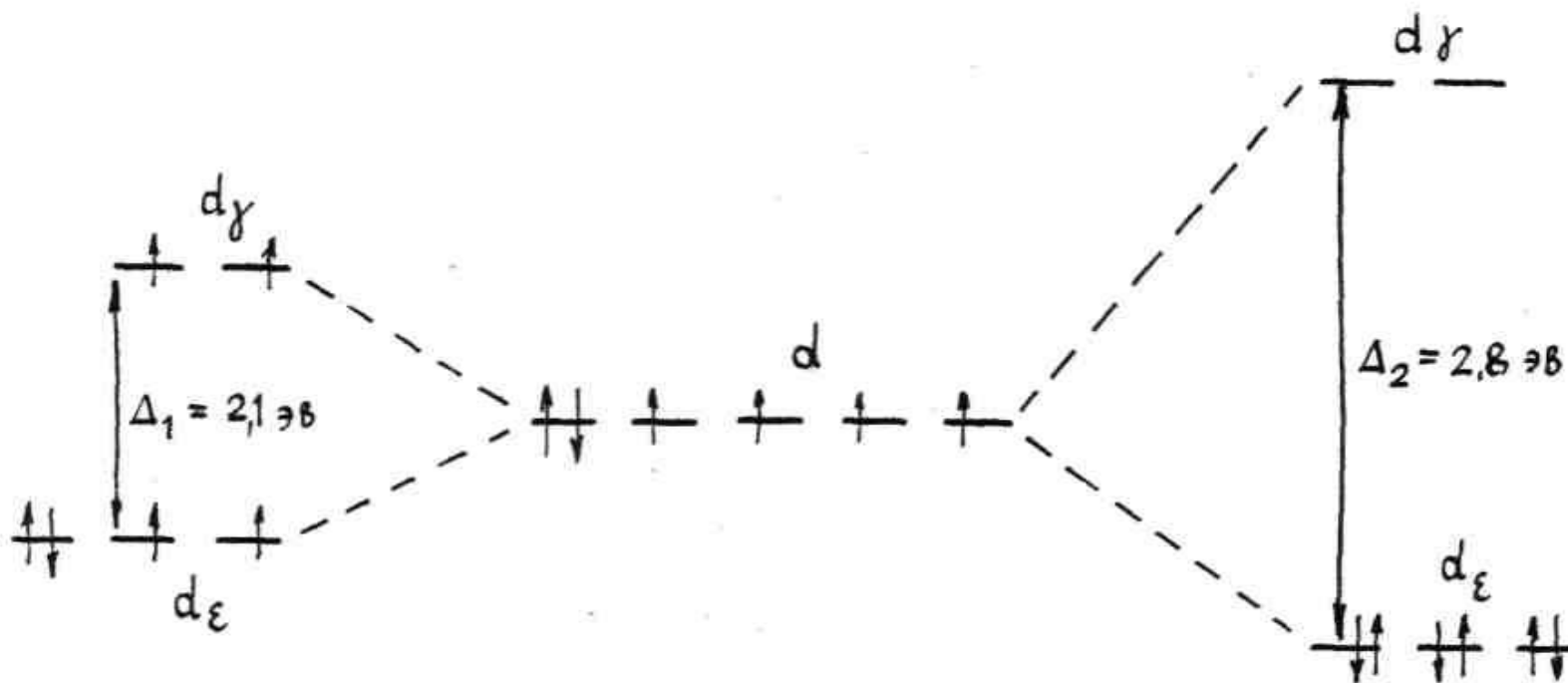
Реализация спиновых состояний у ионов с конфигурациями d^4 - d^7

Электронная конфигурация координа. иона	Ион-КО-ль	$P, \text{см}^{-1}$	Лиганды	$\Delta, \text{см}^{-1}$	Электр. конфигурация октаэдр. иона	Спиновое состояние
d^4	Cr^{2+}	23500	H_2O	13900	$d_\epsilon^3-d_\gamma^1$	BC
	Mn^{3+}	28000	H_2O	21000	$d_\epsilon^3-d_\gamma^1$	BC
d^5	Mn^{2+}	25200	H_2O	7800	$d_\epsilon^3-d_\gamma^2$	BC
	Fe^{3+}	30000	H_2O	13700	$d_\epsilon^3-d_\gamma^2$	BC
	Fe^{2+}	17700	H_2O	10400	$d_\epsilon^4-d^2$	BC
d^6		17700	CN^-	33000	$d_\epsilon^6-d_\gamma^0$	HC
	Co^{3+}	21000	F^-	13000	$d^4-d_\gamma^2$	BC
		21000	NH_3	23000	$d_\epsilon^6-d_\gamma^0$	HC
d^7	Co^{2+}	22500	H_2O	10100	$d_\epsilon^5-d_\gamma^2$	BC

Электронное строение октаэдрических комплексных ионов $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ и $[\text{CoF}_6]^{3-}$.

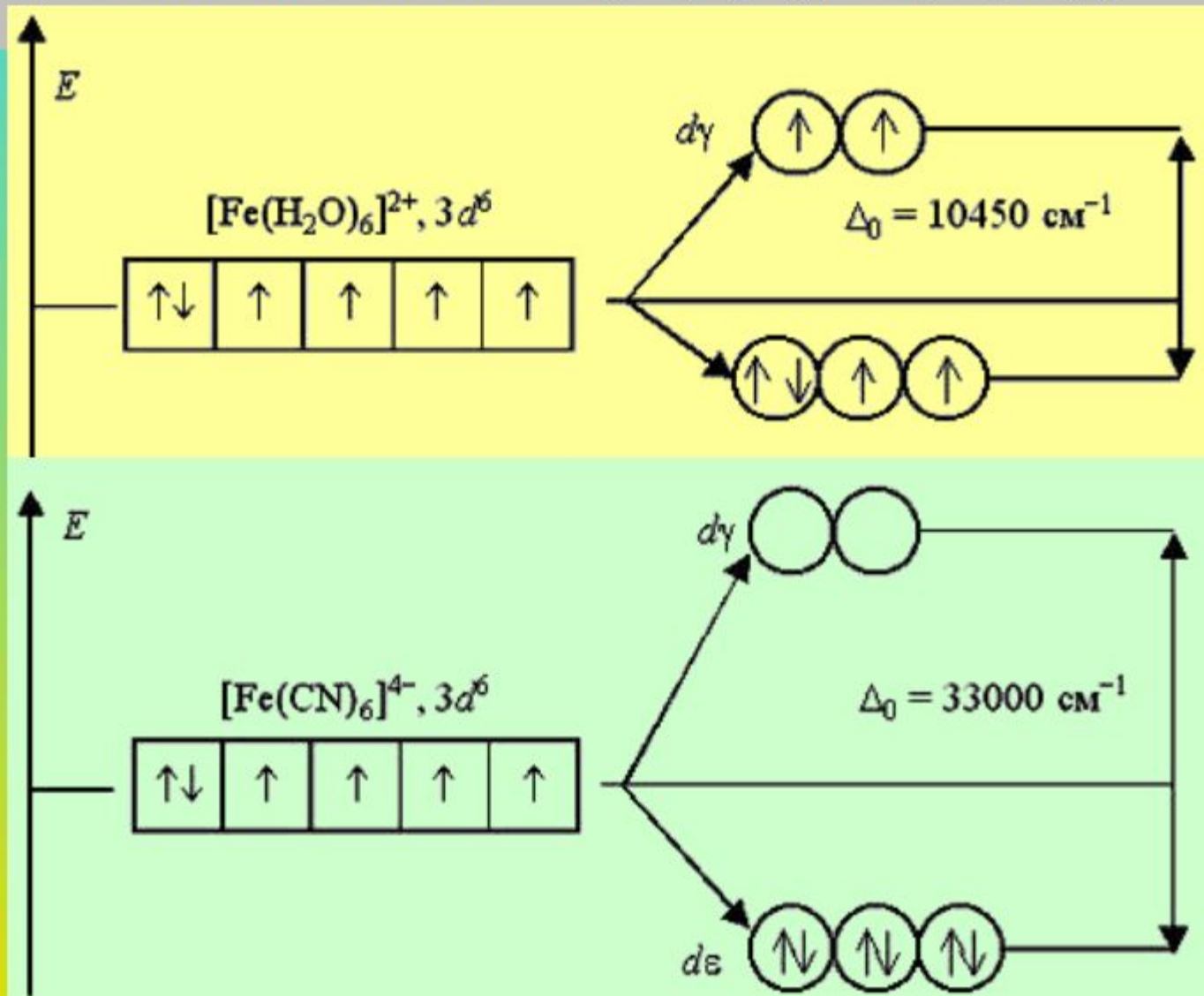


Распределение d -электронов иона Co^{3+} в октаэдрических комплексах $[\text{CoF}_6]^{3-}$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$



Теория кристаллического поля

- Схемы распределения электронов по орбиталям в октаэдрическом поле для ионов $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$



Расщепление d-подуровня

Величина параметра расщепления также зависит от симметрии комплекса.

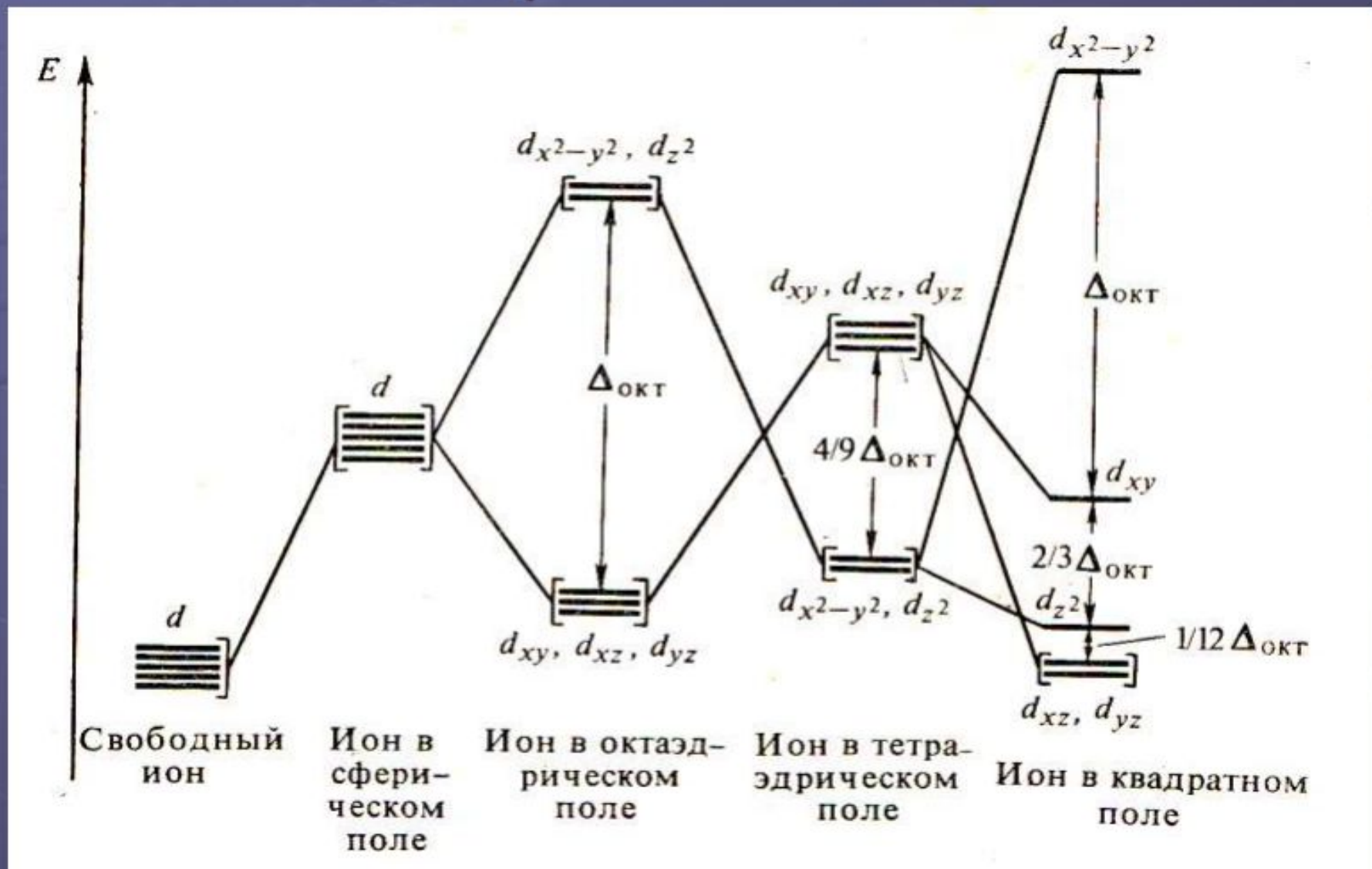
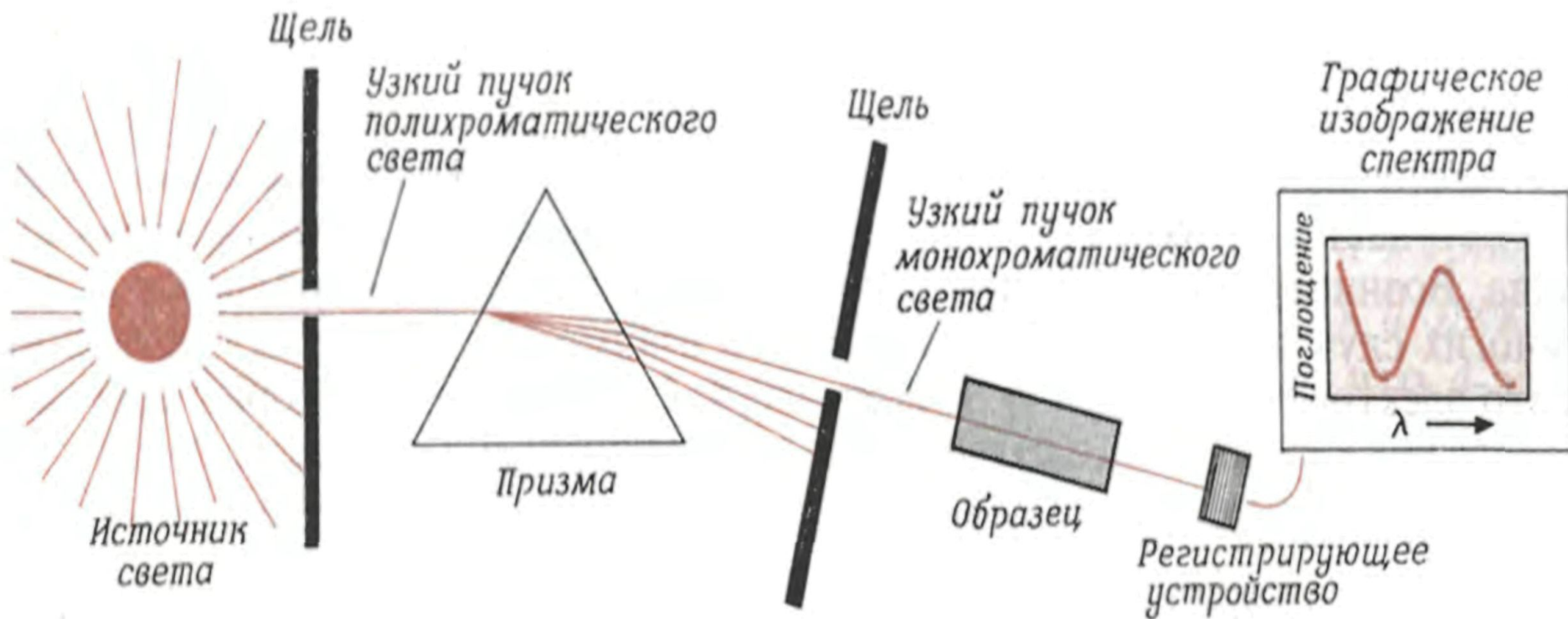
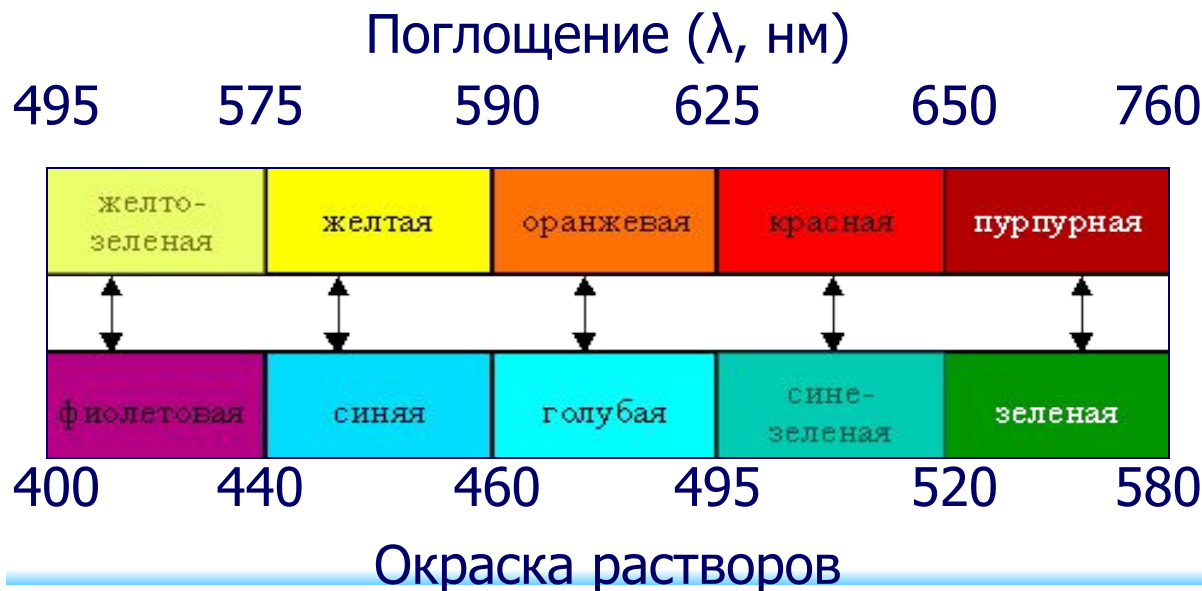


