

Химическая связь в комплексных соединениях

Метод валентных связей

Предполагается, что между лигандами и комплексообразователем образуются ковалентные связи по донорно-акцепторному механизму.

Донорами электронных пар являются лиганды, **акцептором** – комплексообразователь.

Метод валентных связей

Рассмотрим строение комплекса $[\text{FeCl}_6]^{3-}$

● 1. **Валентные электроны** комплексообразователя:

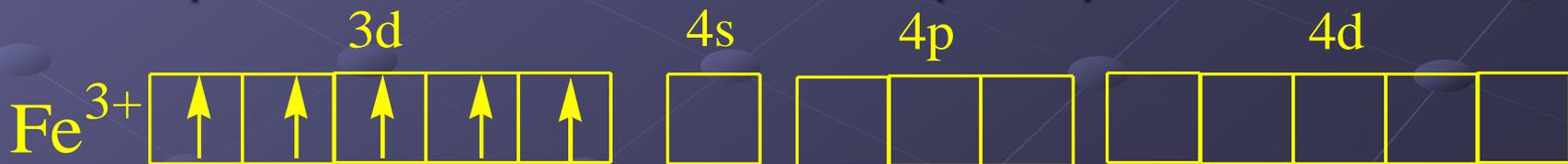


● 2. **Валентные электроны катиона** Fe^{3+} :



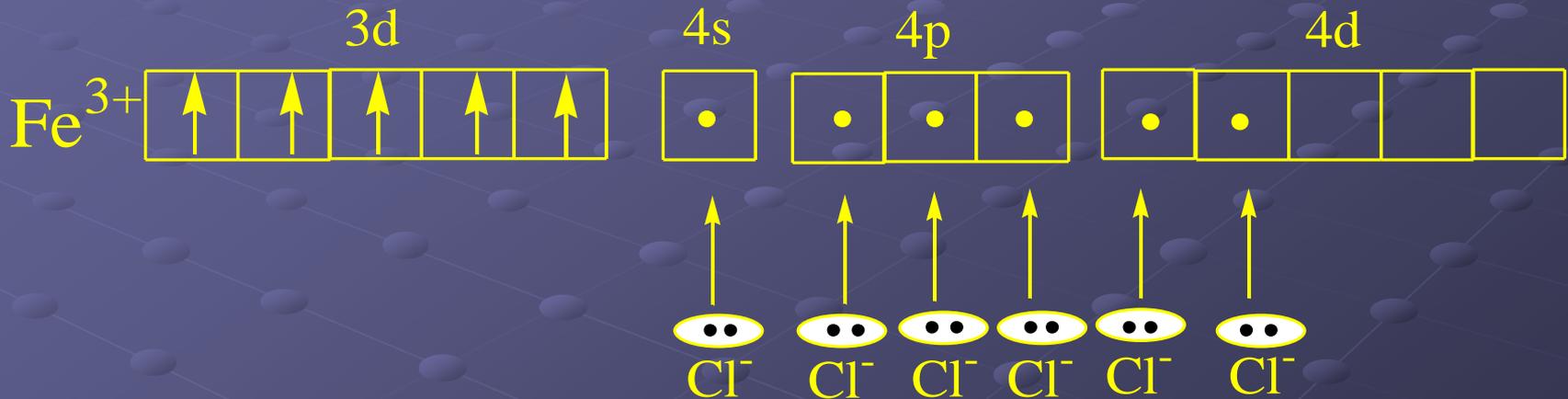
Пояснение: у атомов d-металлов при ионизации в первую очередь удаляются электроны с s-подуровня, а затем с (n-1)d-подуровня.

