

Неорганічна хімія

Роман Гладішевський



кафедра неорганічної хімії

*Львівський національний університет
імені Івана Франка*



Тема 31.

**Зв'язок у комплексних
сполуках.**

Комплексні (координаційні) сполуки – складні сполуки, в яких можна виділити центральний атом (комплексоутворювач) і безпосередньо зв'язані з ним молекули або іони (ліганди).

гексаамінкобальт(III) хлорид

внутрішня сфера

зовнішня сфера



ліганди

іони зовнішньої сфери

комплексоутворювач

координаційне число

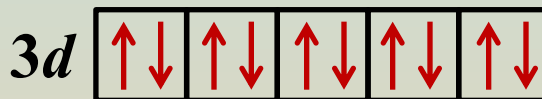
Електростатична модель (ван Аркель, де Бур, 1928) – іон-комплексоутворювач притягує до себе як іони протилежного знаку, так і полярні молекули.

- 1. Метод валентних зв'язків (ВЗ).**
- 2. Теорія кристалічного поля (ТКП).**
- 3. Метод молекулярних орбіталей (МО).**

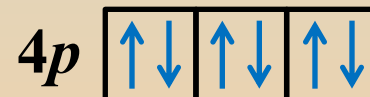
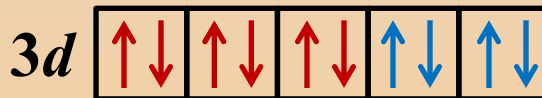
Метод валентних зв'язків

1. Зв'язок між комплексоутворювачем і лігандами є донорно-акцепторним.
2. Орбіталі центрального атома, що беруть участь в утворенні зв'язків, зазнають гібридизації.
3. Зміцнення комплексу зумовлене утворенням поряд із σ -зв'язками π -зв'язків.
4. При наявності неспарених електронів комплекс є парамагнітним.

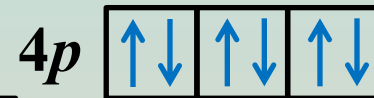
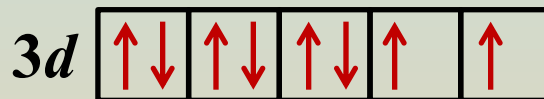
Комплекси 3d-елементів