Схема экспериментальной установки для измерения спектра поглощения раствора



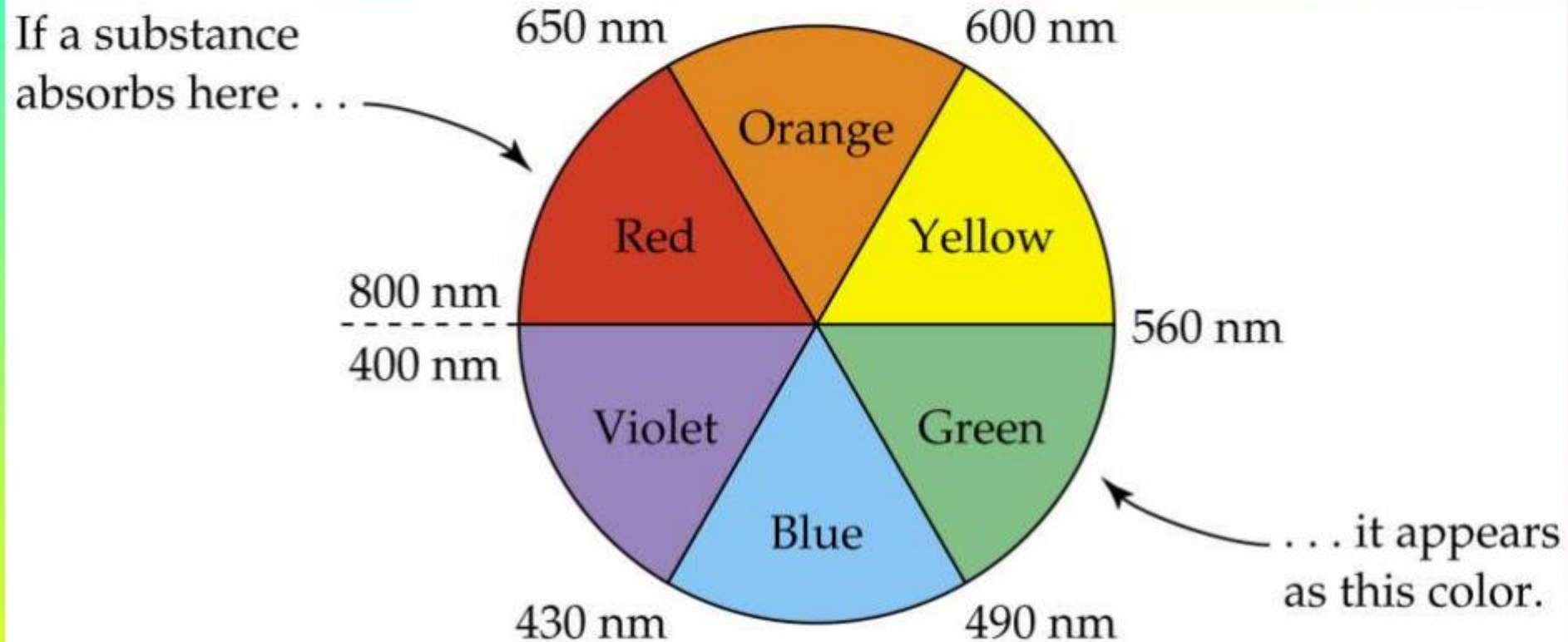
Цветность комплексных соединений

- При облучении образца вещества светом видимой части спектра может наблюдаться:
- **-отсутствие поглощения** света (образец **бесцветен**)
- **-полное поглощение** света (образец **черный**)
- **-поглощение света определенной длины волны** (образец **имеет цвет**, дополнительный к поглощенному узкому участку спектра)

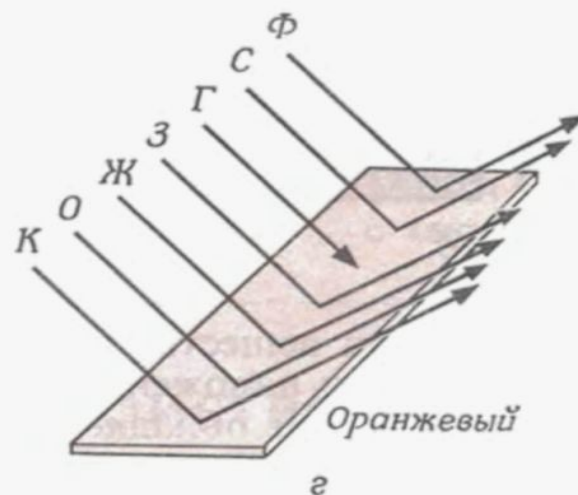
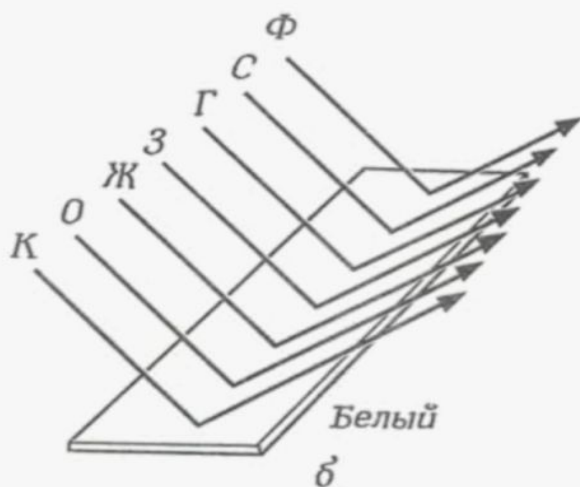
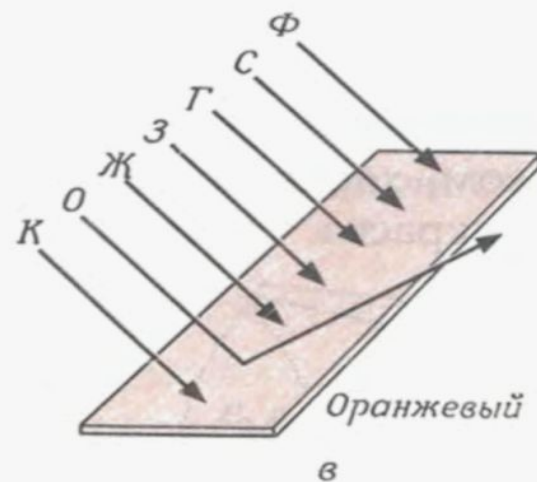
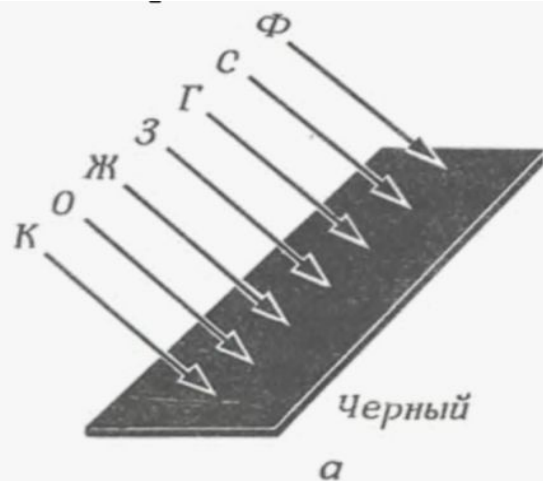


Цвет раствора или кристаллов определяется частотой полос поглощения видимого света

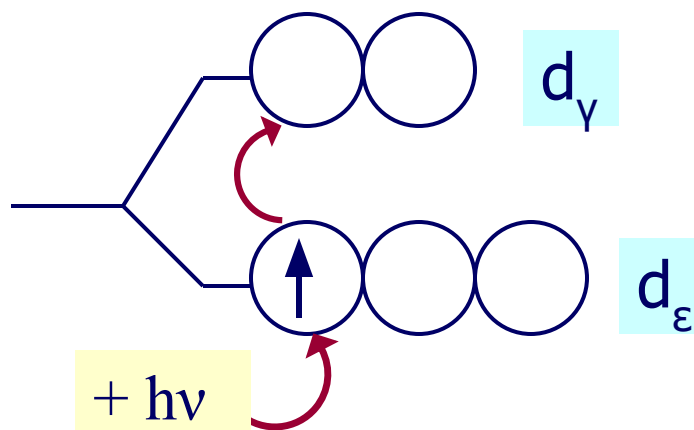
Поглощение света и видимая окраска



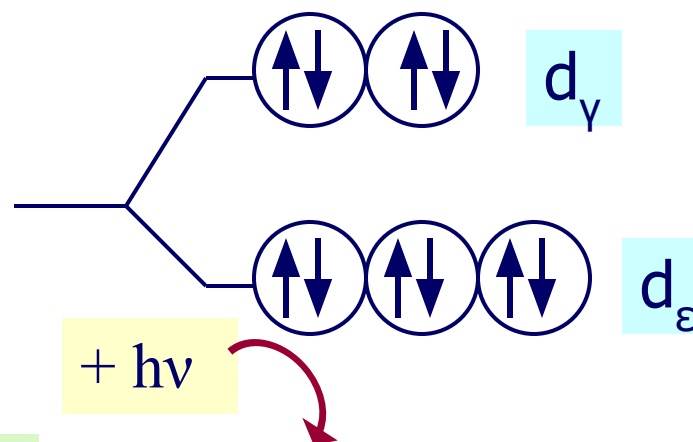
Окраска предмета и поглощение света его поверхностью



фиолет. $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$



бесцв. $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$



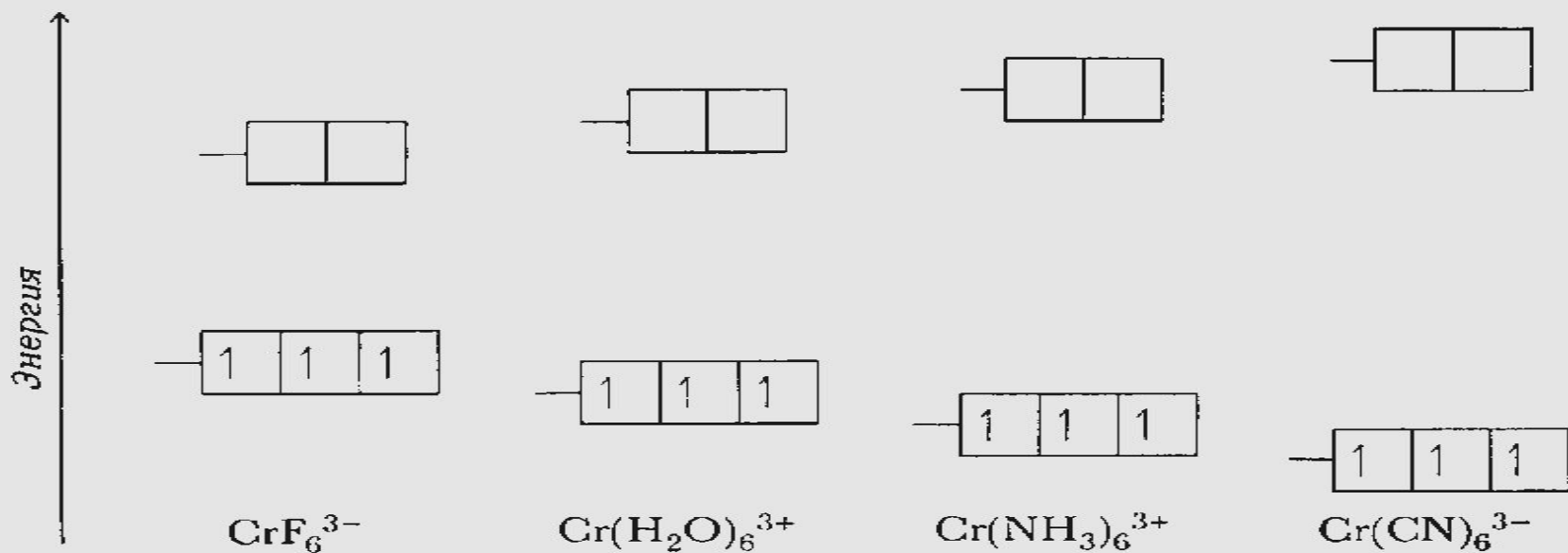
при пропускании света через водный раствор, содержащий катионы гексаакватитанат(III) $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, обнаруживается **полоса поглощения света в желто-зеленой** области спектра (20300 см^{-1} , $\lambda = 500 \text{ нм}$) и **раствор приобретает фиолетовый цвет** (дополнительный к поглощенному желто-зеленому)

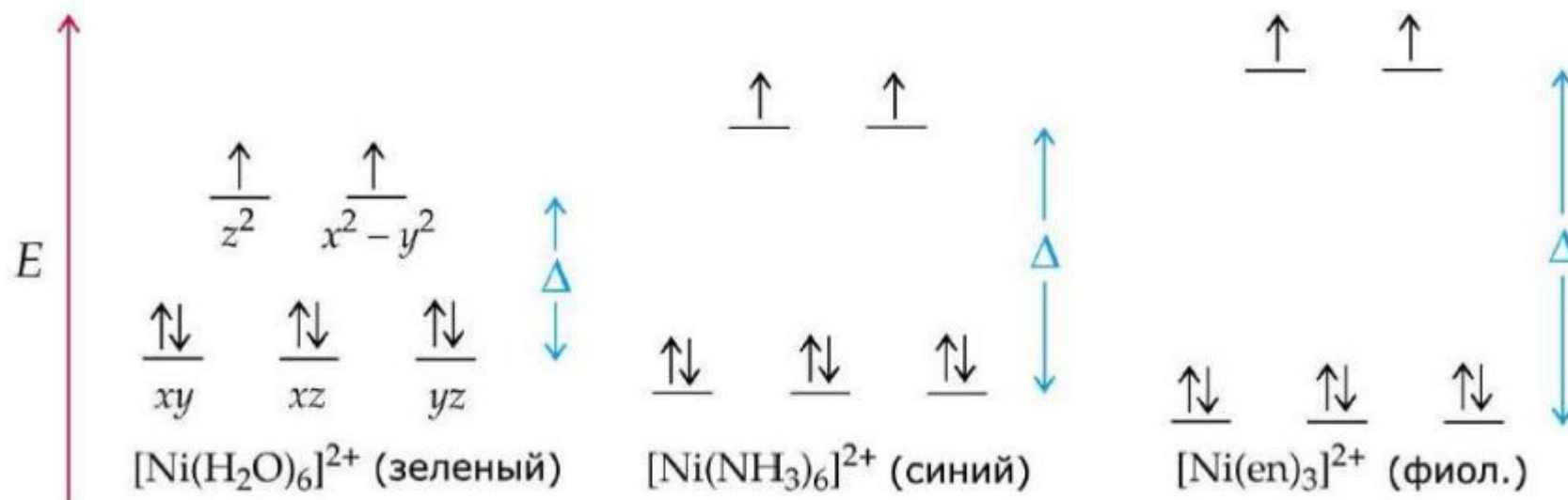
- Комплексы $\text{Sc}(\text{III})$, $\text{Cu}(\text{I})$, $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$ и др. **не поглощают** энергии в видимой части спектра и поэтому **бесцветны**

Влияние природы лиганда на Δ_o – энергию расщепления d-подуровня

Длины волн полос поглощения комплексов, зависящих от энергии расщепления кристаллическим полем ($\Delta = hc/\lambda$, $\lambda = hc/\Delta$), имеют следующие значения:

значения:	Δ	λ	поглощает	выделяет
$[\text{CrF}_6]^{3-}$:	17900 см^{-1} ;	560 нм	лимонно-желтый ↓	фиолетовый ↑
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$:	17600 см^{-1} ;	570 нм	желтоватый ↓	сине-фиолетовый ↑
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$:	23200 см^{-1} ;	430 нм	синий ↓	желтый ↑





Окраска соединений, спектральная область и длина волны поглощаемого ими света и соответствующая разность энергий между электронными уровнями

Окраска соединения	Спектральная область поглощаемого света	Приблизительная длина волны поглощаемого света, нм	Разность энергий между электронными уровнями, см ⁻¹
Бесцветная	Ультрафиолетовая	<400	>25000
Лимонно-желтая	Фиолетовая	410	24400
Желтая	Синяя	430	23200
Оранжевая	Голубая	480	20800
Красная	Зелено-голубая	500	20000
Пурпурная	Зеленая	530	18900
Фиолетовая	Лимонно-желтая	560	17900
Синяя	Желтая	580	17 300
Голубая	Оранжевая	610	16400
Зелено-голубая	Красная	680	14700
Зеленая	Пурпурно-красная	720	13900
Бесцветная	Инфракрасная	>720	13900

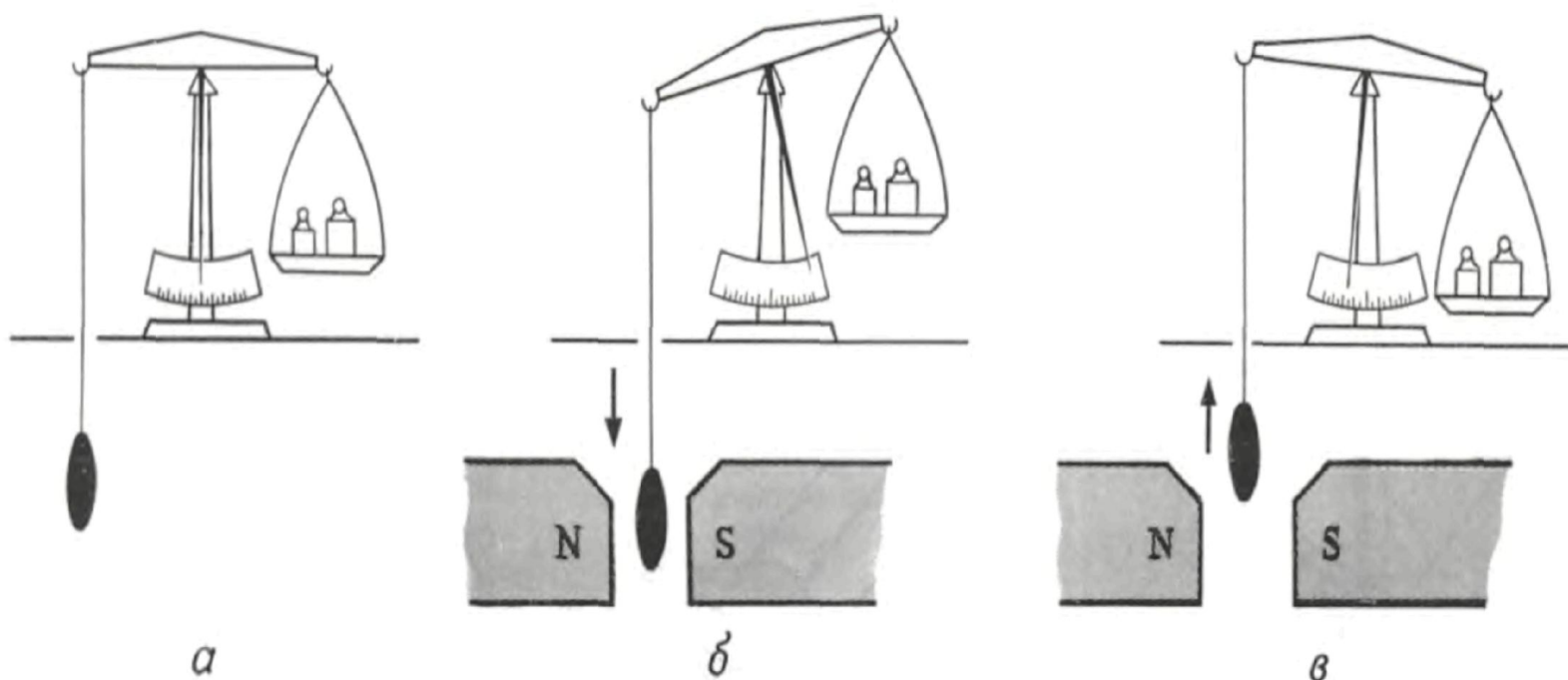
Примеры комплексных соединений различных цветов