● 3. **Электронно-графическая формула** валентных электронов катиона железа (Fe^{3+}):



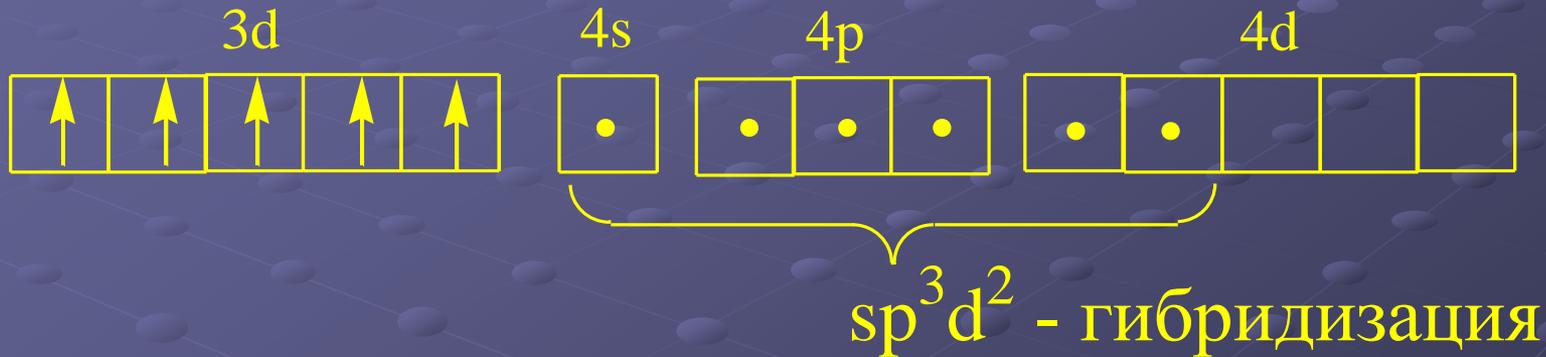
Метод валентных связей

4. Образование химической связи между комплексообразователем и лигандами происходит по донорно-акцепторному механизму:



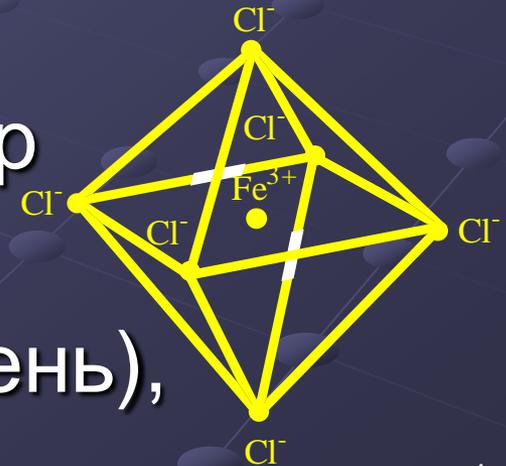
Метод валентных связей

- Тип гибридизации определяется числом АО комплексообразователя (Fe^{3+}), которые участвуют в образовании химических связей:



Выводы:

- 1) строение комплекса – октаэдр
- 2) комплекс парамагнитен (5 \bar{e})
- 3) Внешнеорбитальный (4 уровень), неустойчивый комплекс



Теория кристаллического поля (метод ТКП)

Предполагается, что химическая связь в комплексах образуется за счёт **электростатического взаимодействия** между комплексообразователем и лигандами, которые рассматриваются как точечные заряды.

В основе метода ТКП лежат следующие предположения:

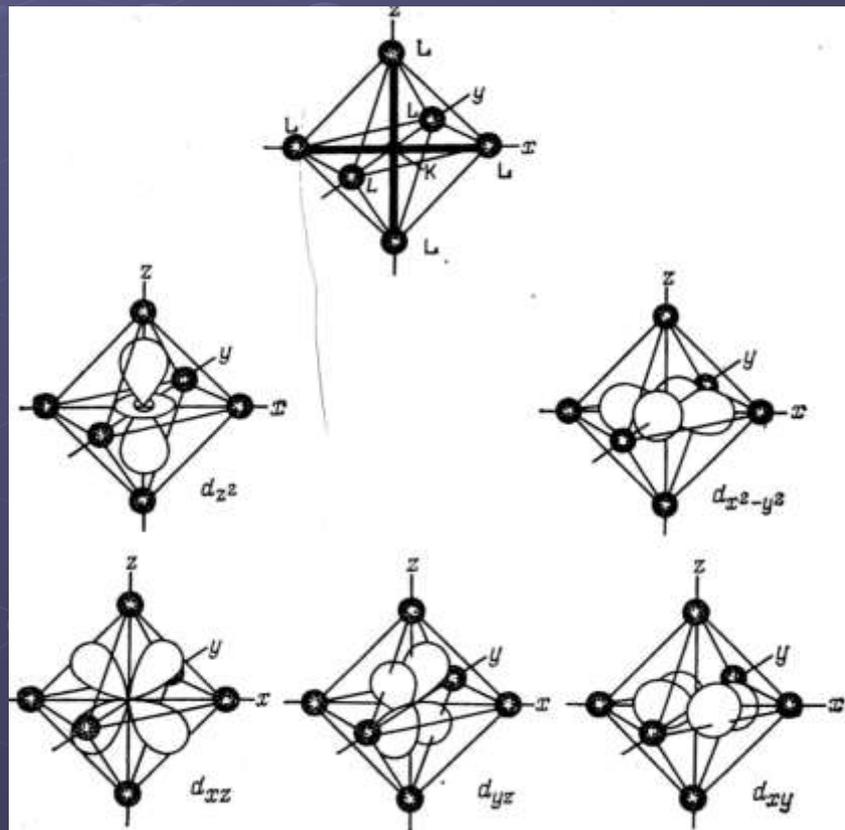
- химическая связь между комплексообразователем и лигандами **ионная** ($[\text{CoCl}_6]^{3-}$) или **ион-дипольная** ($[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$);
- лиганды располагаются вокруг комплексообразователя в вершинах правильного полиэдра в виде **точечных зарядов**;
- размеры, структура, электронная конфигурация лигандов не учитывается.

Теория кристаллического поля

■ **лиганды**, как точечные заряды, создают вокруг комплексообразователя **электростатическое поле**. В этом поле происходит расщепление d-подуровня комплексообразователя.

■ чем сильнее поле лигандов, тем больше **расщепление d-подуровня** комплексообразователя.

■ Вид расщепления d-орбиталей зависит от симметрии комплекса (октаэдр, тетраэдр...).