sp-гібридизація (зовнішня)
лінійна структура комплексу



d²sp³-гібридизація (внутрішня)
октаедрична структура комплексу

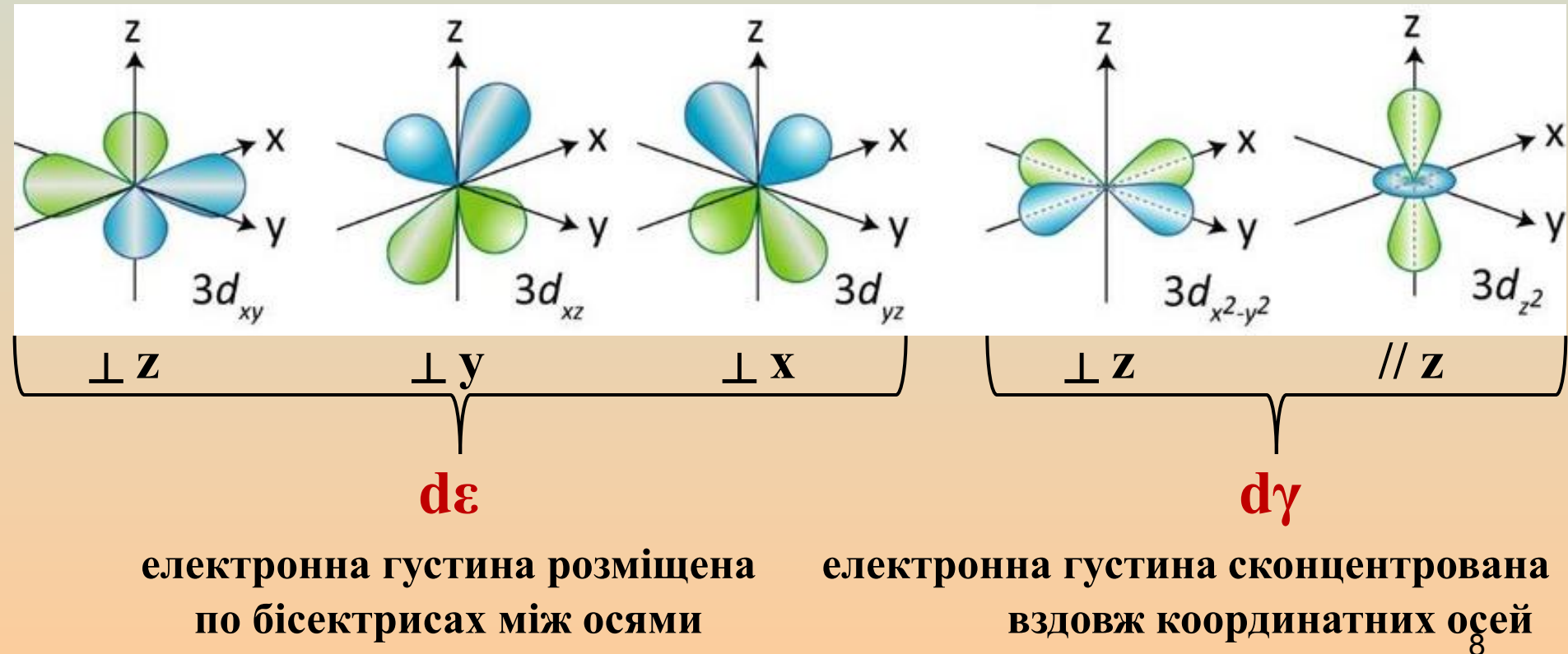


sp^3 -гібридизація (зовнішня)

тетраедрична структура комплексу

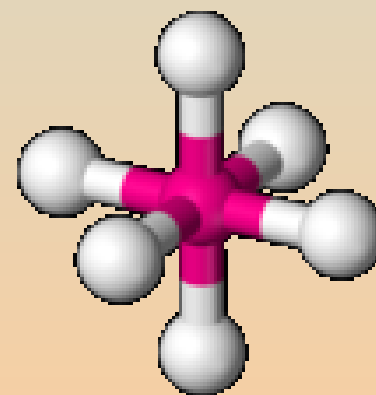
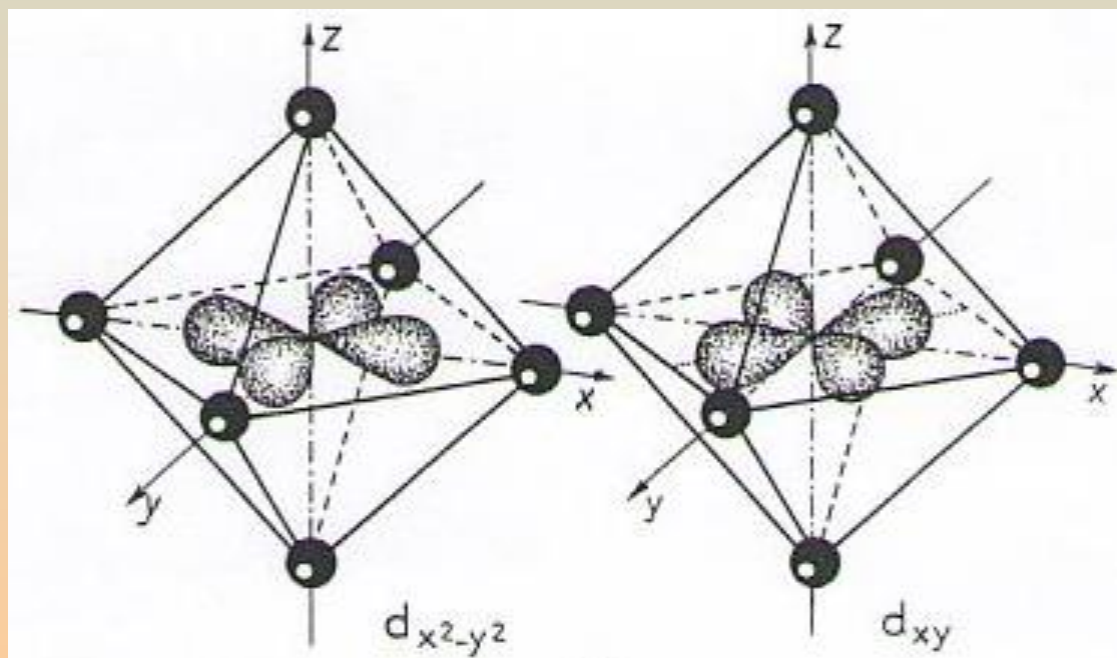
Теорія кристалічного поля

1. Зв'язок між комплексоутворювачем і лігандами є іонним або іон-дипольним.
2. Виродження орбіталей в несферичному полі лігандів частково зникає.