	Fe ^{II}	Fe ^{III}	Co ^{II}	Cu ^{II}	Al ^{III}	Cr ^{III}
Гидратированный ион	[Fe(H ₂ O) ₆] ²⁺ Бледно-зелёный	[Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺ Жёлто-коричневый	[Co(H ₂ O) ₆] ²⁺ Розовый	[Cu(H ₂ O) ₆] ²⁺ Серо-голубой	[Al(H ₂ O) ₆] ³⁺ Бесцветный	[Cr(H ₂ O) ₆] ³⁺ Бледно-зелёный
ОН ⁻ , разб. раствор	[Fe(H ₂ O) ₄ (OH) ₂] Светло-зелёный	[Fe(H ₂ O) ₃ (OH) ₃] Коричневый	[Co(H ₂ O) ₄ (OH) ₂] Голубой	[Cu(H ₂ O) ₄ (OH) ₂] Синий	[Al(H ₂ O) ₃ (OH) ₃] Белый	[Cr(H ₂ O) ₃ (OH) ₃] Зелёный
ОН ⁻ , конц. раствор	[Fe(H ₂ O) ₄ (OH) ₂] Светло-зелёный	[Fe(H ₂ O) ₃ (OH) ₃] Коричневый	[Co(H ₂ O) ₄ (OH) ₂] Голубой	[Cu(H ₂ O) ₄ (OH) ₂] Синий	[Al(OH) ₄] ⁻ Бесцветный	[Cr(OH) ₆] ³⁻ Бледно-зелёный
NH ₃ , разб. раствор	[Fe(H ₂ O) ₄ (OH) ₂] Светло-зелёный	[Fe(H ₂ O) ₃ (OH) ₃] Коричневый	[Co(H ₂ O) ₄ (OH) ₂] Голубой	[Cu(H ₂ O) ₄ (OH) ₂] Синий	[Al(H ₂ O) ₃ (OH) ₃] Белый	[Cr(H ₂ O) ₃ (OH) ₃] Зелёный
NH ₃ , конц. раствор	[Fe(H ₂ O) ₄ (OH) ₂] Светло-зелёный	[Fe(H ₂ O) ₃ (OH) ₃] Коричневый	[Co(NH ₃) ₆] ²⁺ Жёлтый	[Cu(NH ₃) ₄ (H ₂ O) ₂] ²⁺ Темно-синий	[Al(H ₂ O) ₃ (OH) ₃] Белый	[Cr(NH ₃) ₆] ³⁺ Бледно-зелёный
CO ₃ ²⁻	FeCO ₃ Светло-зелёный	[Fe(H ₂ O) ₃ (OH) ₃] Коричневый	CoCO ₃ Розовый	CuCO ₃ Голубой		

Измерение магнитного момента вещества с помощью весов Гюи

Образец взвешивают в отсутствие магнитного поля (а) и при наложенном магнитном поле (б и в)

- Если образец **ВТЯГИВАЕТСЯ** в магнитное поле (б), он обладает **парамагнитными** свойствами
- Если же **ВЫТАЛКИВАЕТСЯ** из магнитного поля (в) – он обладает **диамагнитными** свойствами



Магнитные свойства

- Для комплексов 3d-элементов расчетное значение магнитного момента (в магнетонах Бора - мБ):

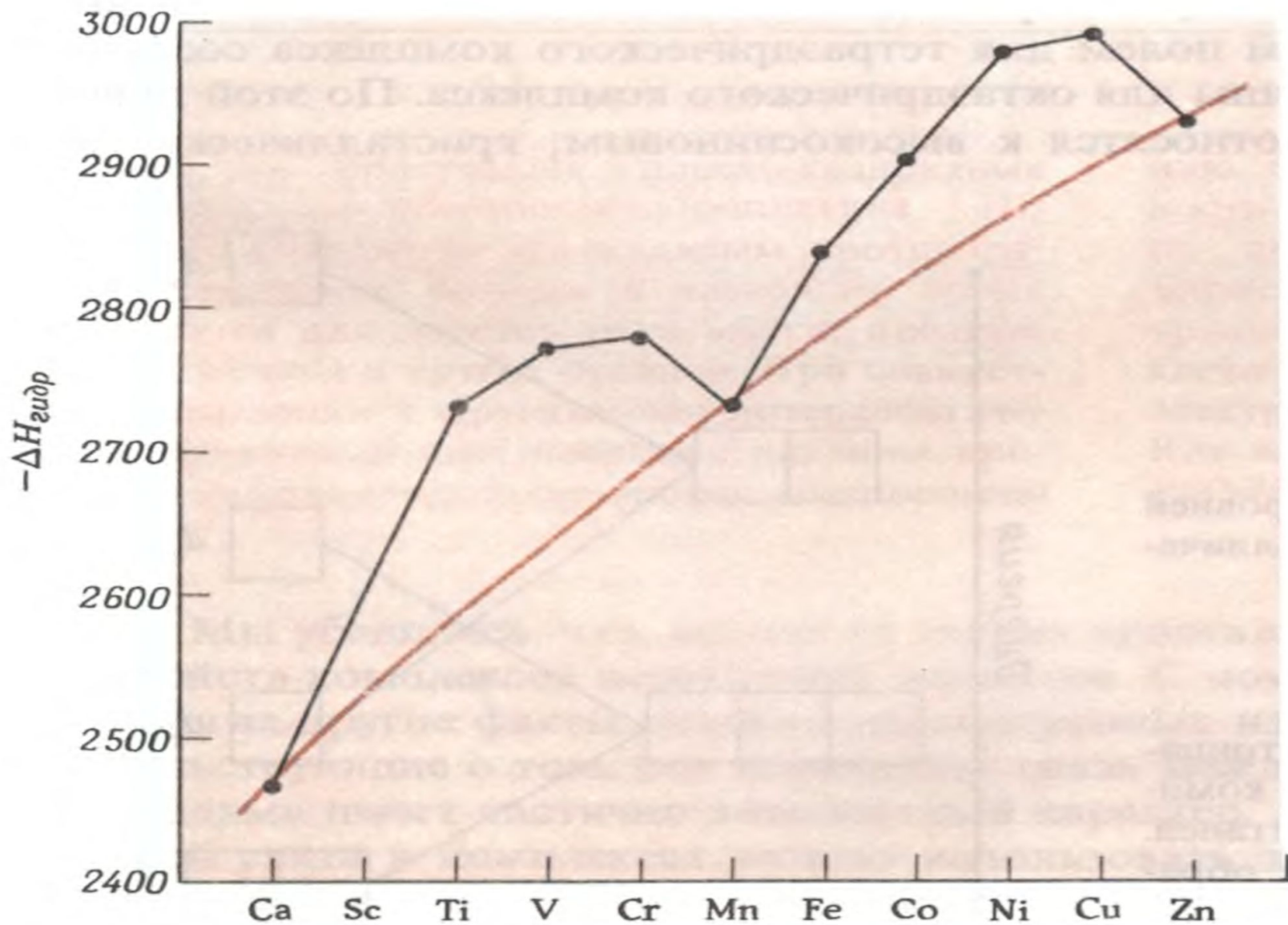
$$\mu_{эфф} = \sqrt{n(n+2)}$$

где n – число неспаренных электронов у центрального атома

Магнитные моменты высокоспиновых КС

Metal ion	d^n configuration	S	$\mu_{\text{eff}}(\text{spin-only}) / \mu_{\text{B}}$
Sc ³⁺ , Ti ⁴⁺	d^0	0	0
Ti ³⁺	d^1	$1/2$	1.73
V ³⁺	d^2	1	2.83
V ²⁺ , Cr ³⁺	d^3	$3/2$	3.87
Cr ²⁺ , Mn ³⁺	d^4	2	4.90
Mn ²⁺ , Fe ³⁺	d^5	$5/2$	5.92
Fe ²⁺ , Co ³⁺	d^6	2	4.90
Co ²⁺	d^7	$3/2$	3.87
Ni ²⁺	d^8	1	2.83
Cu ²⁺	d^9	$1/2$	1.73
Zn ²⁺	d^{10}	0	0

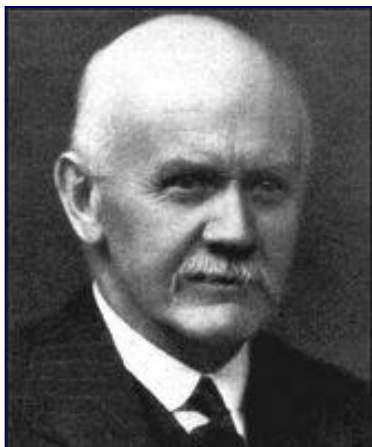
Энтальпия гидратации ионов $[M(H_2O)_6]^{2+}$



ЭСКП двухзарядных ионов металлов в высокоспиновых комплексах $[M(H_2O)_6]^{2+}$

Ион	Число 3d-электронов	Число электронов на орбиталях нижнего уровня энергии	Число электронов на орбиталях верхнего уровня энергии	ЭСКП, в единицах Δ
Ca^{2+}	0	0	0	0
Sc^{2+}	1	1	0	0,4
Ti^{2+}	2	2	0	0,8
V^{2+}	3	3	0	1,2
Cr^{2+}	4	3	1	0,6
Mn^{2+}	5	3	2	0
Fe^{2+}	6	4	2	0,4
Co^{2+}	7	5	2	0,8
Ni^{2+}	8	6	2	1,2
Cu^{2+}	9	6	3	0,6
Zn^{2+}	10	6	4	0

Правило Сиджвика для определения состава комплексов



Н.-В. Сиджвик
(1873 –1952)

- Устойчивым является комплекс, в котором реализована 18-эл-ная оболочка из s-, p- и d-электронов **Me** и **x** эл. пар лигандов (L)
- ${}_{26}\text{Fe}^0 [\text{Ar}]3d^64s^2 || {}_{36}\text{Kr}$
- $18 - 8 = 10e^-$
- или $36 - 26 = 10e^-$
- $x = 10/2 = 5$ эл.пар (5 молекул CO)
- $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ пентакарбонилжелезо

Правило Сиджвика (примеры)

- * $_{27}\text{Co}^0 [\text{Ar}]3\text{d}^74\text{s}^2 ||_{36}\text{Kr}$
- * $18 - 9 = 9e^-$;
- * $x = 9/2 = 4,5 (?)$
- * радикал $[\cdot\text{Co}(\text{CO})_4]$
- * тетракарбонилкобальт
(неуст.)
- * димер $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ (уст.)
- октакарбонилдикобальт

- $_{23}\text{V}^0 [\text{Ar}]3\text{d}^34\text{s}^2 ||_{36}\text{Kr}$
- $18 - 5 = 13e^-$;
- $x = 13/2 = 6,5 (?)$
- радикал $[\cdot\text{V}(\text{CO})_6]$ (неуст.)
- или компл.соединение
состава $\text{K}[:\text{V}^{-\text{I}}(\text{CO})_6]$
гексакарбонилванадат(-I)
калия (уст.)

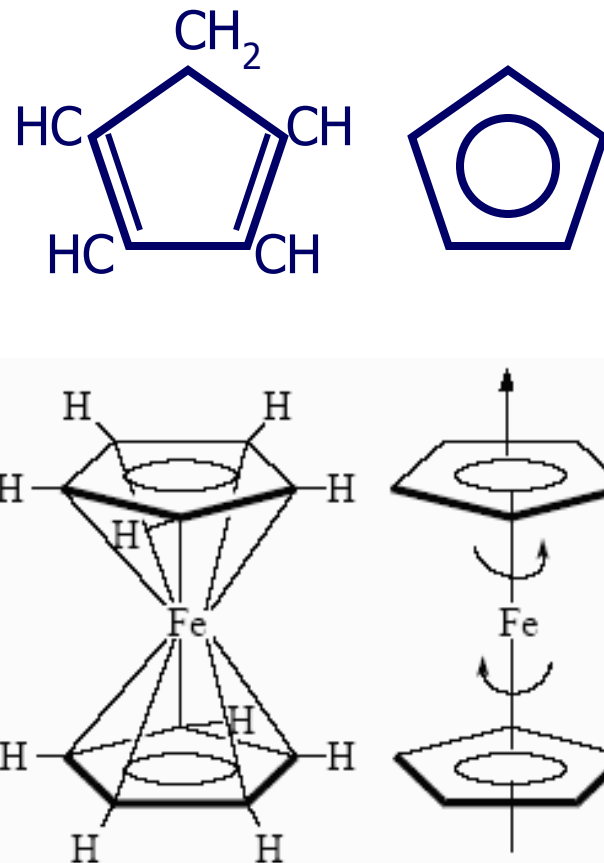
π-комплексы

L – этилен C_2H_4 , бензол C_6H_6 ,
циклопентадиен C_5H_6 и т.п.

- **Получение:**
- цикlopентадиен C_5H_6 –
слабая кислота HL
- $2 Na + 2HL = 2NaL + H_2\uparrow$
циклопентадиенилнатрий
- $FeCl_2 + 2Na(C_5H_5) (+thf) =$
 $= [Fe^{+II}(C_5H_5)_2] + 2NaCl$
(в среде тетрагидрофурана)

Другие π-комплексы:

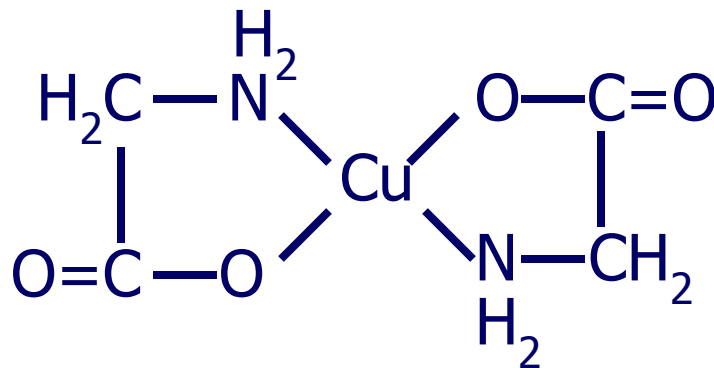
$[Cr(C_6H_6)_2]$ – дибензолхром,
 $[Mn^I(CO)_3(cp)]$ – цимантрен,
 $[Co(cp)_2]OH$



бис(циклопентадиенил)железо
 $[Fe(C_5H_5)_2]$ (ферроцен)

Хелаты

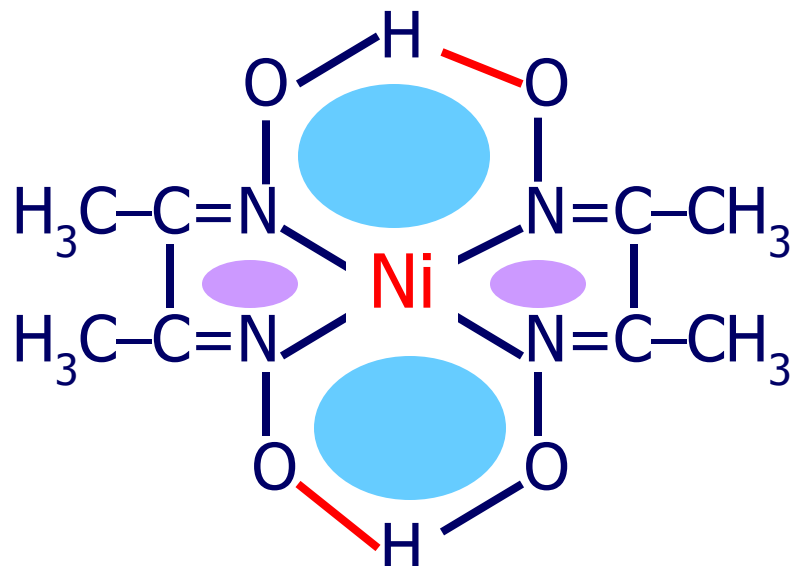
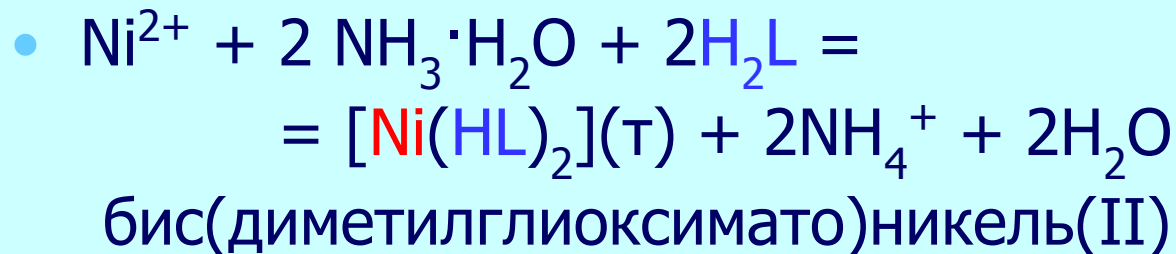
- Внутр. сфера состоит из **циклич. группировок**, включающих **M** (комплексобразователь)
- $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ – α -аминоуксусная кислота (глицин)
- $\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2 \text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH} =$
 $= [\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2] + 2 \text{H}_2\text{O}$
- $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ (глицинат-ион) - бидентатный лиганд



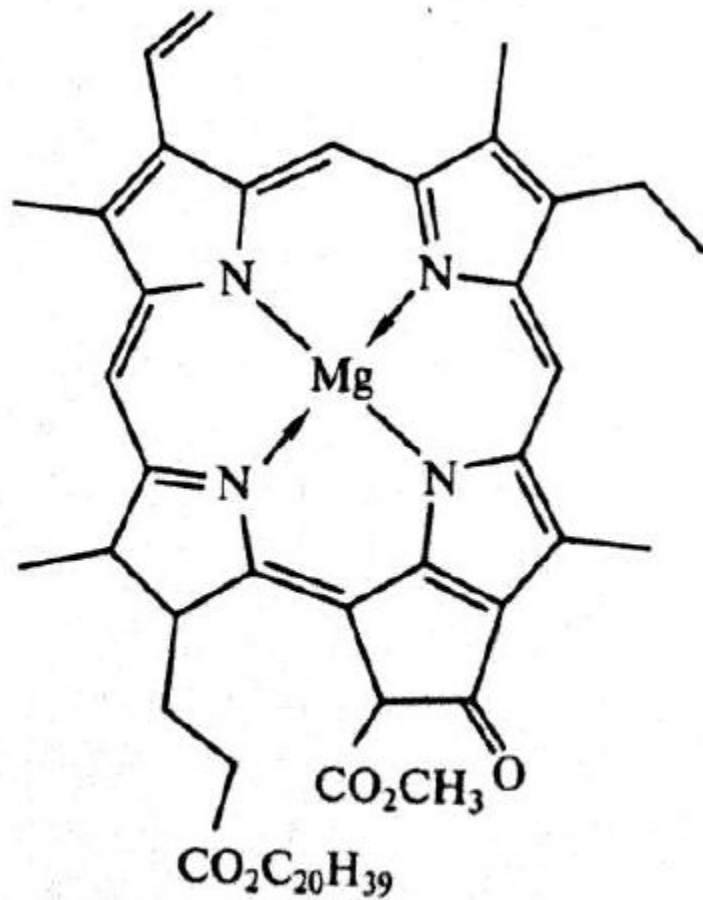


Л. А. Чугаев
(1873–1922)

