

Лекция 6

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

План лекции

1. Общие понятия и характеристики.
2. Дентатность лигандов.
3. Химическая связь в комплексах. Метод валентных связей.
4. Влияние поля лиганда.

Соединения, в которых вокруг центрального иона или атома координируются ионы или молекулы, при этом центральный элемент проявляет «дополнительные» валентности, называются **комплексными**:

например - $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$; $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$; $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$.

Анион – $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, **катионы** – $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$; $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ - **комплексные ионы** – устойчивы и существуют самостоятельно как в растворах, так и в узлах кристаллической решетки.

Пример образования комплексных соединений:

I стадия (при недостатке гидроксида аммония) – выпадение *основной соли*:



II стадия (при избытке гидроксида аммония) – растворение осадка вследствие образования **комплексных соединений**:



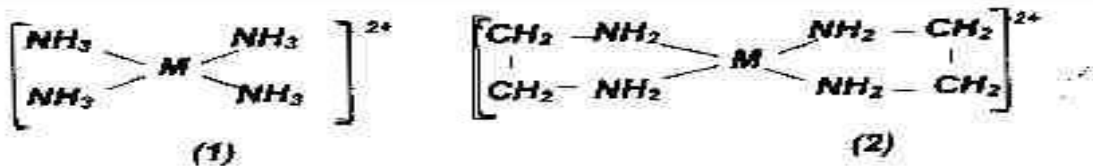
Координационное число: количество лигандов, располагающихся (координирующихся) вокруг комплексообразователя

ПРИМЕР: комплексные ионы $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$; $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
 Ag^+ , Cu^{2+} - комплексообразователи;

CN⁻; NH₃, - лиганды;
2; 4 – координационные числа.

Дентатность лиганда: число связей, образуемых одним лигандом с комплексообразователем.

Существуют *моно-, би-, полидентатные* лиганды, например:



- 1) лиганд NH₃ (молекула аммиака) – *монодентатный*
- 2) лиганд NH₂-CH₂-CH₂-NH₂ (молекула этилендиамина) – *бидентатный*

Заряд комплекса в целом: равен алгебраической сумме заряда комплексообразователя и зарядов всех лигандов.

ПРИМЕР: [Zn(CN)₄]^Z

$$Z = Z(\text{Zn}^{+2}) + 4Z(\text{CN}^-) = 2 + 4(-1) = -2 \Rightarrow [\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$$

Определение заряда комплексообразователя:

$$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- \quad \text{Ag}^x: Z(\text{Ag}^x) + 2Z(\text{CN}^-) = x + 2(-1) = -1 \Rightarrow x = +1$$

Комплексообразователь: ион серебра Ag⁺

Химическая связь в комплексных соединениях

Связь между *внешней сферой* и *внутренней* - *ионная*.

Для описания связи между *комплексообразователем* и *лигандами* используют несколько квантово-механических подходов: метод ВС, теорию поля лигандов и метод МО.

Метод валентных связей (ВС)

Между *комплексообразователем* и *лигандами* возникают ковалентные связи, образованные по *донорно-акцепторному механизму*.

лиганд - донор (поставщик орбитали с *парой* электронов)

комплексообразователь - акцептор – (предоставляет для связи *свободные* атомные орбитали АО)

Число **свободных АО** комплексообразователя равно **координационному числу** равно **числу лигандов** (для монодентатных).

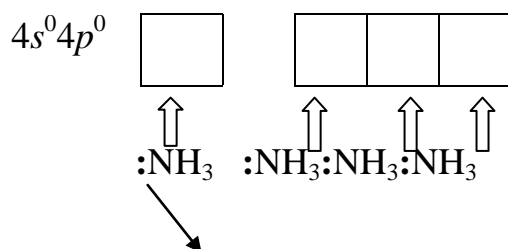
Для комплексов, у которых в качестве комплексообразователя выступают s -, p - или d^{10} -элементы:

все вакантные орбитали комплексообразователя, принимающие участие в образовании связи - **внешние**, одинаковы по энергии и по форме, т.е. **гибридизованы**.

