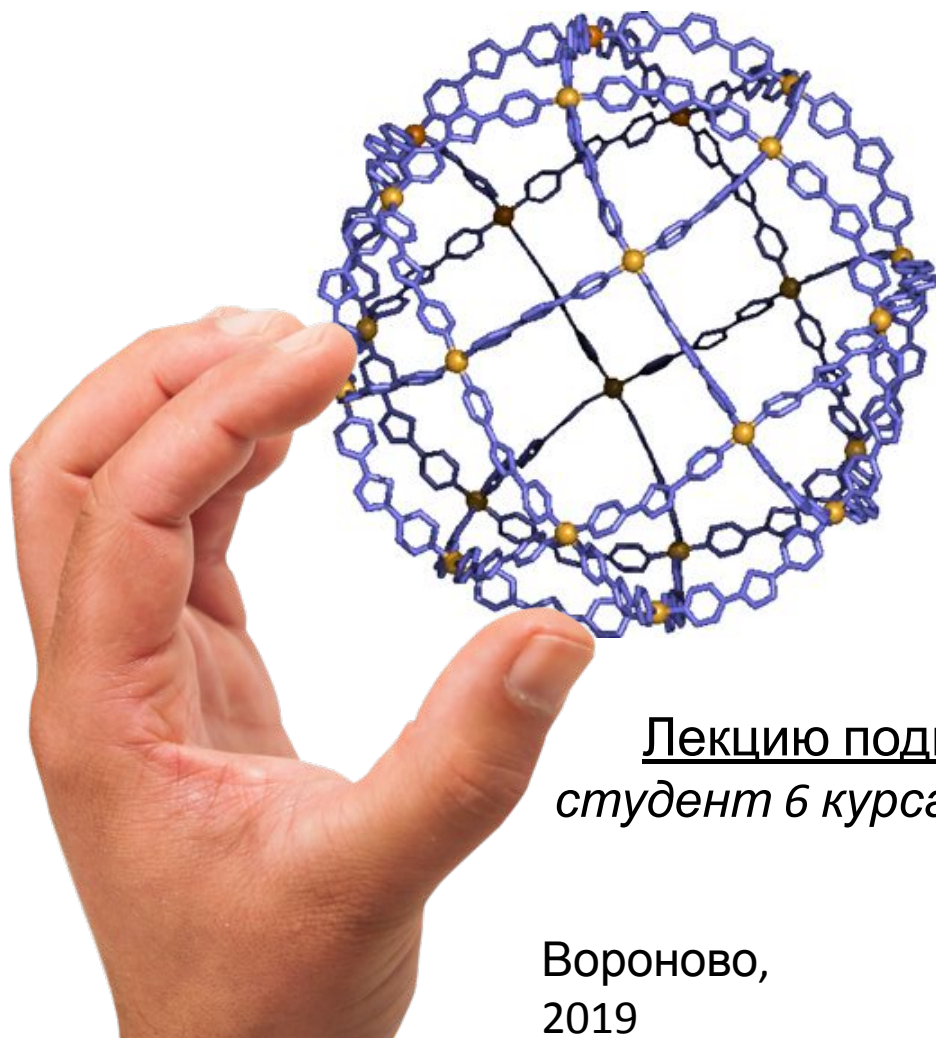


# Строение соединений d-элементов



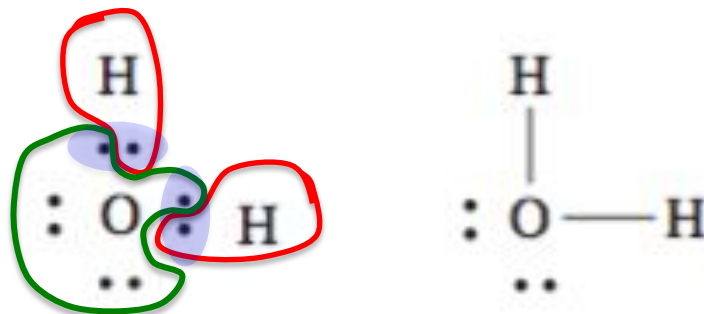
Лекцию подготовил: [Шлапаков Никита](#),  
студент 6 курса Химического факультета  
МГУ.

Вороново,  
2019

# Сопоставление подходов для p и d

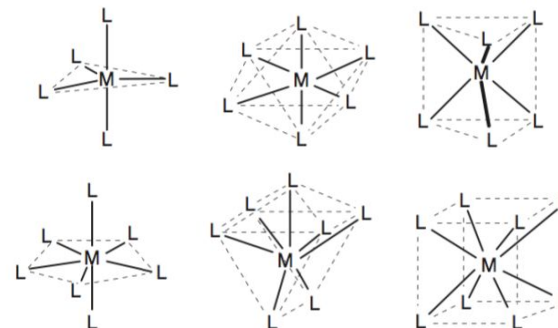
## P-элементы

Теория валентных связей  
(правило октета, Гиллеспи)

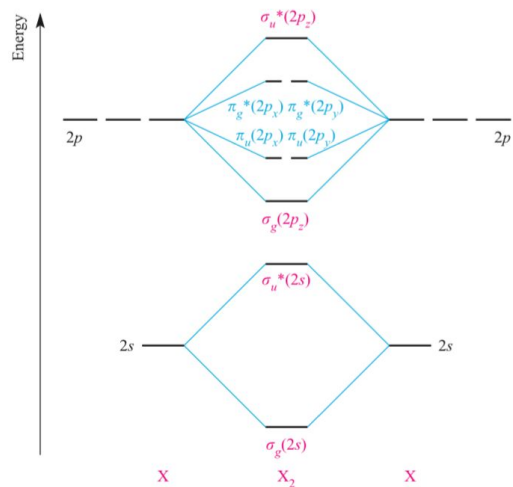


## D-элементы

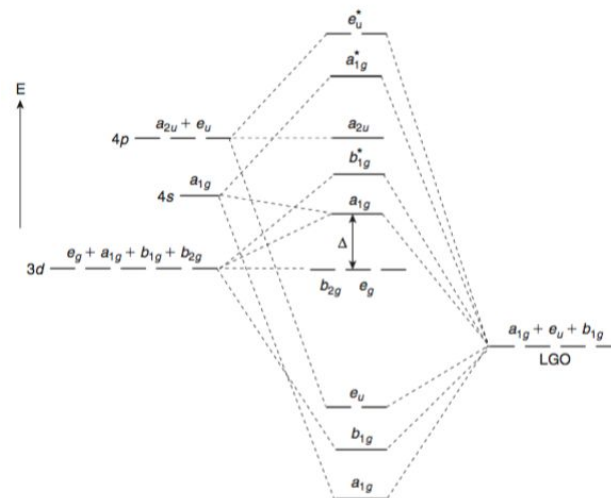
Правило Сиджвика  
(правило 18 электронов)



Теория молекулярных орбиталей



ТКП и ТПЛ



# Правило Сиджвика

Комплексные соединения d-элементов в малых или отрицательных степенях окисления предпочитают лигандное окружение, обеспечивающее 18-электронное заполнение внешней оболочки.

!!! Очень плохо работает для степеней окисления выше  $2+$  и с лигандами сильного поля. Эти соединения описываются другими приближениями.

# Основные принципы

## Типы электронов в комплексных соединениях:

- 1) Собственные электроны центральных атомов (d-металлов), не задействованные в связях (N)
- 2) Пары электронов от присоединённых лигандов (L)
- 3) Обобществлённые электроны от кластерных связей M-M (K)

Количество кластерных связей зависит от значений N и L.  
Обычно, всегда образуется столько связей, чтобы  $N+L+K=18$

## Предсказания реакционной способности:

- 1) Для каждого атома соблюдается  $N+L+K=18$  – соединение стабильно
- 2) Есть атомы металла, для которых  $N+L+K < 18$  – соединение является окислителем
- 3) Есть атомы металла, для которых  $N+L+K > 18$  – соединение является восстановителем

# Характеристики лигандов

1) Дентантность – количество пар электронов, предоставляемое лигандом

2-электронные лиганды – CO, N<sub>2</sub>, NO<sup>+</sup>, H<sup>-</sup>, PR<sub>3</sub>, алкены и прочее

4-электронные лиганды – циклобутадиен, бутадиен, аллил

6-электронные лиганды – ципендадиенид, бензол, тропилий

8-электронные лиганды - циклооктатетраен

2) Гаптность – количество атомов лиганда, участвующих в связывании с металлом ( $\eta$ )

$\eta^1$  – все привычные лиганды

$\eta^2$  – алкен

$\eta^3$  – аллил

$\eta^4$  – бутадиен, циклобутадиен

$\eta^5$  – циклопентадиенид

3) Формальный заряд – заряд лиганда в свободном состоянии

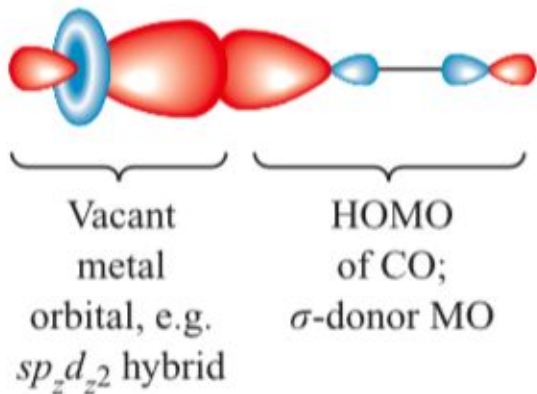
-1 – циклопентадиенид, аллил, галогенид

0 – все основные лиганды

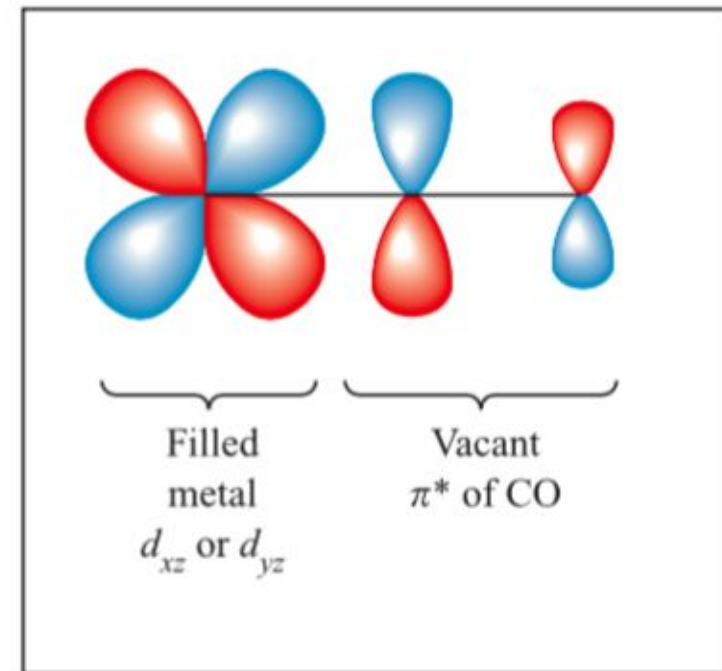
+1 – нитрозил, тропилий

4) Мостиковость – количество атомов металла, с которыми связан лиганд ( $\mu$ )

# 2-электронные лиганды. Карбонилы.



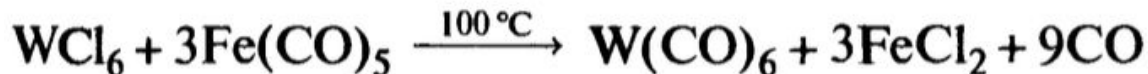
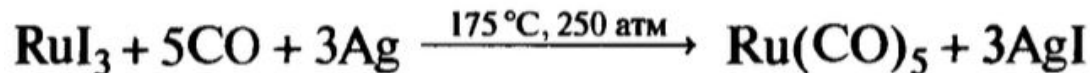
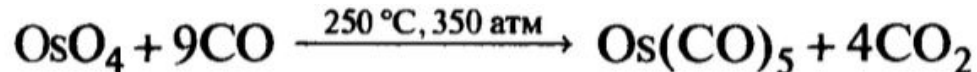
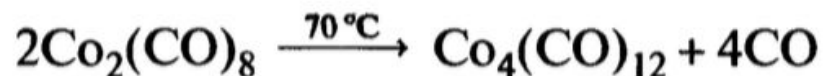
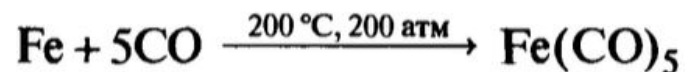
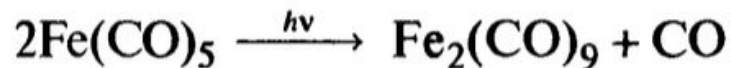
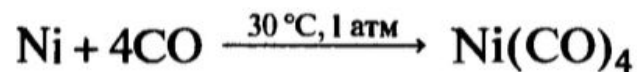
CO-to-M donation



M-to-CO back-donation

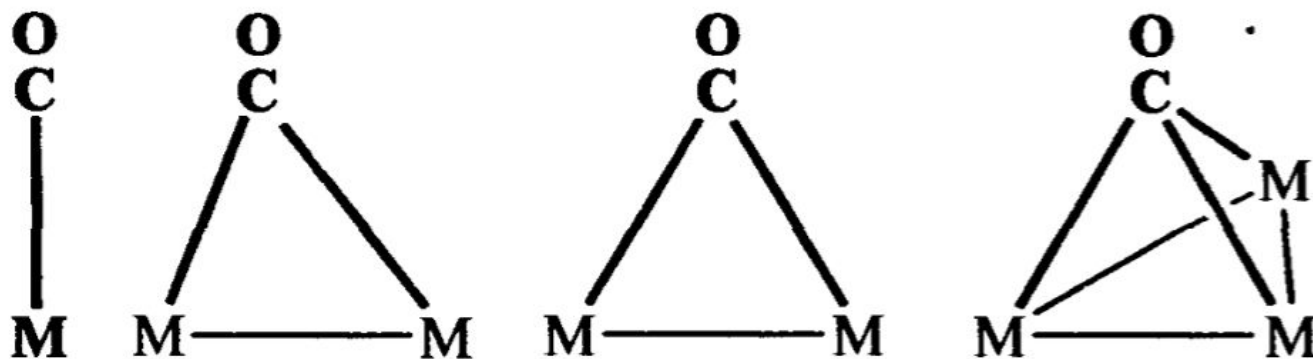
# 2-электронные лиганды. Карбонилы.