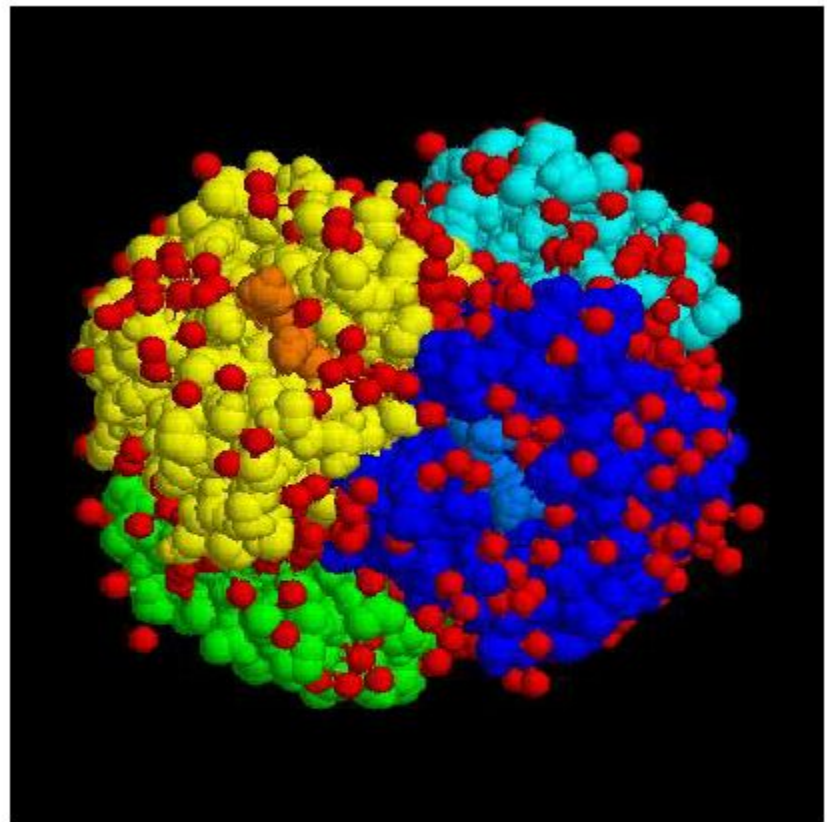
Реакция Чугаева



Комплексы жизни

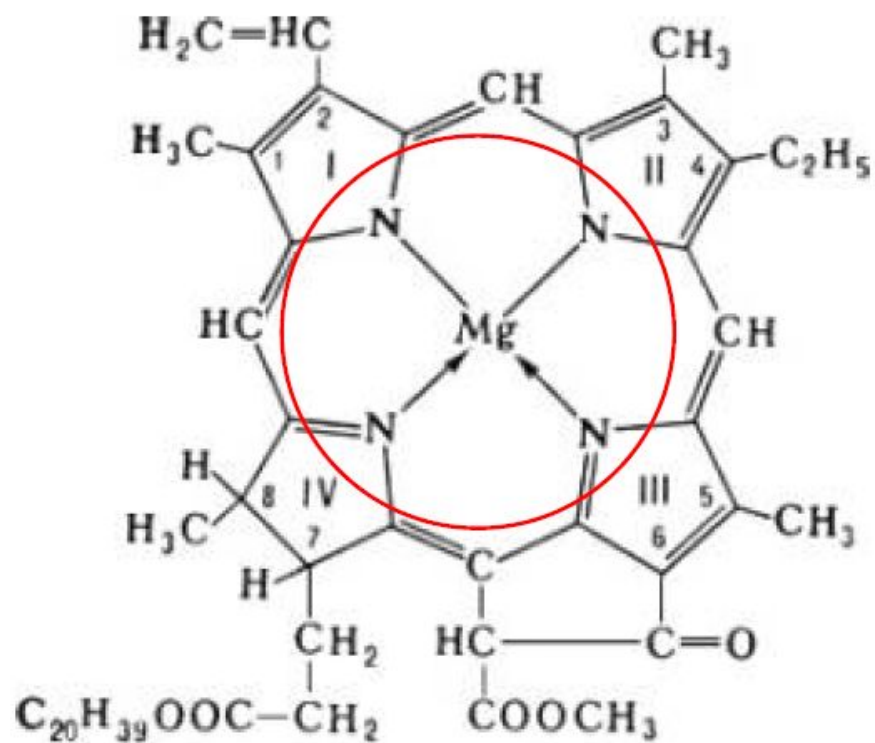


Хлорофил



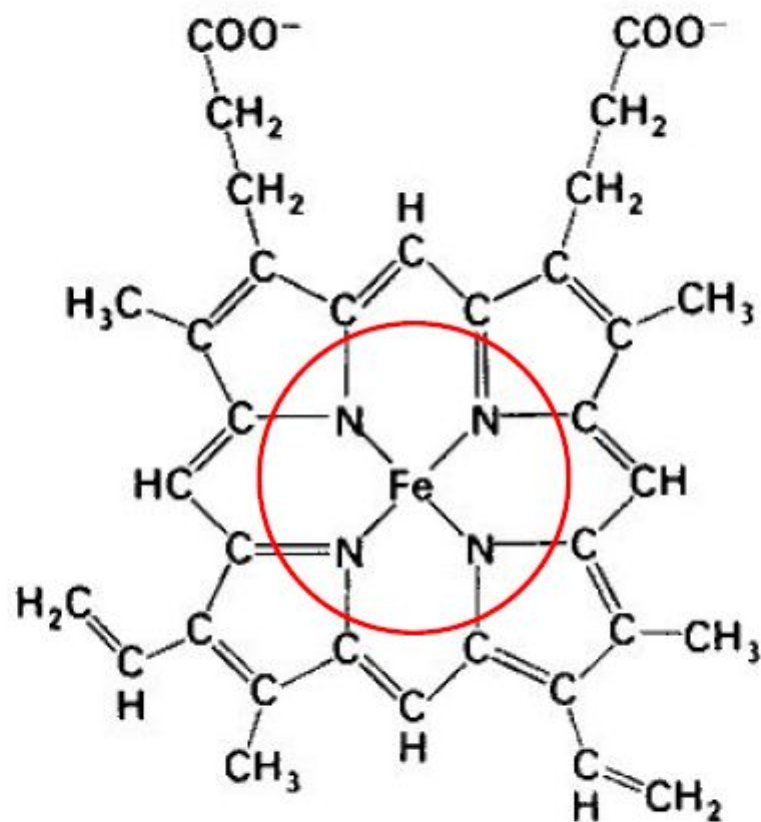
Гемоглобин

Примеры комплексов. 2



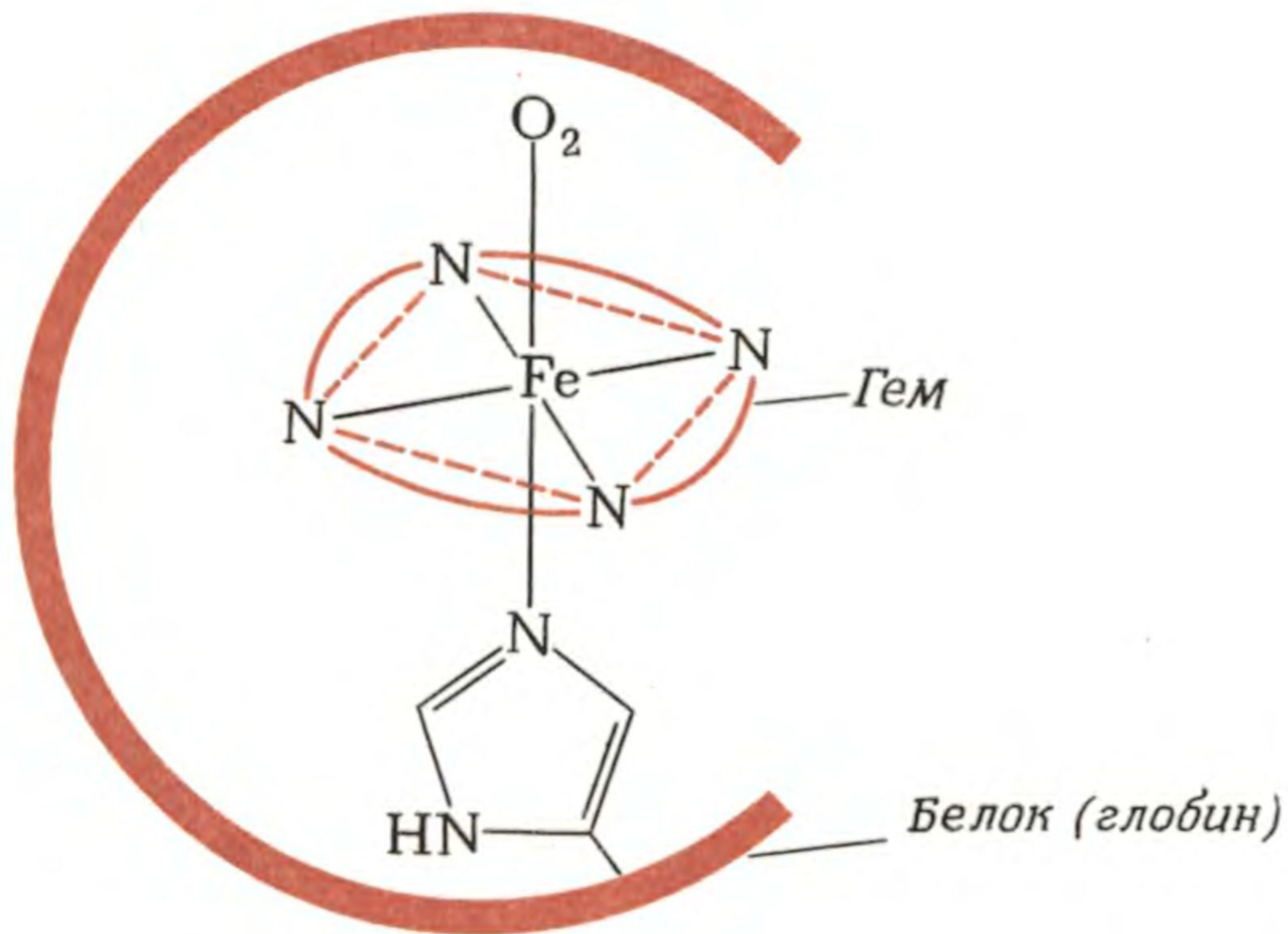
Хлорофилл – вещество, поглощающее свет при фотосинтезе

Примеры комплексов. 3

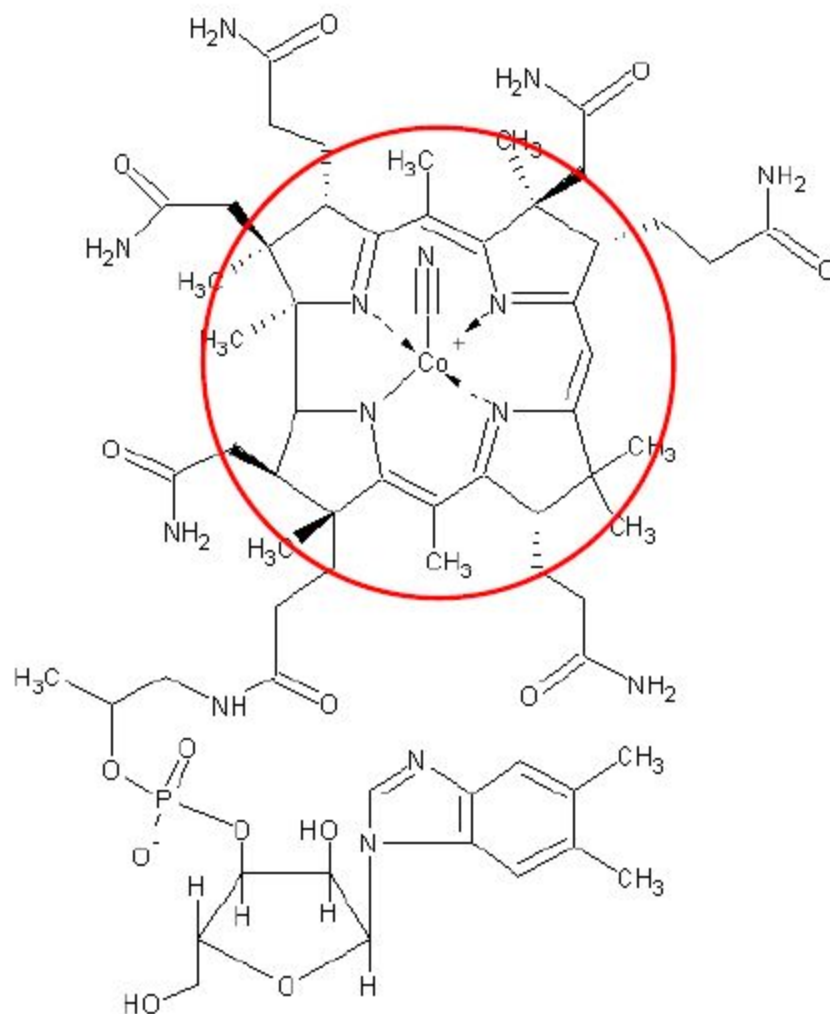


Heme
(Fe-protoporphyrin IX)

Гем – составная часть гемоглобина



Примеры комплексов. 4



Витамин В12

Особенности ТКП

Метод ТКП прост и объясняет и предсказывает:

- 1) Геометрическое строение комплексов
- 2) Электронное строение комплексов
- 3) Магнитные свойства комплексов
- 4) Окраску комплексов

ТКП не рассматривает особенности строения лигандов $\Rightarrow$
Не объясняет и не предсказывает:

- 1) Положение лигандов в спектрохимическом ряду
- 2) Образование кратных связей M-M и M-L
- 3) Образование π -связи M-L

Основы ММО для комплексов

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 ЦА и лигандов (ковалентного взаимодействия)
- Уитываются не только d-орбитали ЦА, но и s, p...
- Учитывается строение лигандов
- Взаимодействие двух АО (ЦА и 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 правила Хунда

ММО для комплексов

Метод МО:

- 1) Универсален (описывает все свойства комплексов)
- 2) Сложен (требует знание квантовой механики и теории групп)
- 3) Учитывает ковалентное взаимодействие

1-е приближение ММО для комплексов:

- 1) Принимается во внимание только σ -связь M-L
- 2) Все связи считаются 2с–2е
- 3) Учитываются только валентные орбитали

Построение схемы МО в октаэдре

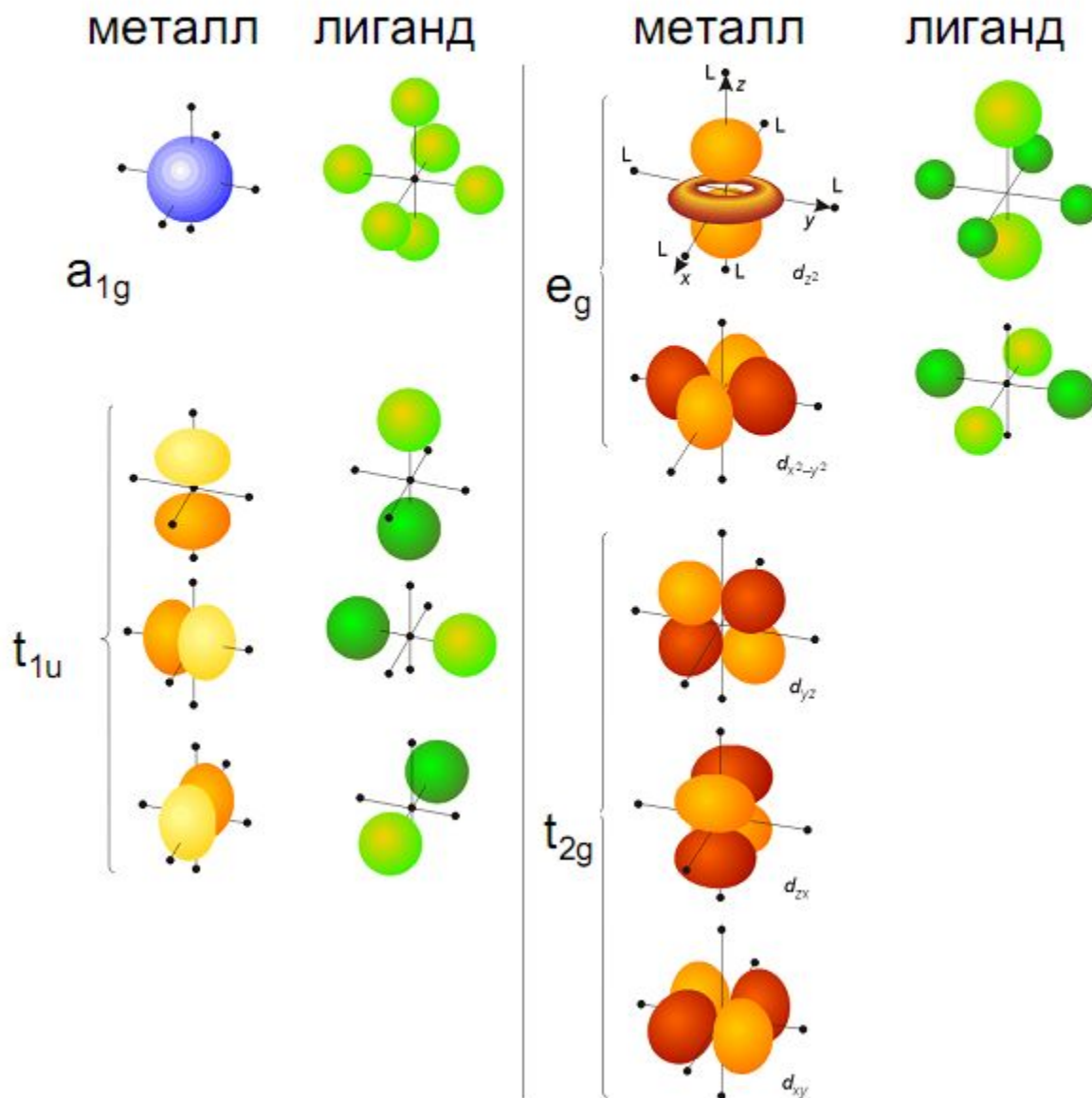
Общие принципы:

- 1.** Центральный атом предоставляет 9 орбиталей— $5(n-1)d$, $1ns$, $3np$ (по возрастанию энергии);
для 3-d металлов: $5(3d) + 1(4s) + 3(4p)$
- 2.** Шесть лигандов предоставляют по одной орбитали σ -симметрии каждый
- 3.** Орбитали лигандов рассматриваются не независимо, а в совокупности (подход групповых орбиталей)
- 4.** Число молекулярных орбиталей равно сумме атомных орбиталей (правило МО-ЛКАО)
- 5.** Взаимодействие орбиталей может быть конструктивным (связывающее), деструктивным (разрыхляющее) и безразличным (несвязывающее)

