

## Общие сведения о КС

КС относятся к многочисленному классу соединений, в состав которых могут входить неорганические и органические соединения в виде нейтральных или заряженных частиц.

К КС относят любое соединение, образованное присоединением одного или нескольких ионов или молекул к одному или более ионам или молекулам.

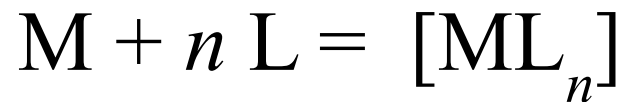
КС называют соединения, содержащие в одном из агрегатных состояний группу ионов или нейтральных молекул (лигандов), в определенном порядке размещенных (координированных) вокруг атома (иона) – комплексообразователя.

Система комплексообразователь—*лиганды* называется внутренней координационной сферой, обычно отделяемой квадратными скобками от внешней координационной сферы:  $K_4[Fe(CN)_6]$ ,  $[Cr(NH_3)_6]Cl_3$ ,  $[PtCl_2(NH_3)_2]$ ,  $[Cr(CO)_6]$ .

Лигандами могут быть различные неорганические и органические **ионы** и **молекулы**. Важнейшими лигандами являются ионы  $CN^-$ ,  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $OH^-$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $C_2O_4^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$ , молекулы  $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $CO$ , карбамида  $(NH_2)_2CO$ , органических соединений — этилендиамина  $NH_2CH_2CH_2NH_2$ ,  $\alpha$ -аминоуксусной кислоты  $NH_2CH_2COOH$  и другие.

# Комплексообразователь

Образование комплексного иона или нейтрального комплекса можно представить себе в виде обратимой реакции общего типа:



где M – нейтральный атом, положительно или отрицательно заряженный условный ион, объединяющий (координирующий) вокруг себя другие атомы, ионы или молекулы L. Атом M получил название **комплексообразователя** или **центрального атома**.

# Константы равновесия

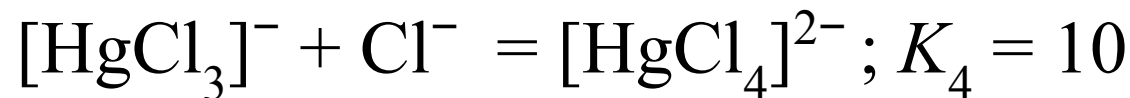
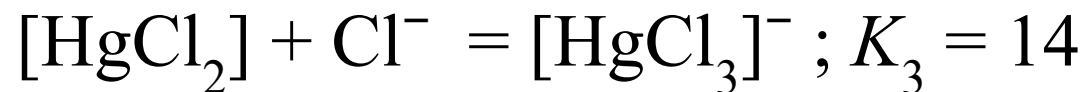
Ступенчатые и общие константы образования (устойчивости) и нестойкости комплексных ионов соотносятся друг с другом как обратные величины:

$$\beta_{n(\text{уст})} = 1 / \beta_{n(\text{нест})}$$

$$K_{n(\text{уст})} = 1 / K_{n(\text{нест})}$$

$$\beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_n$$

$$\lg \beta_n = \lg K_1 + \lg K_2 + \dots + \lg K_n$$



**Общая константа устойчивости** показывает отсутствие склонности к полной диссоциации комплексного иона.

**Ступенчатая константа устойчивости** свидетельствует о стабильности отдельных форм комплексных ионов или нейтральных комплексов.

Как правило, ступенчатые константы устойчивости **уменьшаются** по мере возрастания числа лигандов.

Основные причины:

**-возрастание пространственных затруднений** в размещении вокруг комплексообразователя все большего числа лигандов.

**-электростатическое отталкивание** одноименно заряженных лигандов.

Однако бывают и исключения, например, уже указанные выше хлоридные комплексы ртути (II).

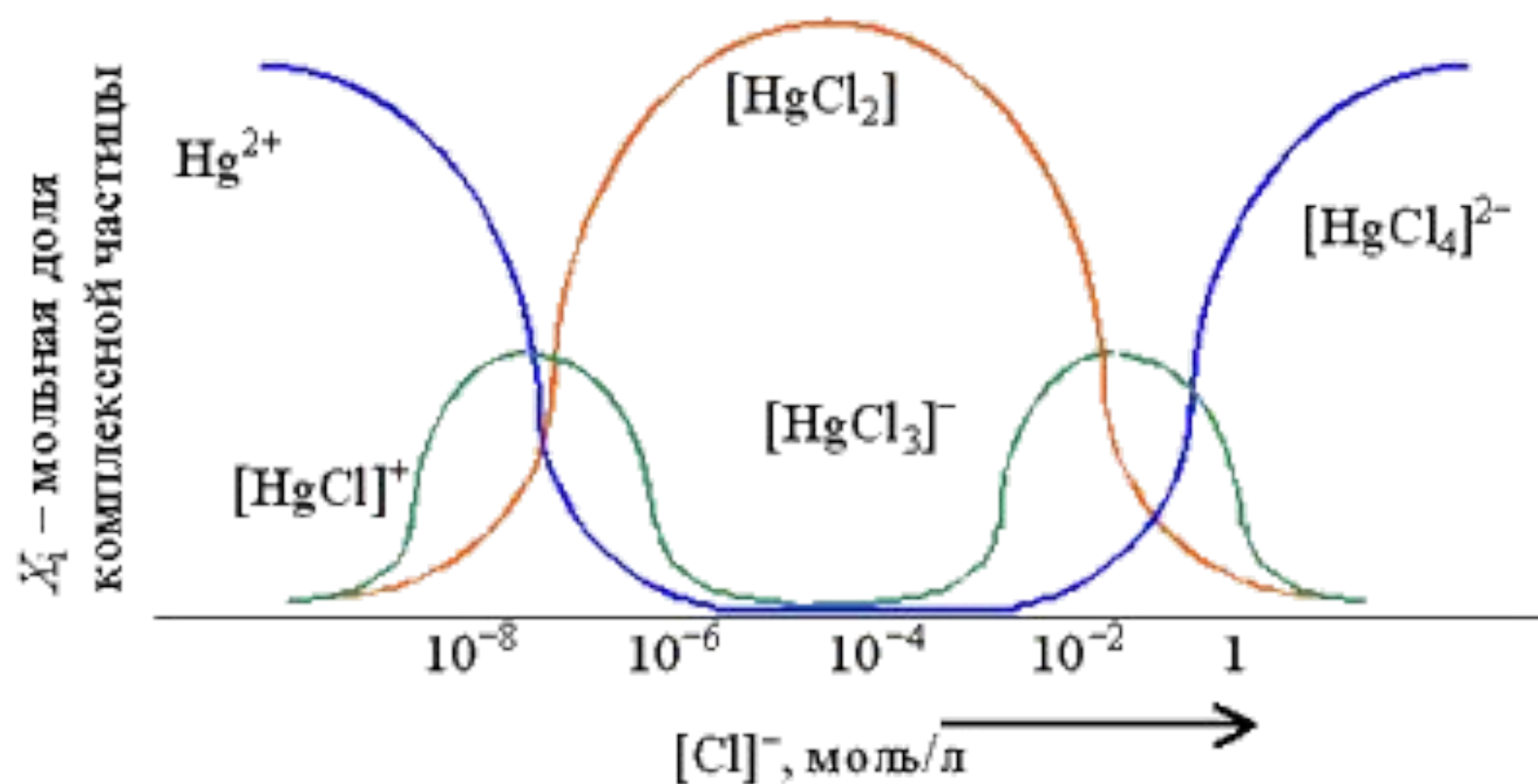


Рис. 2. Распределение хлоридных комплексов ртути(II) в зависимости от молярной концентрации хлоридных ионов.

# **Основные методы, описывающие химическую связь в комплексных соединениях:**

**-МВС**

**-ТКП**

**-ММО**



# Метод валентных связей

Положения метода МВС:

**1)** Связь между КО и лигандами образуется по **донорно-акцепторному** механизму, связь электростатическая

Доноры - неподеленные электронные пары лигандов  
Акцептор - свободные валентные орбитали иона (или атома) КО

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

Образующиеся ковалентные связи относятся к  $\sigma$  – типу

**2)** Орбитали КО, участвующие в образовании  $\sigma$  – связей, подвергаются **гибридизации**, что обеспечивает минимальное отталкивание лигандов друг от друга.

## Геометрическое строение и тип гибридизации комплексных ионов:

КЧ	Тип гибр.	Строение	Пример
2	$sp$	линия	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
3	$sp^2$	треугольник	$[\text{HgI}_3]^-$
4	$sp^3$	тетраэдр	$[\text{FeBr}_4]^{2-}$
4	$dsp^2$	квадрат	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$
5	$dsp^3, d^3sp$	триг. бипирамида	$[\text{CuCl}_5]^{3-}$
5	$d^2sp^2, d^4s$	квадрат. пирамида	$[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$
6	$d^2sp^3, sp^3d^2$	октаэдр	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
7	$d^3sp^3$	пентаг. бипирамида	$[\text{V}(\text{CN})_7]^{4-}$
8	$d^4sp^3$	квадрат. антипризма	$[\text{TaF}_8]^{3-}$

**3)** Заполнение электронными парами лигандов орбиталей комплексообразователя возможно по

**2м вариантам:**

а) Заполнение пустых орбиталей комплексообразователя без изменения его исходной электронной конфигурации (*по правилу Хунда*).

б) Заполнение пустых орбиталей комплексообразователя после спаривания его валентных электронов (*против правила Хунда*).