$V(CO)_6$	$Cr(CO)_6$	$Mn_2(CO)_{10}$	$Fe(CO)_5$ $Fe_2(CO)_9$ $Fe_3(CO)_{12}$	$Co_2(CO)_8$ $Co_4(CO)_{12}$ $Co_6(CO)_{16}$	$Ni(CO)_4$
	$Mo(CO)_6$	$Tc_2(CO)_{10}$ $Tc_3(CO)_{12}$	$Ru(CO)_5$ $Ru_2(CO)_9$ $Ru_3(CO)_{12}$	$Rh_2(CO)_8$ $Rh_4(CO)_{12}$ $Rh_6(CO)_{16}$	
	$W(CO)_6$	$Re_2(CO)_{10}$	$Os(CO)_5$ $Os_2(CO)_9$ $Os_3(CO)_{12}$	$Ir_2(CO)_8$ $Ir_4(CO)_{12}$ $Ir_6(CO)_{16}$	



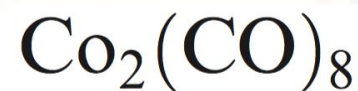
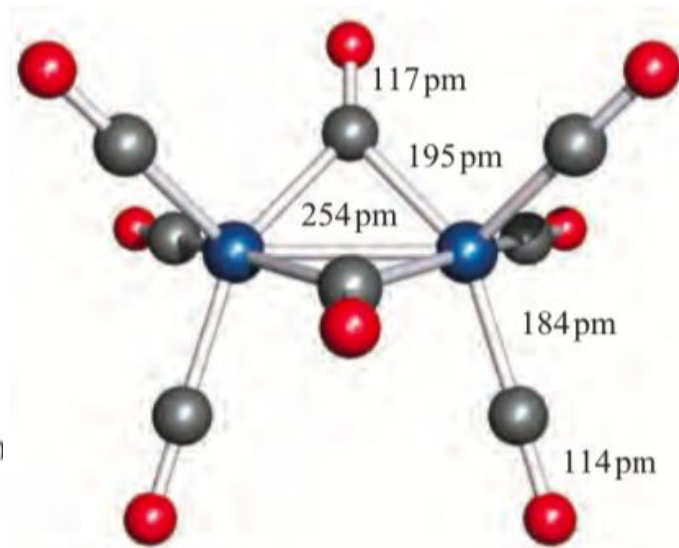
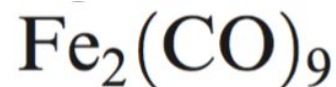
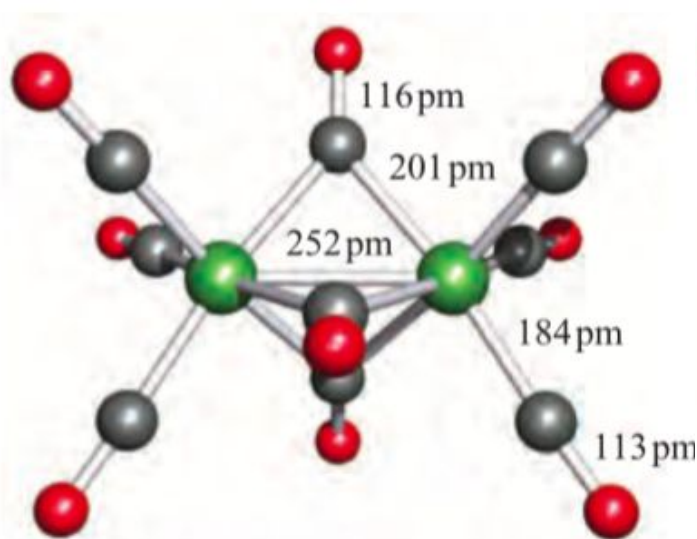
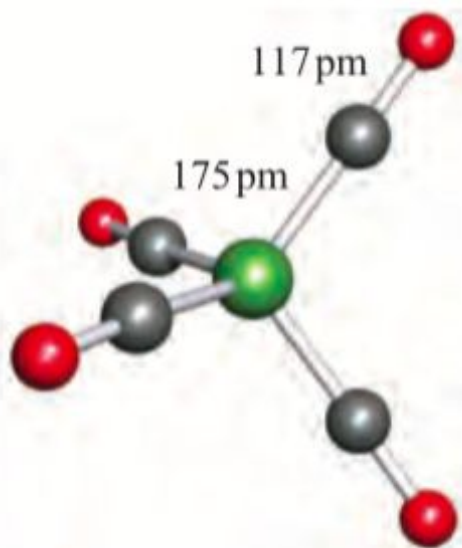


# 2-электронные лиганды. Карбонилы.



$$L = 2 * n$$

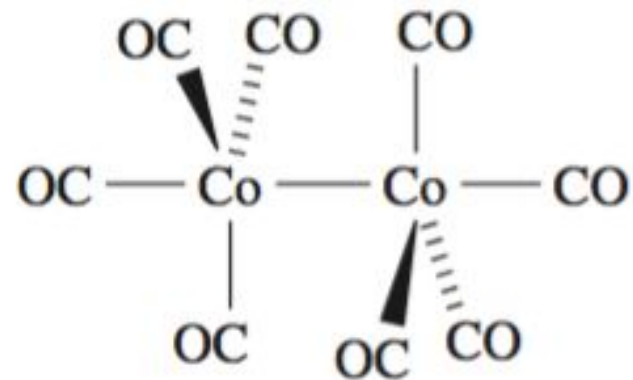
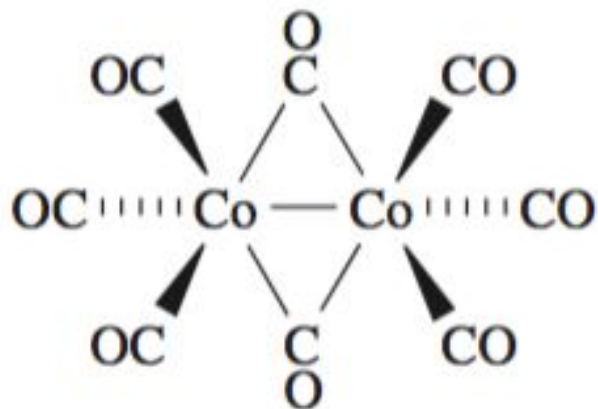
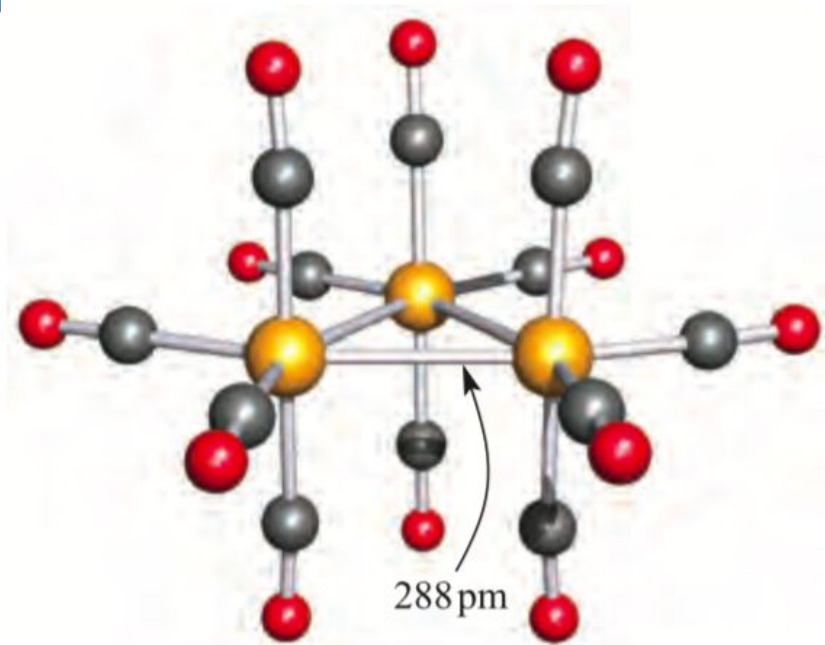
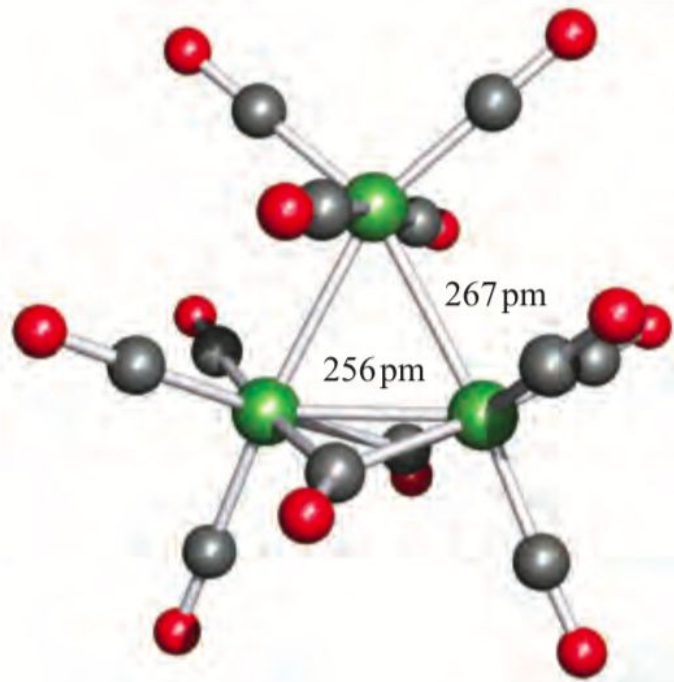
$$K = 18 * m - L - N$$



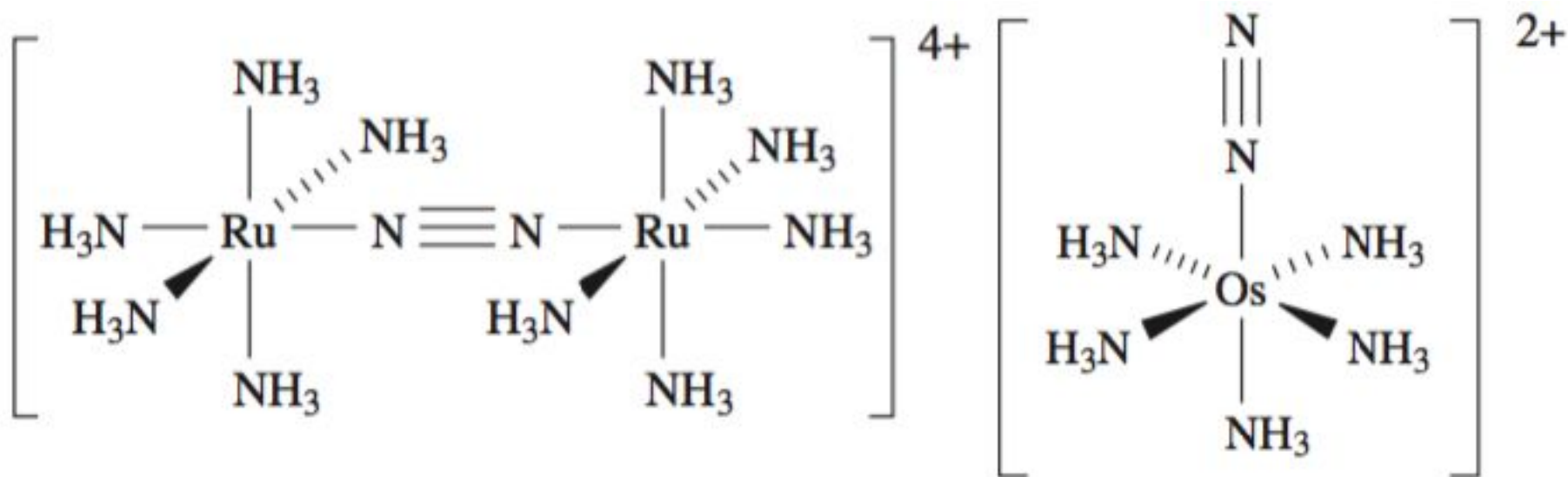
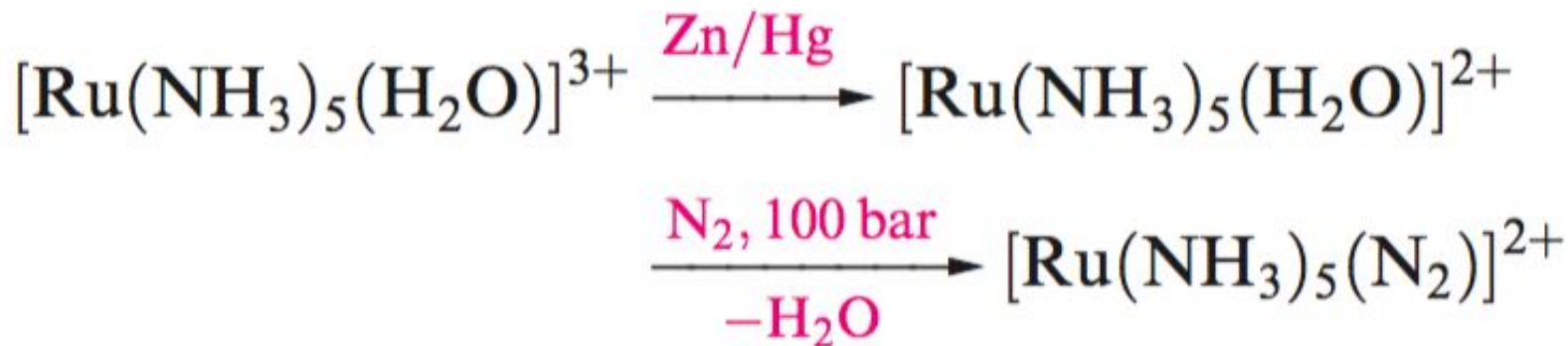


# 2-электронные лиганды.

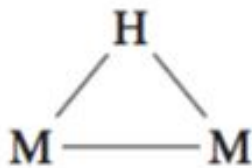
## Карбоциклы



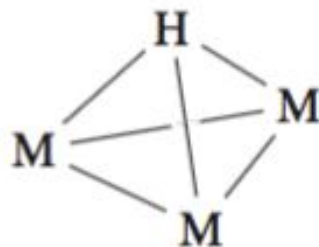
# 2-электронные лиганды. Азот.



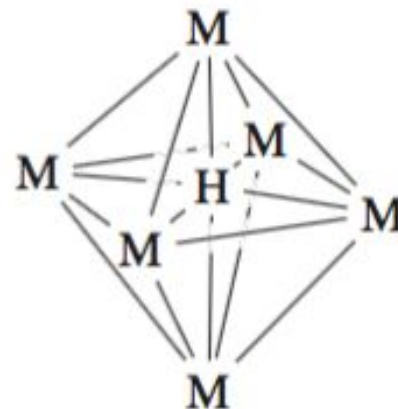
# 2-электронные лиганды. Гидриды.



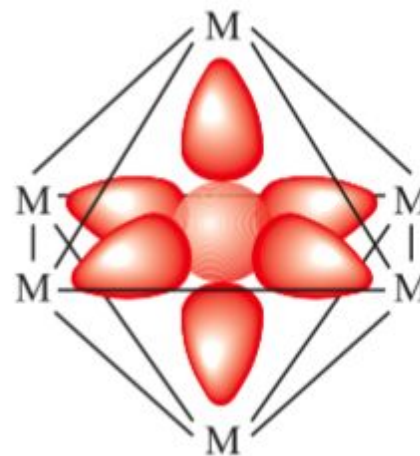
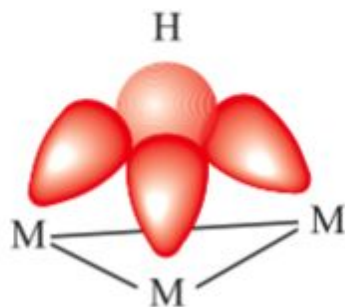
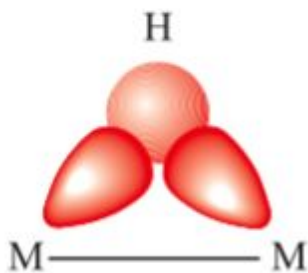
$\mu$ -H



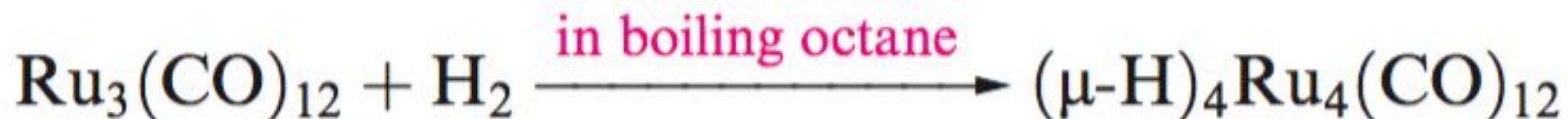
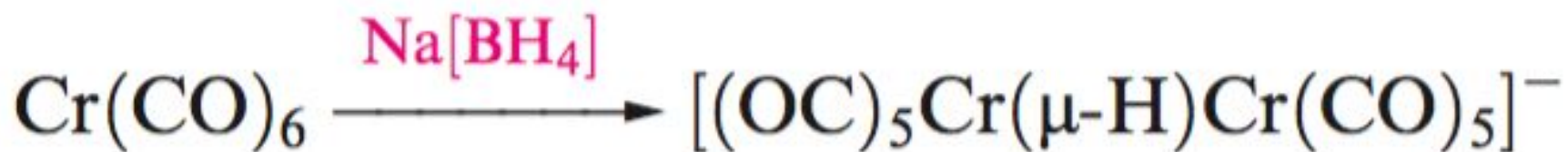
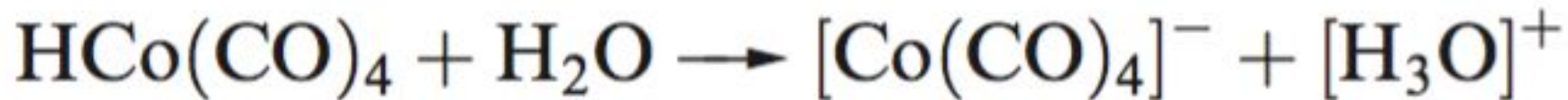
$\mu_3$ -H



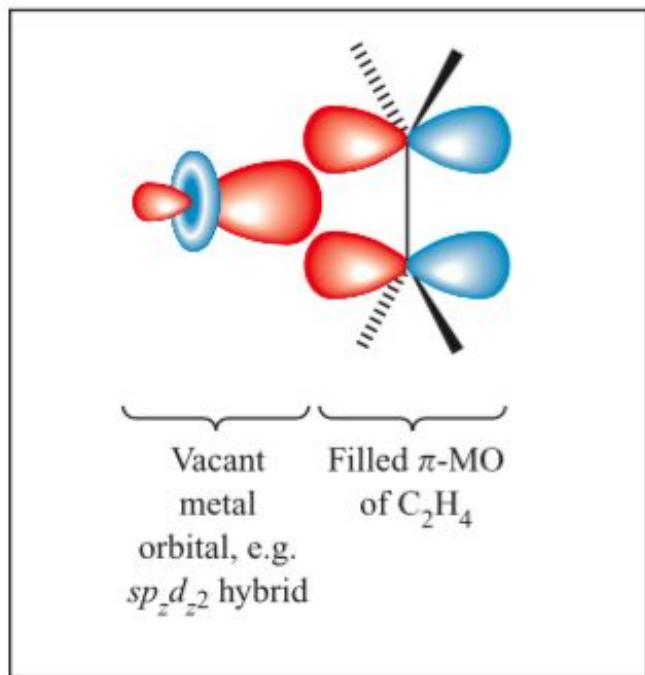
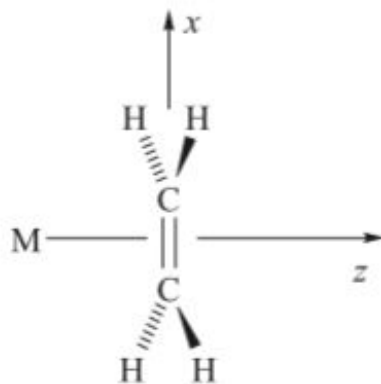
Interstitial,  $\mu_6$ -H



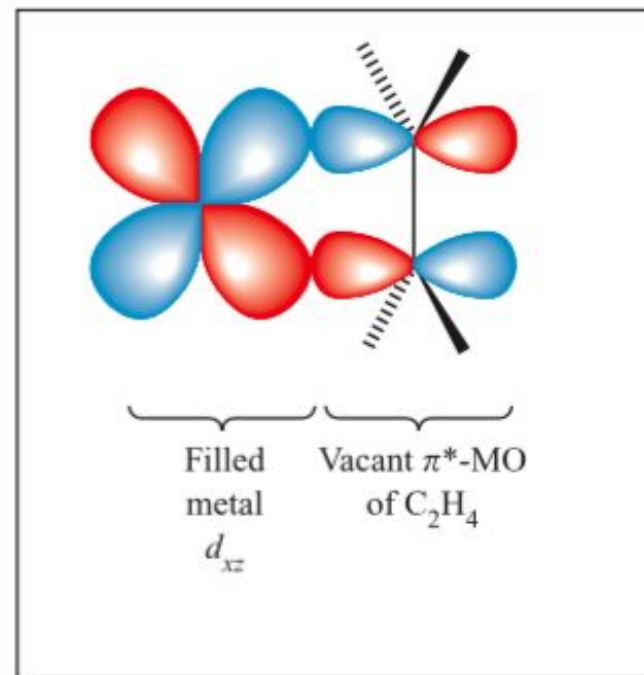
## 2-электронные лиганды. Гидриды.



# 2-электронные π-лиганды



Alkene-to-M donation



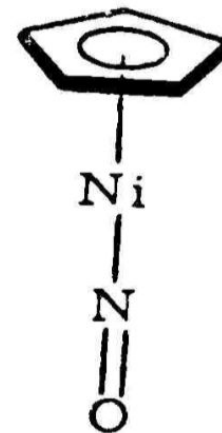
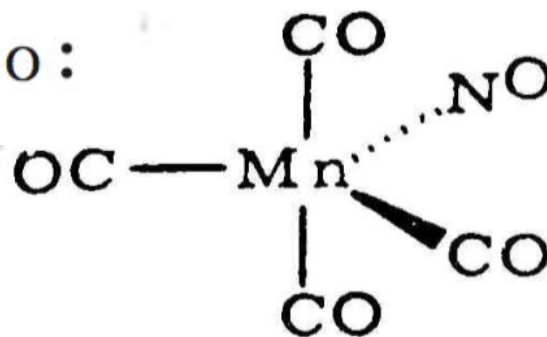
M-to-alkene back-donation

# Нитрозильные комплексы

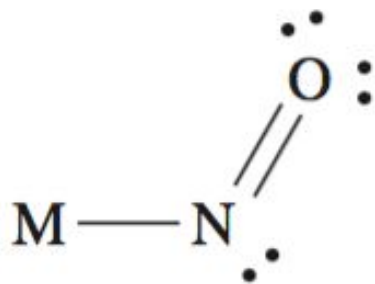
Линейные



$1650-1900 \text{ cm}^{-1}$   $Z = +1$

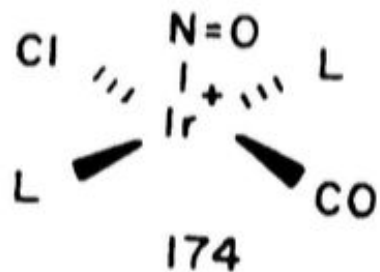


Изогнутые



$1525-1690 \text{ cm}^{-1}$

$Z = -1$



$\nu_{NO} 1680 \text{ cm}^{-1}$

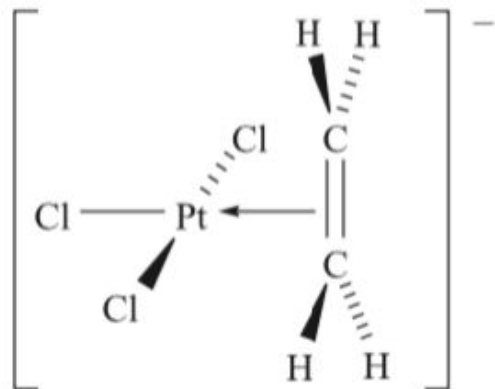
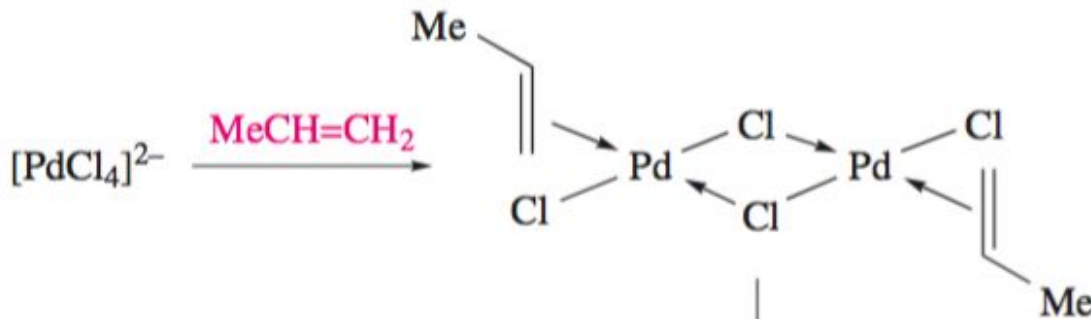
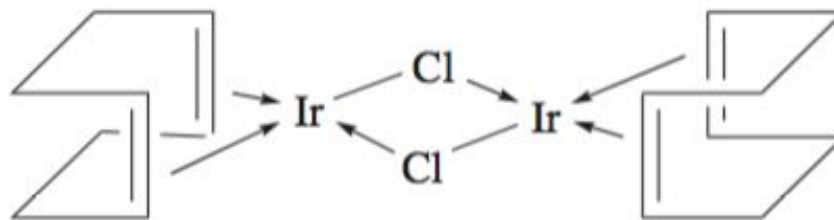
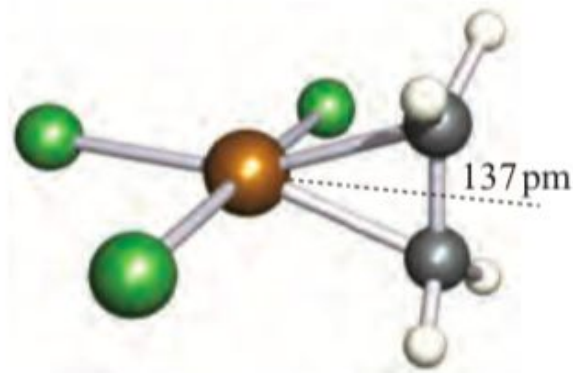
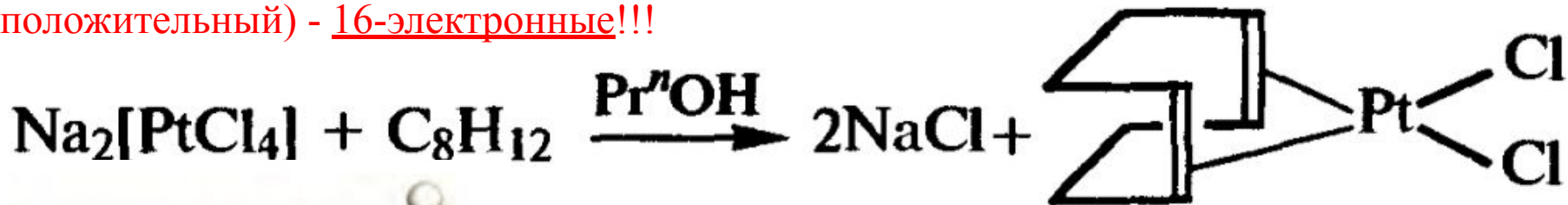


$1687, 1850 \text{ cm}^{-1}$

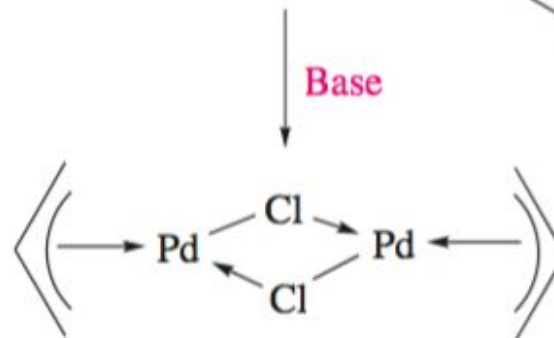


# 2-электронные π-лиганды

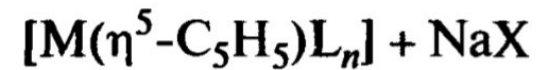
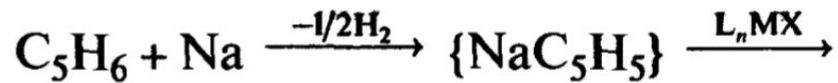
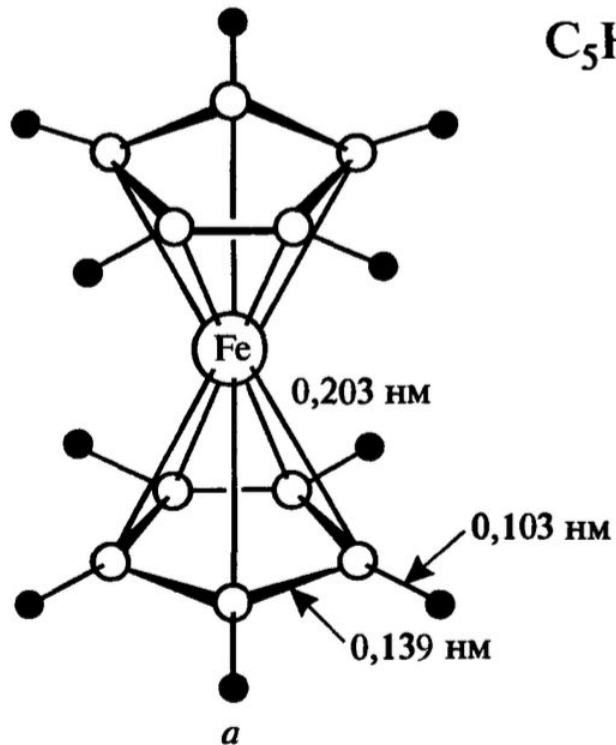
Комплексы с конфигурацией  $d^8$  (если заряд металла положительный) - 16-электронные!!!



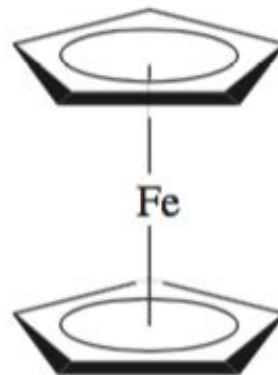
4-электронный  
аллильный лиганд



# 6-электронный циклопентадиенид



$$L = 6*n \quad Z = (-1)*n$$

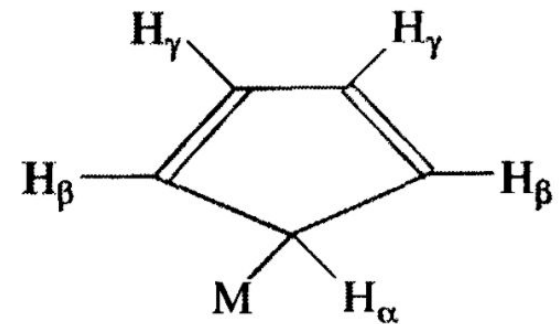
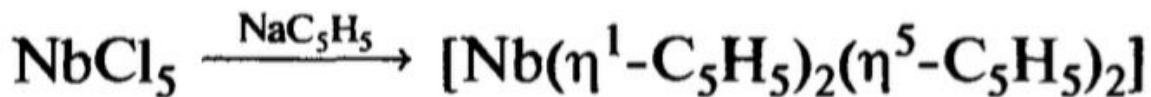
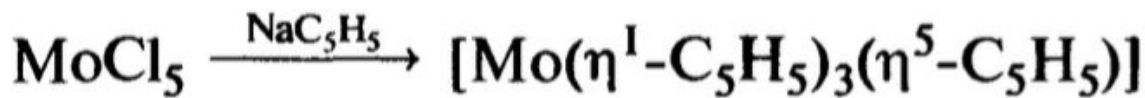


$$\text{FeCp}_2$$

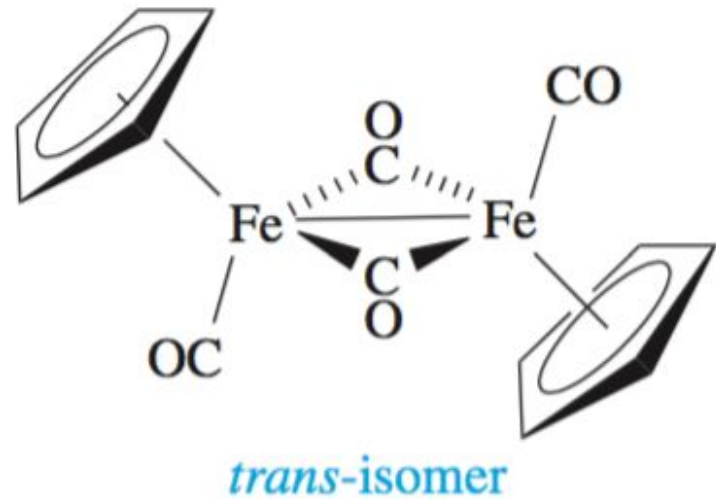
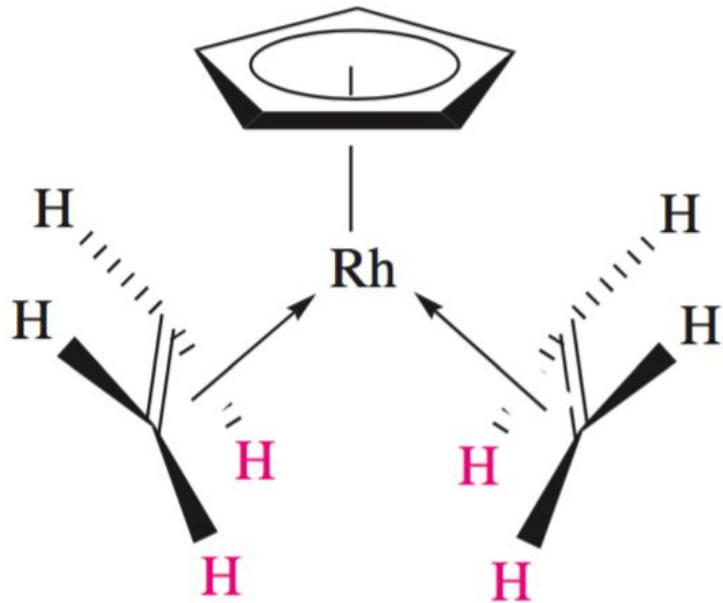
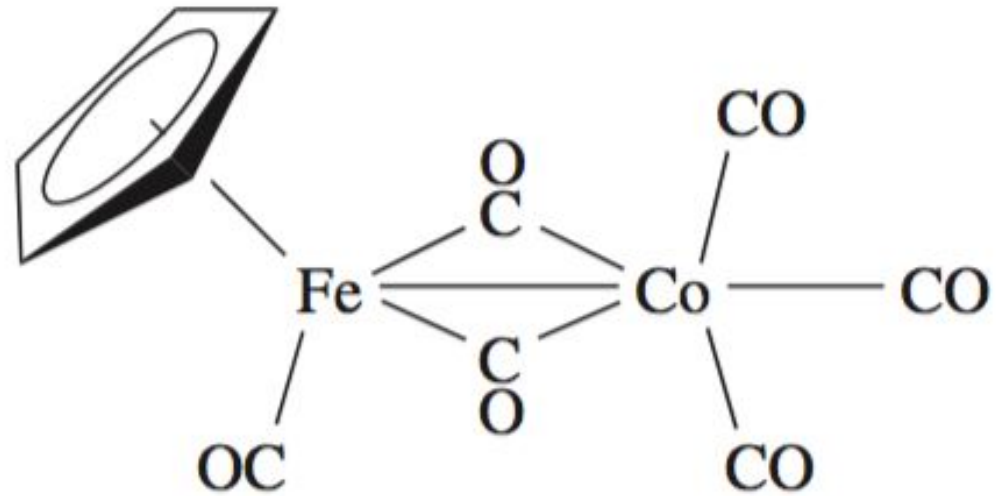
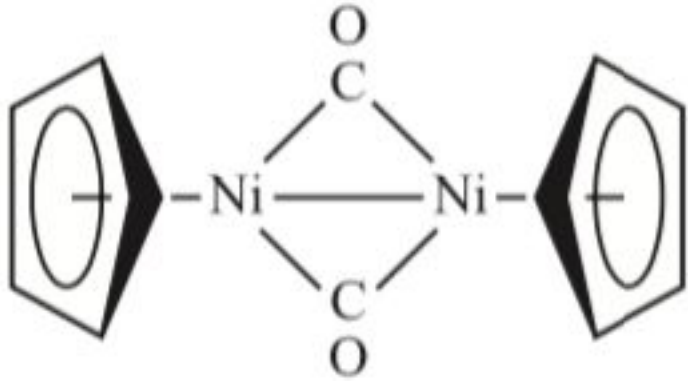
$$N(\text{Fe}) = 8 + Z = 6$$

$$L = 12$$

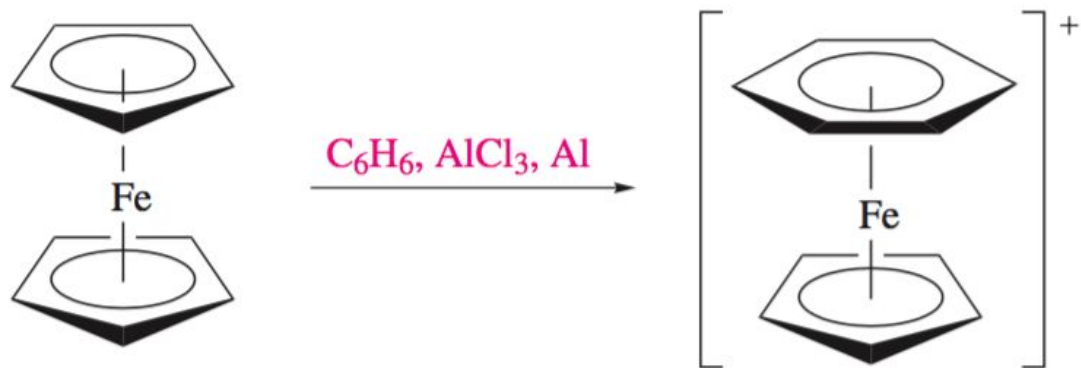
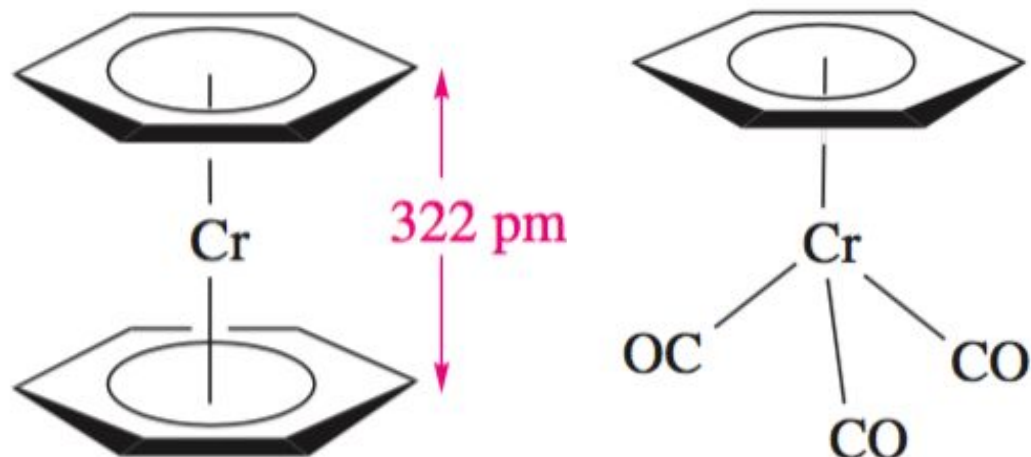
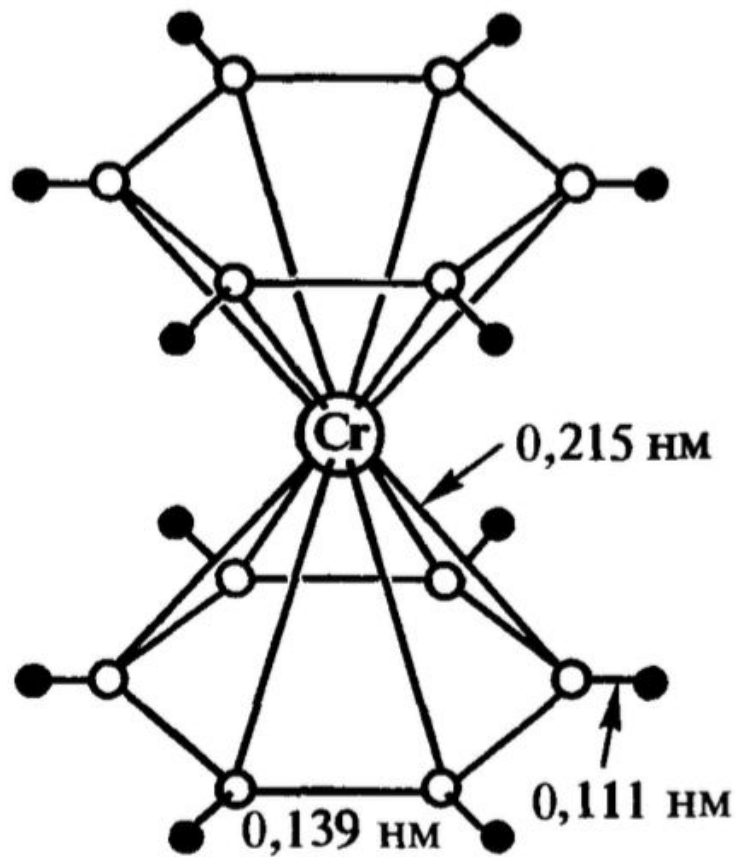
Итого: 18 e



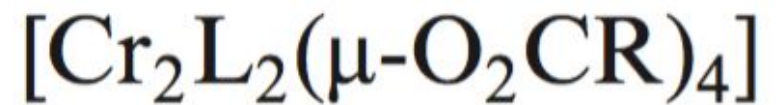
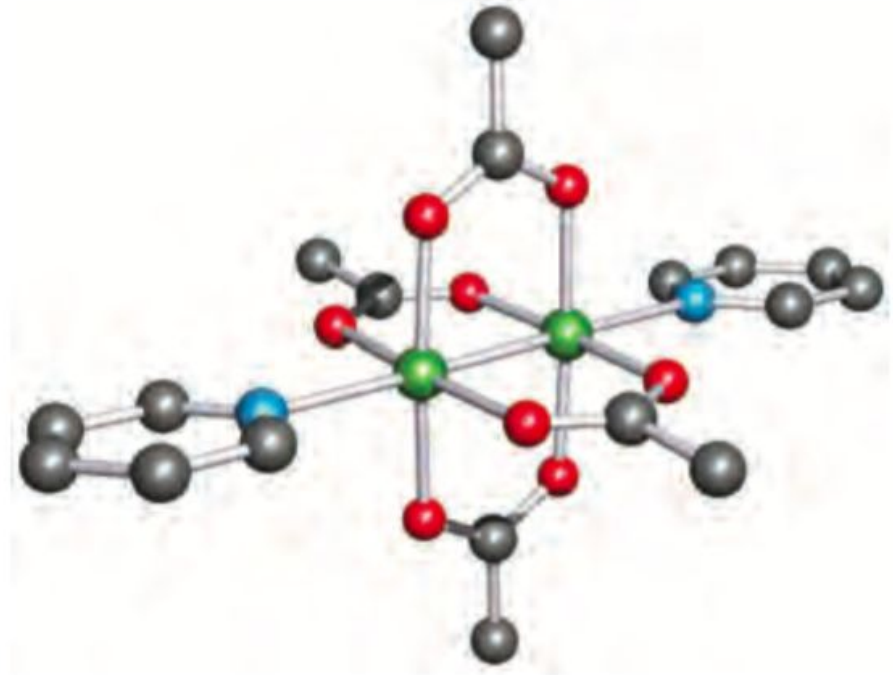
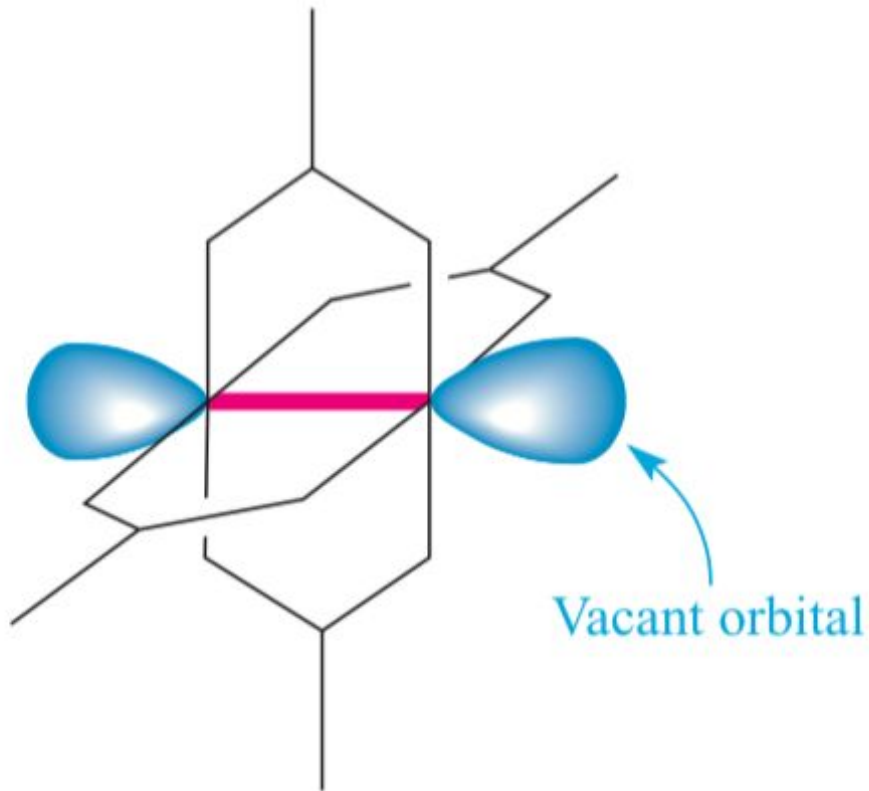
# 6-электронный циклопентадиенид



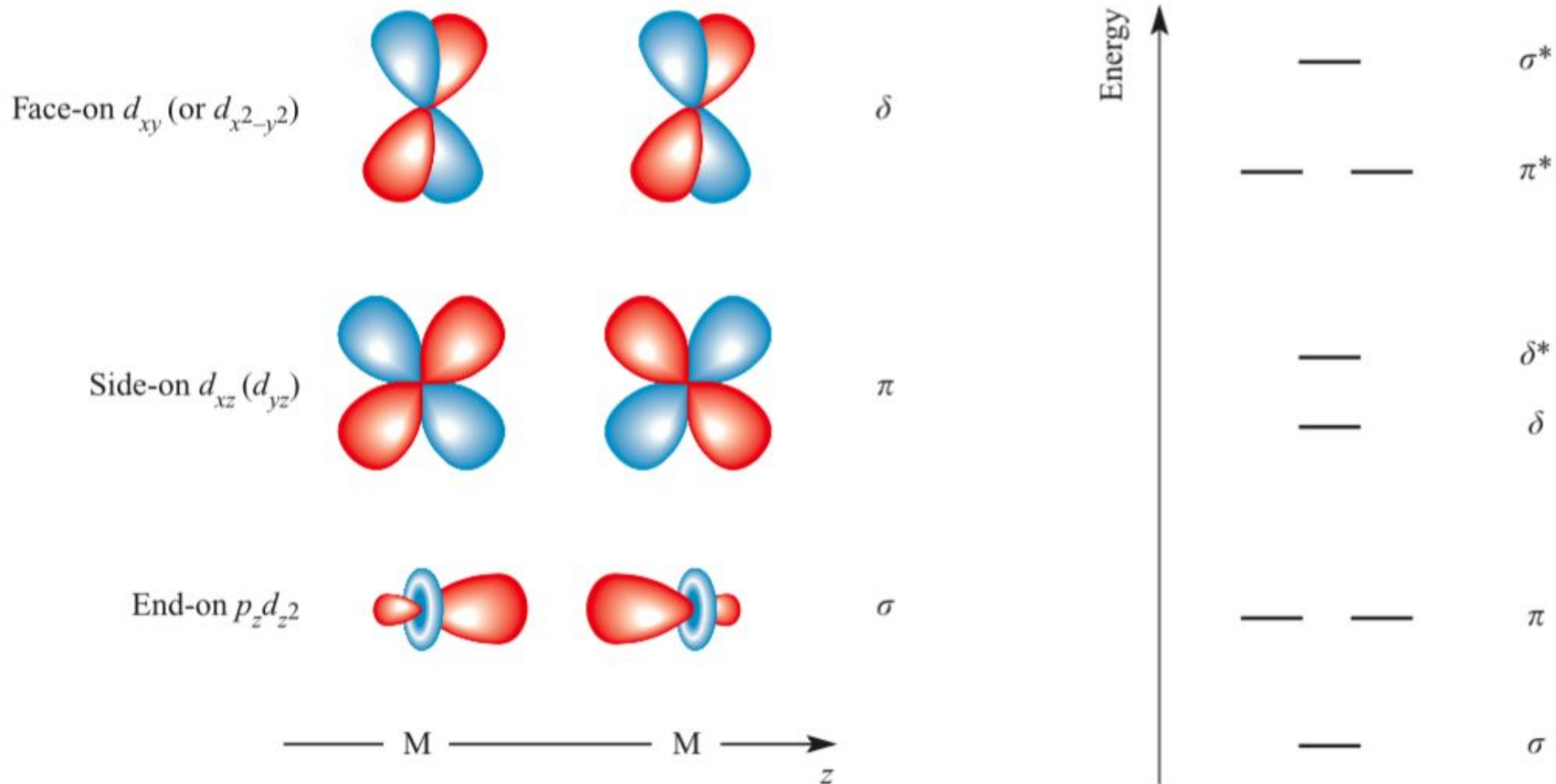
# 6-электронный бензол



# 4-кратная связь!!!

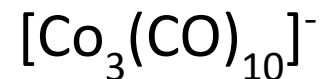
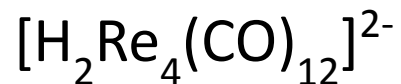
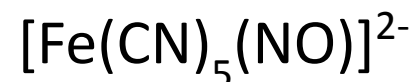
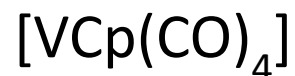
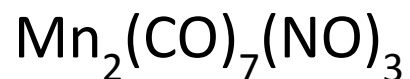
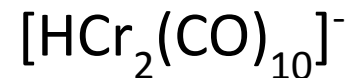
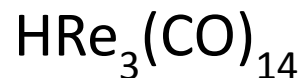


# 4-кратная связь!!!





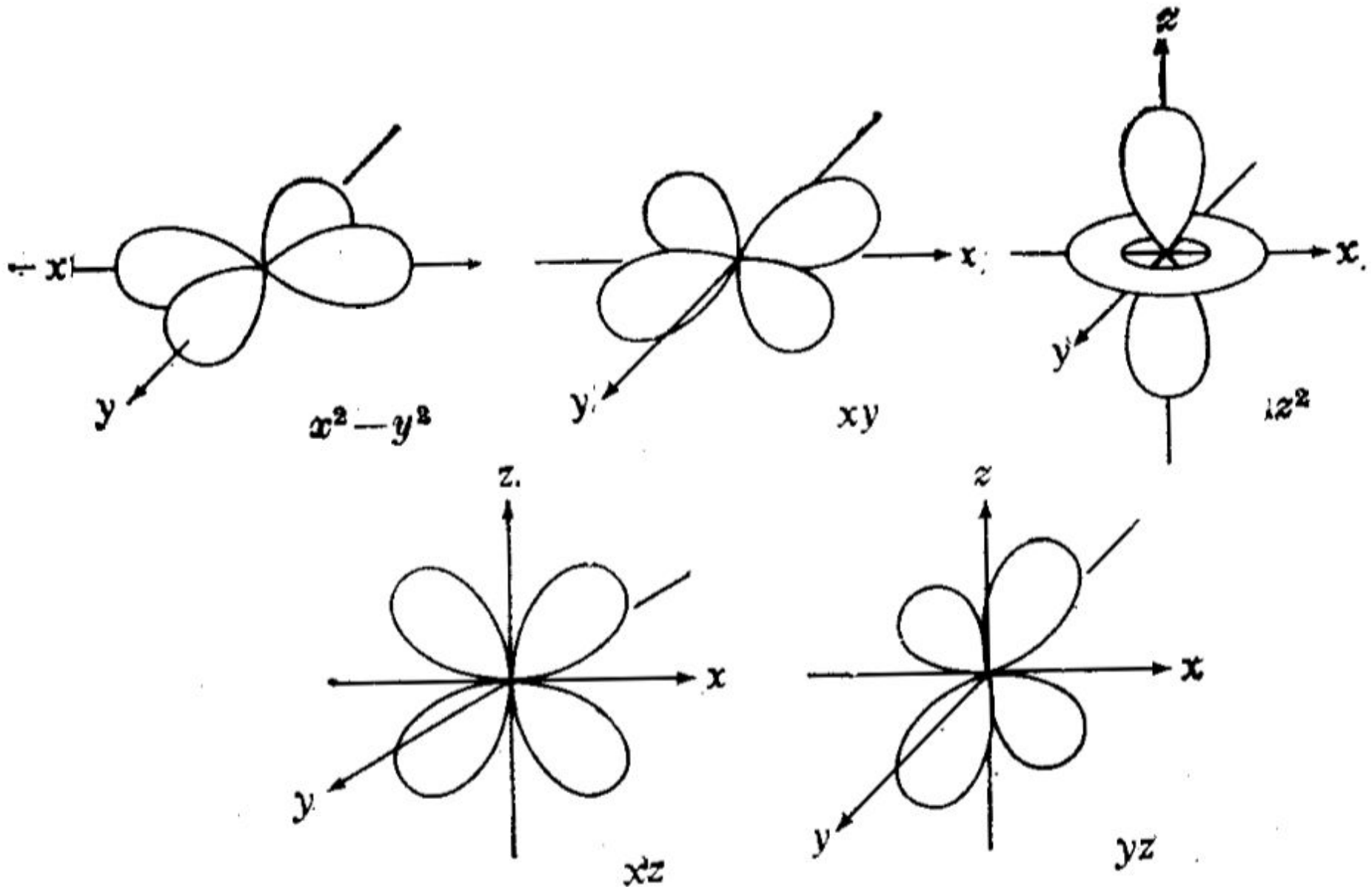
# Давайте посчитаем



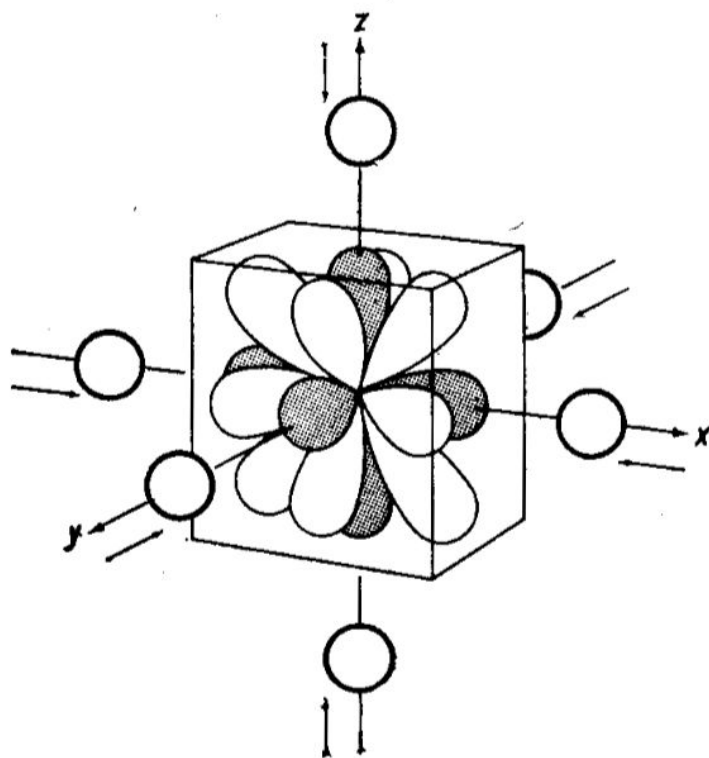
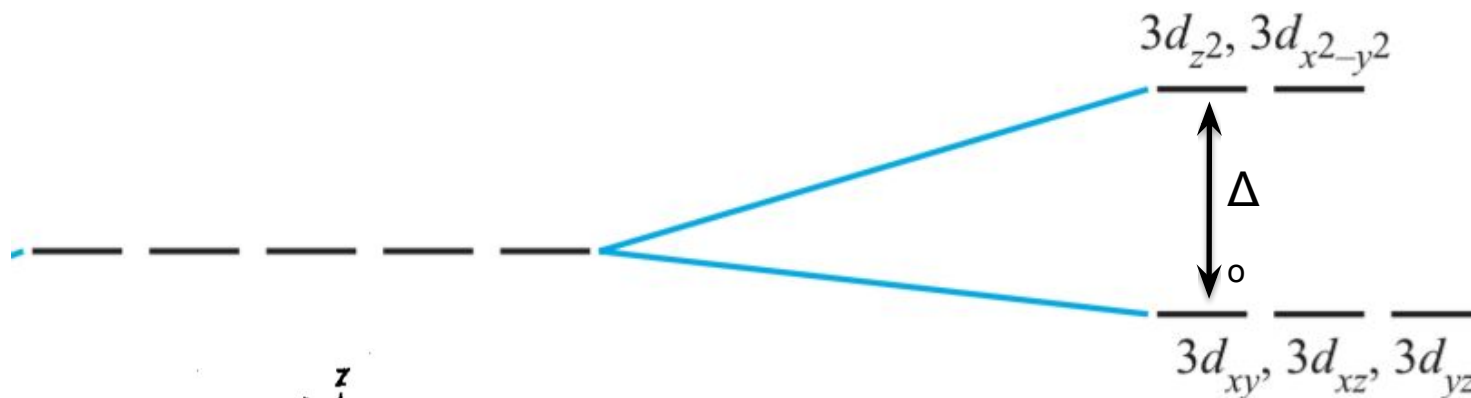
# Теория кристаллического поля

- Позволяет предсказать магнитные свойства (число неспаренных электронов)
- Позволяет оценить устойчивость комплекса и его реакционную способность
- Позволяет сравнить устойчивость октаэдрического и тетраэдрического окружения
- Позволяет предсказать искажение формы комплекса по определённой оси

# Теория кристаллического поля



# Теория кристаллического поля



Энергия стабилизации  
кристаллическим полем

$$\text{ЭСКП} = n \cdot \frac{2}{5} \Delta_o - m \cdot \frac{3}{5} \Delta_o - kP$$

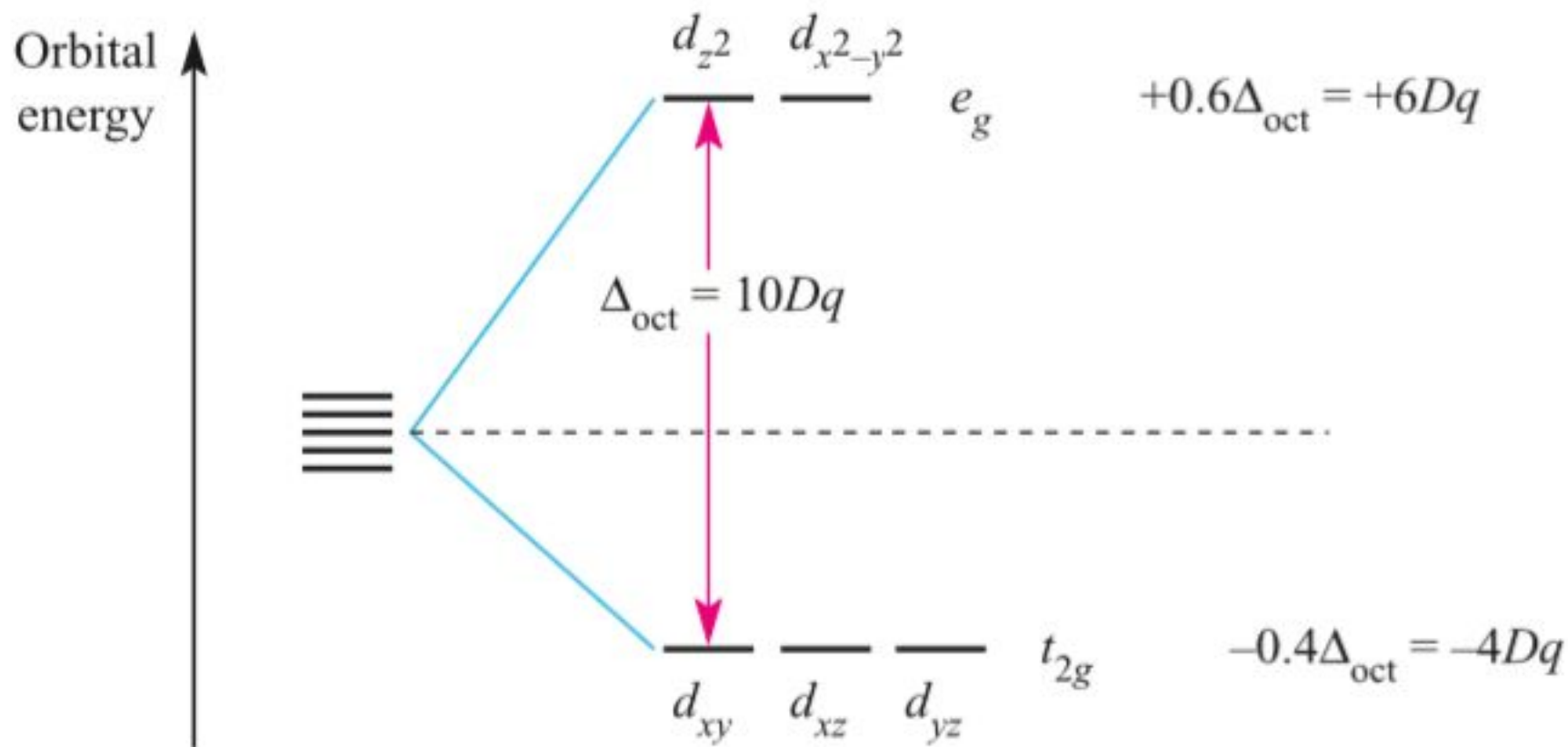
$n$  – число электронов на  $t_{2g}$

$m$  – число электронов на  $e_g$

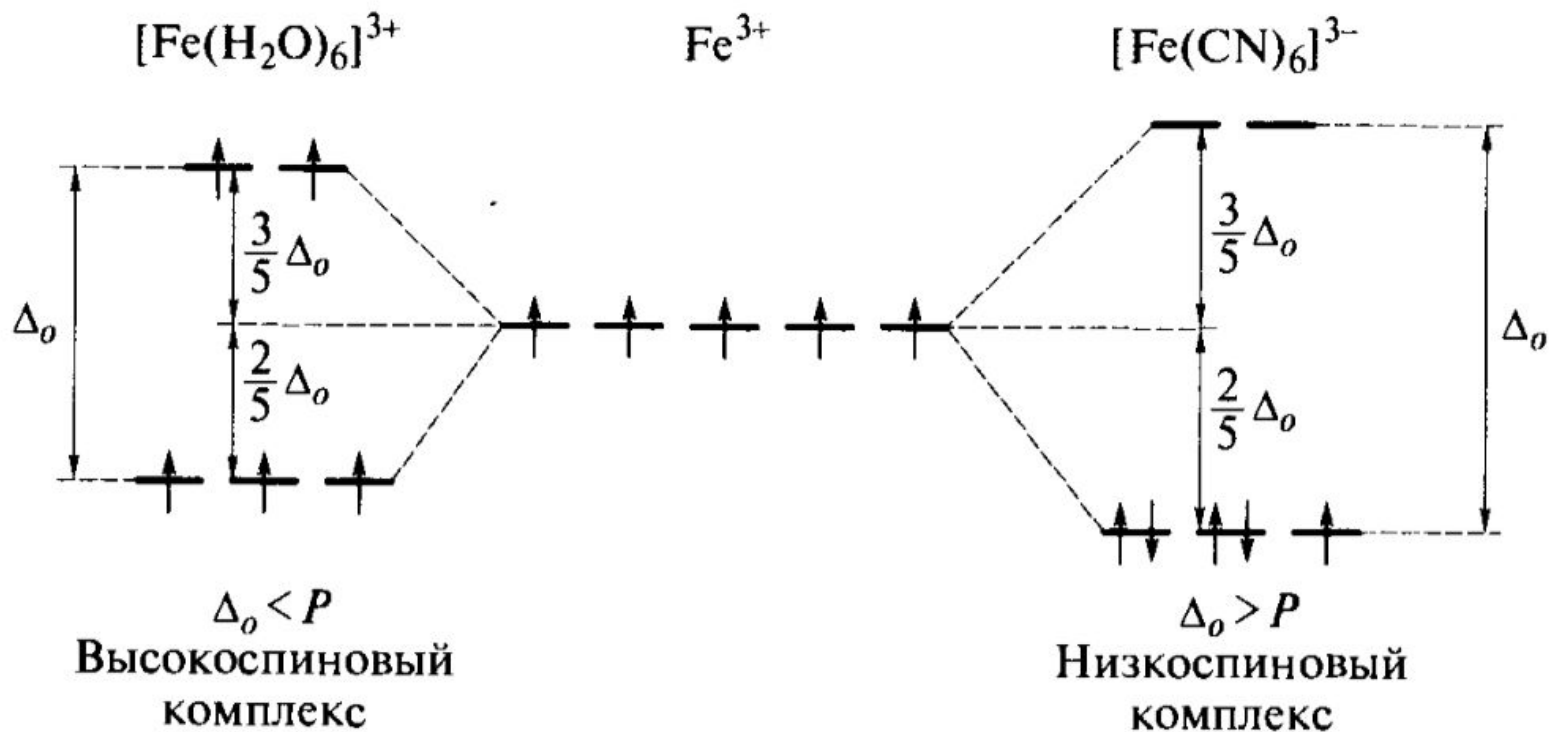
$k$  – число спариваний

$P$  – энергия спаривания

# Теория кристаллического поля



# Теория кристаллического поля

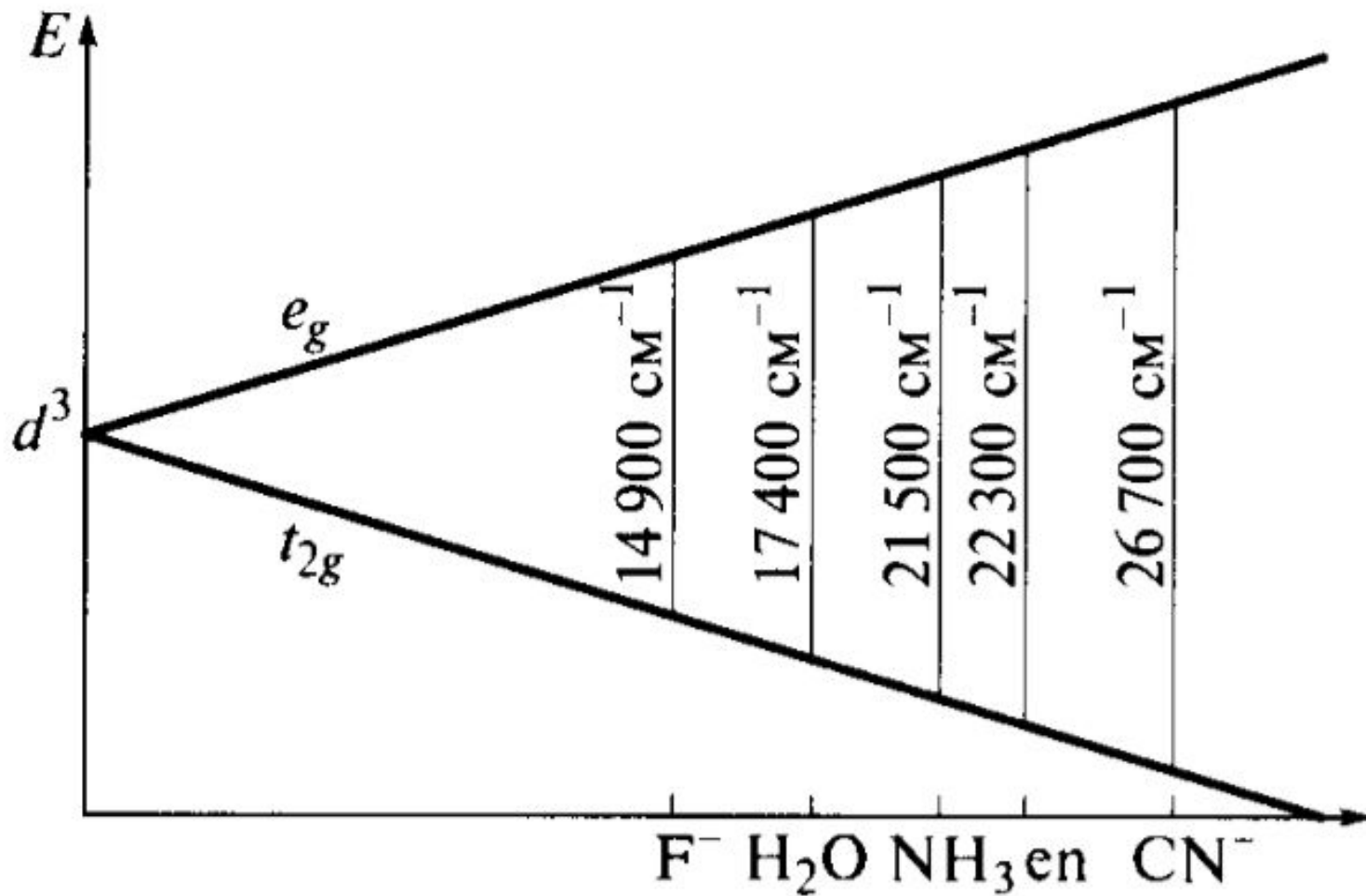


Увеличение параметра расщепления  $\Delta_o$





# Теория кристаллического поля

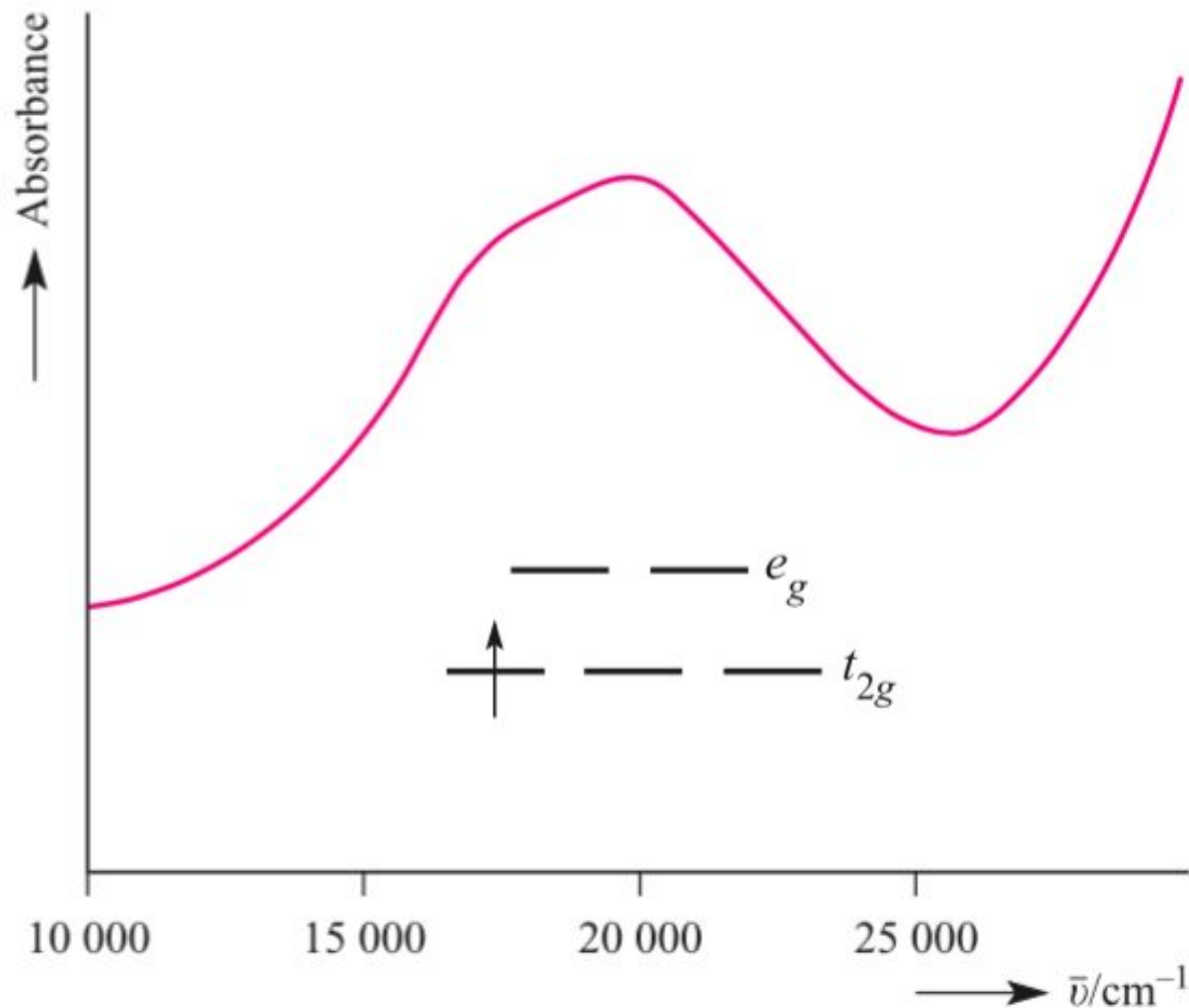


Сила лиганда

# Теория кристаллического поля

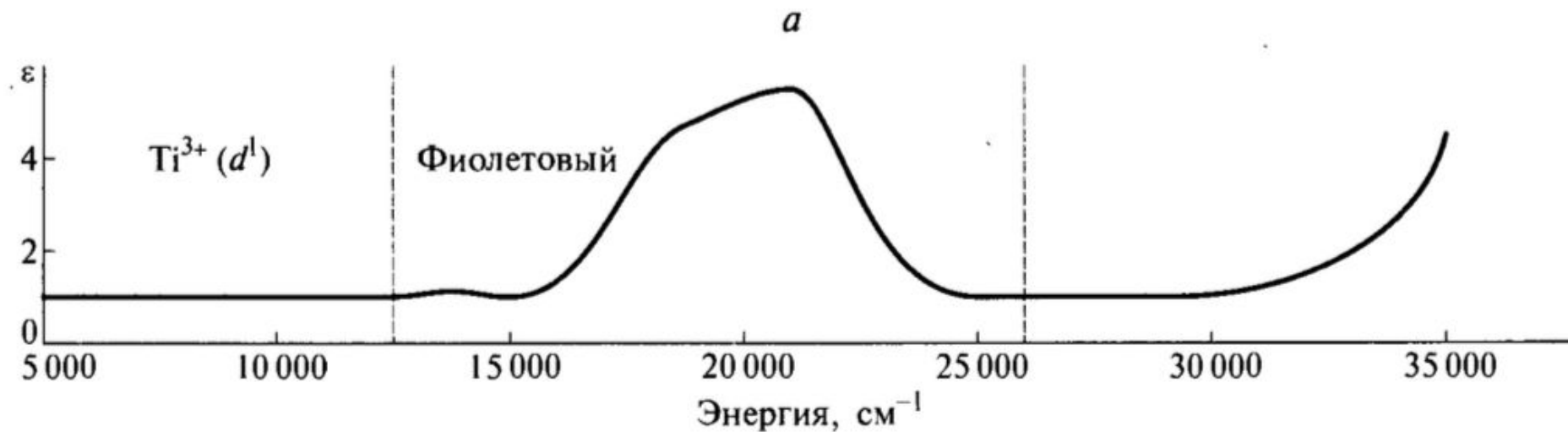
Электронная конфигурация иона	$M^{n+}$	$\Delta_o, \text{ см}^{-1}$	Окраска
<i>Аквакомплексы 3d-элементов</i>			
$d^1$	$Ti^{3+}$	20 300	Фиолетовая
$d^2$	$V^{3+}$	18 000	Зеленая
$d^3$	$V^{2+}$	11 800	Фиолетовая
$d^3$	$Cr^{3+}$	17 400	»
$d^4$	$Mn^{3+}$	21 000	Вишневая
$d^4$	$Cr^{2+}$	14 000	Синяя
$d^5$	$Mn^{2+}$	7 500	Бледно-розовая
$d^5$	$Fe^{3+}$	14 000	Бесцветная
$d^6$	$Fe^{2+}$	10 000	Бледно-голубая
$d^6$	$Co^{3+}$	20 760	Синяя
$d^7$	$Co^{2+}$	9 200	Розовая
$d^8$	$Ni^{2+}$	8 600	Зеленая
$d^9$	$Cu^{2+}$	13 000	Синяя
$d^{10}$	$Zn^{2+}$	0	Бесцветная
$d^{10}$	$Cu^+$	0	»

# Теория кристаллического поля



**Fig. 20.4** The electronic spectrum of  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  in aqueous solution.

# Теория кристаллического поля

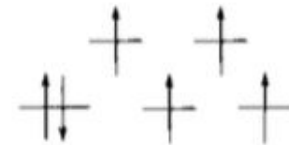


# Теория кристаллического поля

1)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  ( $d^6$ )



Сильное поле

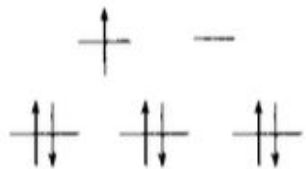


Слабое поле

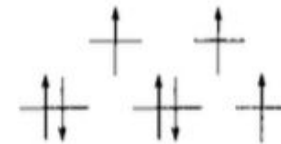
$$E(\text{сильное поле}) = -6 \cdot \frac{2}{5} \Delta_o + 2P = -6 \cdot \frac{2}{5} \cdot 22\,870 + 2 \cdot 22\,500 = -9\,888 \text{ см}^{-1};$$

$$E(\text{слабое поле}) = -4 \cdot \frac{2}{5} \Delta_o + 2 \cdot \frac{3}{5} \Delta_o = -4 \cdot \frac{2}{5} \cdot 22\,870 + 2 \cdot \frac{3}{5} \cdot 22\,870 = -9\,148 \text{ см}^{-1};$$

2)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  ( $d^7$ )



Сильное поле

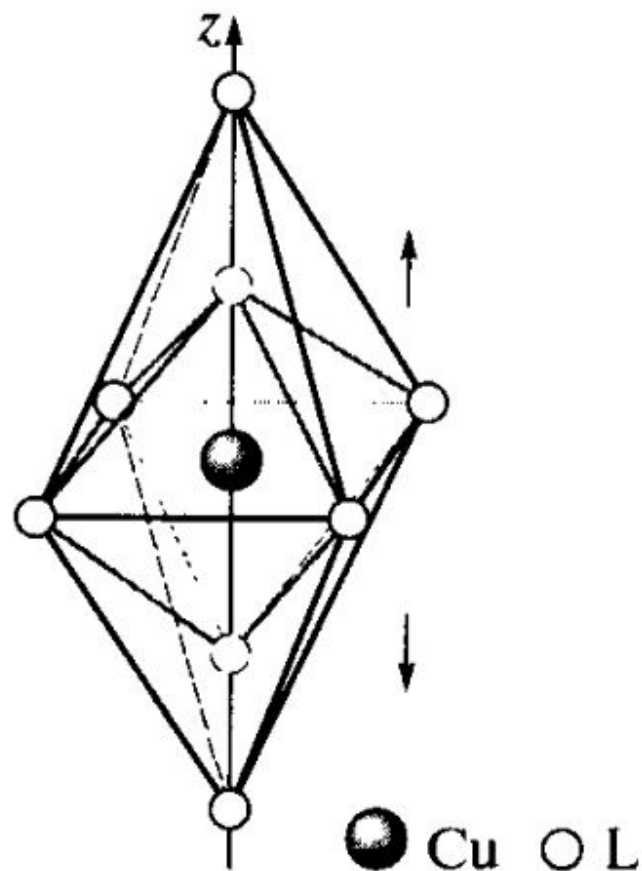
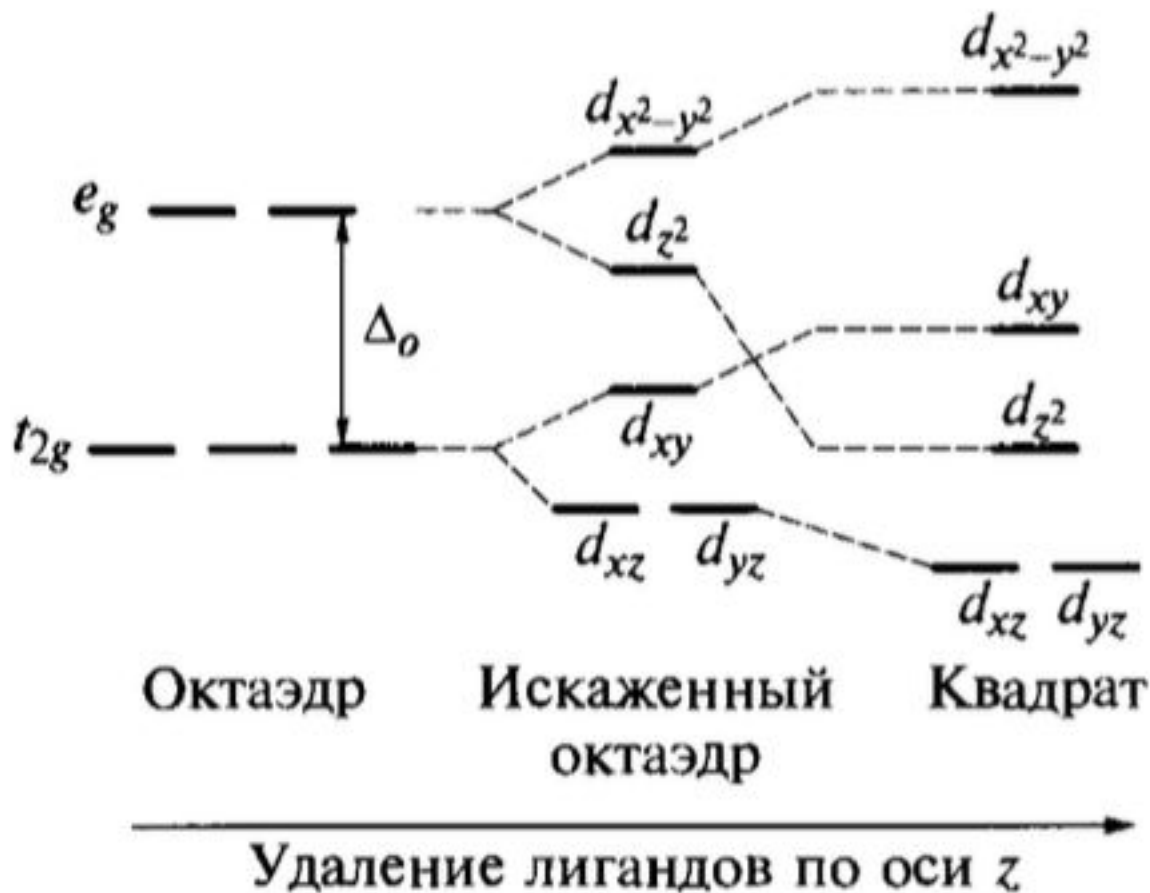


Слабое поле

$$E(\text{сильное поле}) = -6 \cdot \frac{2}{5} \Delta_o + 1 \cdot \frac{3}{5} \Delta_o + P = -6 \cdot \frac{2}{5} \cdot 10\,200 + 1 \cdot \frac{3}{5} \cdot 10\,200 + 21\,000 = 2\,640 \text{ см}^{-1};$$

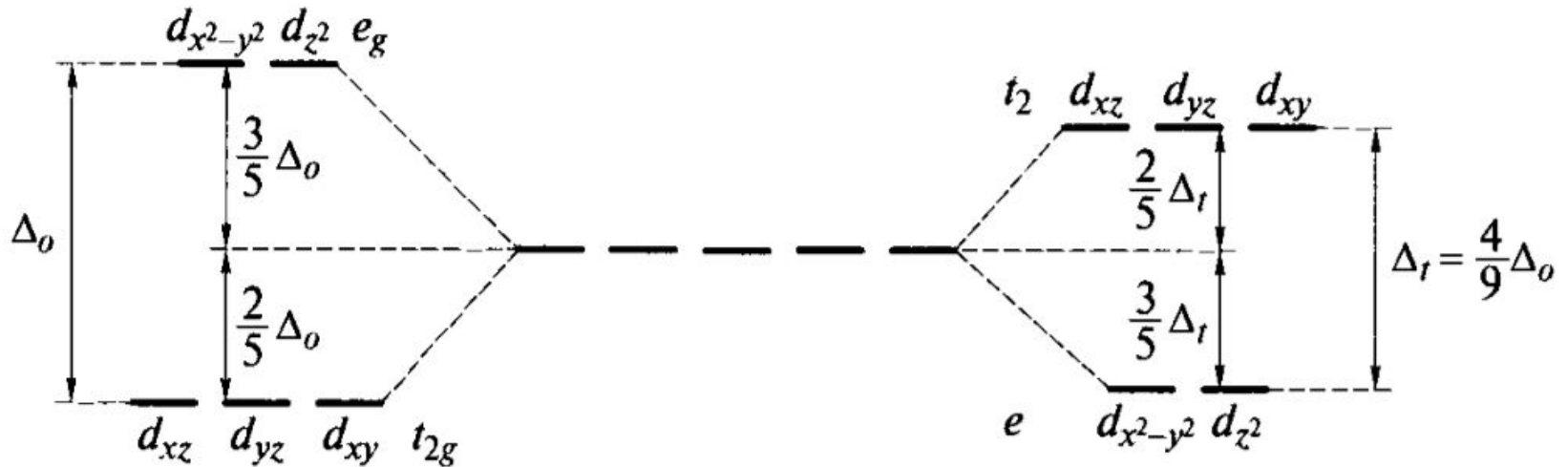
$$E(\text{слабое поле}) = -5 \cdot \frac{2}{5} \Delta_o + 2 \cdot \frac{3}{5} \Delta_o = -5 \cdot \frac{2}{5} \cdot 10\,200 + 2 \cdot \frac{3}{5} \cdot 10\,200 = -8\,160 \text{ см}^{-1};$$

# Эффект Яна-Теллера



$d^1, d^4, d^5$  (сил. поле),  $d^9, d^6$  (сл. поле),  $d^7$  (сл. поле) – **искажение**  
 $d^8$  – **квадрат**

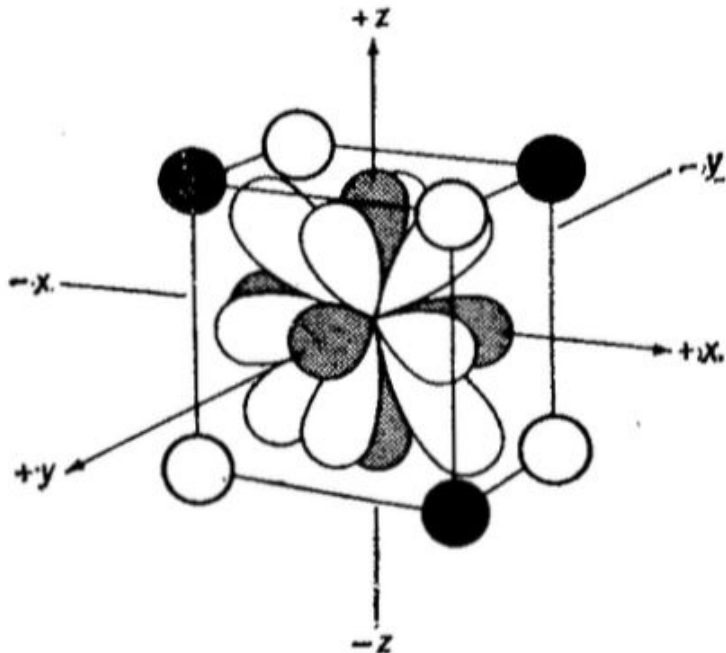
# Теория кристаллического поля



Октаэдрическое поле

Сферическое поле

Тетраэдрическое поле



$$\Delta_t = \frac{4}{9} \Delta_0$$

$d^2$ ,  $d^7$ ,  $d^0$ ,  $d^{10}$ ,  $d^5$  (слабое поле) –  
тетраэдр



# Личные контакты

- Страница VK: Никита Шлапаков
- Электронная почта: [shlapakovns@gmail.com](mailto:shlapakovns@gmail.com)
- Консультации, советы по подготовке химическая литература