Орбитальное взаимодействие

В октаэдрическом
комплексе с 6
одинаковыми
лигандами

Приближение
ТОЛЬКО σ -СВЯЗИ



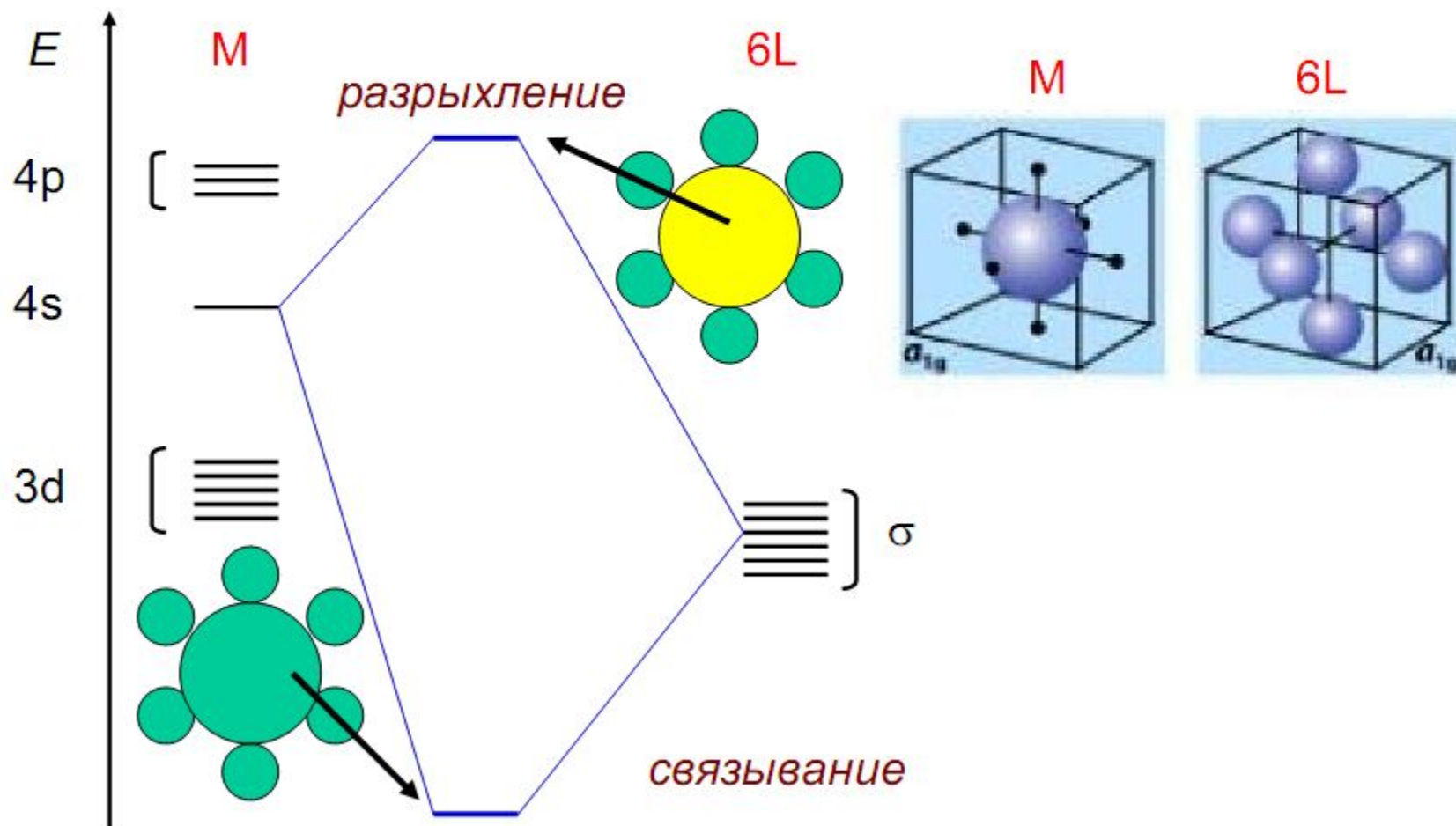
Построение схемы МО в октаэдре

Шаг 1: относительное расположение орбиталей



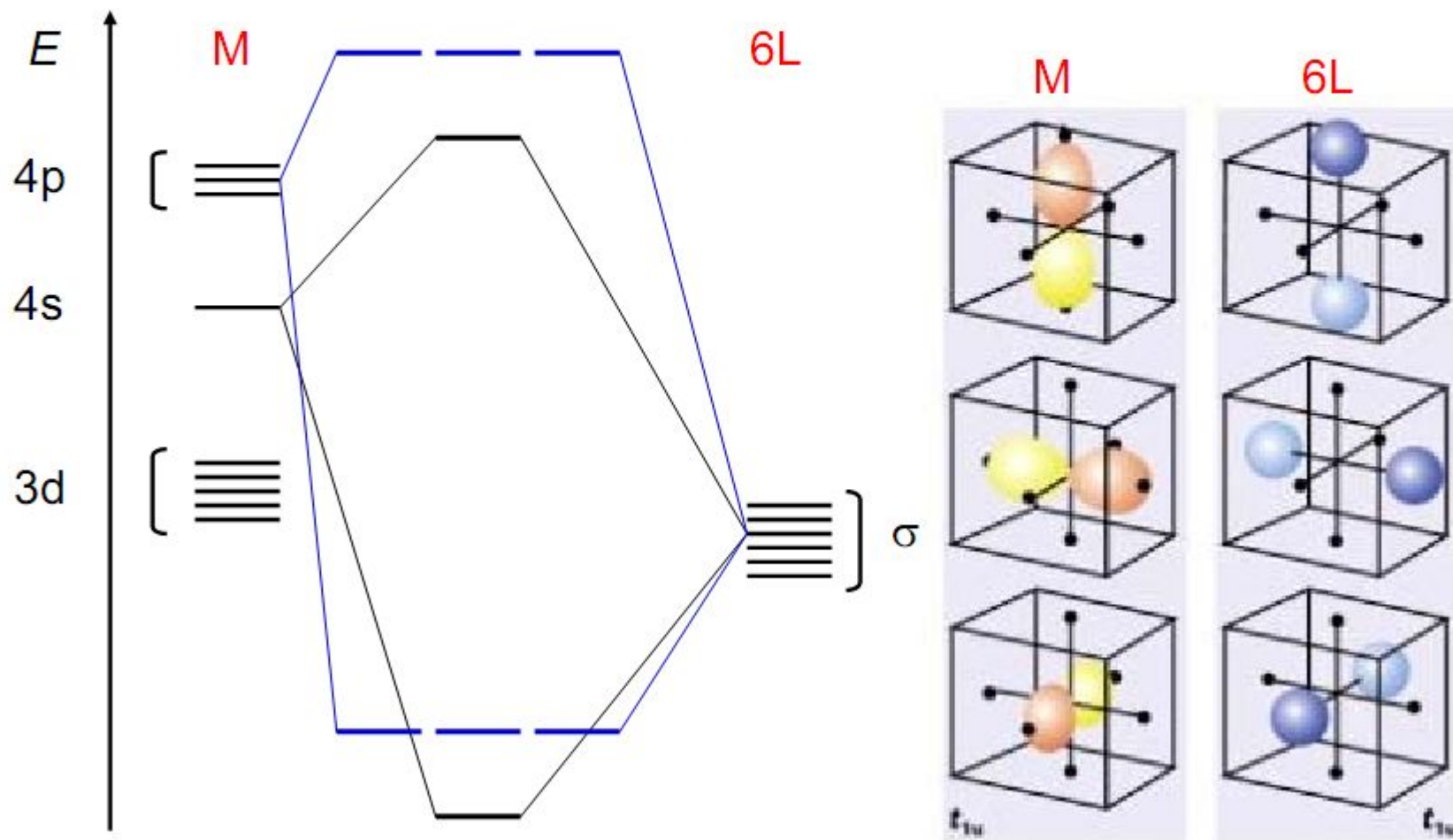
Построение схемы МО в октаэдре

Шаг 2: взаимодействие s-орбитали ц.а.



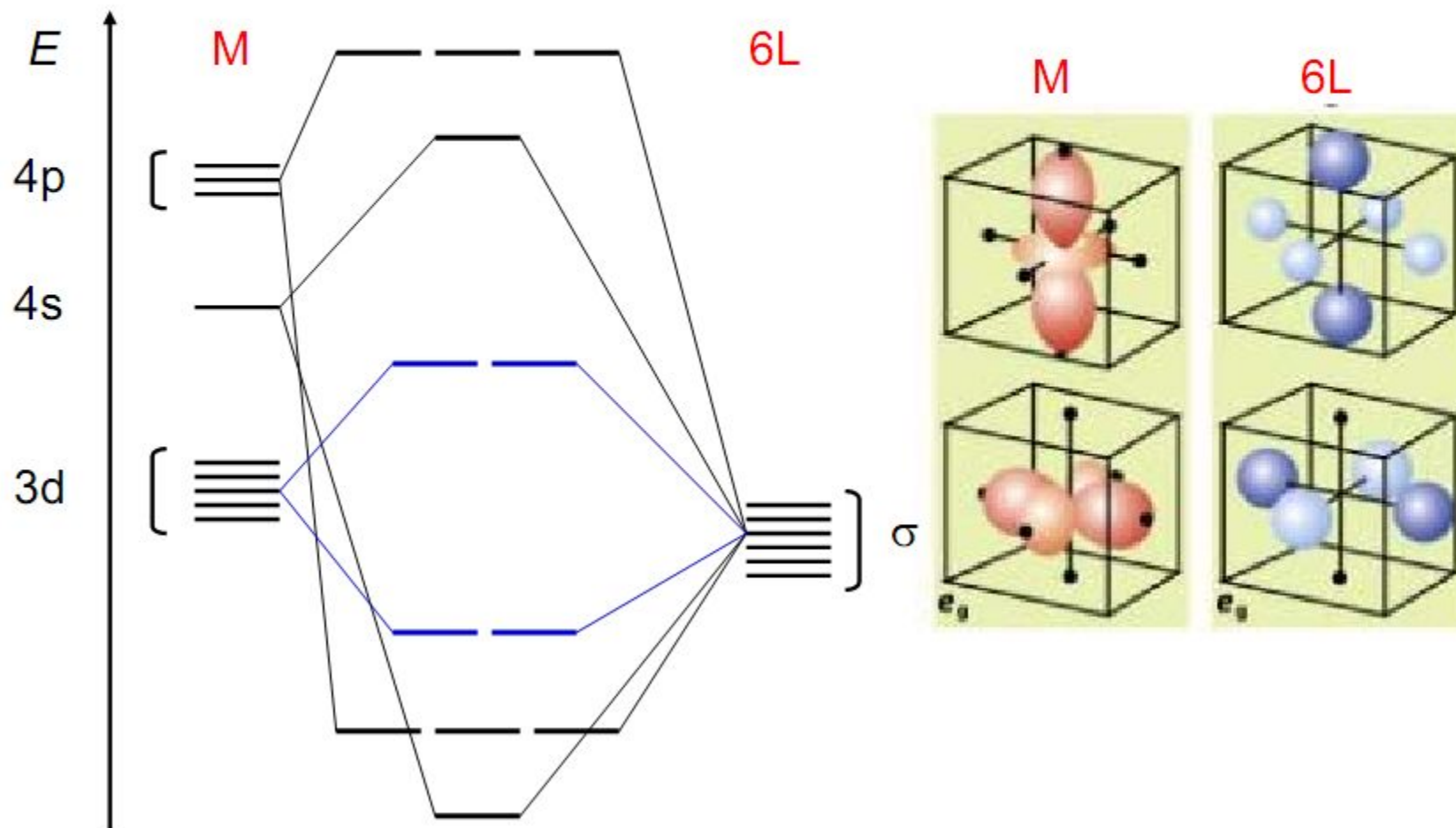
Построение схемы МО в октаэдре

Шаг 3: взаимодействие р-орбиталей ц.а.



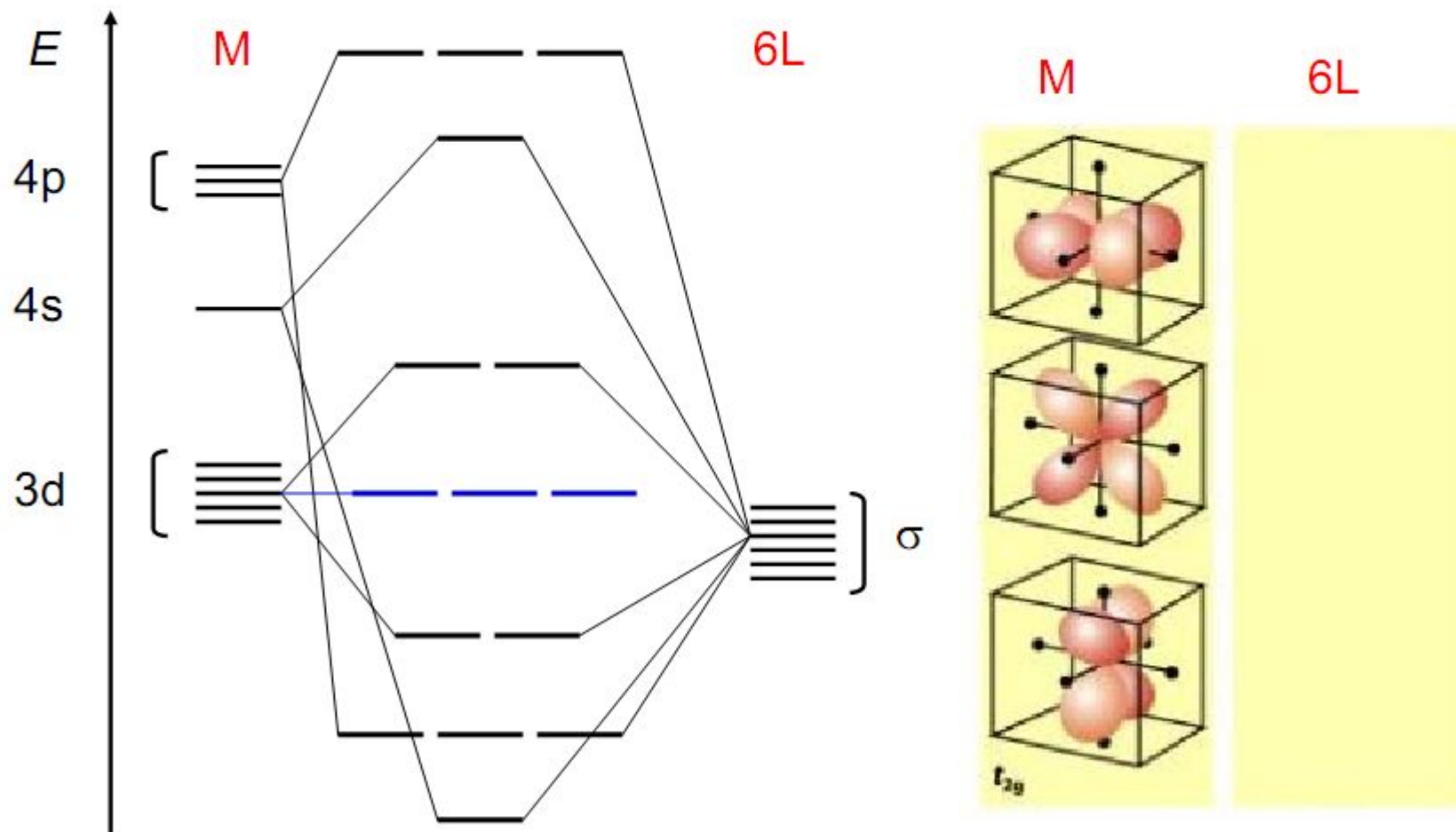
Построение схемы МО в октаэдре

Шаг 4: взаимодействие d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ орбиталей ц.а.



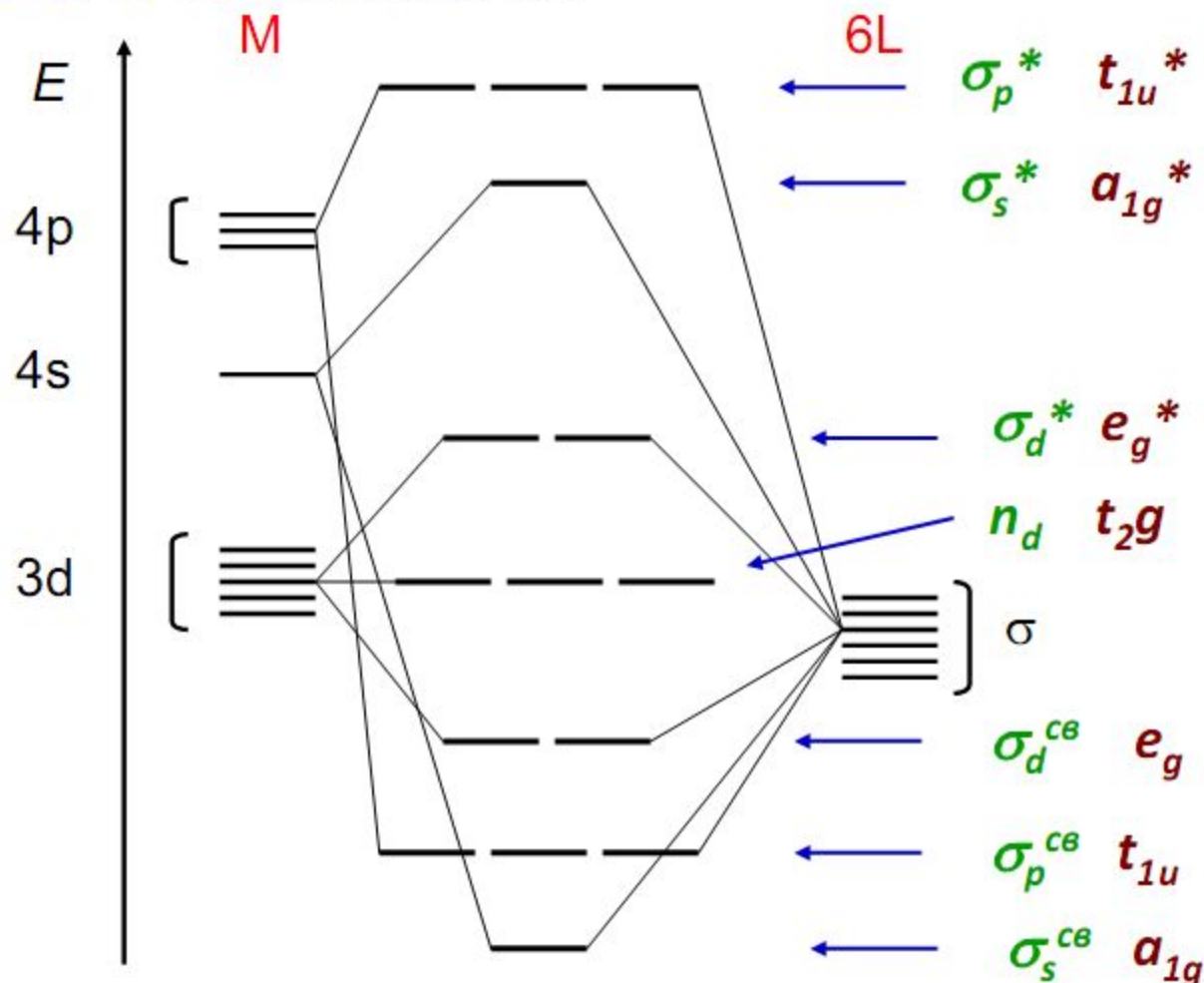
Построение схемы МО в октаэдре

Шаг 5: взаимодействие d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} орбиталей ц.а.