ПРИМЕР: Комплекс $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

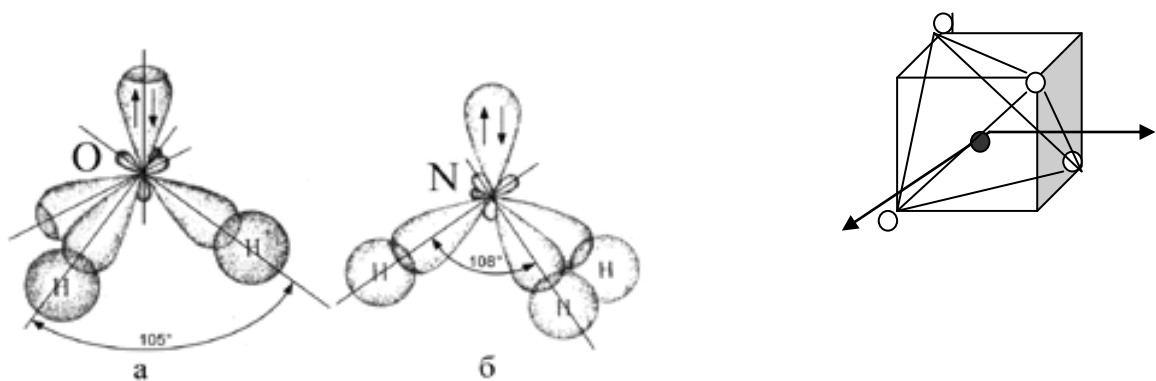
Атом $\text{Zn} \dots 3d^{10} 4s^2$ - элемент d^{10}

Комплексообразователь - ион Zn^{2+} : $\dots 3d^{10} 4s^0 4p^0$



неподеленные пары электронов лигандов
 sp^3 -гибридизация орбиталей комплексообразователя.

Структура комплексного иона - тетраэдр



Если комплексообразователь - d^{1-9} -элемент:

орбитали лигандов, взаимодействуя с орбиталями комплексообразователя, оказывают влияние на состояние его электронов на d -орбиталях.

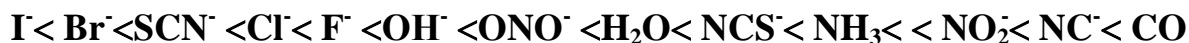
Неспаренные электроны, испытывая отталкивание от электронных пар лигандов, могут спариваться, переходя на более дальние от лигандов d -орбитали центрального атома.

Под действием **сильного поля лиганда** электроны на d -подуровне комплексообразователя максимально спариваются.

В случае лиганда **слабого поля**, расположение электронов на d -орбиталях не меняется.

Для **3d-элементов** справедлив спектрохимический ряд лигандов:
(в порядке возрастания силы поля):

слабое поле среднее поле сильное поле



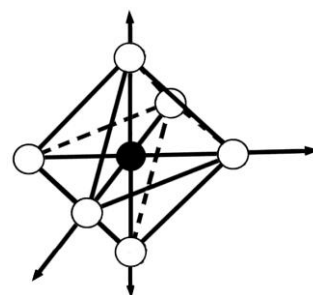
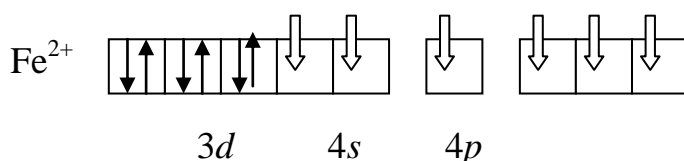
Границы между сильным и слабым полями лигандов провести сложно.

ПРИМЕР: $[\text{MnF}_6]^{2-}$ лиганд F^- - слабое поле,
 $[\text{NiF}_6]^{2-}$ лиганд F^- - сильное поле.

ПРИМЕР: Комплекс $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

Комплексообразователь Fe^{2+} : $3d^6 4s^0$.

Лиганды CN^- - лиганды сильного поля,



d^2sp^3 -гибридизация орбиталей

структура комплекса - октаэдр.

Использование **Теории кристаллического поля** совместно с методом ВС.

Основные положения.

1. Лиганды располагаются вокруг комплексообразователя так, чтобы силы притяжения были максимальны, а силы отталкивания минимальны.
2. Лиганды влияют на энергетическое состояние d -электронов комплексообразователя.

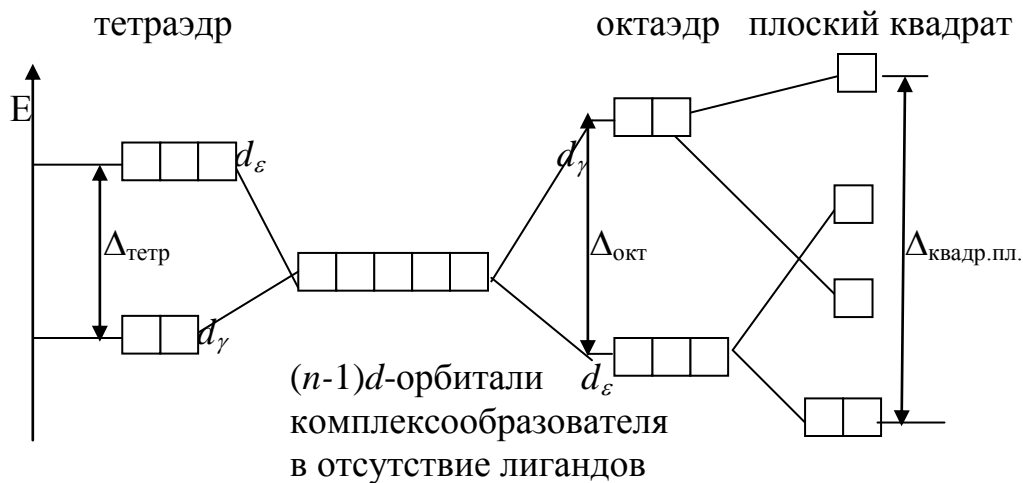
В отсутствие внешнего поля все d -орбитали - вырожденные.

Под воздействием поля лигандов происходит расщепление d -подуровня на величину Δ , называемую **энергией расщепления**.

Величина Δ - зависит от координационного числа, природы лигандов и комплексообразователя и его заряда.

Если $E_{\text{спаривания}} < E_{\text{расщепления}} \Rightarrow$ спаривание электронов \Rightarrow **низкоспиновые комплексы**.

В противном случае комплекс- **высокоспиновый**.



Расщепление $(n-1)d$ -орбитали в поле лигандов разной симметрии

$E_{\text{расщепления}}(4d,5d \text{ АО}) > E_{\text{расщепления}}(3d) \Rightarrow$
 для комплексообразователей **4d,5d-элементов** \Rightarrow **все лиганды сильного поля.**

ПРИМЕР: Комплекс $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

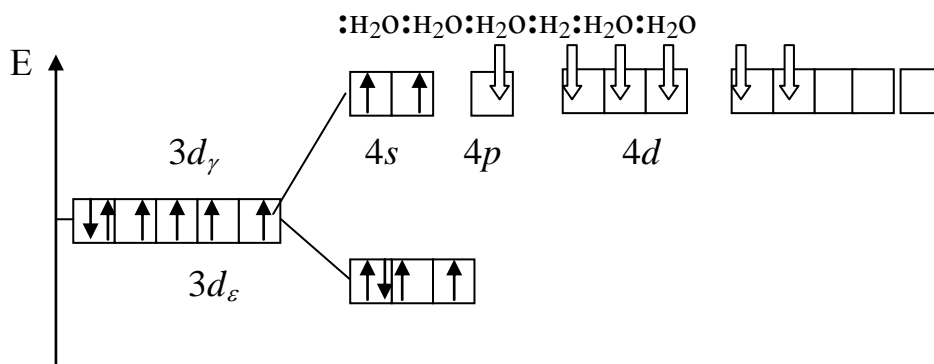
Комплексообразователь Fe^{2+} : $3d^6 4s^0$.

Координационное число 6 \Rightarrow октаэдрическое расщепление.

центральный ион – $3d$ -элемента \Rightarrow сила поля лиганда по спектрохимическому ряду.

H_2O – лиганд среднего поля, а для Fe^{2+} (низшая степень окисления) он относится к слабым.

Энергетическая диаграмма расщепления d -подуровня



sp^3d^2 -гибридизация
 структура комплекса $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -октаэдр

Комплекс – **высокоспиновый, внешнеорбитальный**, т.к. взаимодействуют АО внешнего d - подуровня.

Комплекс $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ - **низкоспиновый, внутриорбитальный**.

Высокоспиновые комплексы менее прочные, чем низкоспиновые \Rightarrow комплекс $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ прочнее $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

Магнитные свойства комплекса определяются наличием неспаренных электронов на $(n-1)d$ - орбиталях.

Если на $(n-1)d$ - орбиталях имеются неспаренные электроны, то комплекс обладает **парамагнитными свойствами** (втягивается в магнитное поле).

Если на $(n-1)d$ – орбиталях нет неспаренных электронов, комплекс обладает **диамагнитными свойствами** (выталкивается магнитным полем).

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ - **парамагнетик**

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ - **диамагнетик**

Координационное число 4 :

- 1) если комплексообразователь $3d$ – элемент и лиганды **слабого поля** \Rightarrow тетраэдрическое расщепление;
- 2) если комплексообразователь $3d$ -, $4d$ - или $5d$ - элементы \Rightarrow лиганды **сильного поля** \Rightarrow плоско-квадратное расщепление.

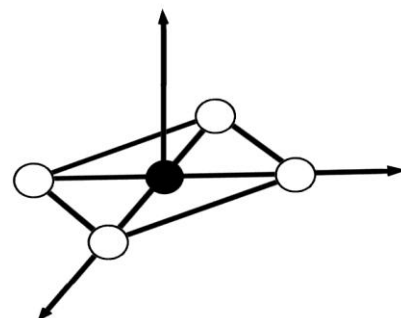
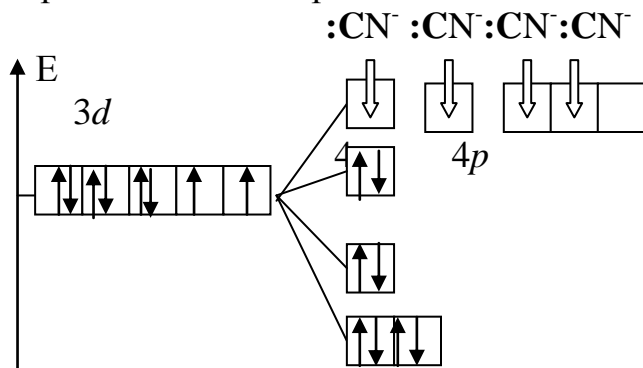
К.ч.	комплексообразователь	лиганды	Гибридизация орбиталей	Структура комплекса
2	любой	любые	sp	линейная
4	$3d$ -элемент	слабого поля	d^3s, d^2sp, sp^3	тетраэдр
4	$3d$ -, $4d$ -, $5d$ -элемент	сильного поля	dsp^2	плоский квадрат
6	любой	любые	d^2sp^3, sp^3d^2, dsp^3d	октаэдр

ПРИМЕР: Комплекс $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$

Комплексообразователь Ni^{2+} : $3d^84s^0$. К.ч. = 4.

Комплексообразователь $3d$ - элемент, лиганды CN^- - сильного поля \Rightarrow **плоско-квадратное расщепление**

Энергетическая диаграмма:

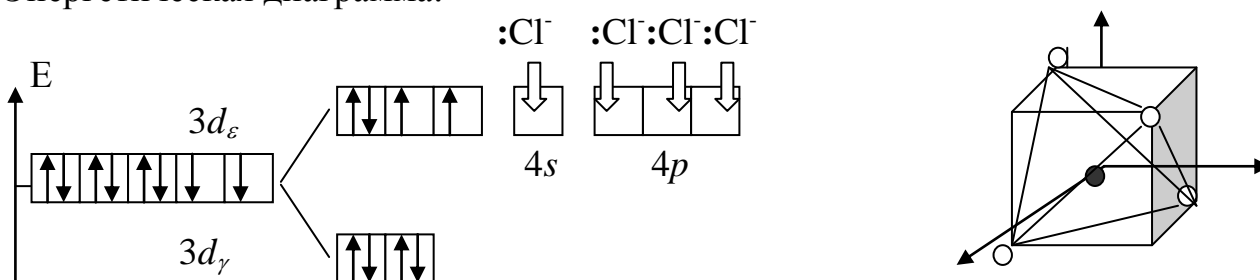


dsp^2 -гибридизация свободных АО комплексообразователя комплекс - низкоспиновый, диамагнетик (нет неспаренных электронов); внутриорбитальный; структура – плоский квадрат.

ПРИМЕР: комплекс $[\text{NiCl}_4]^{2-}$
 Комплексообразователь Ni^{2+} : $3d^8 4s^0$
 К.ч. = 4.

Комплексообразователь - $3d$ -элемент, лиганды Cl^- - слабого поля \Rightarrow тетраэдрическое расщепление d -орбиталей

Энергетическая диаграмма:



sp^3 -гибридизация АО \Rightarrow структура - тетраэдр

комплекс - высокоспиновый, внешнеорбитальный, парамагнетик, т.к. есть неспаренные электроны на $3d$ -орбиталях; менее прочный, чем $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$.

Окраска комплексов.

Т.к. разность энергии (Δ) между d_{t_2g} - и d_{eg} -орбиталями небольшая, возможен переход электрона с более низкого на более высокий уровень энергии за счет поглощения квантов видимого света. Этот переход является причиной определенной окраски комплекса, т.е. окраска зависит от того, фотоны какой длины волны могут этим комплексом поглощаться.

Условия, благоприятствующие обмену лигандов :

- гибридизация внешних АО;
- наличие у комплексообразователя свободных «внутренних» d -орбиталей.

ПРИМЕР

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ - внешняя гибридизация (sp^3d^2), более реакционно способен, чем $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ - «внутренняя гибридизация» - d^2sp^3 .