Вариант выбирается по сравнению двух энергий:

$E_{\text{связи}}$  - выигрыш энергии за счет образования связи

$E_{\text{пары}}$  - затраты энергии на спаривание валентных электронов КО

Если  $E_{\text{связи}} < E_{\text{пары}}$  – валентные электроны КО

положение не меняют ***L – слабого поля***

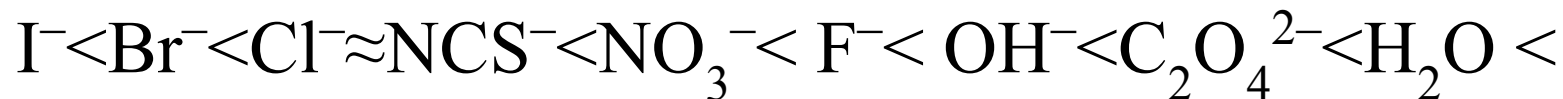
высокоспиновое состояние (внешнеорбитальное)

Если  $E_{\text{связи}} > E_{\text{пары}}$  – валентные электроны КО

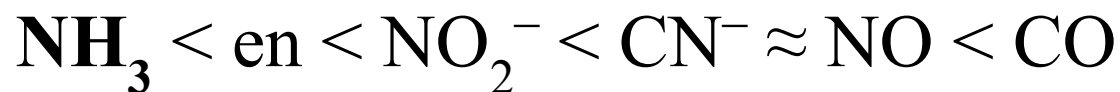
спариваются ***L – сильного поля***

низкоспиновое состояние (внутреннеорбитальное)

## Спектрохимический ряд лигандов



*лиганды слабого поля (работает правило Хунда)*

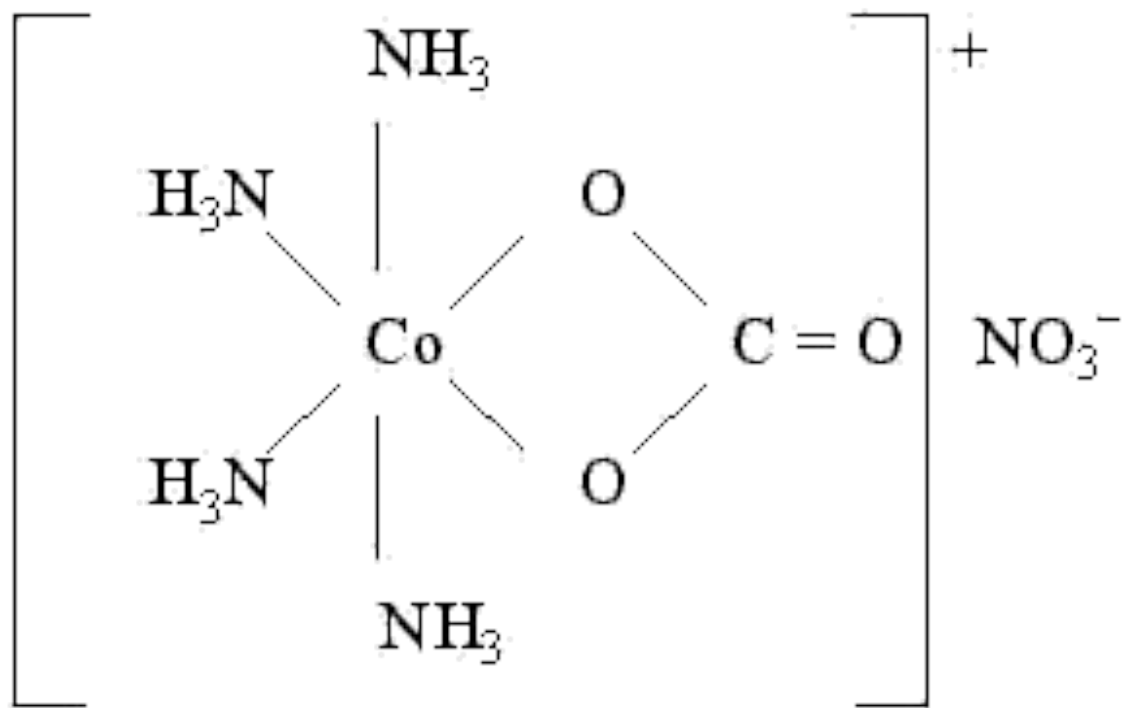


*лиганды сильного поля (правило Хунда не работает)*

**Дентантность** – координационная емкость лигандов.

Дидентантные лиганды: en,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  и др.

Например,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3$



4) Магнитные свойства комплексных ионов:

а) отсутствие неспаренных электронов характеризует **диамагнитные** свойства комплексного иона

б) наличие неспаренных электронов характеризует **парамагнитные** свойства комплексного иона

магнитный момент:

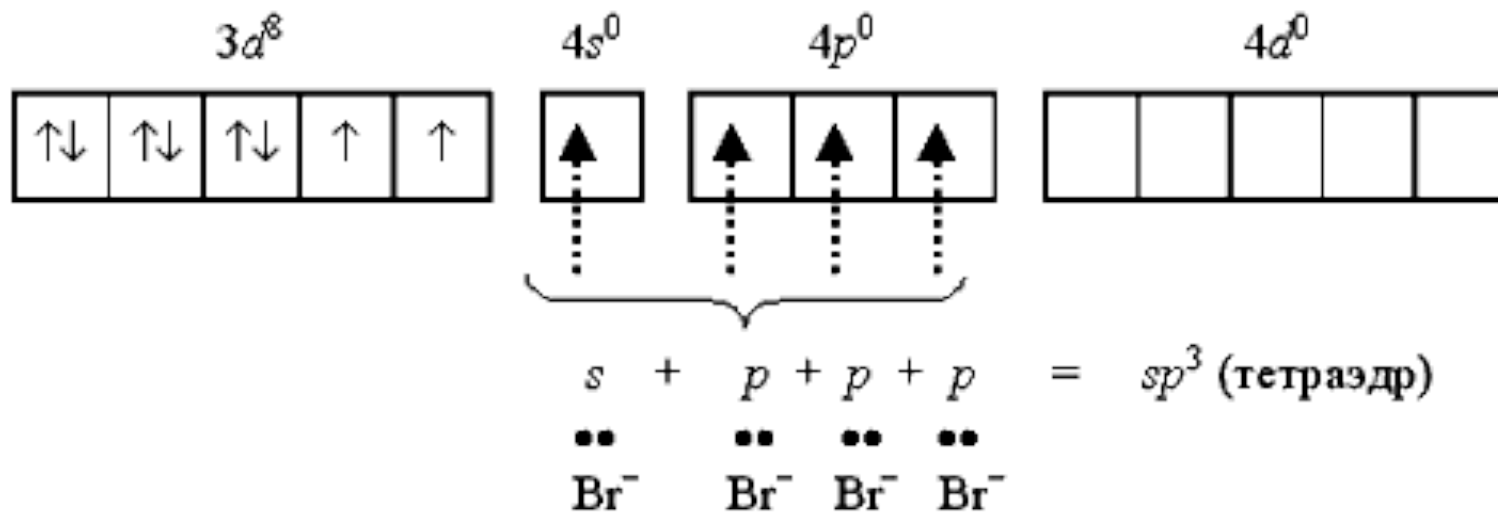
$$\mu = (n \cdot (n+2))^{1/2} \text{ мБ (магнетоны Бора)}$$

**Ферромагнитные** свойства характерны для металлов  
– Fe<sup>0</sup>, Co<sup>0</sup>, Ni<sup>0</sup>

*Рассмотрим в качестве примеров комплексные соединения никеля:*



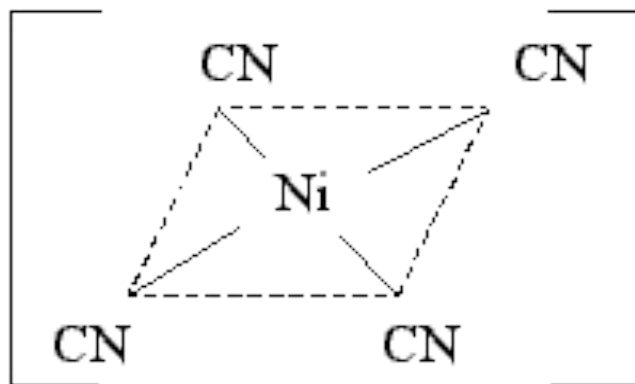
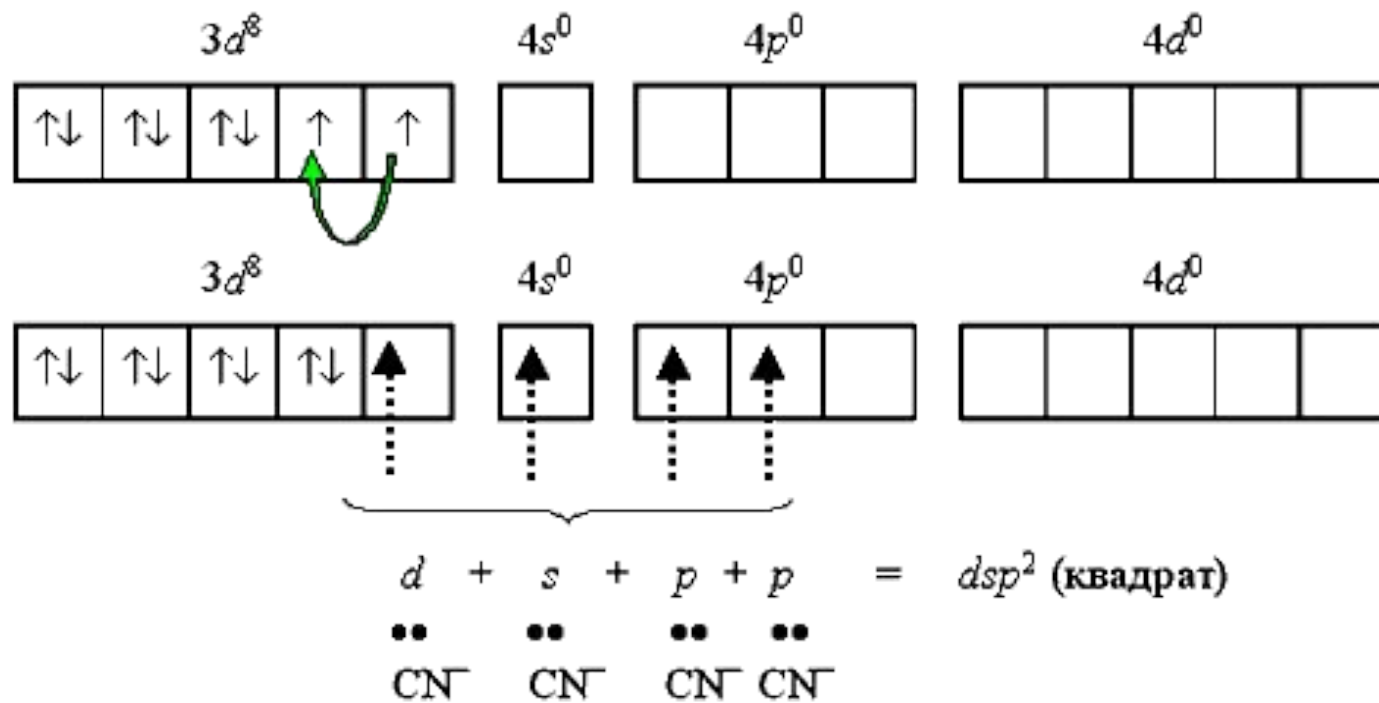
$\text{Br}^-$  - лиганд слабого поля