Построение схемы МО в октаэдре

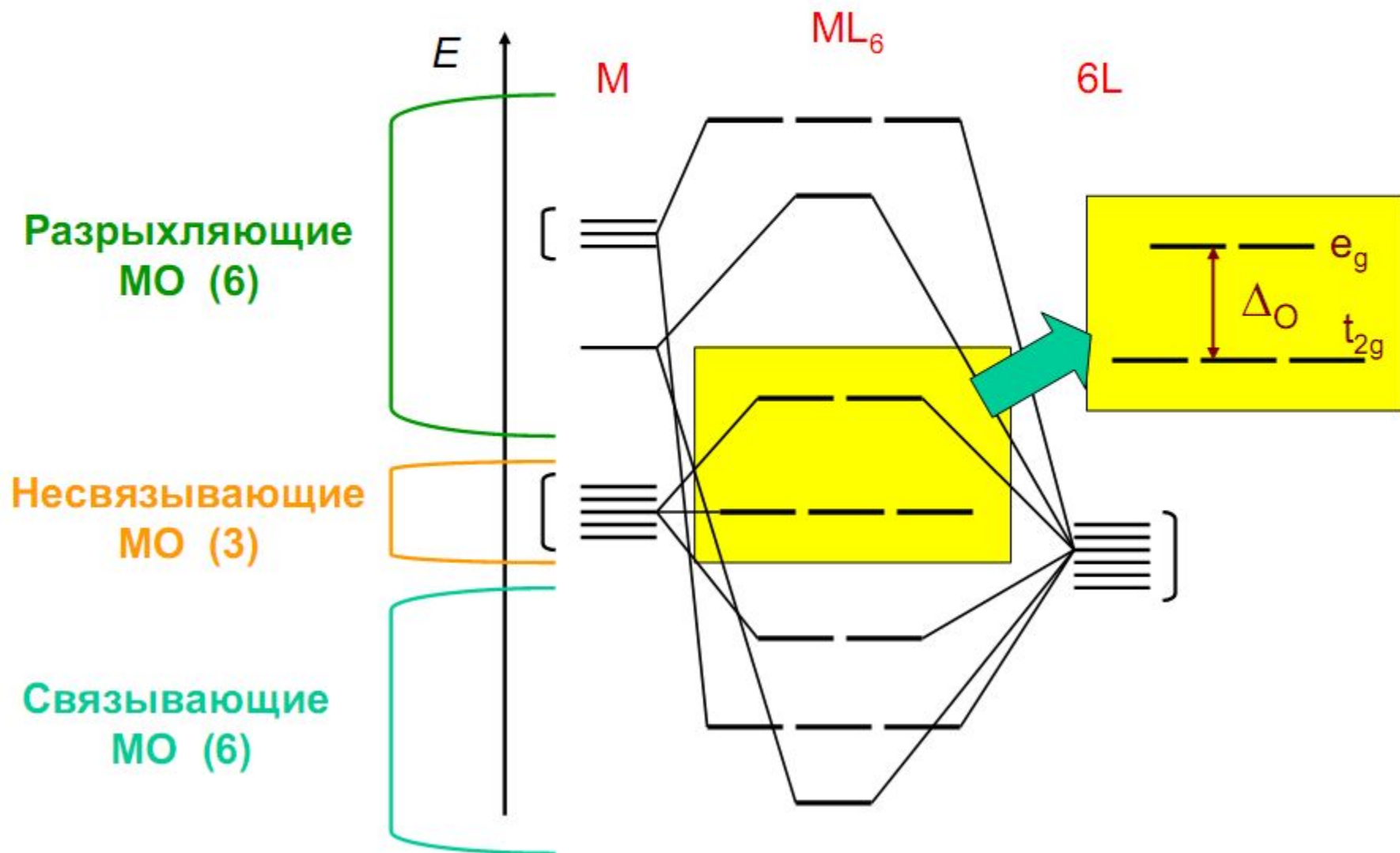
Шаг 6: обозначение МО



Тип взаимодействия

Симметрия орбиталей

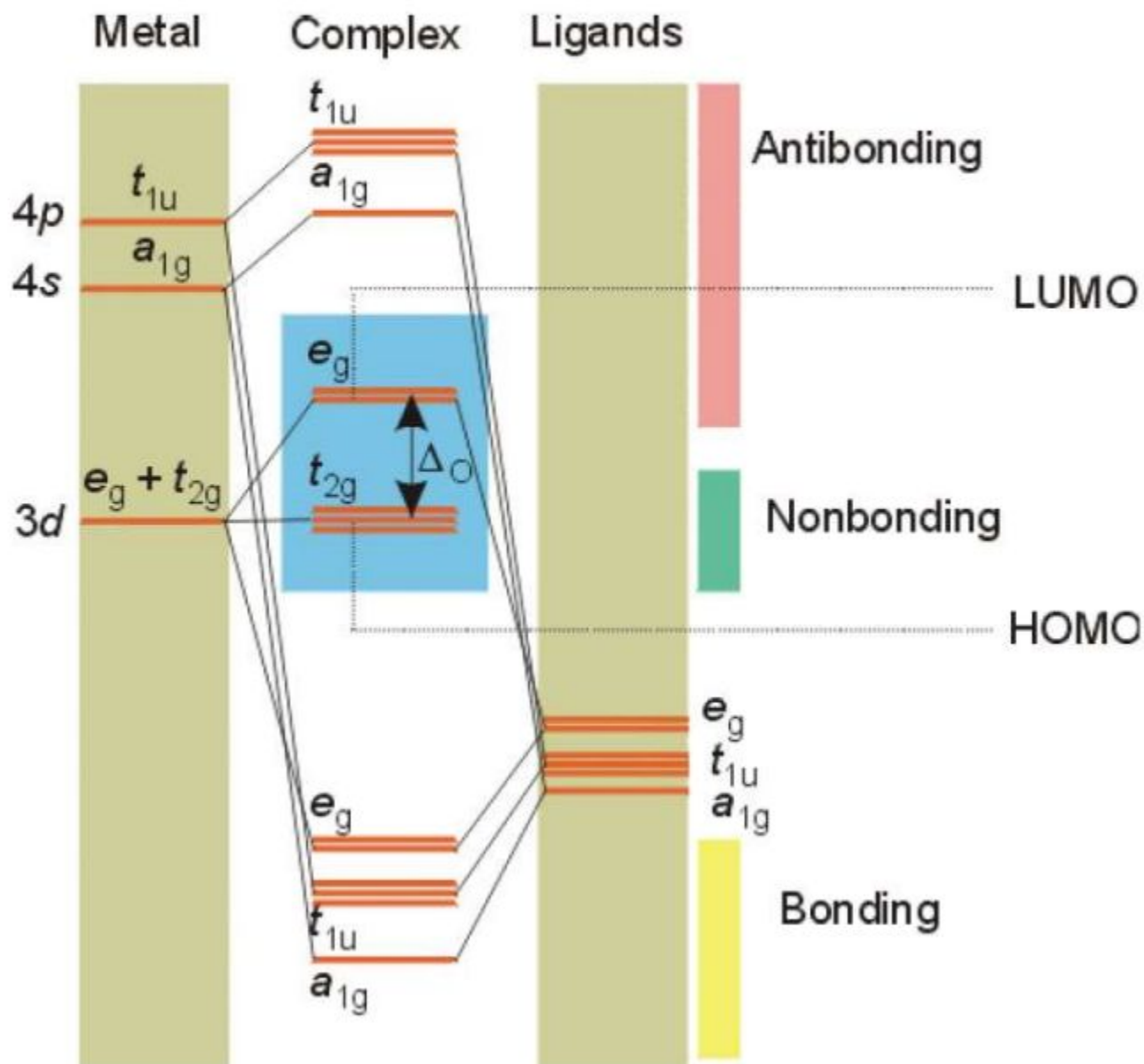
Анализ схемы МО



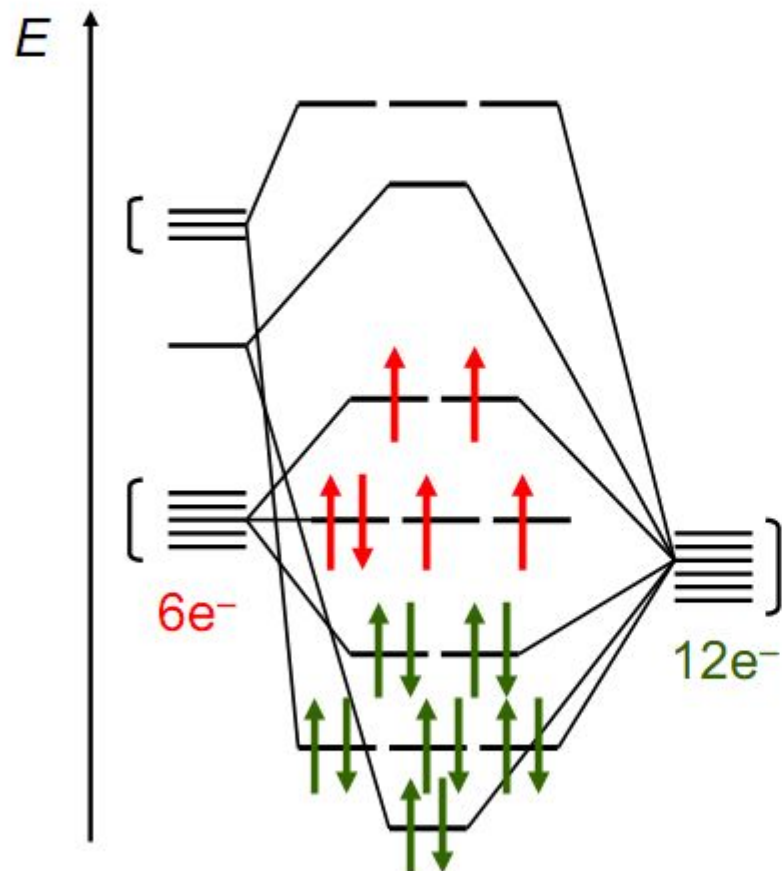
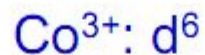
Построение схемы МО в октаэдре

- **ИТАК, в октаэдрическом поле**
- с **6-ю АО** лигандов перекрываются **6 валентных АО** d металлов: **2 АО** ($3d_{z^2}$ и $3d_{x^2-y^2}$)+**1 АО** ($4s$)+**3 АО**($4p$)
в соответствии с их пространственной ориентацией
вдоль осей координат из них образуются
6 σ связ и **6 σ^* разр МО**
- **3 АО** валентные орбитали: d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}
ориентированы между осями координат, так что их
перекрывание с орбиталями лигандов невозможно и
из них образуются несвязывающие МО

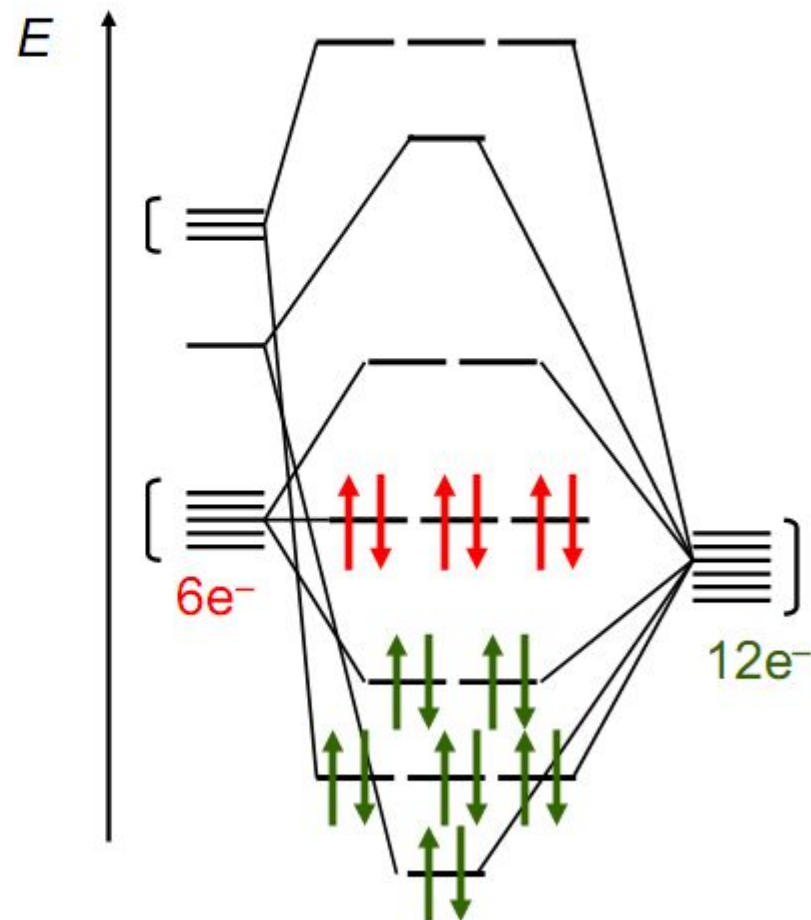
МО в октаэдре



Электронны в схеме МО



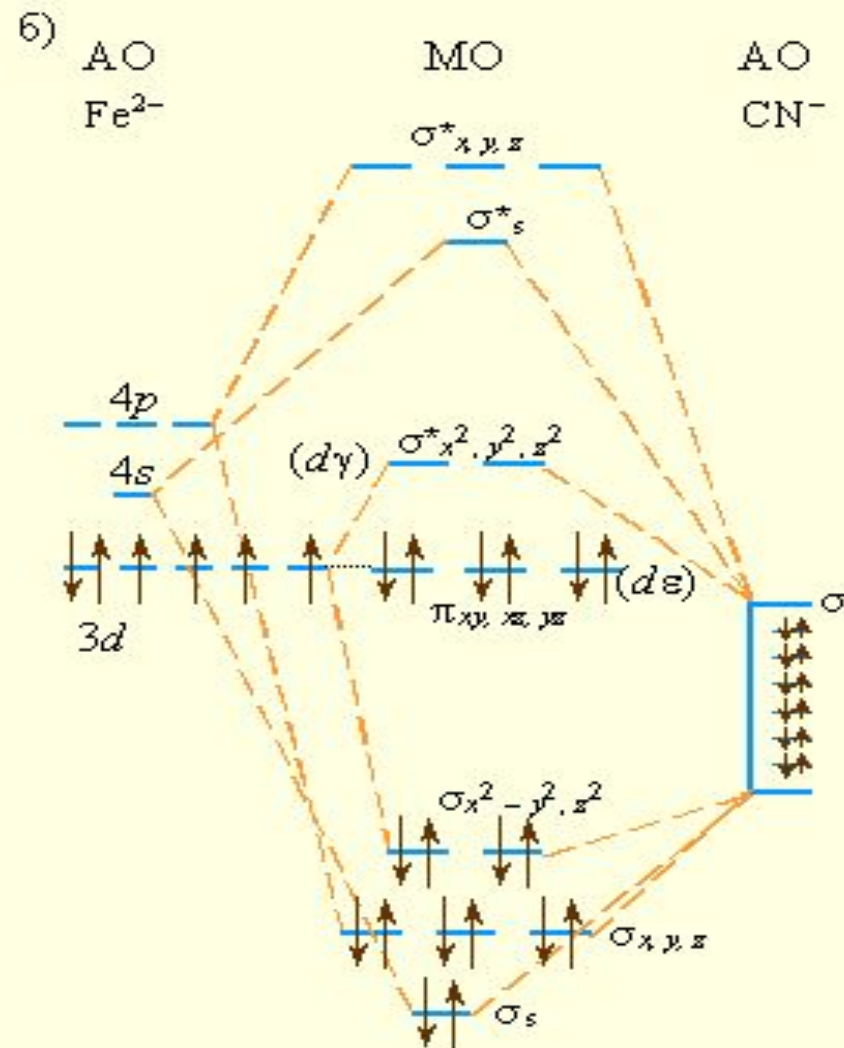
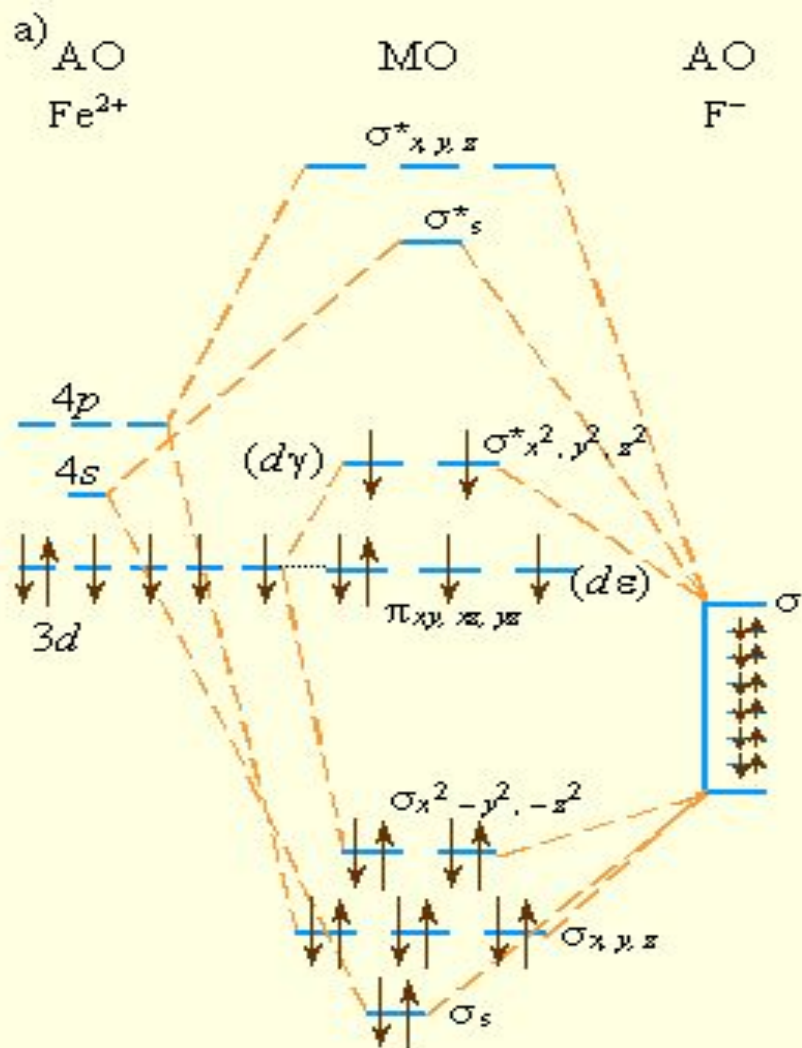
Высокоспиновый, $(t_{2g})^4(e_g)^2$