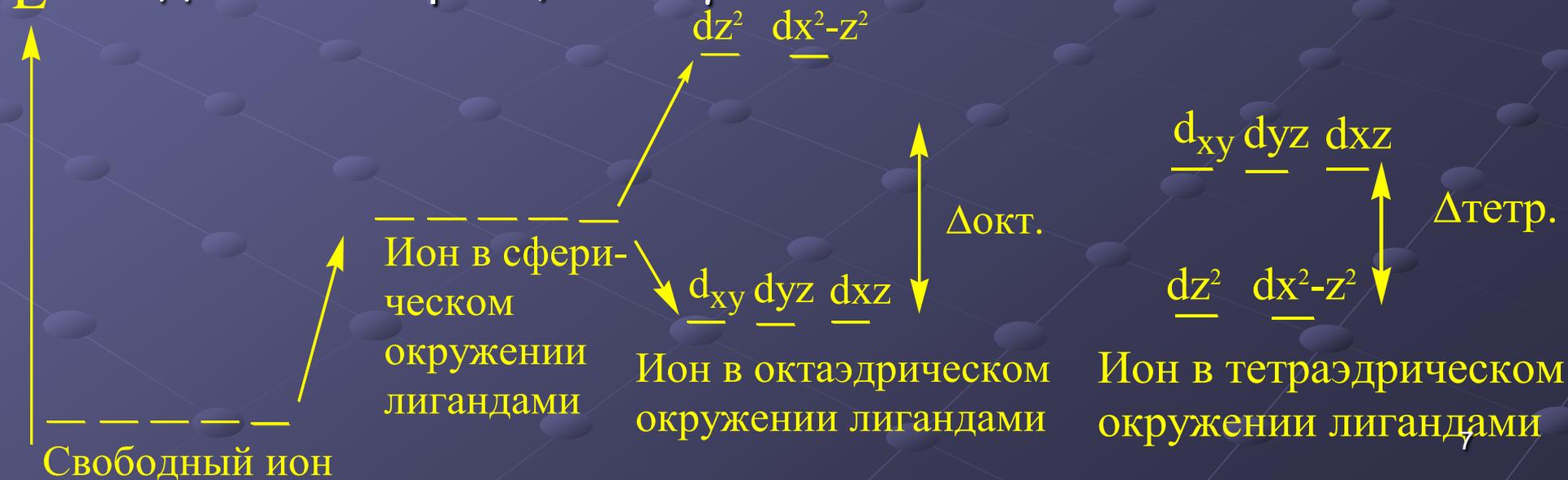
Расщепление d-подуровня

Электроны на d-АО испытывают электростатическое отталкивание от неподелённых пар электронов лигандов.

Поэтому, в октаэдрическом комплексе те электроны, которые находятся на d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$ АО (d_γ -АО), приобретают большую энергию, чем электроны на d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} (d_ϵ -АО) орбиталях.

В тетраэдрическом комплексе d_ϵ -орбитали менее

Eвыгодны по энергии, чем d_γ :

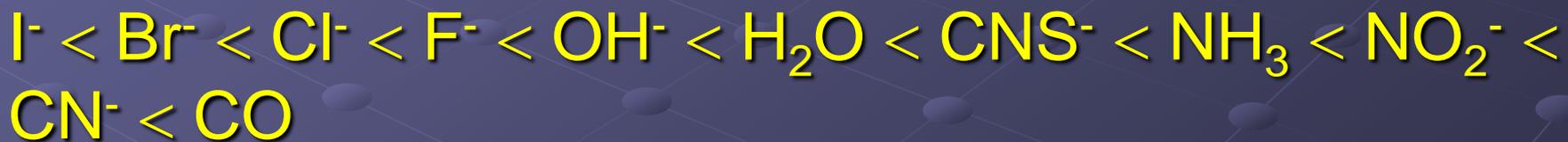


Расщепление d-подуровня

Разность энергий расщеплённых d-орбиталей комплексообразователя называется **параметром расщепления** - Δ .

Δ зависит от природы лигандов, симметрии комплекса.