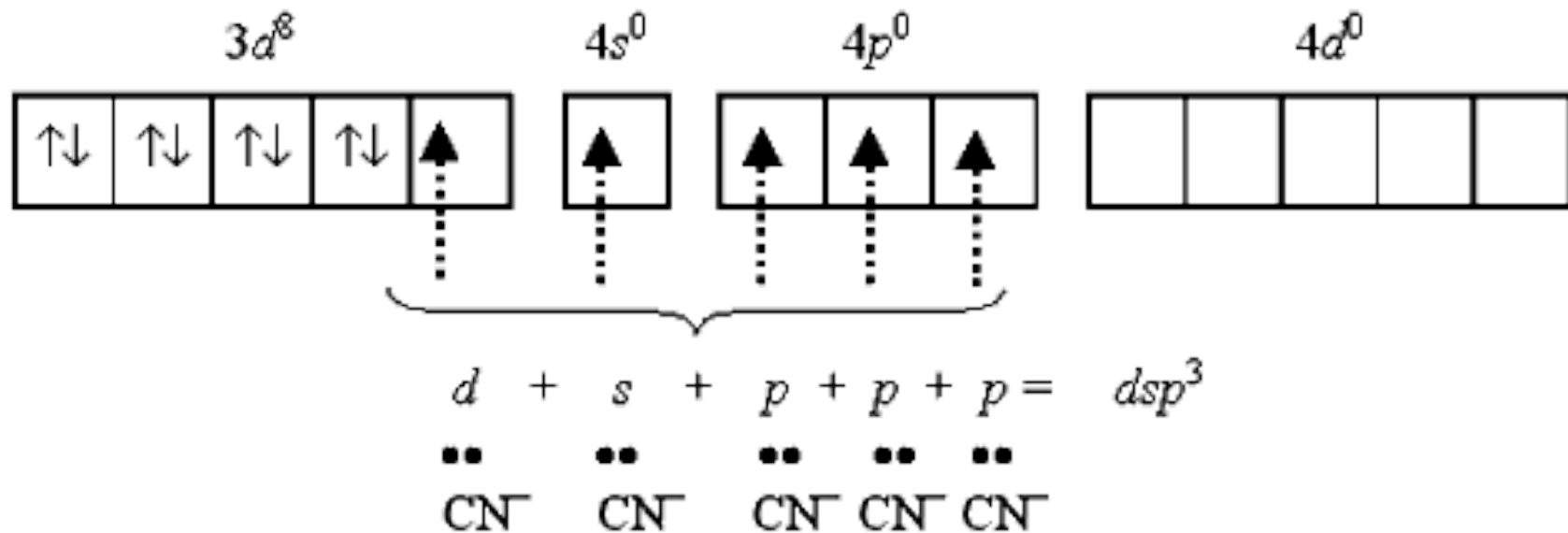




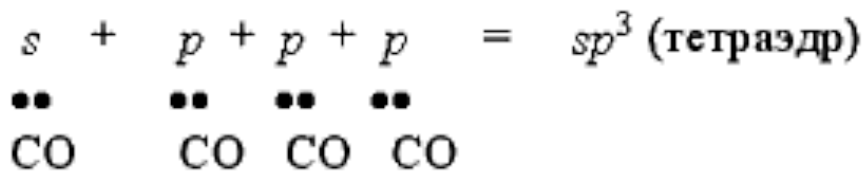
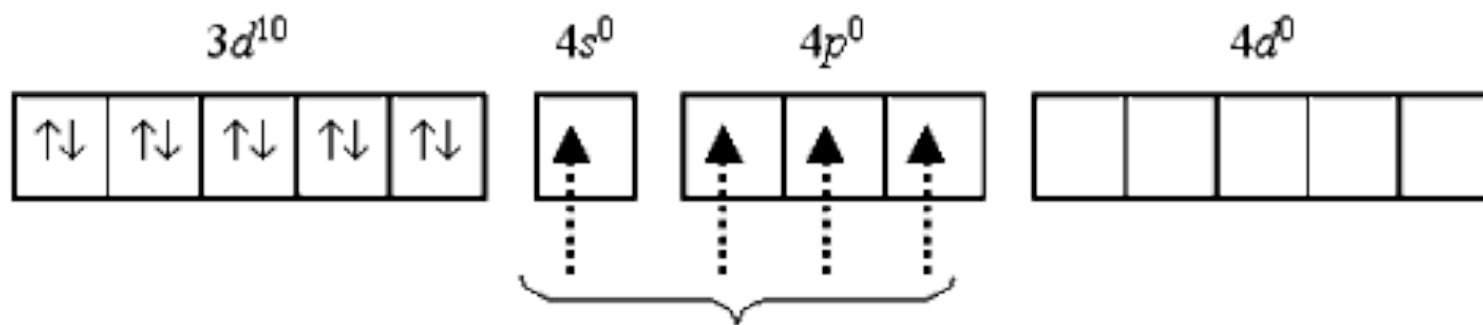
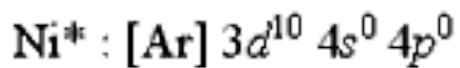
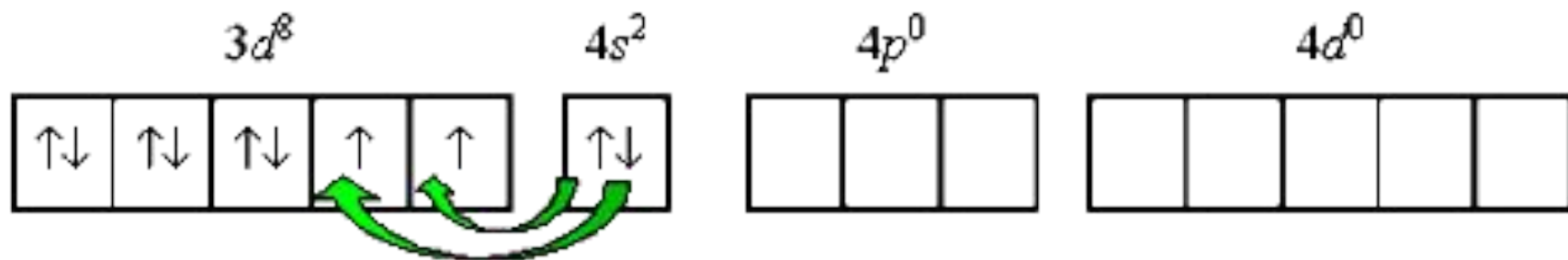
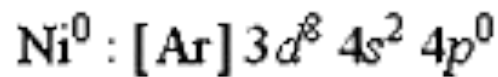
$\text{CN}^-$  - лиганд сильного поля



$[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$  образуется в условиях избытка лиганда.



Устойчивый **диамагнитный** комплекс имеет форму квадратной пирамиды.



## Дативная связь:

а) донорно – акцепторная связь, где

донор – комплексообразователь

акцептор – лиганд (*разрыхляющие МО карбонила*)

б) ковалентная  $\pi$  – связь, не участвующая в  
гибридизации

**Правило Сиджвика:** стехиометрия карбониллов  
такова, что неподеленные пары лигандов СО  
достраивают электронную оболочку  
комплексообразователя до оболочки ближайшего  
благородного газа.

МВС не дает ответа на вопрос, какой вид комплекса образуется в каждом конкретном случае, так как он не учитывает влияния природы лиганда.

Поэтому этот метод должен обязательно дополняться данными:

- о магнитных свойствах комплекса
- о влиянии лиганда на характер образующегося комплекса.

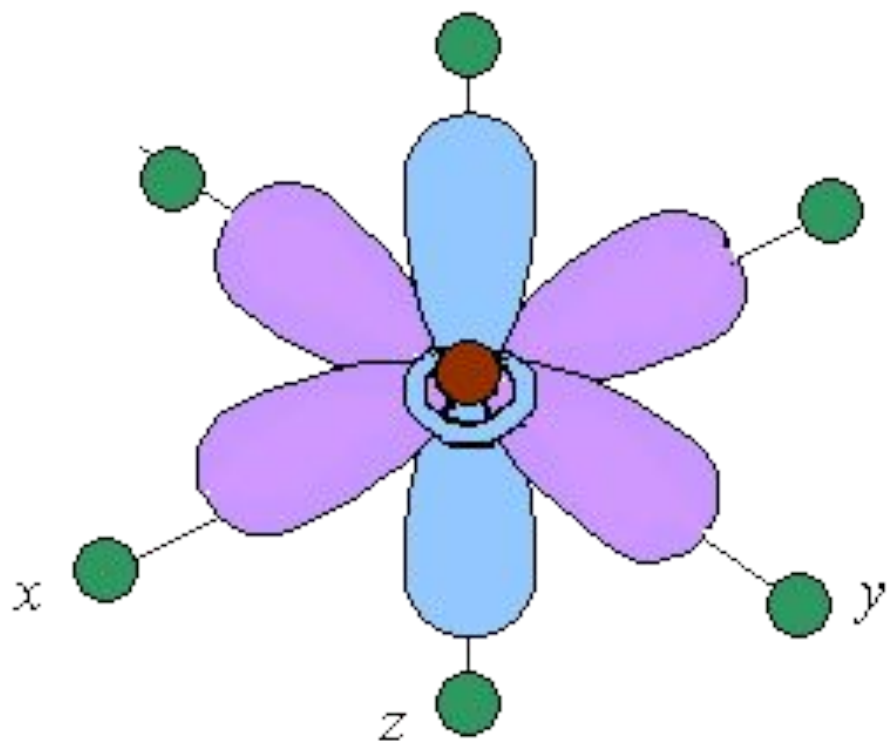
## Теория кристаллического поля (ТКП)

ТКП пришла на смену теории валентных связей в 40-х годах XX столетия.

Основные *положения теории*:

- 1.Связь между КО и L рассматривается как электростатическая
- 2.L считаются точечными ионами или диполями, их электронное строение не рассматривается
- 3.L и КО считаются жестко закрепленными
- 4.Подробно рассматривается электронное строение КО.

Рассмотрим наиболее распространенные комплексы –  
октаэдрические и тетраэдрические.

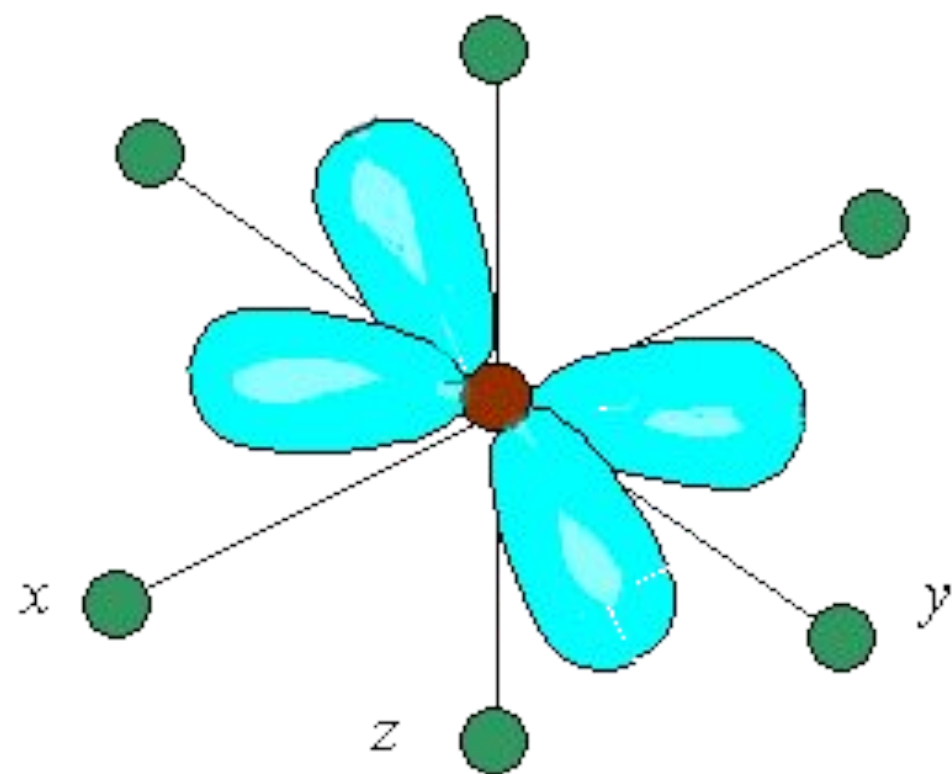


● комплексообразователь

● лиганд

Атомные орбитали:

$d(z^2)$  и  $d(x^2-y^2)$



● КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЬ

● ЛИГАНД

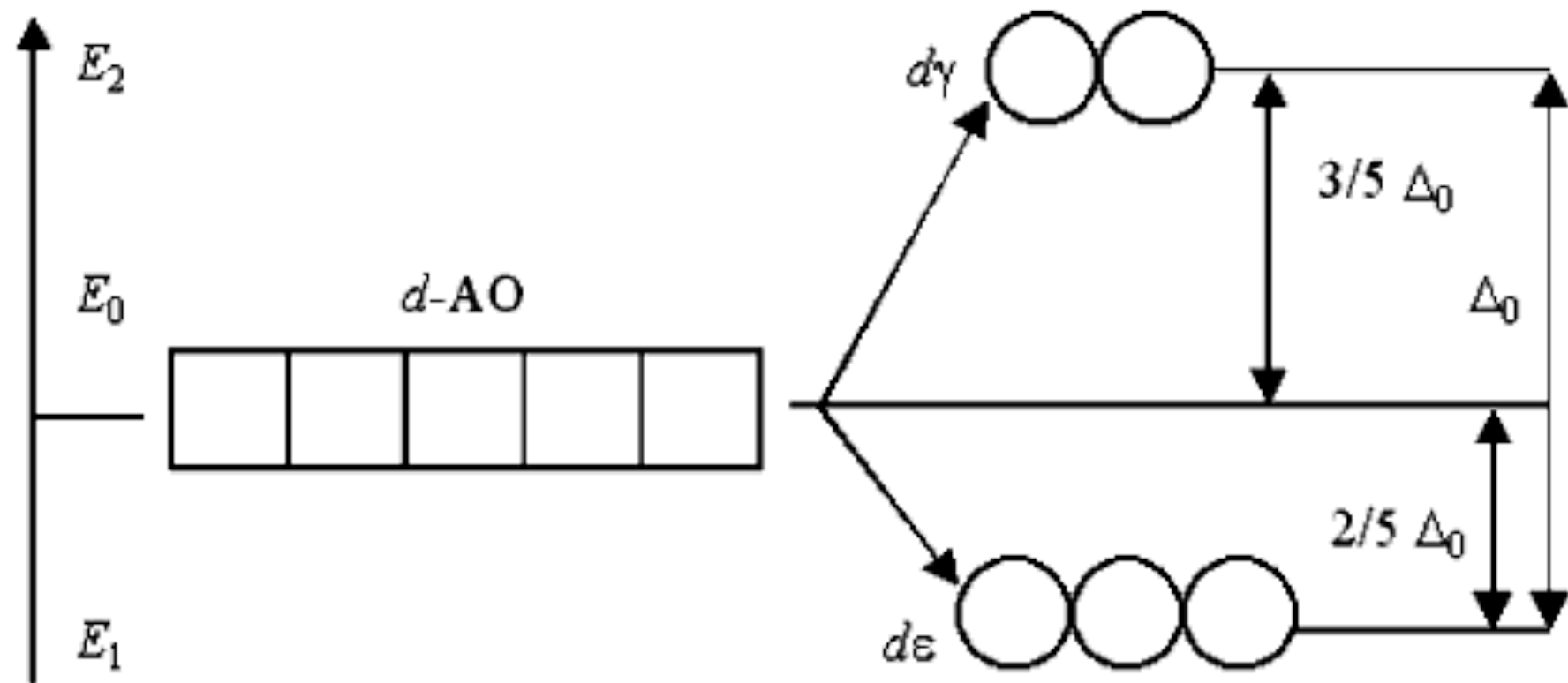
Атомная орбиталь  $d(xy)$



В центре октаэдра находится атом-КО с электронами на  $d$ -атомных орбиталях, а в его вершинах – L в виде точечных отрицательных зарядов. В ионе  $\text{Э}^{+x}$ , не связанном с L, энергии всех пяти  $d$ -АО одинаковы (т.е. **АО вырожденные**).

Однако в октаэдрическом поле лигандов  $d$ -АО КО попадают в **неравноценное** положение. Атомные орбитали  $d(z^2)$  и  $d(x^2 - y^2)$ , вытянутые вдоль осей координат, ближе всего подходят к L. Между этими орбиталями и L, находящимися в вершинах октаэдра, возникают **силы отталкивания**, приводящие к увеличению энергии орбиталей. Иначе говоря, данные атомные орбитали подвергаются **максимальному воздействию поля лигандов**.

Таким образом, пятикратно вырожденные  $d$ -АО КО, попадая в **октаэдрическое поле лигандов**, подвергаются **расщеплению** на две группы новых орбиталей – **трехкратно вырожденные орбитали** с более низкой энергией,  $d(xy)$ ,  $d(xz)$  и  $d(yz)$ , и **двукратно вырожденные орбитали** с более высокой энергией,  $d(z^2)$  и  $d(x^2-y^2)$ . Эти новые группы  $d$ -орбиталей с **более низкой** и **более высокой энергией** обозначают  $d\varepsilon$  и  $d\gamma$ :



**Разность энергий** двух новых подуровней  $d\varepsilon$  и  $d\gamma$  получила название **параметра расщепления**  $\Delta_0$ , показывающего выигрыш энергии:

$$E_2 - E_1 = \Delta_0$$

Расположение двух новых энергетических подуровней  $d\varepsilon$  и  $d\gamma$  по отношению к исходному ( $d$ -АО) на энергетической диаграмме **несимметричное**:

$$(E_2 - E_0) > (E_0 - E_1)$$

Для сохранения общей энергии должно выполняться равенство:

$$4(E_2 - E_0) = 6(E_0 - E_1),$$

где 4 и 6 – **максимальное** число электронов на  $d\gamma$ - и  $d\varepsilon$ -АО. Или по количеству атомных орбиталей:

$$5E_d = 2d\gamma + 3d\varepsilon$$

$$E_0 - E_1 = 2/5\Delta_0$$

Т.е. размещение каждого электрона из 6 максимально возможных на  $d\varepsilon$ -орбитали вызывает **уменьшение (выигрыш) энергии** на  $2/5 \Delta_0$ .

$$E_2 - E_0 = 3/5\Delta_0$$

Наоборот, размещение каждого электрона из четырех возможных на  $d\gamma$ -орбитали вызывает **увеличение (затрату) энергии** на  $3/5 \Delta_0$ .

## Энергия стабилизации кристаллическим полем

ЭСКП – выигрыш энергии за счет заполнения низких по энергии  $d$ -уровней относительно нерасщепленных  $d$  – орбиталей.

ЭКСП =  $2/5 \cdot n \cdot \Delta_0 - 3/5 \cdot n \cdot \Delta_0$ , если  $L$ –слабого поля

ЭКСП =  $2/5 \cdot n \cdot \Delta_0 - 3/5 \cdot n \cdot \Delta_0 - E_{\text{связи}}$ , если  $L$ –сильного поля

$\Delta_0$  -  $\text{см}^{-1}$ , что приблизительно отвечает 12 Дж/моль,

$E$  - кДж/моль

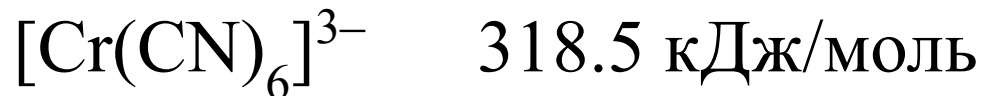
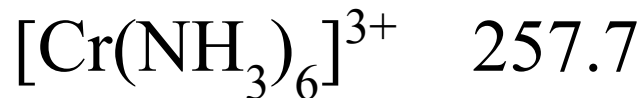
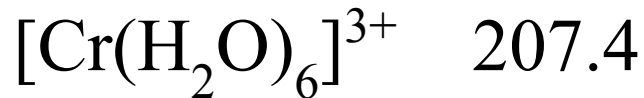
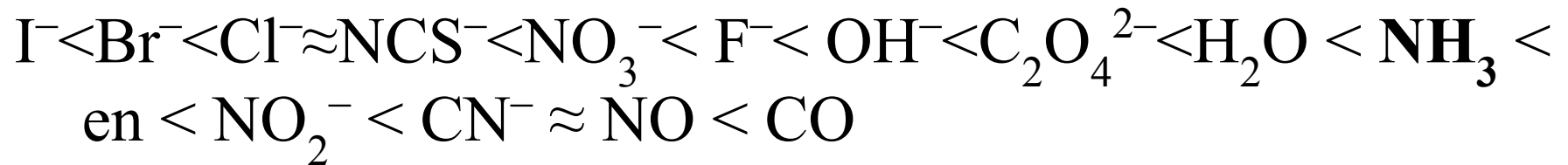
Если заселить электронами  $d\varepsilon$ - и  $d\gamma$ -орбитали полностью, то никакого **выигрыша** и **затрат** энергии не будет.

Изучение параметра расщепления, как правило,  
основано на **спектроскопических** исследованиях.

**Параметр расщепления** зависит от:

1) типа лиганда

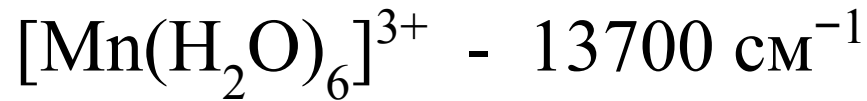
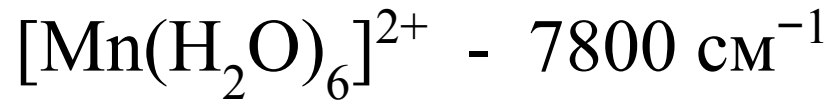
Чем сильнее поле лигандов, тем больше значение  $\Delta_0$ .



2) степени окисления и природы КО.

В комплексах, включающих КО одного и того же периода и в одинаковой степени окисления, с одними и теми же L,  $\Delta_0$  примерно одинаков.

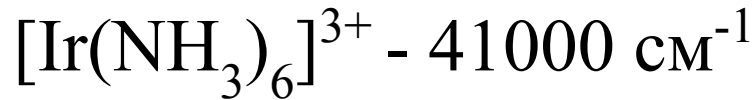
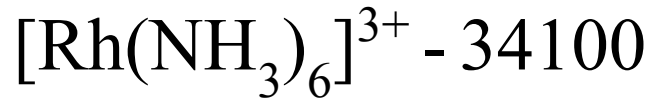
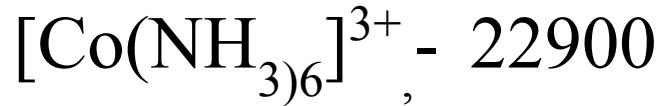
С ростом степени окисления КО значение  $\Delta_0$  **увеличивается.**





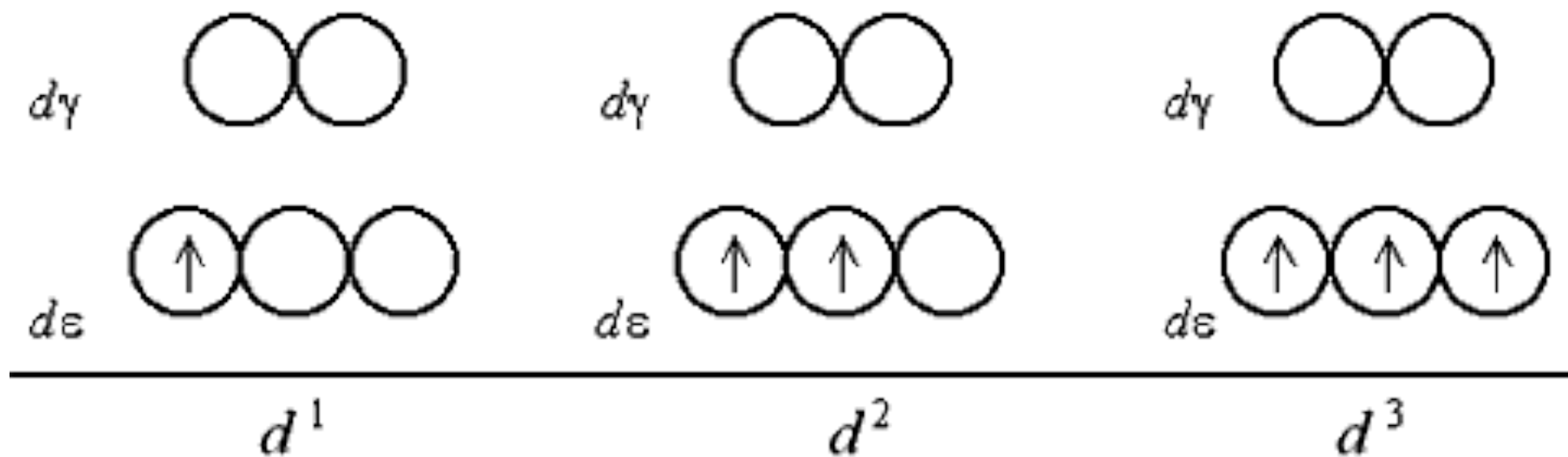
3) заряда ядра атома – КО

При увеличении заряда ядра КО  $\Delta_0$  тоже растет.

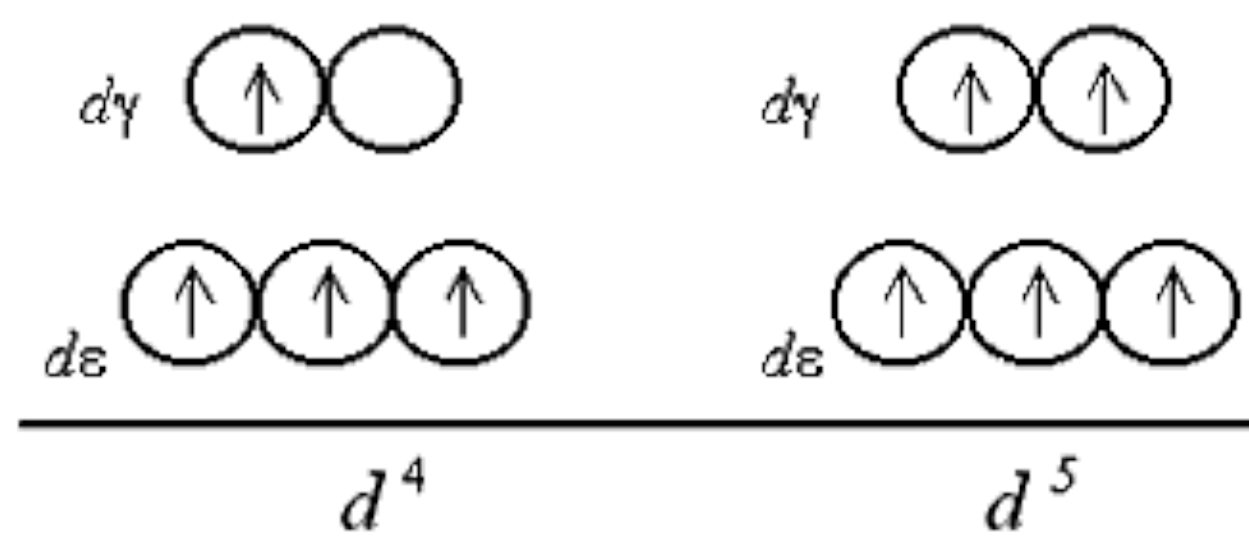


Рассмотрим распределение электронов по  $d\varepsilon$ - и  $d\gamma$ -орбиталям в октаэдрическом поле лигандов.

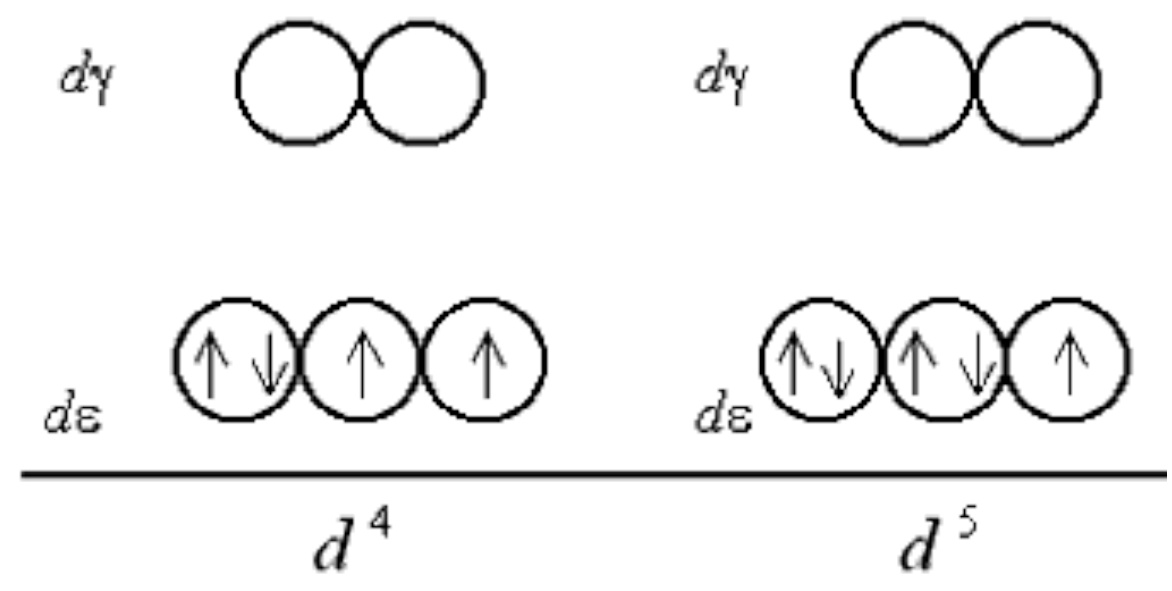
При этом независимо от значения параметра расщепления первые три электрона занимают квантовые ячейки  $d\varepsilon$ -подуровня:

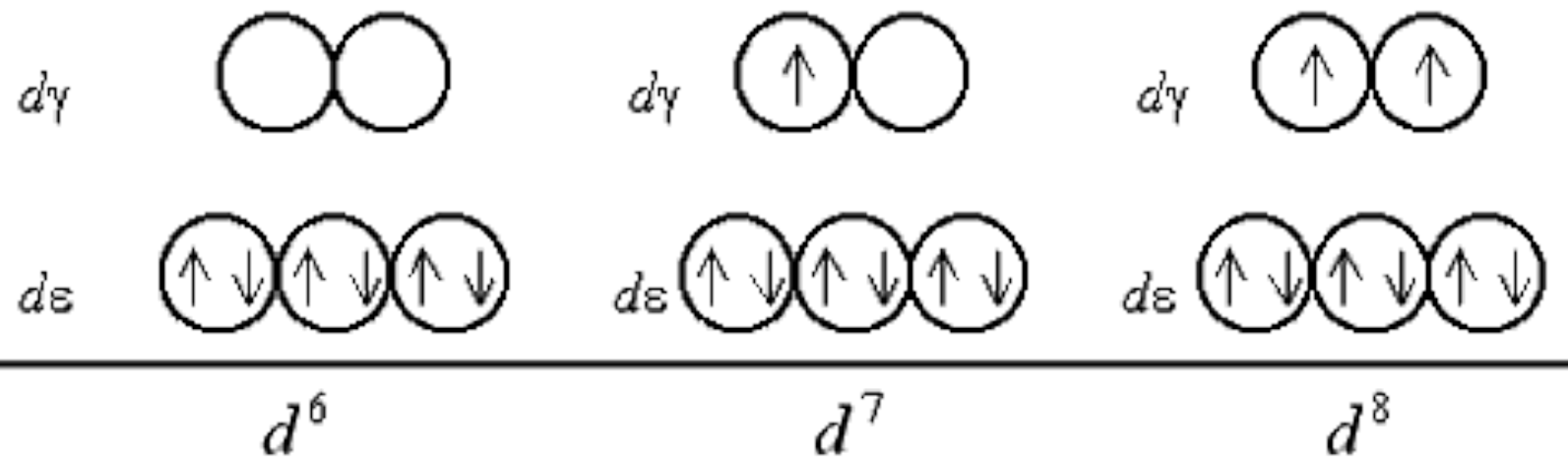
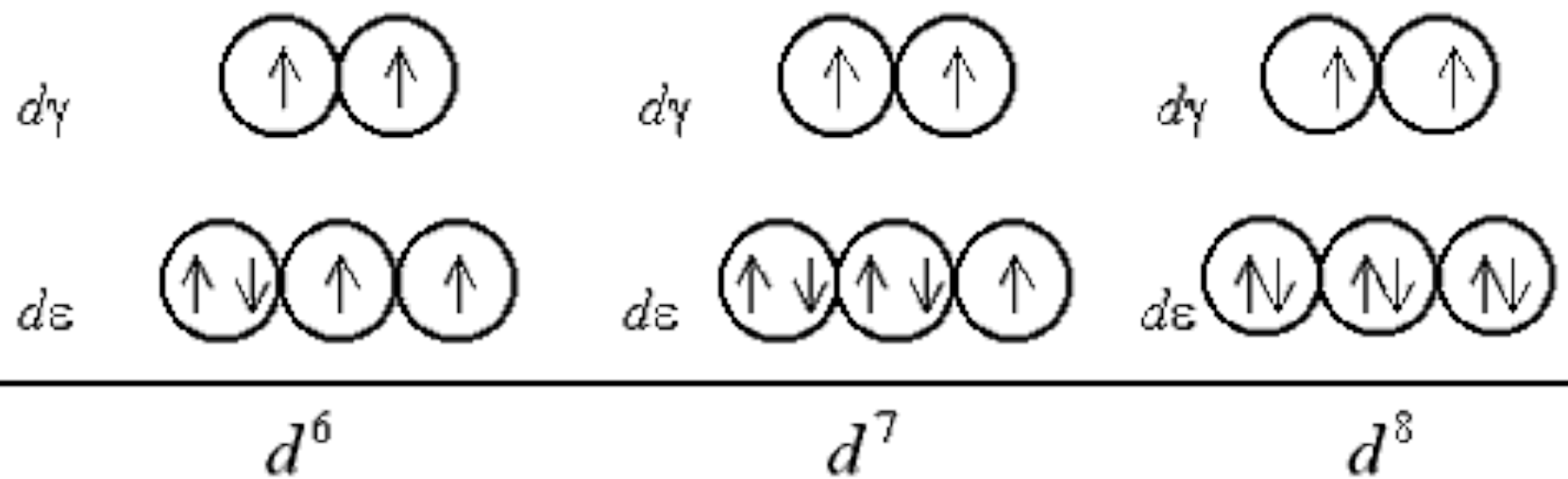


**Слабое поле**  
**Высокоспиновое**  
**состояние**



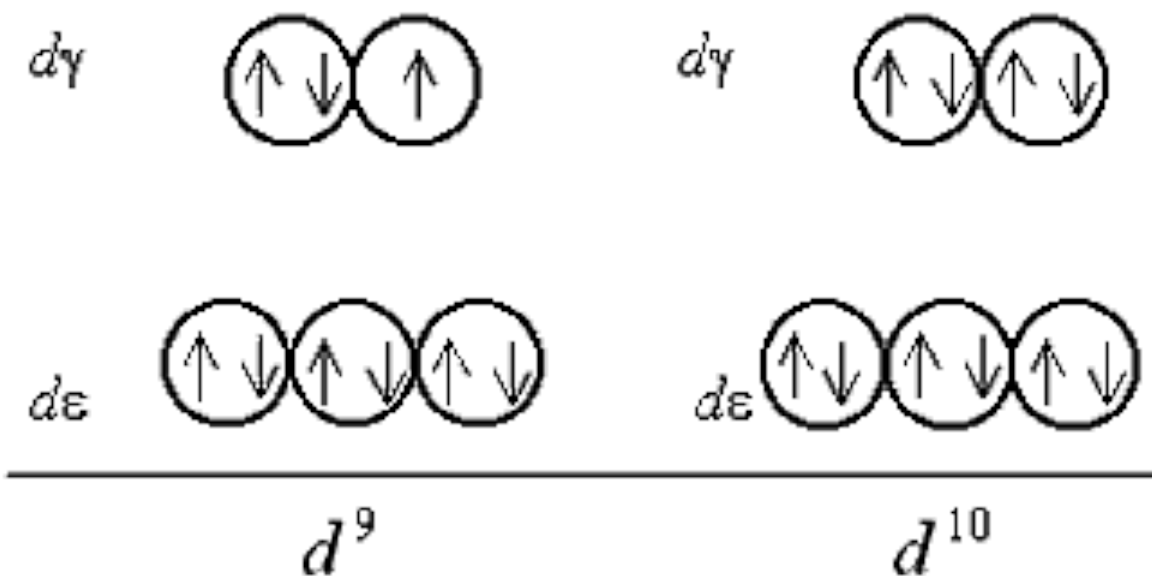
**Сильное поле**  
**Низкоспиновое**  
**состояние**





При восьмиэлектронной конфигурации и далее различия в строении между комплексами с  $L$  слабого и сильного поля исчезают:

**Сильное и слабое  
поле лигандов**

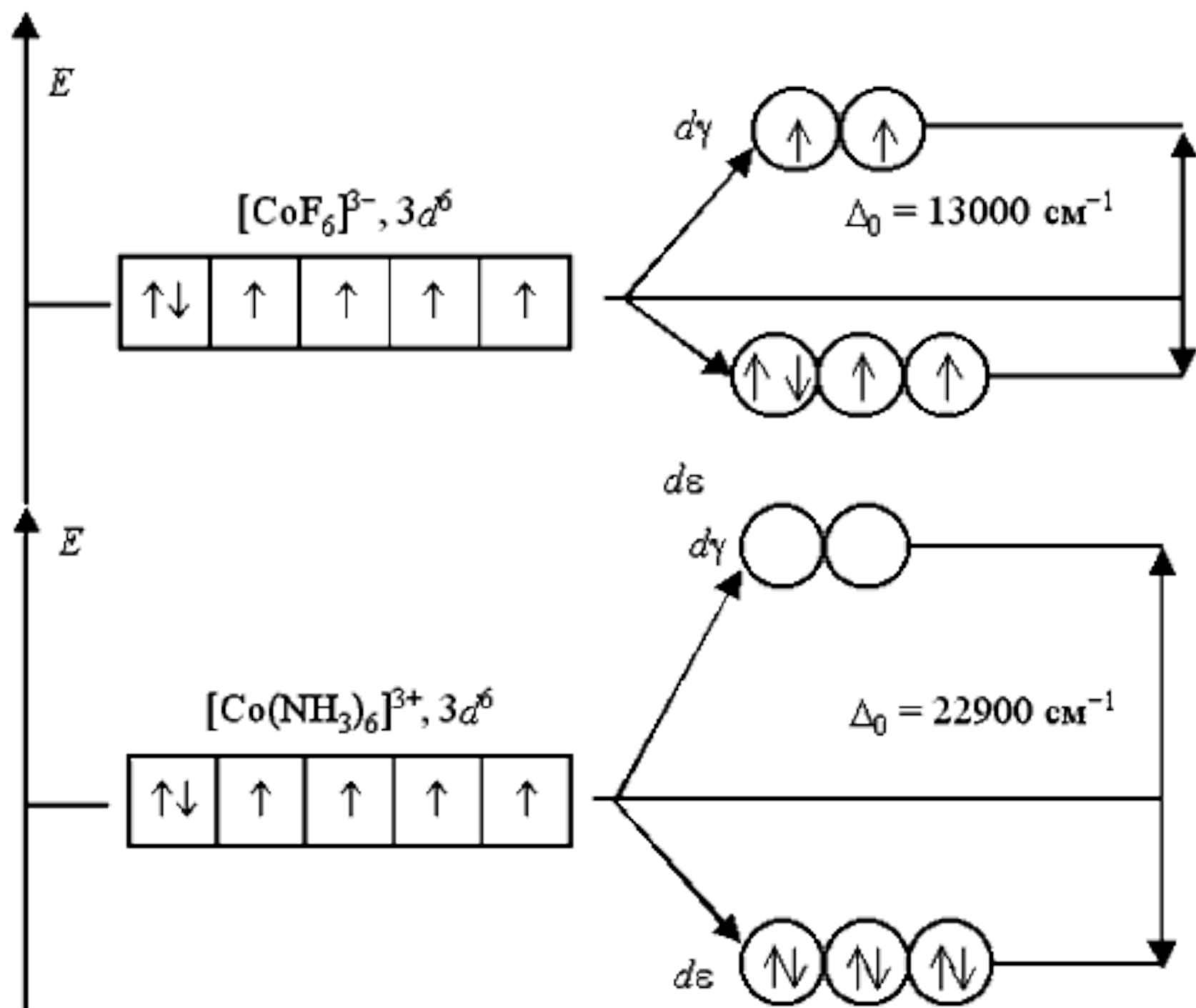


Рассмотрим электронное строение октаэдрических комплексных ионов  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  и  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  :



$\text{F}^-$  – *лиганд слабого поля*, образуется  
высокоспиновый комплекс

$\text{NH}_3$  - *лиганд сильного поля*, образуется  
низкоспиновый комплекс



## Цветность комплексных соединений

Многие КС в кристаллическом состоянии и водном растворе отличаются яркой окраской. ТКП позволяет объяснить появление той или иной окраски у КС.

Цветность объясняется взаимодействием света с электронами, находящимися на  $d\varepsilon$ -подуровне, сопровождаемое их переходом на вакантные орбитали  $d\gamma$ -подуровня.



Если через раствор (кристалл) вещества пропускать свет **видимой части спектра** (410 -720 нм), то возможны три варианта:

- 1. отсутствие поглощения света** любой длины волны (образец вещества **бесцветен**, хотя может иметь полосы поглощения в ультрафиолетовой области спектра)
- 2. полное поглощение света** во всем интервале длин волн (образец будет казаться **черным**)
- 3. поглощение света** только определенной длины волны (тогда образец будет иметь **цвет**, дополнительный к поглощенному узкому участку спектра).

Таким образом, цвет раствора или кристаллов определяется **частотой полос поглощения** видимого света:



Длины волн **полос поглощения** комплексов  $\lambda$  в кристаллическом состоянии или в растворе, обусловленные переходом электронов с  $d\varepsilon$ - на  $d\gamma$ -АО, связаны с **параметром расщепления**  $\Delta_0$ :

$$\Delta_0 = E_2 - E_1 = h \cdot \nu = h \cdot (c / \lambda) = h \cdot c \cdot \nu,$$

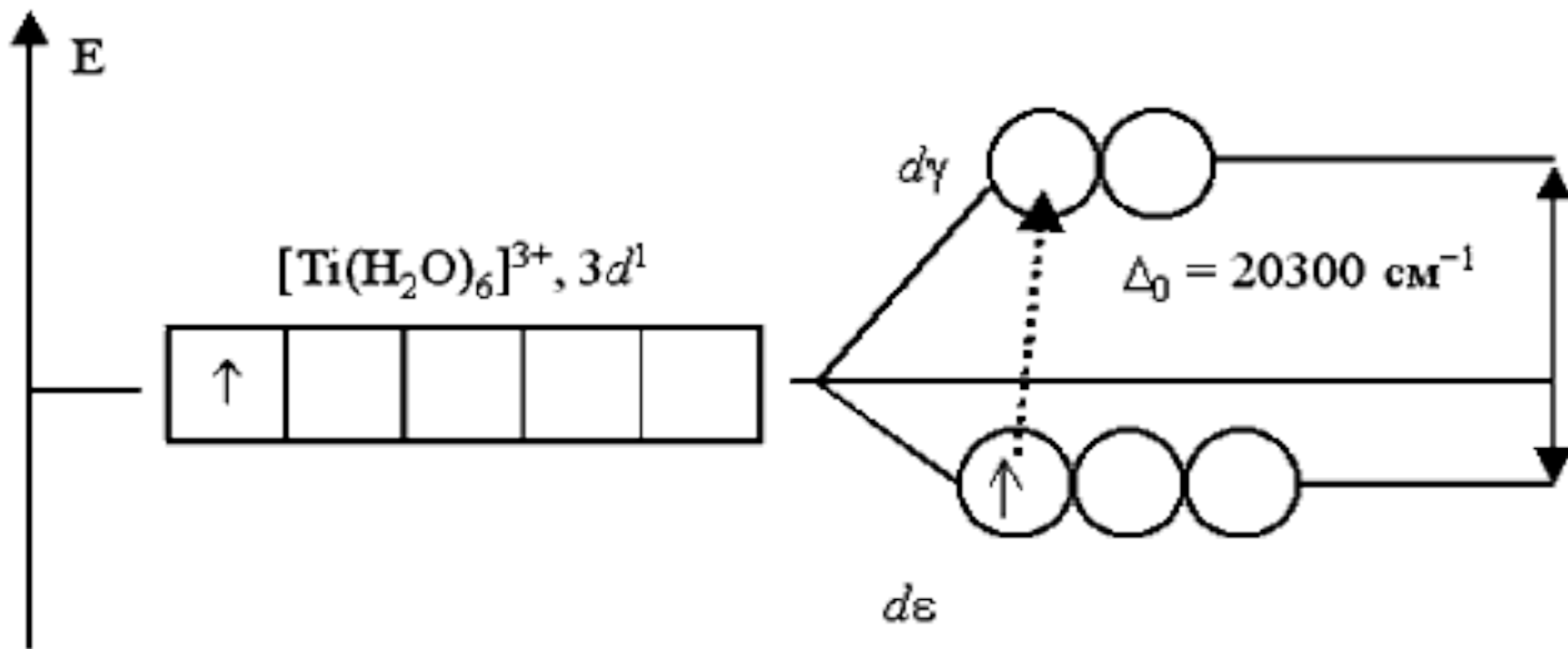
где

волновое число  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$  (  $1 \text{ кДж/моль} = 83.593 \text{ см}^{-1}$  )

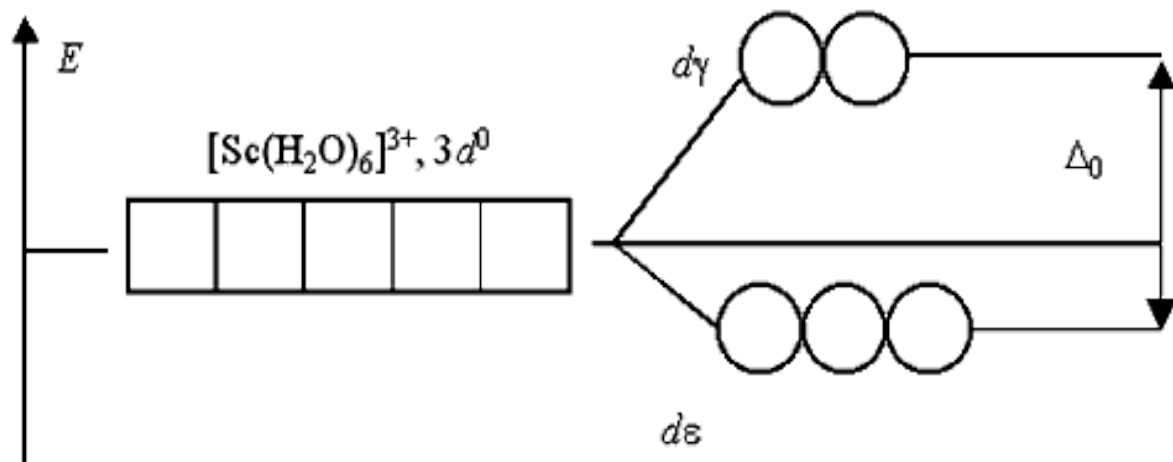
постоянная Планка  $h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$ ;

скорость света  $c = 3 \cdot 10^{10} \text{ см/с}$ .

Например, при пропускании света через водный раствор, содержащий ионы  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , обнаруживается полоса поглощения света в желто-зеленой области спектра ( $20300 \text{ см}^{-1}$ ,  $\lambda \approx 500 \text{ нм}$ ). Это связано с переходом единственного электрона комплексообразователя с  $d\varepsilon$ -АО на  $d\gamma$ -подуровень:



Если комплексообразователь имеет электронную конфигурацию  $d^0$  или  $d^{10}$ , то переходы электронов с  $d\varepsilon$ -на  $d\gamma$ -подуровень или наоборот невозможны либо из-за отсутствия электронов, либо из-за отсутствия вакантных орбиталей. Поэтому растворы комплексов с такими КО, как Sc(III), Cu(I), Zn(II), Cd(II) и т.п., не поглощают энергии в видимой части спектра и кажутся бесцветными:



В отличие от МВС, ТКП, основываясь на электронной конфигурации центрального атома, положении лигандов в спектрохимическом ряду и симметрии комплекса, позволяет не только объяснять, но и предсказывать **магнитные и спектроскопические свойства** комплексов.

С физической точки зрения ТКП является весьма приближенной, т.к. учитывает только электростатическое взаимодействие между КО и L. ТКП не дает объяснения устойчивости комплексов с электронными конфигурациями центрального атома  $d^0$  и  $d^{10}$ , однако существование подобных комплексов легко объяснимо с позиций ММО.

Уже с середины 50-х годов упрощенная ТКП поля была заменена усовершенствованной **теорией поля лигандов**, учитывающей ковалентный характер химических связей между КО и Л.

Наиболее строгое объяснение природы связи в КС достигается применением **метода молекулярных орбиталей (ММО)**.

Этот метод значительно сложнее ТКП; расчет энергии связи в КС по ММО требует использования мощных ЭВМ.

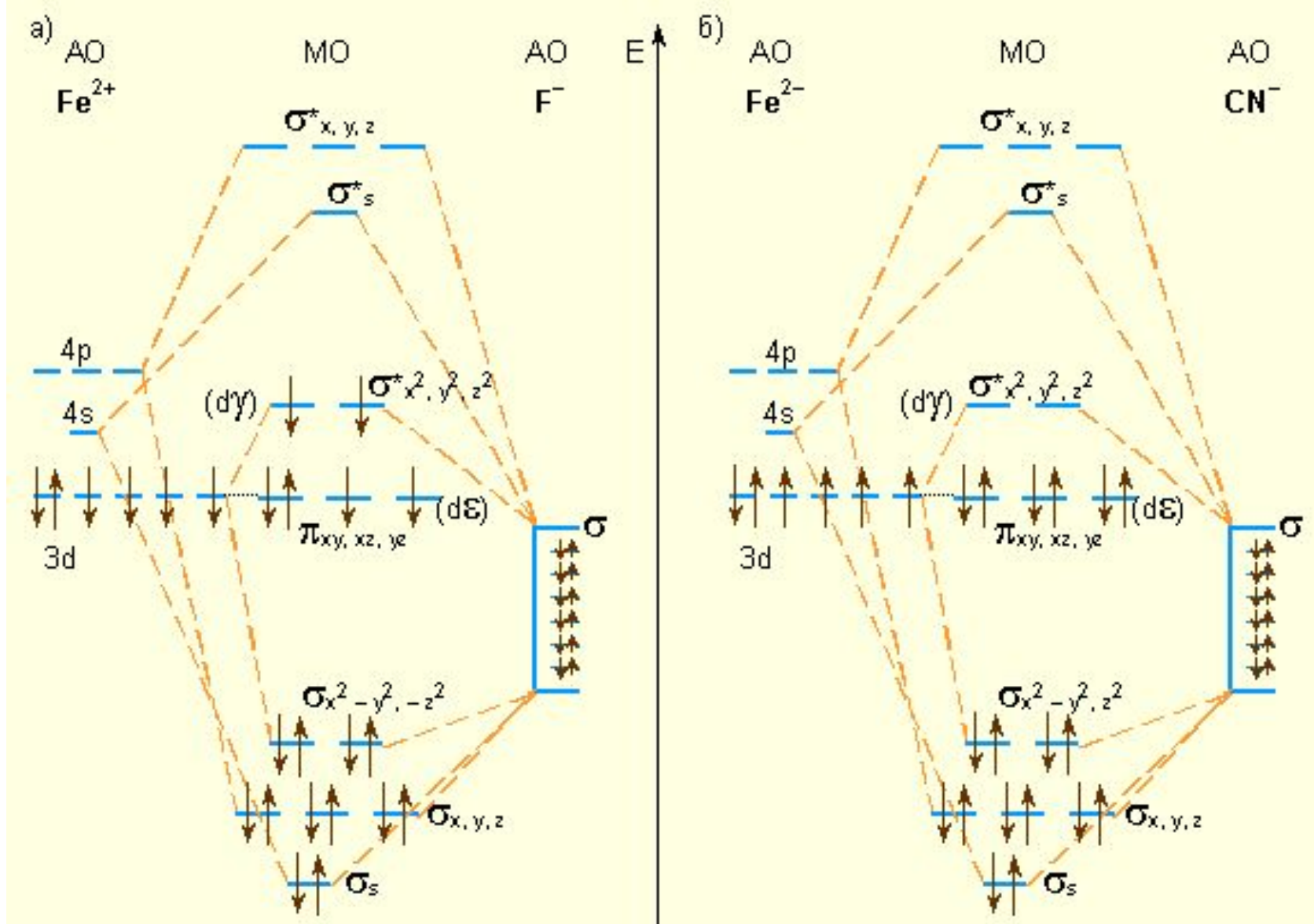
ММО применительно к КС позволяет более строго описать их электронное строение и называется ***теорией поля лигандов (ТПЛ)***.

Для комплекса волновая функция молекулярной орбитали  $\psi_{MO}$  представляет собой линейную комбинацию, состоящую из волновых функций орбитали центрального атома металла  $\phi_M$  и групповой орбитали лигандов  $\Sigma c\phi_L$  (линейная комбинация определенных орбиталей лигандов):

$$\psi_{MO} = a\phi_M \pm \beta \sum c\phi_L$$

где  $a$  и  $\beta$  – коэффициенты, выбираемые, как и коэффициенты  $c$ , с помощью вариационного метода.





Схемы МО октаэдрических комплексов: высокоспинового  $[\text{FeF}_6]^{4-}$  (а) и низкоспинового  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  (б).

Шесть  $\sigma$ -орбиталей L объединяются в 6 групповых орбиталей, каждая из которых может перекрываться только с одной из шести АО металла, направленных к вершинам октаэдра:  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$ ,  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$  и  $s$ . Каждое попарное перекрывание приводит к образованию одной связывающей и одной разрыхляющей МО. Орбитали  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  ( $d_\pi$ ) не направлены к вершинам октаэдра, поэтому они не могут участвовать в образовании  $\sigma$ -МО и остаются несвязывающими.

Электронные пары лигандов занимают связывающие МО, а  $d$ -электроны могут занять несвязывающие ( $\pi$ ) и разрыхляющие  $\sigma^*$ -орбитали.

В отличие от ТКП здесь более обоснована стабильность комплексного иона, определяющаяся, главным образом, энергией образования 6 двухэлектронных связей.

Разность между несвязывающими  $\pi$ -МО и разрыхляющими  $\sigma^*$ -МО соответствуют параметру расщепления  $\Delta$ . На 5 орбиталях размещаются d-электроны КО, причем в зависимости от величины параметра расщепления  $\Delta$  возникают как высокоспиновые комплексы –  $[\text{FeF}_6]^{4-}(\pi)^4(\sigma^*)^2$ , так и низкоспиновые –  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}(\pi)^6$ .

В рамки ММО укладываются и ТКП (расщепление d-орбиталей на  $d_\epsilon$  и  $d_\gamma$ ), и МВС, т.к. связывающие орбитали уже не являются чистыми орбиталями L, а принадлежат и центральному атому.

# Сопоставление ММО, МВС и ТКП применительно к октаэдрическому комплексу d-элемента.