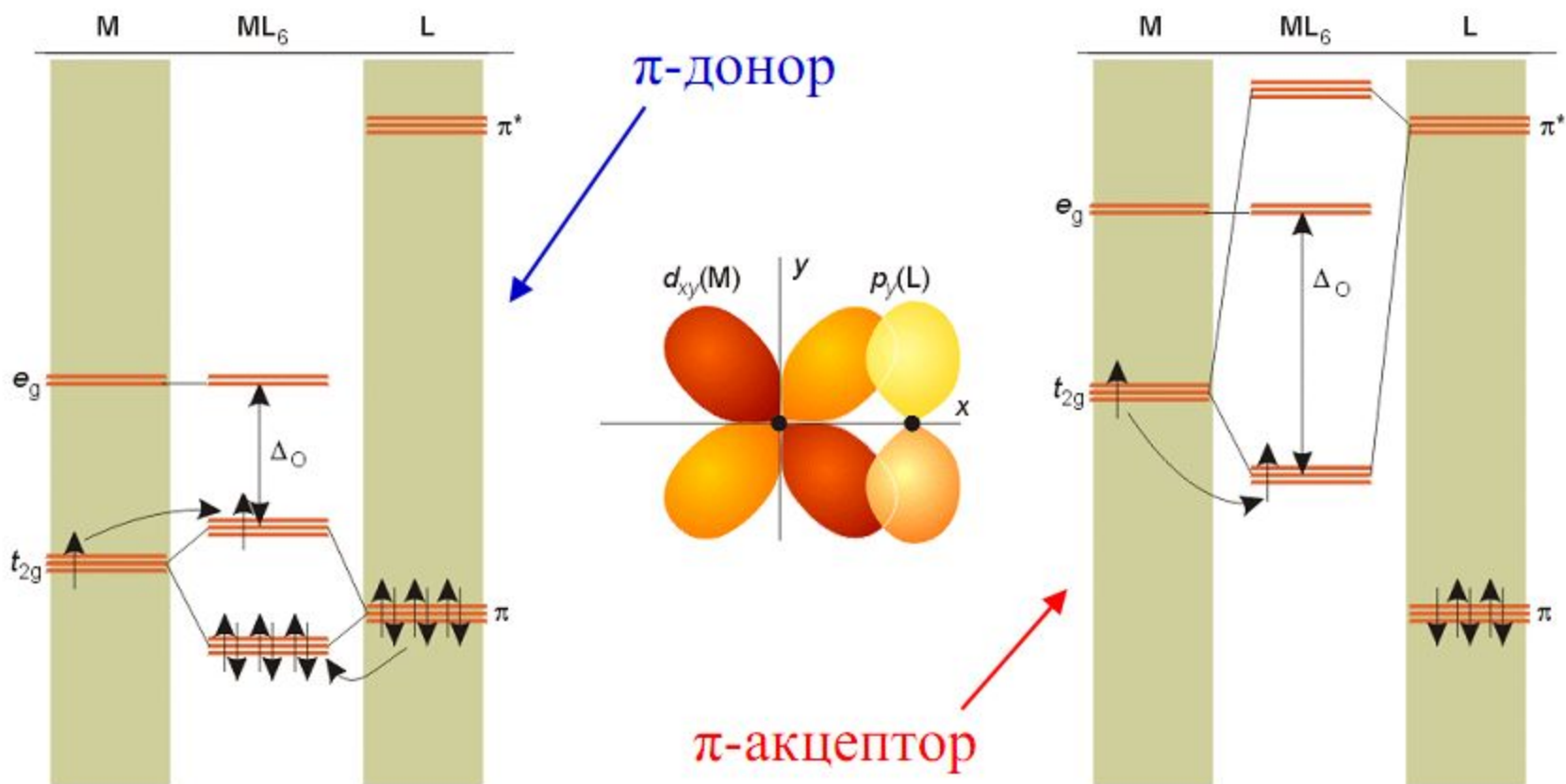
Низкоспиновый, $(t_{2g})^6$

Энергетическая диаграмма МО для октаэдрических комплексов:

высокоспинового $[\text{FeF}_6]^{4-}$ (а) и низкоспинового $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (б)



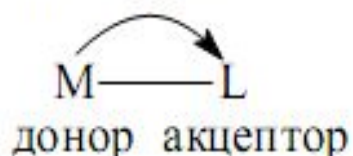
Влияние π -лигандов



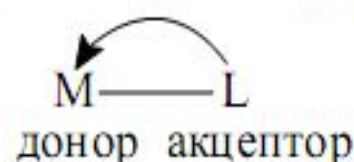


π -доноры и π -акцепторы. Резюме

π -дативное



π -донорно-акцепторное



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 спектрохимическом 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
свойствами

МО в октаэдре с учетом π -связи

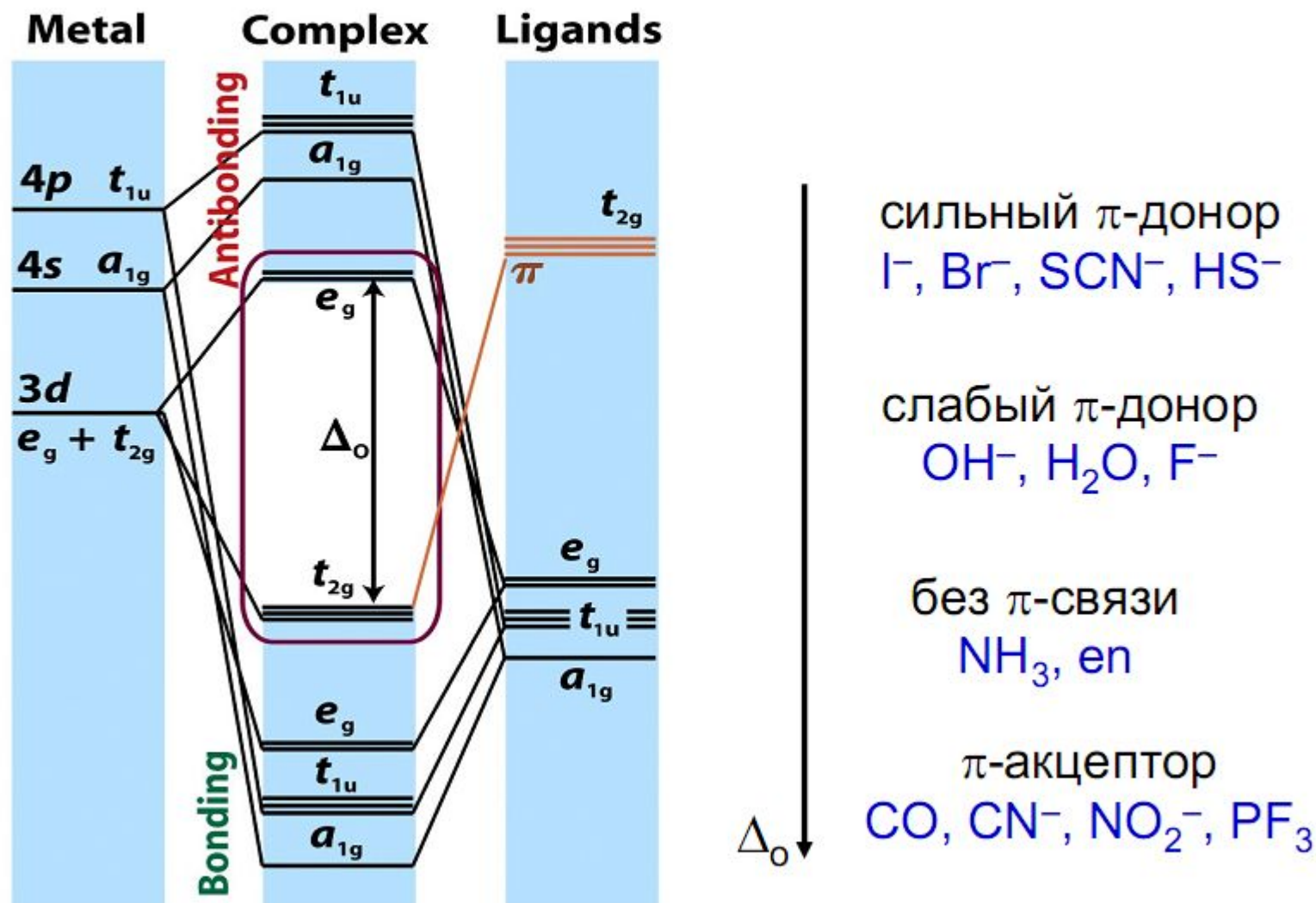


Figure 21-1

Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition

© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

Лабильность и инертность

Лабильность и инертность – параметры кинетической стабильности

Если время жизни комплекса в 0.1 М растворе больше 1 с, то он инертный, если меньше 1 с, то он лабильный

1. Комплексы с электронами на разрыхляющих орбиталях лабильны
2. Среди октаэдрических комплексов 3d металлов инертны только t_{2g}^6 и t_{2g}^3 комплексы
3. Комплексы 4d и 5d металлов, не имеющие электронов на разрыхляющих орбиталях инертны
4. Чем меньше ЭСКП, тем меньше время жизни лабильных комплексов

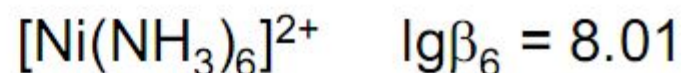
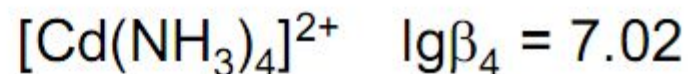
Устойчивость комплексов



1. Чем больше ЭСКП, тем выше термодинамическая устойчивость комплекса
2. Наиболее прочные термодинамически комплексы образуются с лигандами с π -вкладом в связь $M-L$

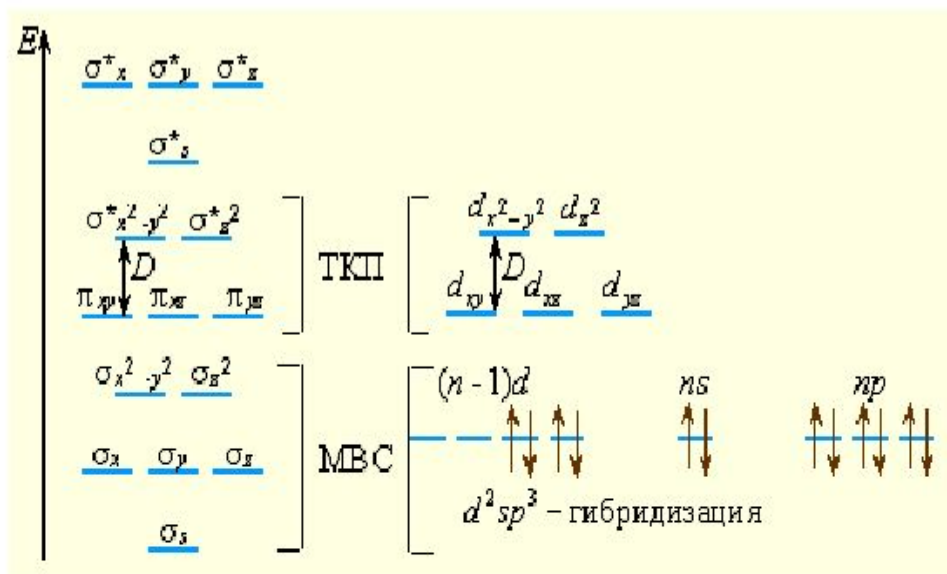
Устойчивость комплексов

Связь с ЭСКП следует из: $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -RT \ln (\beta_n),$





Сравнительный анализ моделей химической связи



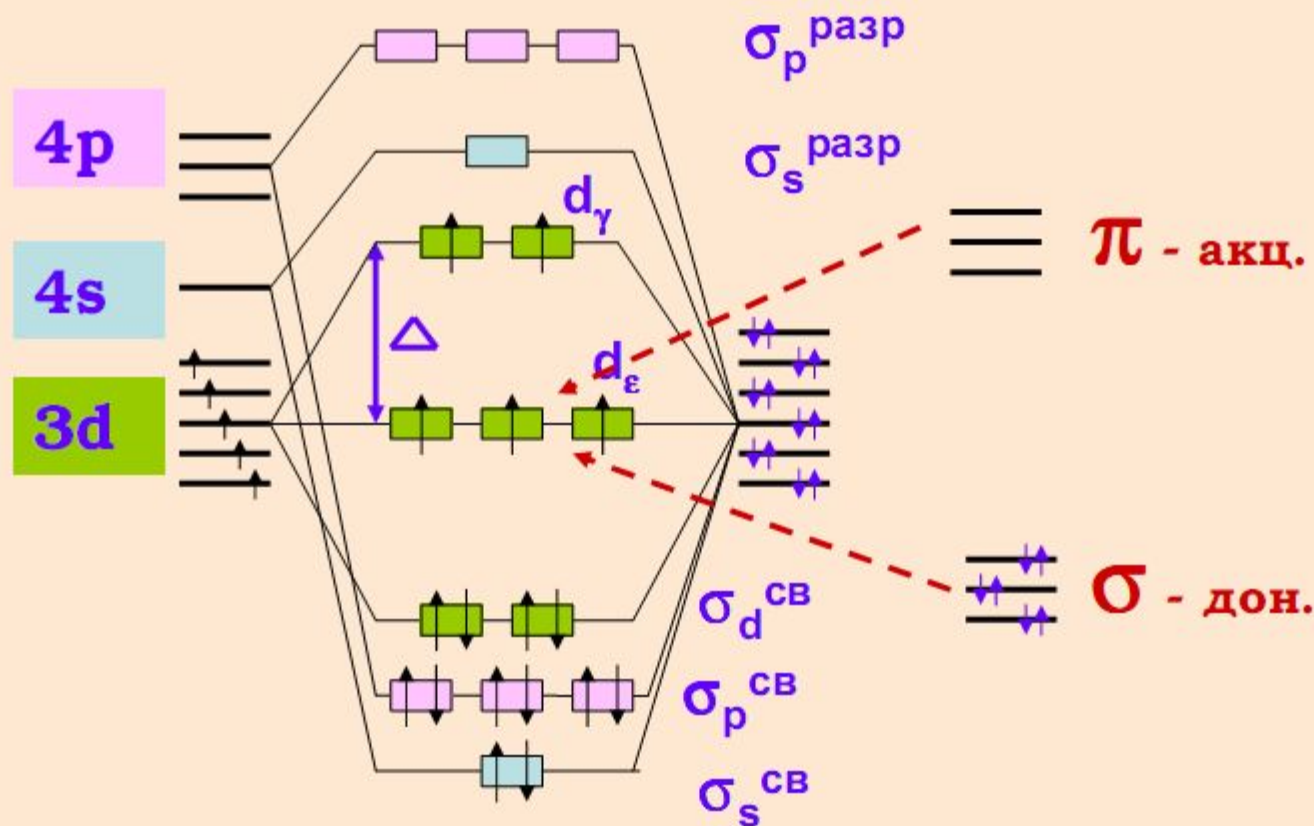
Модель	Учет эл. стр-ры ЦА	Учет заряда лигандов	Учет стр-ры лигандов	Учет не d-электронов	Предсказание симметрии	π - связи
МВС	+-	-	-	+	-	-+
ТКП	+	+	-	-	+	-
ТПЛ (ММО)	+	+	+	+	+	+-



АО_{ц.а.}

МО_{К.}

МО_{Л.}

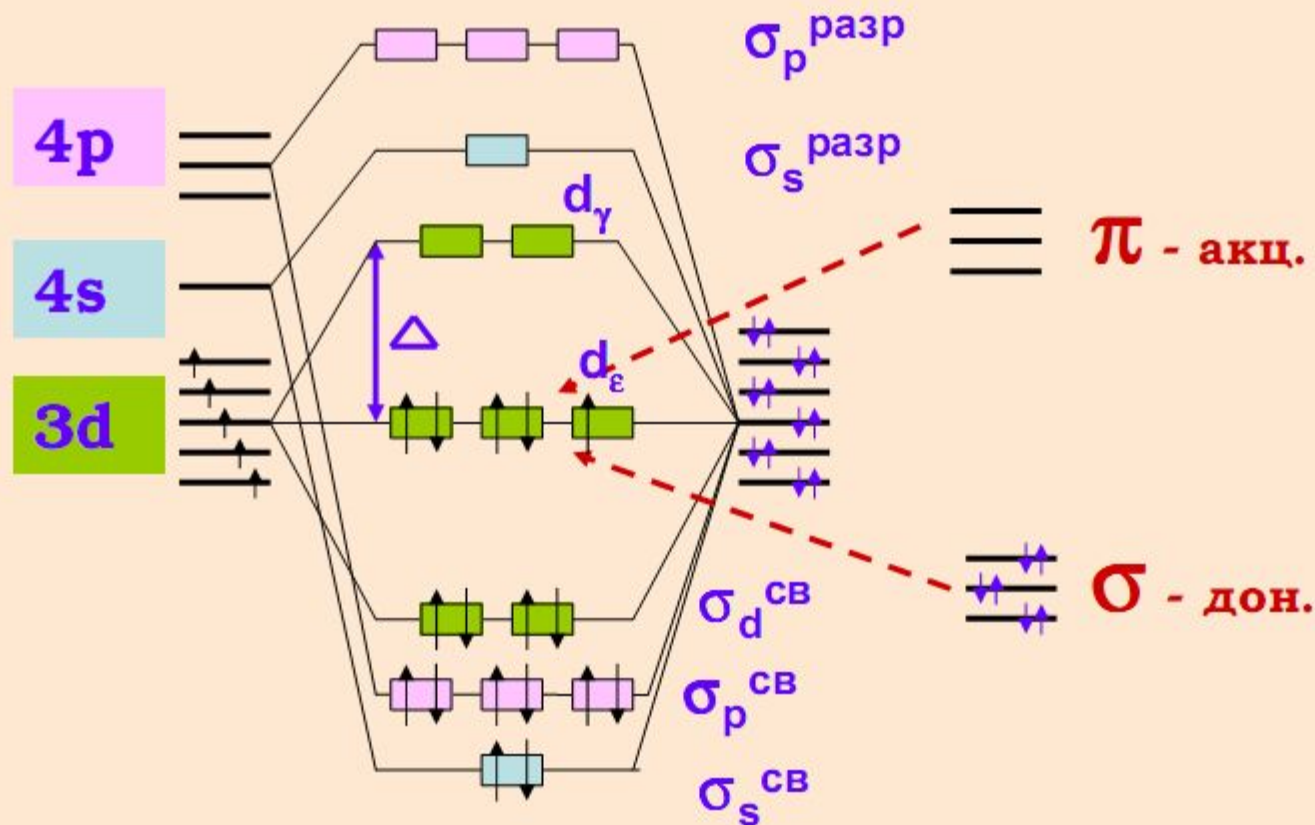




AO_{ц.а.}

MO_{к.}

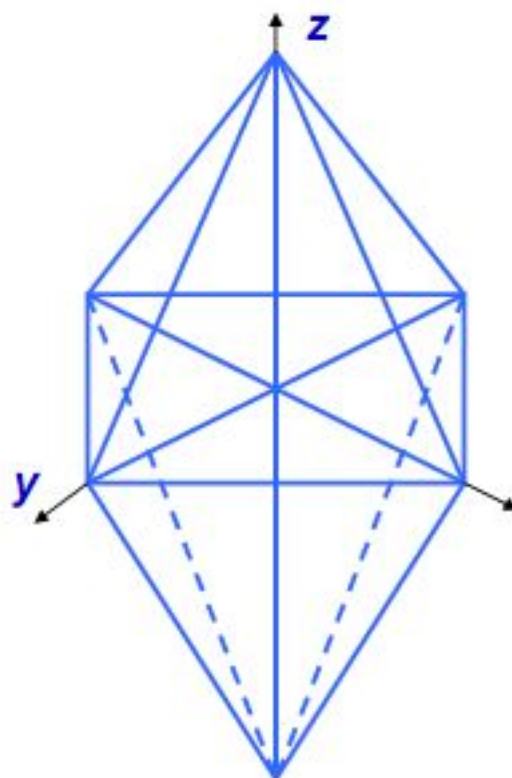
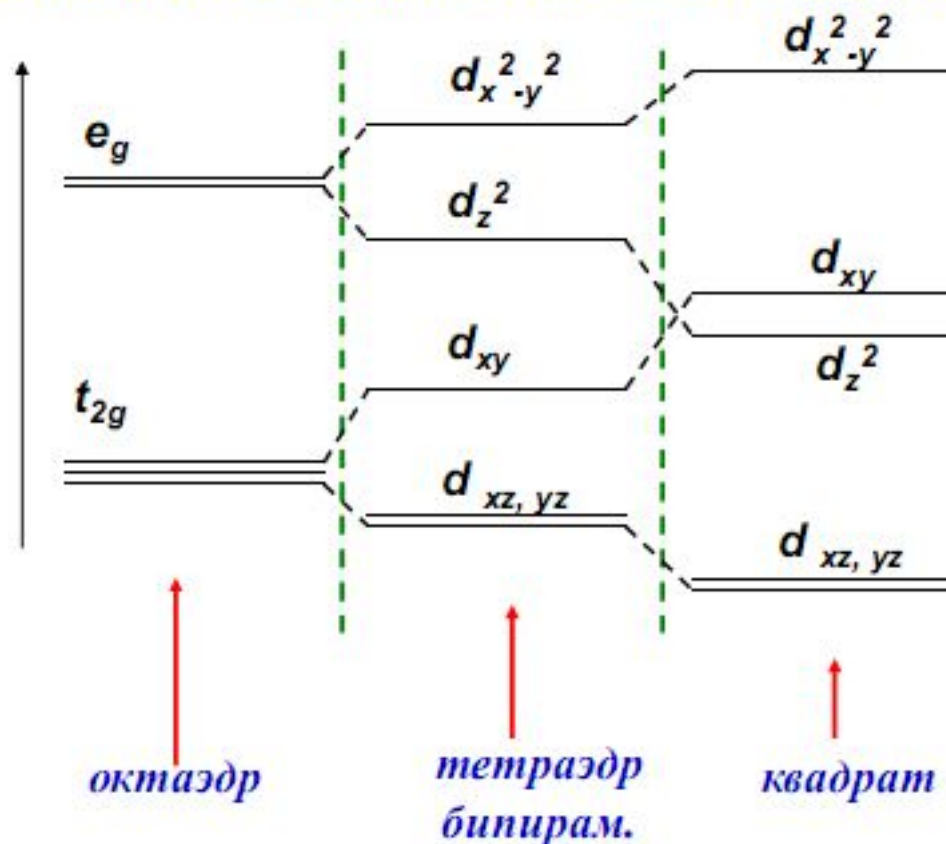
MO_{л.}