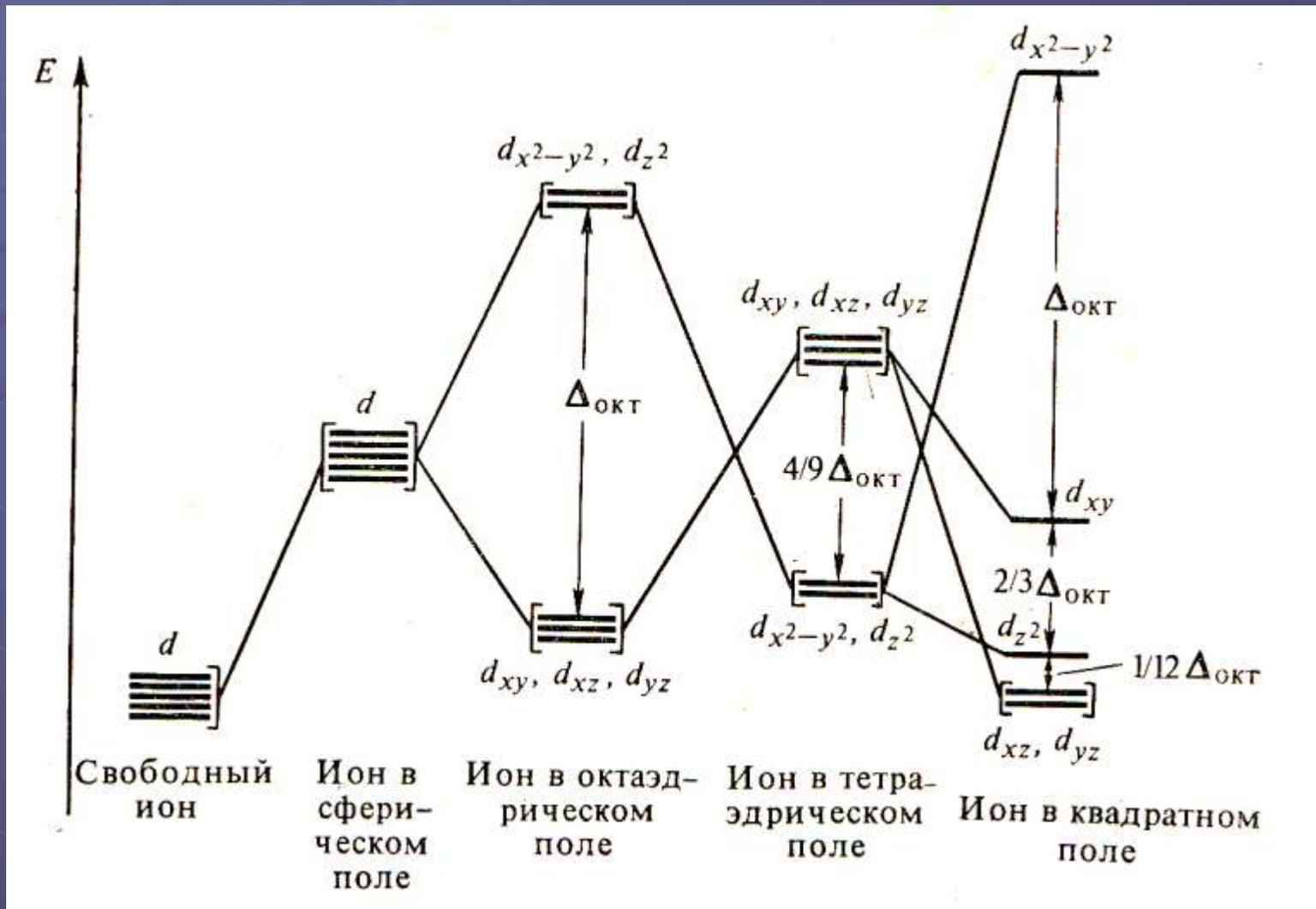
По силе создаваемого поля лиганды располагаются в следующий ряд, называемый **спектрохимическим**:



Чем больше сила поля лиганда, тем больше параметр расщепления.

Расщепление d-подуровня

Величина параметра расщепления также зависит от симметрии комплекса.



Заполнение электронами расщеплённых d-АО

Последовательность заполнения электронами расщепленных d-АО определяется 3 основными принципами и зависит от параметра расщепления (Δ).

Возможны 2 вида последовательности:

● **В случае слабого поля лигандов Δ минимален.** Электроны заполняют расщепленные АО «вкруговую», по правилу Гунда:

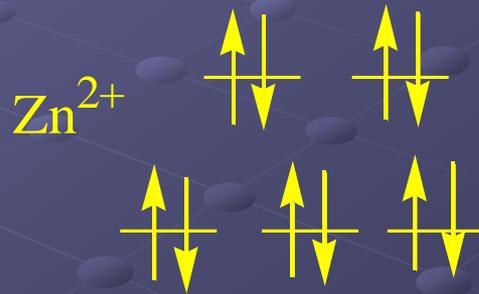


● **В случае сильного поля лигандов Δ имеет большое значение.** Электроны заполняют расщепленные АО против правила Гунда, по принципу минимальной E:

Метод ТКП и свойства комплексов

Окраска комплексных соединений связана с возможностью $d\varepsilon - d\gamma$ перехода электронов за счёт поглощения видимого света.

Бесцветными являются комплексы, в которых d -орбитали комплексообразователя либо полностью заняты электронами:



либо полностью свободны от электронов:



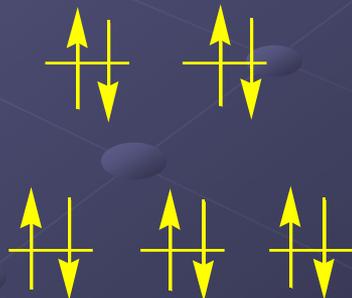
Свойства комплексных соединений

Магнитные свойства.

Комплексы, содержащие неспаренные электроны на расщеплённых d-АО – парамагнитны:



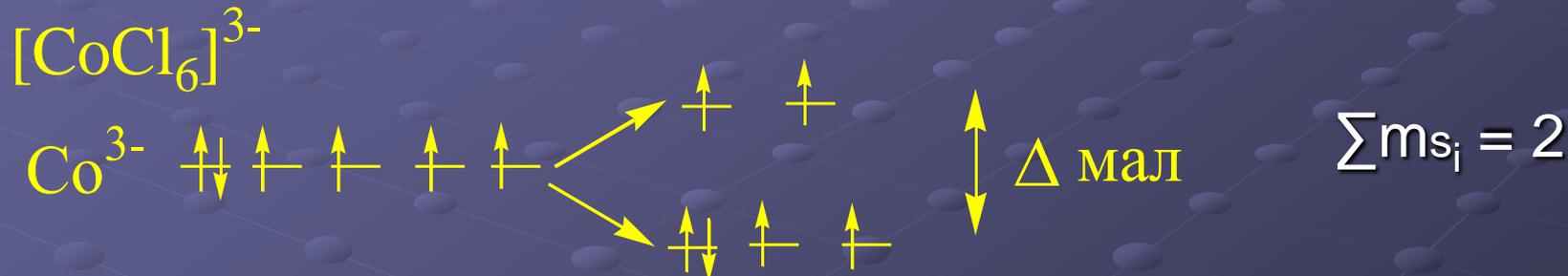
Комплексы, не содержащие неспаренные электроны – диамагнитны.



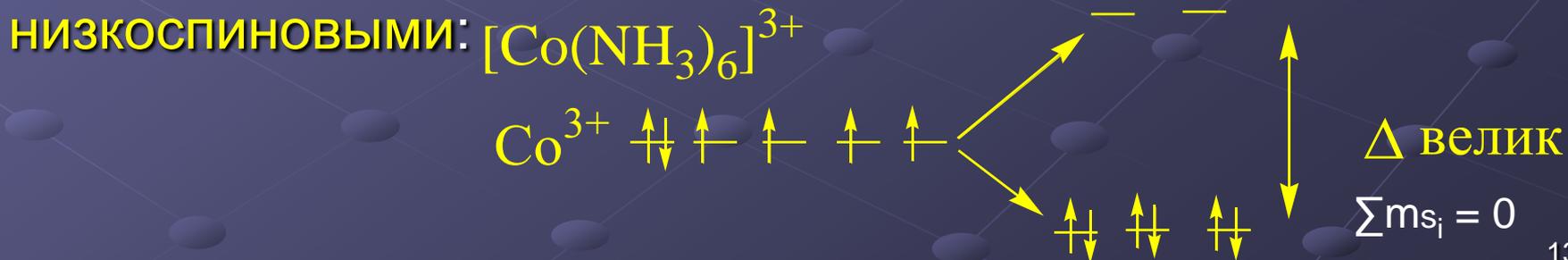
Свойства комплексных соединений

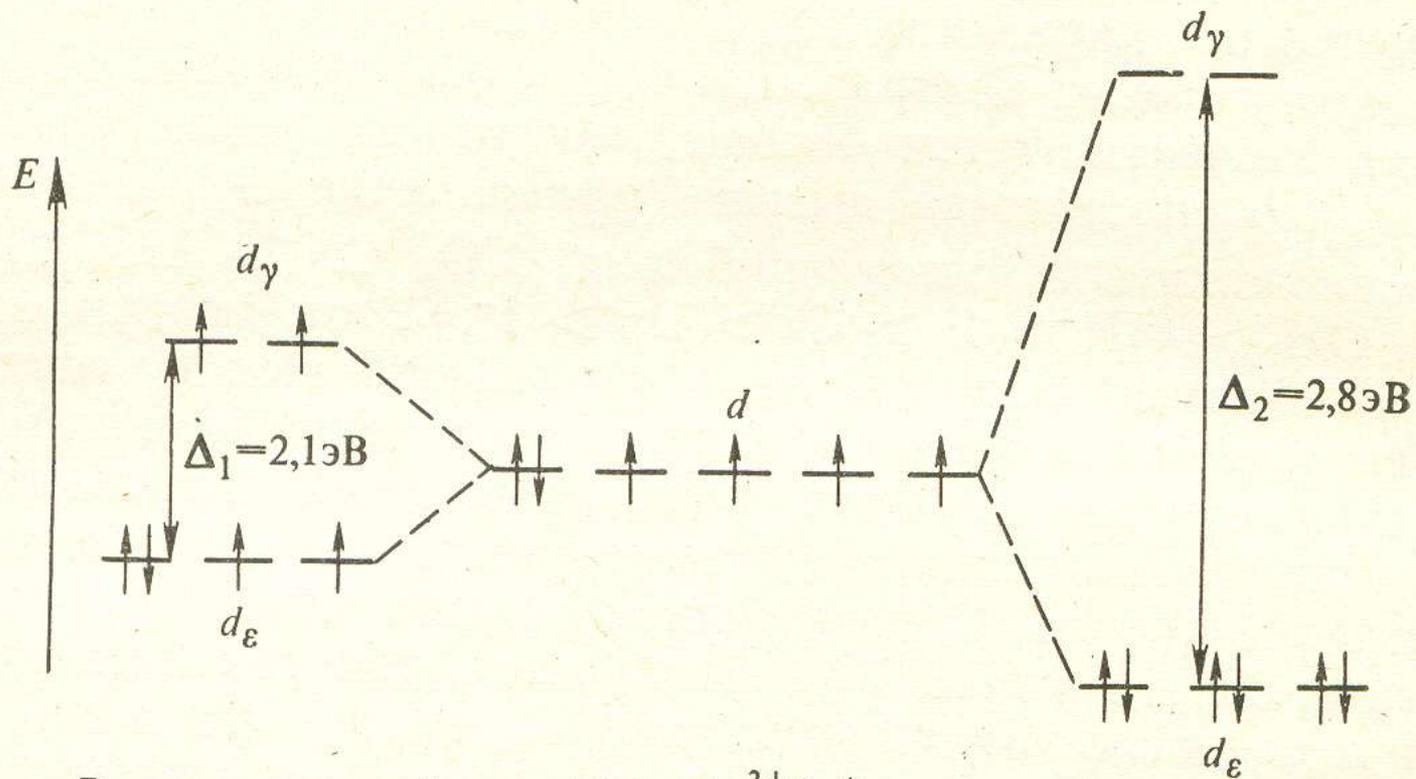
Высоко- и низкоспиновые комплексы.

Электронные конфигурации с максимально возможным числом неспаренных электронов называются **высокоспиновыми**.



Если при образовании комплекса **число неспаренных** электронов на расщеплённых d-АО уменьшается, то такие комплексы называются **низкоспиновыми**:





Высокоспиновый
комплекс
 $[\text{CoF}_6]^{3-}$

Ион Co^{3+} (d^6)
в сферическом
поле

Низкоспиновый
комплекс
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

Образование комплекса $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ с позиций методов ВС и ТКП (комплекс парамагнитный, парамагнитность соответствует наличию 1 \bar{e})

Метод ВС

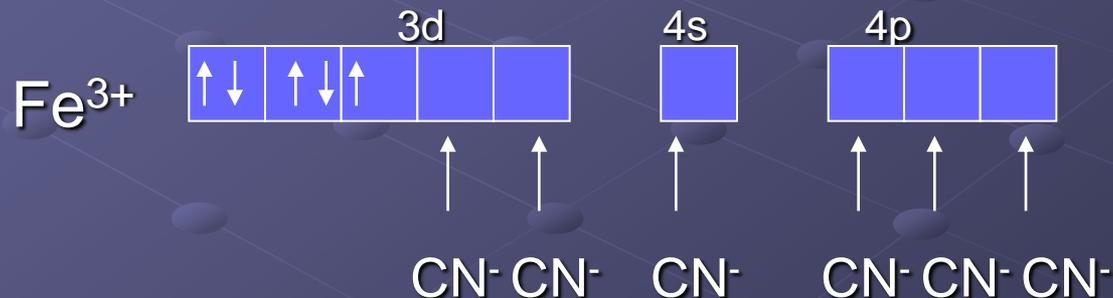
1. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

2. $\text{Fe} \dots 4s^2 3d^6$

3. $\text{Fe}^{3+} \dots 3d^5$



5. Катион Fe^{3+} в окружении лигандов сильного поля:



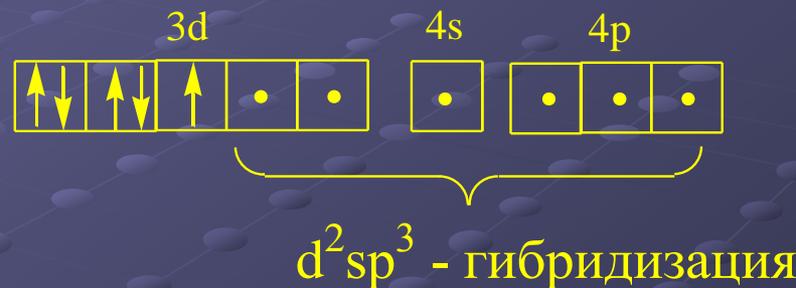
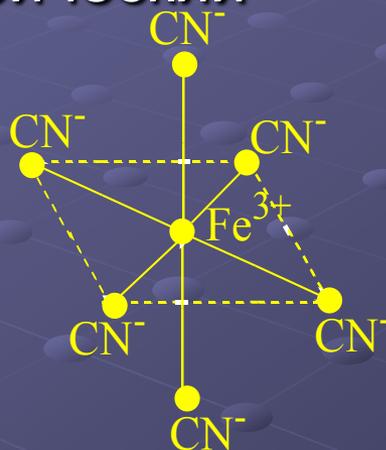
6. Образование ковалентных связей между комплексообразователем и лигандами:

Образование комплекса $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ с позиций методов ВС и ТКП

Свойства комплекса.

1. Тип гибридизации АО Fe^{3+} : d^2sp^3

2. Комплекс октадрический



3. Комплекс внутриорбитальный \rightarrow устойчивый!

4. Прочный: $K_{\text{н}} = 10^{-31}$

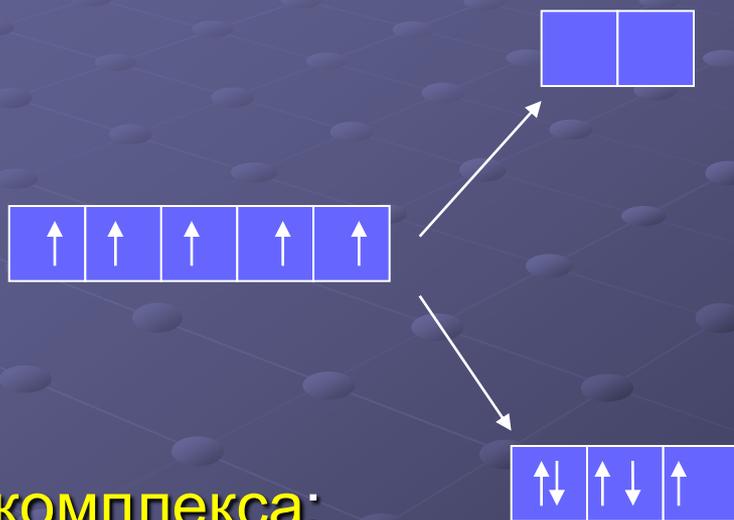
5. Парамагнитный

Образование комплекса $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ с позиций методов ВС и ТКП

Метод ТКП

Расщепление 3d-АО в октаэдрическом окружении лигандов:

Fe^{3+}



Свойства комплекса:

1. Парамагнитный
2. Окрашенный
3. Низкоспиновый