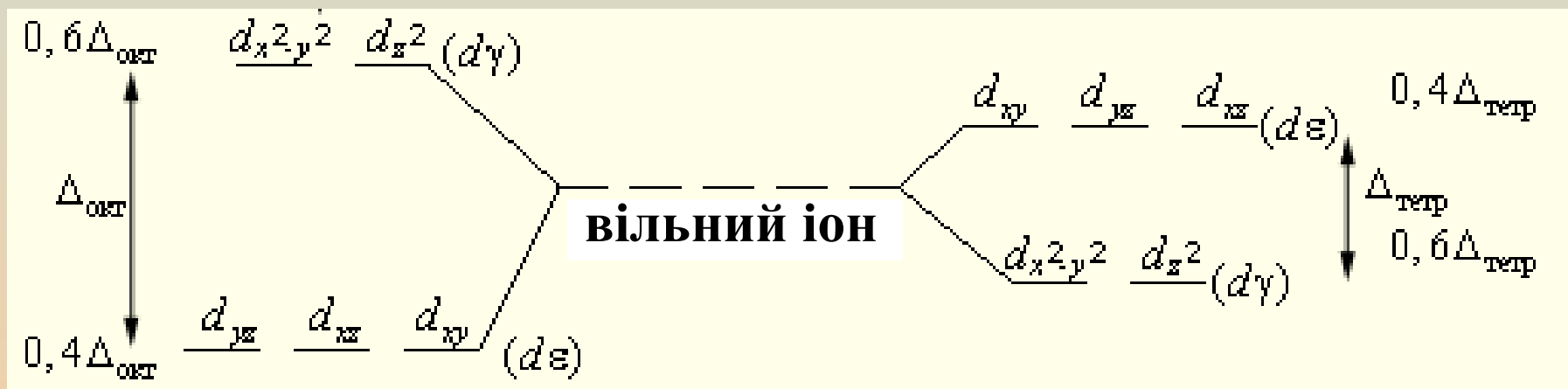
Октаедрична структура (октаедричне поле лігандів)

Орбіталі $d_{x^2-y^2}$ і d_{z^2} зазнають зі сторони негативно заряджених лігандів більшого відштовхування, ніж три інші орбіталі. Енергія d_{γ} -орбіталей збільшується, а d_{ε} -орбіталей – зменшується.



$d\gamma$ -орбіталі – двічі вироджені, $d\varepsilon$ -орбіталі – тричі вироджені.

Енергетична відстань між $d\varepsilon$ - і $d\gamma$ -орбіталями – енергія розщеплення.

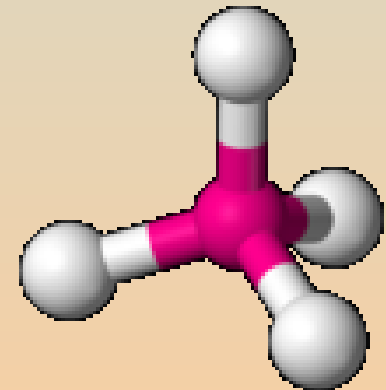
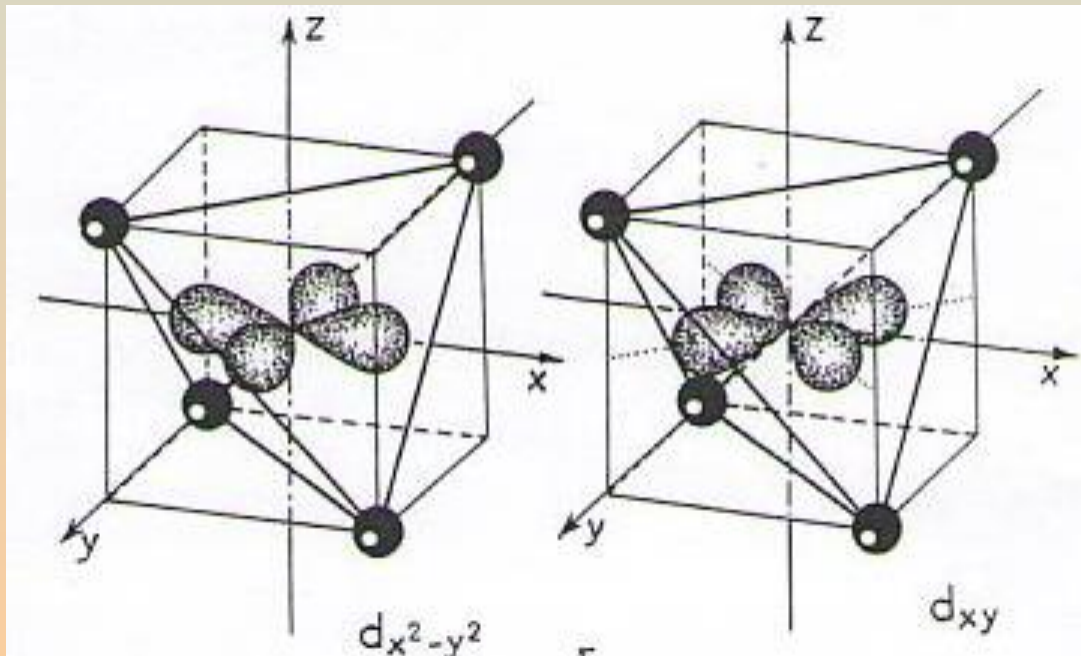


октаедричне поле

тетраедричне поле

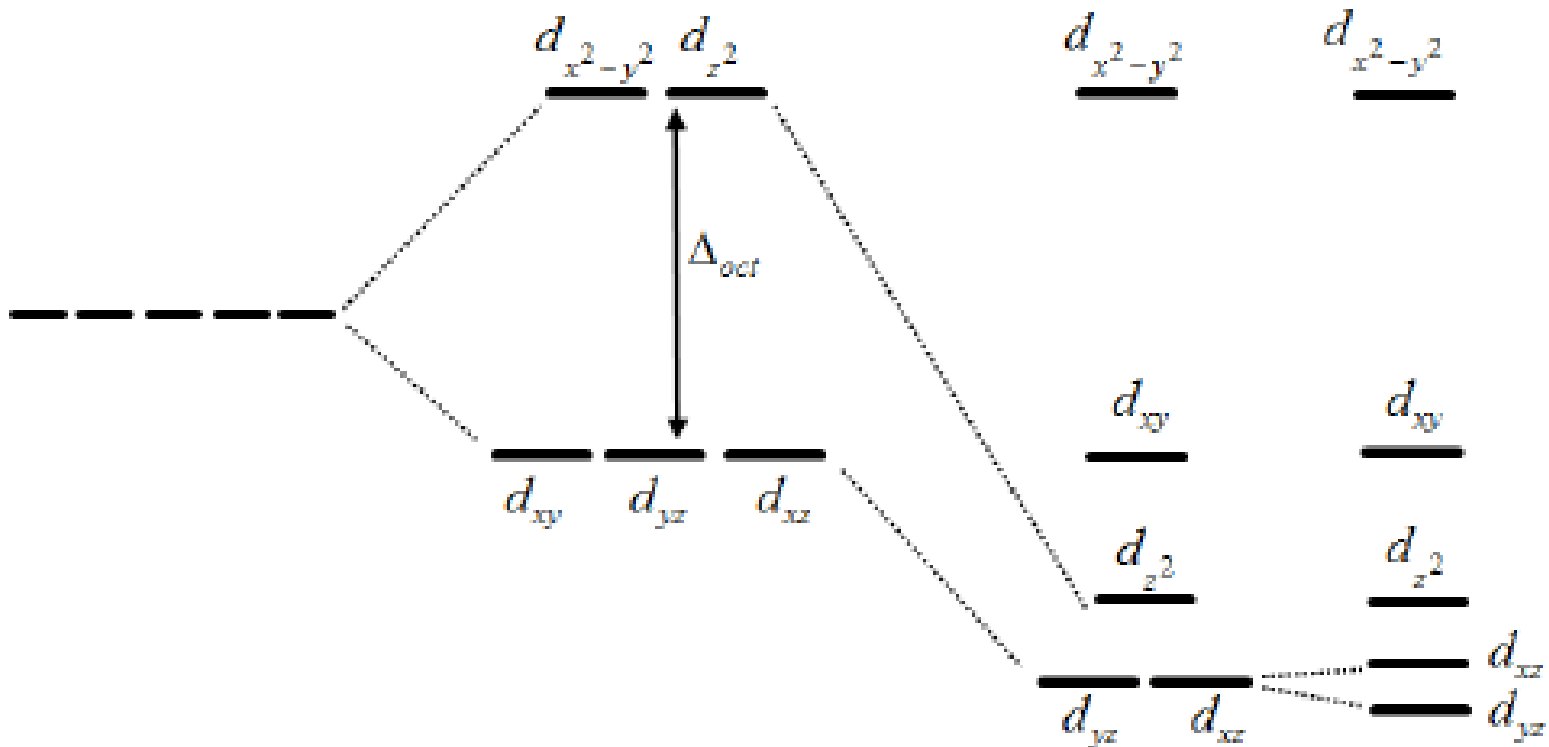
Тетраедрична структура (тетраедричне поле лігандів)

Орбіталі $d_{x^2-y^2}$ і d_{z^2} менше відштовхуються від лігандів, ніж орбіталі d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} . Енергія $d\varepsilon$ -орбіталей збільшується, а $d\gamma$ -орбіталей – зменшується.



Розщеплення збільшується зі збільшенням заряду
комплексоутворювача: $\text{Mn}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Fe}^{2+} < \text{V}^{2+} <$
 $\text{Fe}^{3+} < \text{Co}^{3+} < \text{Mn}^{4+} < \text{Mo}^{3+} < \text{Rh}^{3+} < \text{Ru}^{3+} < \text{Pd}^{4+} < \text{Ir}^{3+} < \text{Pt}^{4+}$.

Розщеплення в залежності від ліганда відповідає
спектрохімічному ряду: $\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{F}^- < \text{OH}^- < \text{C}_2\text{O}_4^{2-} <$
 $\text{H}_2\text{O} < \text{NCS}^- < \text{py} < \text{NH}_3 < \text{en} < \text{phen} < \text{NO}_2^- < \text{CN}^- < \text{CO}$.



**ВІЛЬНИЙ
іон**

**октаедричне
поле**

**квадратне
поле**

**прямокутна
деформація**

Розподіл електронів комплексоутворювача по розщепленим енергетичним рівням відповідає загальним правилам:

1. Принцип мінімуму енергії.
2. Принцип Паулі.
3. Правило Гунда.

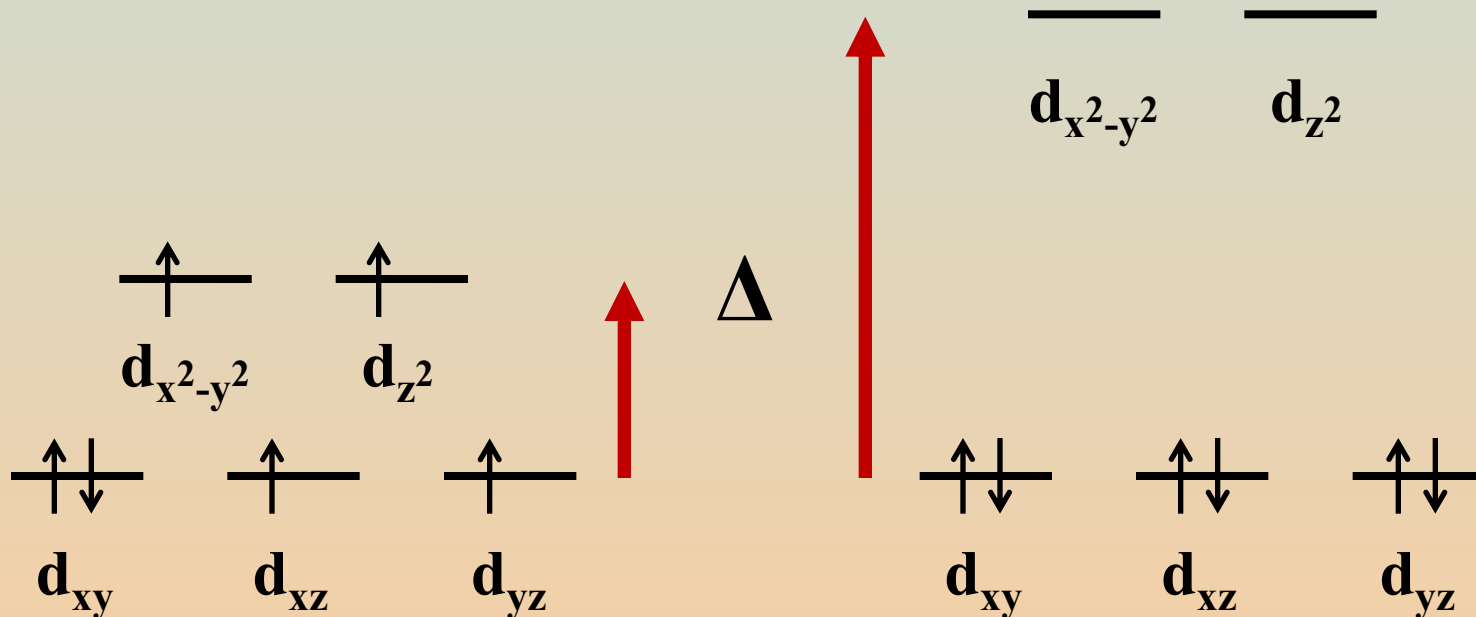
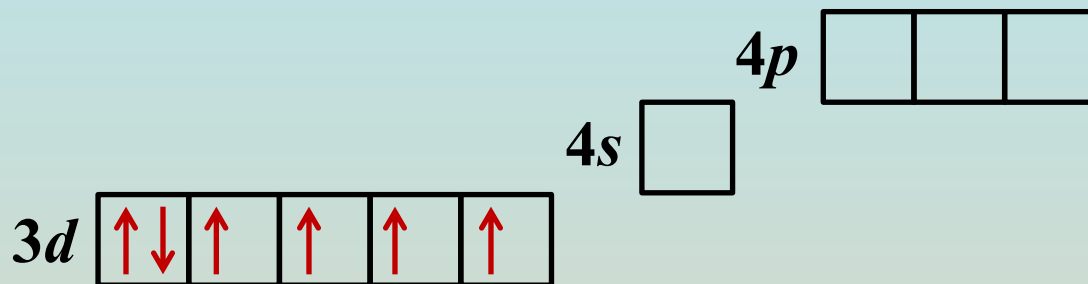
Заповнення орбіталей електронами в кожному випадку залежить від співвідношення між енергіями розщеплення Δ та спаровування $E_{сп.}$:

$\Delta < E_{сп.}$ – **слабке поле** – електрони займають всі п'ять d-орбіталей по одному, ... → **високоспіновий (парамагнітний) комплекс**;

$\Delta > E_{сп.}$ – **сильне поле** – електрони спаровуються на d_ε-орбіталях (октаедрична структура), ... → **низькоспіновий (діамагнітний) комплекс**;

$\Delta = E_{сп.}$ – обидва стани рівноймовірні.

орбіталі іона Co^{3+}



sp^3d^2 -гібридизація

d^2sp^3 -гібридизація

слабке поле

сильне поле

високоспіновий комплекс

низькоспіновий комплекс

парамагнетик

діамагнетик

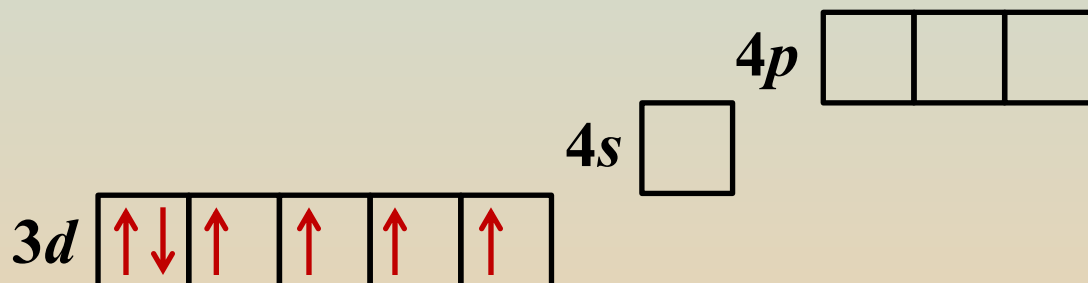
Метод молекулярних орбіталей

Комплекс – єдина квантово-механічна система.

Валентні електрони розміщуються на багатоцентрових молекулярних орбіталях.



орбіталі іона Co^{3+}



9 атомних орбіталей комплексоутворювача +

6 атомних орбіталей лігандів =

15 молекулярних орбіталей

В утворенні σ -зв'язків беруть участь такі атомні орбіталі:

d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$, s , p_x , p_y , p_z .