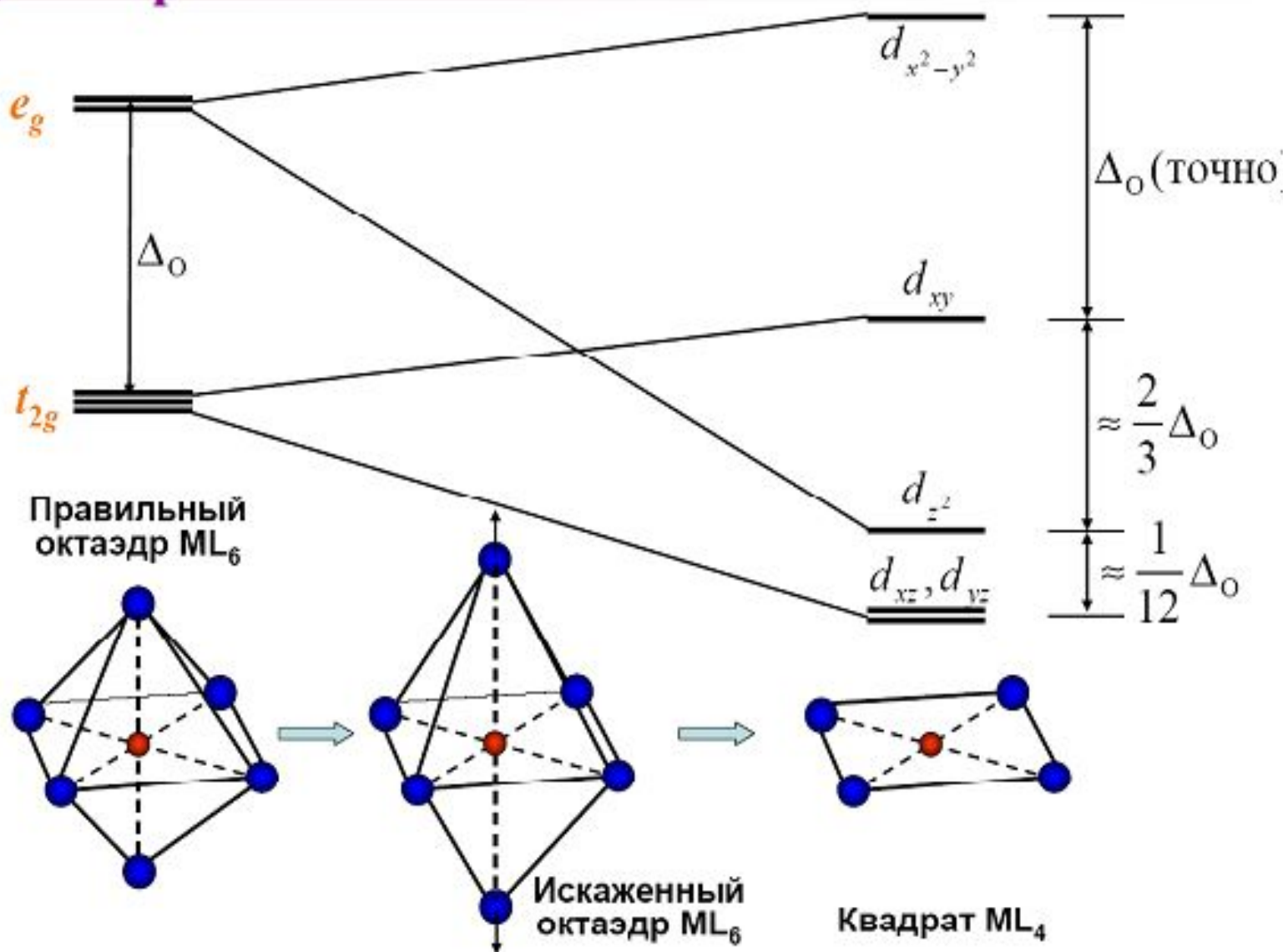
Эффект Яна-Теллера

Г. А. Ян и Э. Теллер (1937) показали, что у многоатомной молекулы всегда найдется такое неполносимметричное колебание ядер, при котором электронная энергия вырожденного электронного состояния понижается, в результате чего минимум на потенциальной поверхности смещается к конфигурации ядер с более низкой симметрией.

- тетрагональное искажение октаэдрических структур комплексов структур
- следствие несимметричности заполнения d -орбиталей



Тетрагональное искажение



ОКТАЭДРИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС

Теория поля лигандов

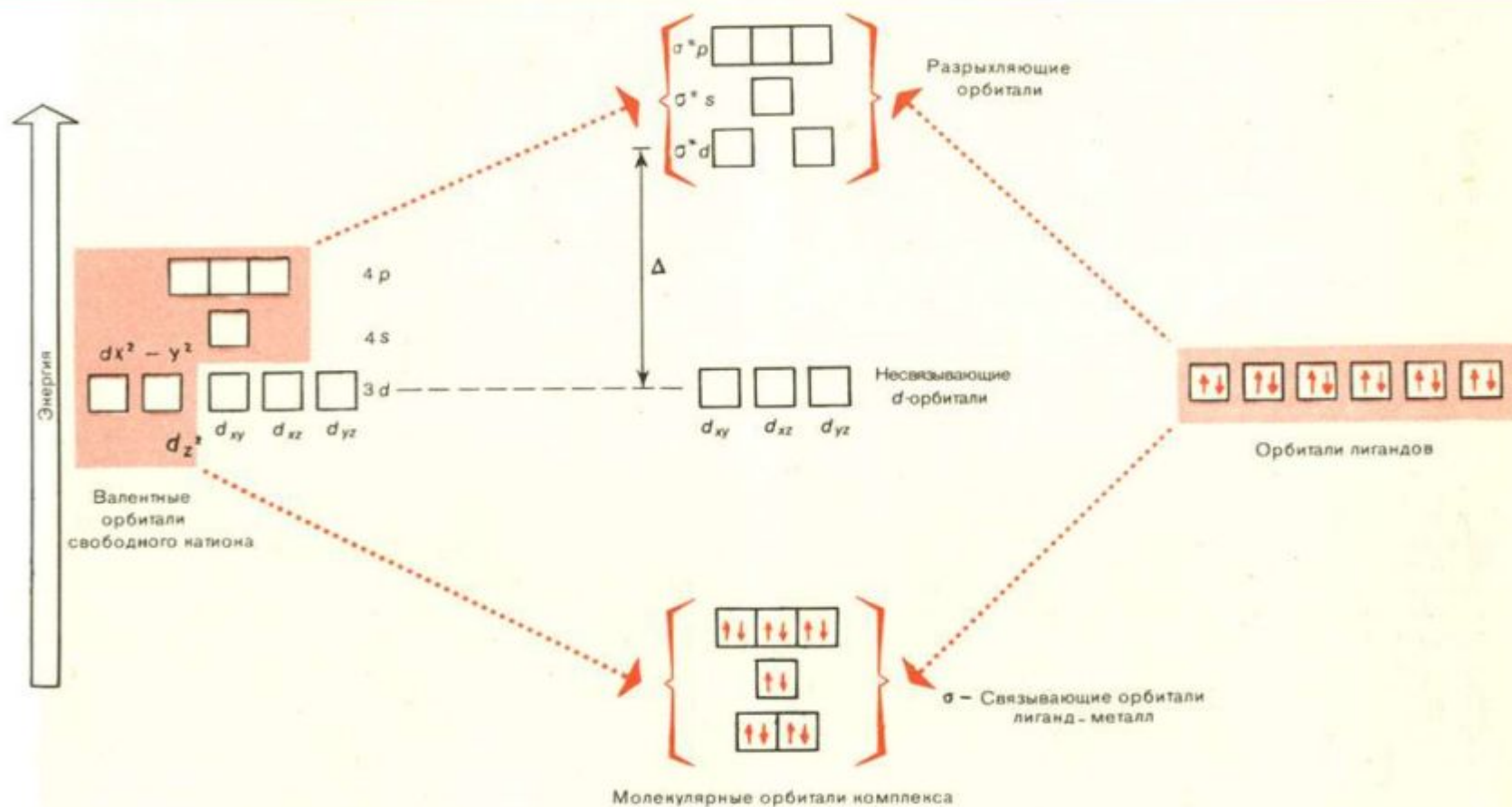
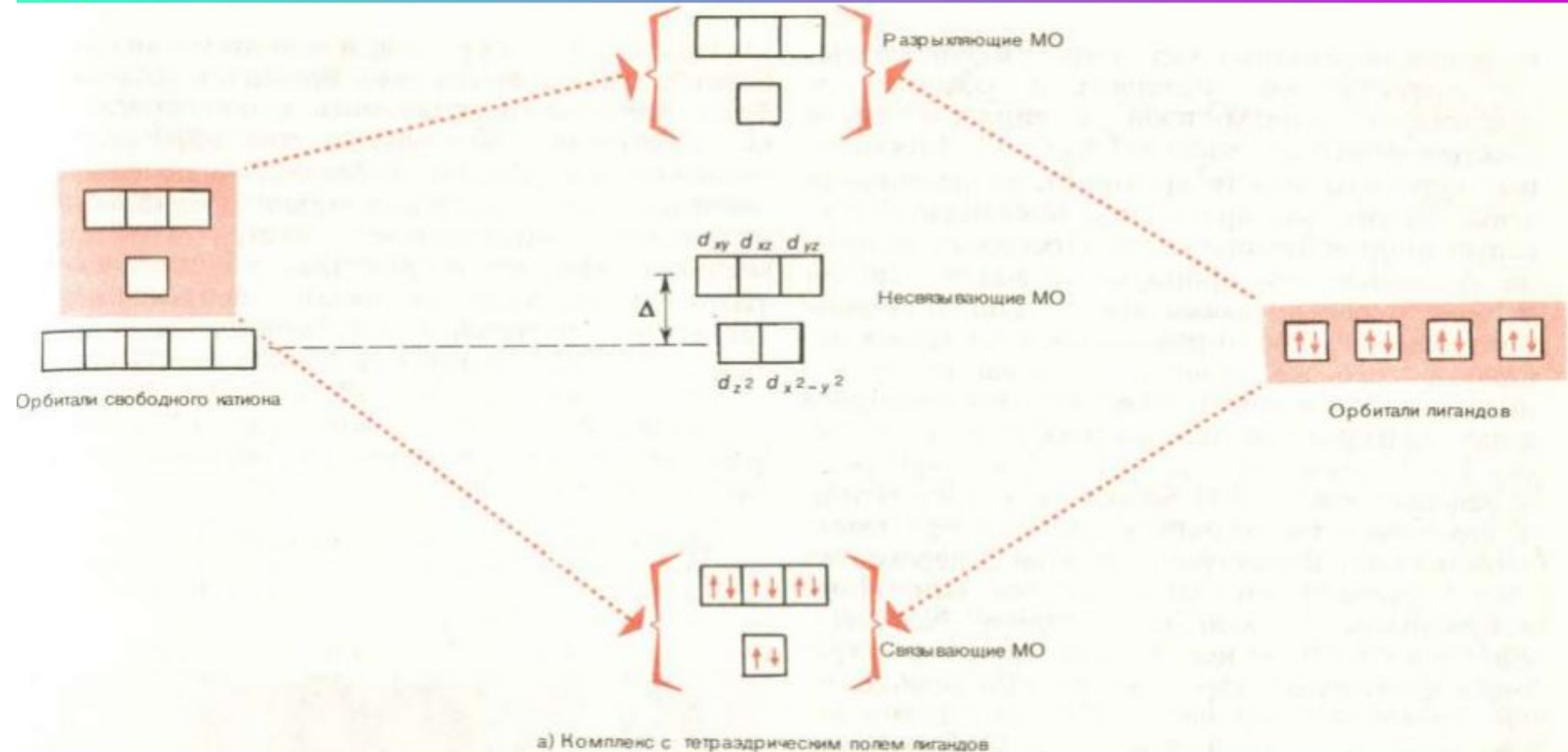


Рис. 23.14. Молекулярные орбитали октаэдрического комплекса.

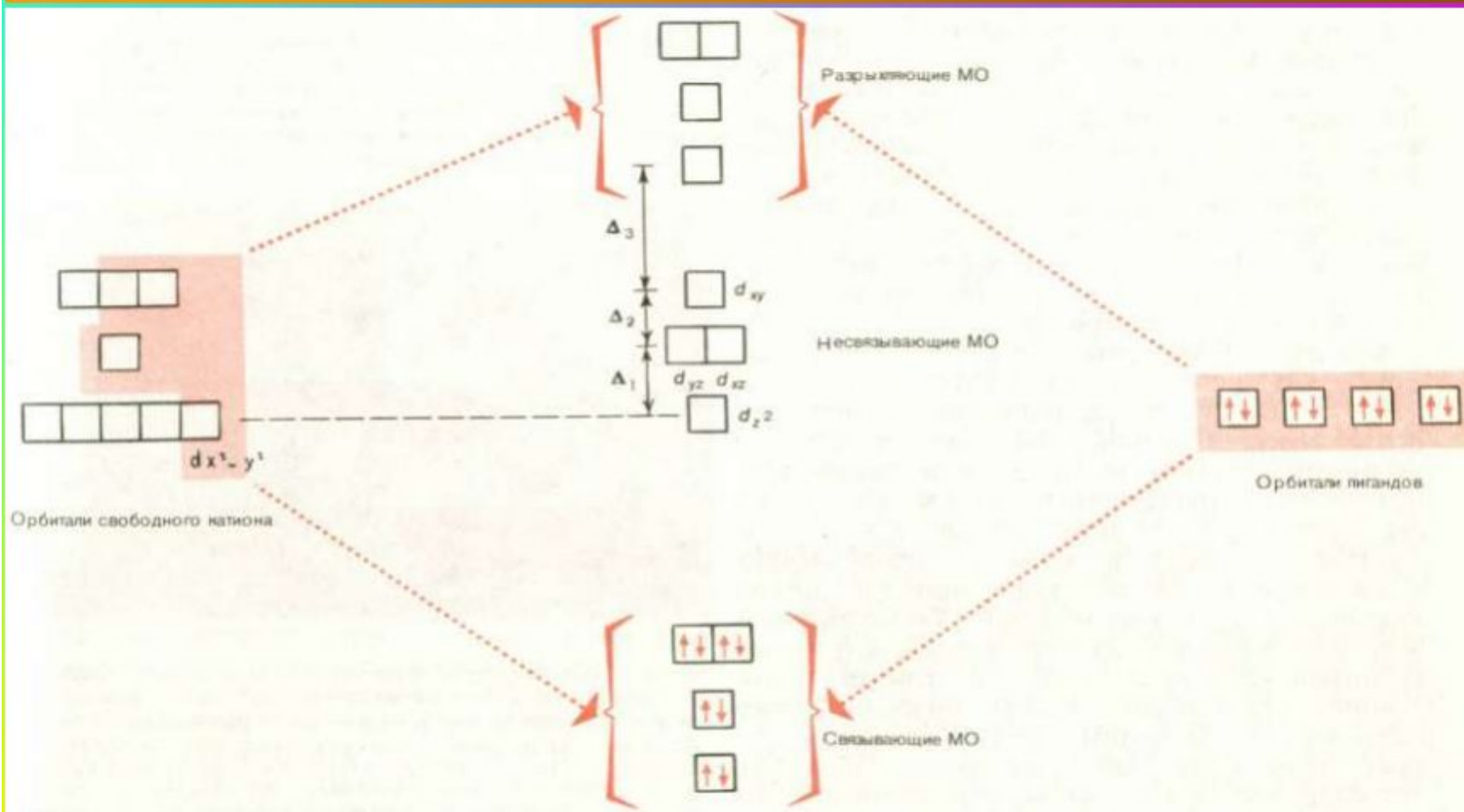
ТЕТРАЭДРИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС

Теория поля лигандов



ПЛОСКОКВАДРАТНЫЙ КОМПЛЕКС

Теория поля лигандов



б) Комплекс с плоско-квадратным полем лигандов

Значение комплексных соединений в природе и их практическое применение

Важнейшие биохимические процессы, благодаря которым существует сама жизнь, протекают с участием комплексных соединений. Такими процессами являются фотосинтез, дыхание живых организмов, фиксация азота почвами, ферментативные и многие другие процессы.

Соединения, образованные посредством водородной связи, также могут быть отнесены к комплексным. Водородная связь в свою очередь определяет структуру пептидов, белков и нуклеиновых кислот, играющих важнейшую роль в формировании живых организмов, передаче генетической информации и т.д.

Одной из важных областей практического применения достижений химии комплексных соединений является растениеводство.

Значение комплексных соединений невозможно полностью представить без металлокомплексного катализа, который является наиболее обширной и развивающейся областью использования комплексных соединений.

Ярким примером применения комплексов является успешное использование комплексонов в количественном анализе. Наиболее важным представителем комплексонов может служить этилендиаминтатрауксусная кислота (ЭДТА), образующая с большинством металлов прочные комплексы:

