

# Строение и свойства КОМПЛЕКСНЫХ соединений

# Строение комплексов *d*-металлов

1. Не определяется правилами Гиллеспи
2. В первом приближении основано на донорно-акцепторном взаимодействии металл—лиганд
3. Учитывает степень окисления и электронную конфигурацию центрального атома, включая особенности распределения *d*-электронов

# Строение комплексов *d*-металлов

Три подхода к описанию строения комплексов *d*-металлов

1. Метод валентных связей (**МВС**)
2. Теория кристаллического поля (**ТКП**)
3. Метод молекулярных орбиталей (**ММО**)

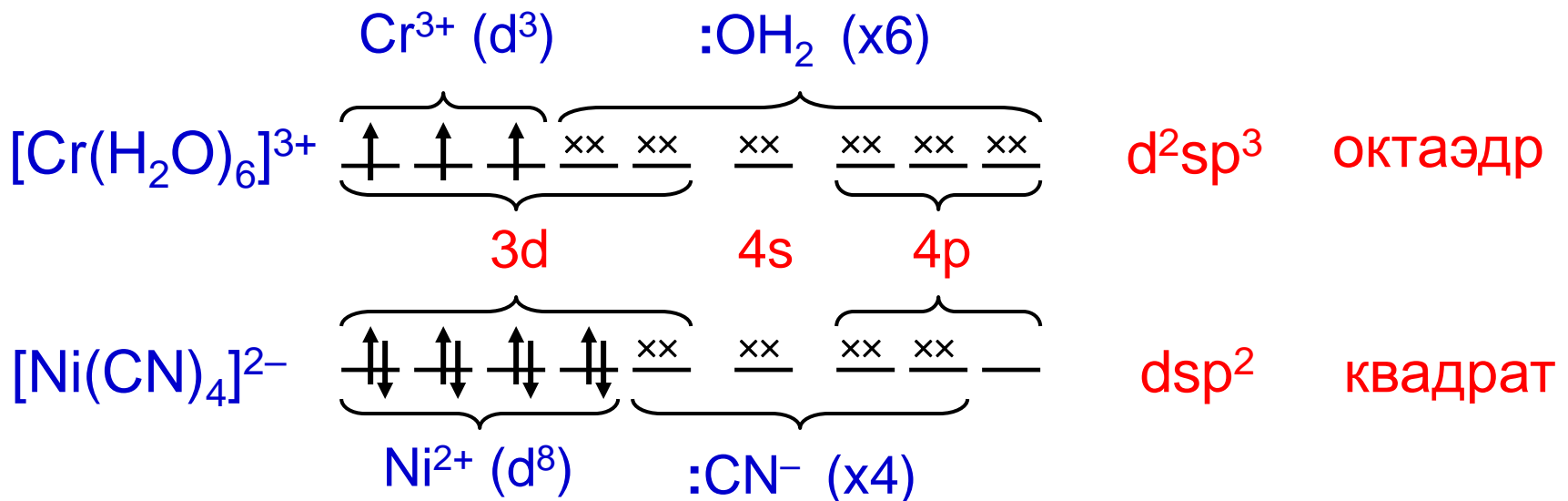
# Основы МВС для комплексов

Донорно-акцепторное взаимодействие между

- центральным атомом (акцептор)
- лигандами (доноры)

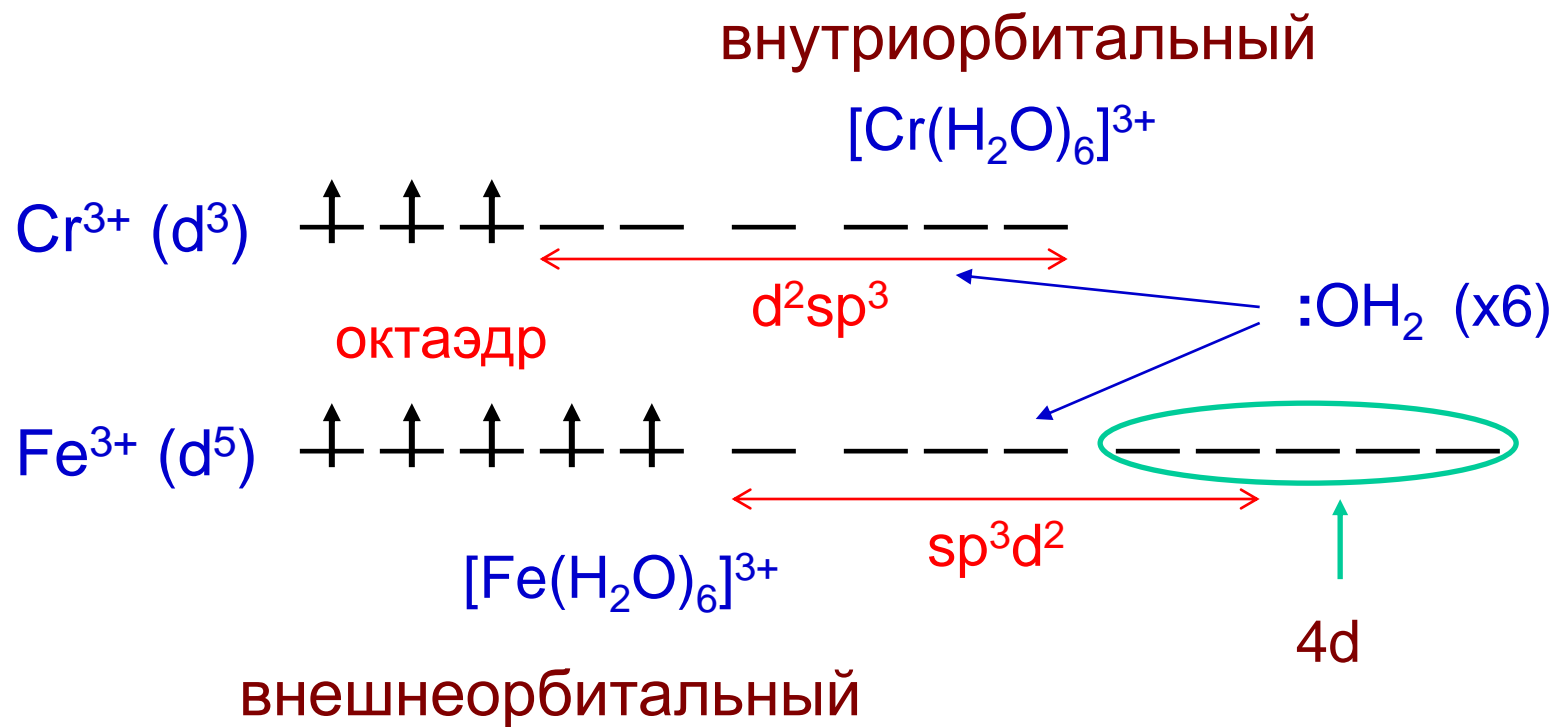
1) Все связи  $2c-2e^-$

2) Принимается гибридизация орбиталей d-металла



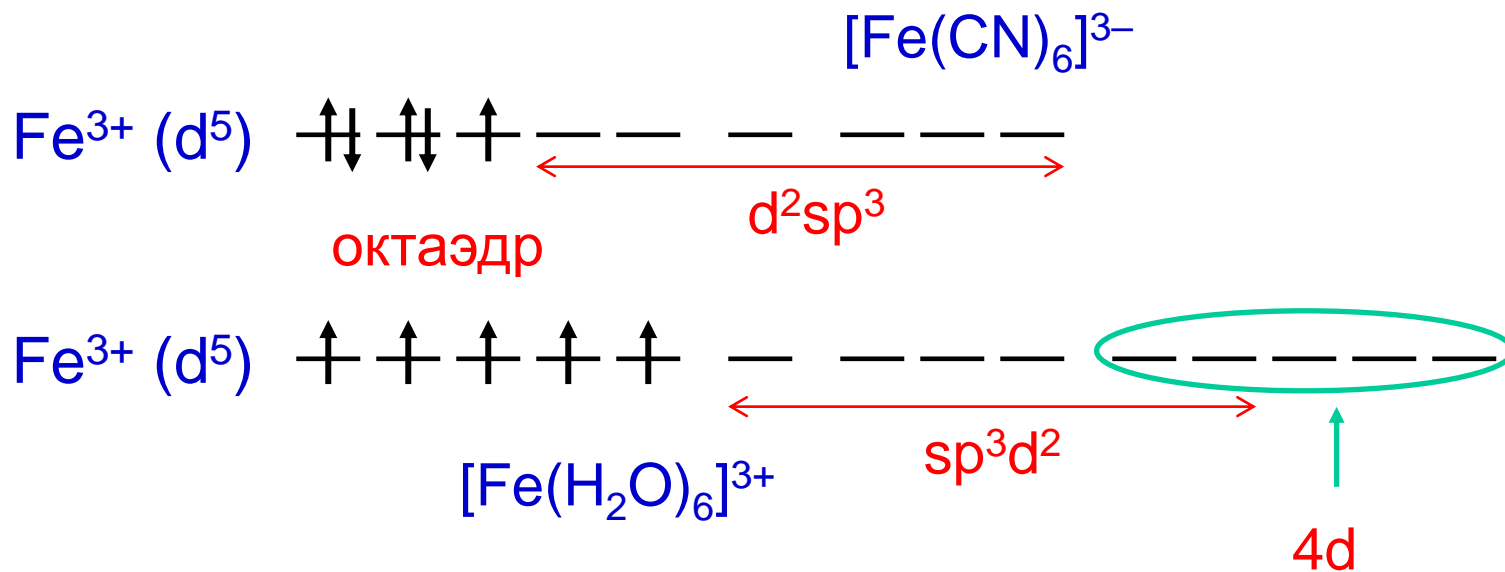
# Основы МВС для комплексов

По уровню участвующих в гибридизации орбиталей различают комплексы внешнеорбитальные и внутриорбитальные



# Основы МВС для комплексов

Внутриорбитальный = низкоспиновый = ковалентный

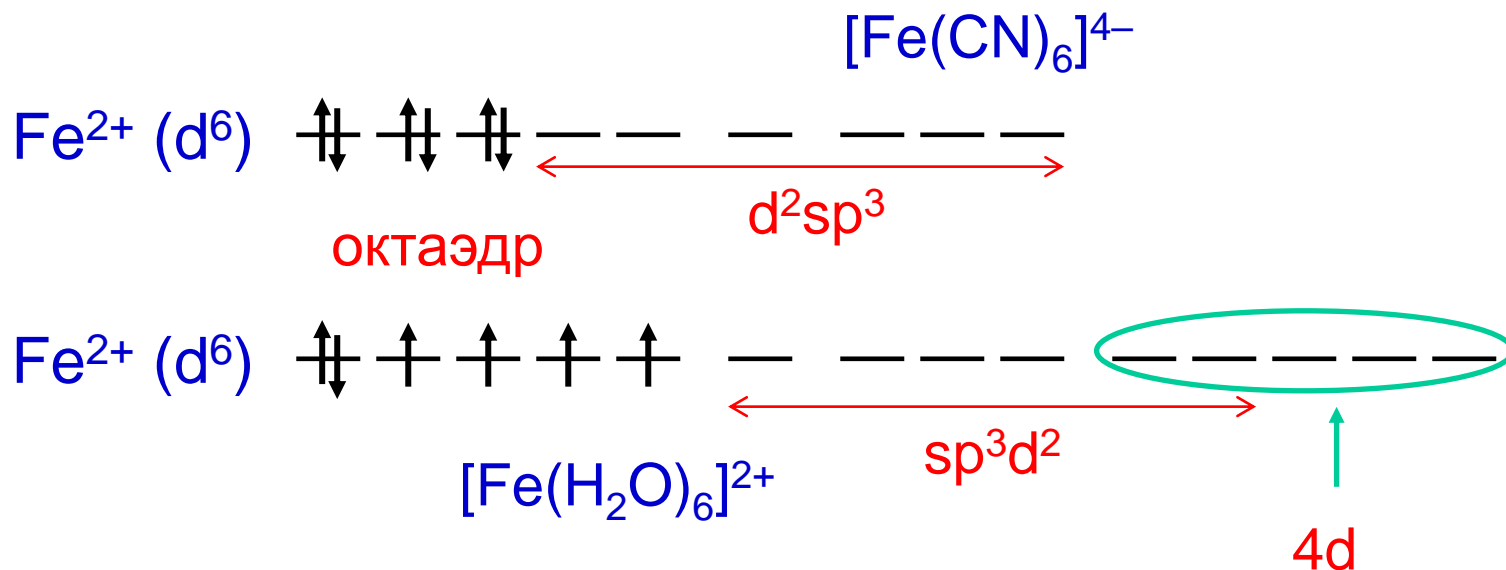


Внеорбитальный = высокоспиновый = ионный

Но: слишком велико различие в энергии **3d** и **4d** орбиталей !

# Основы МВС для комплексов

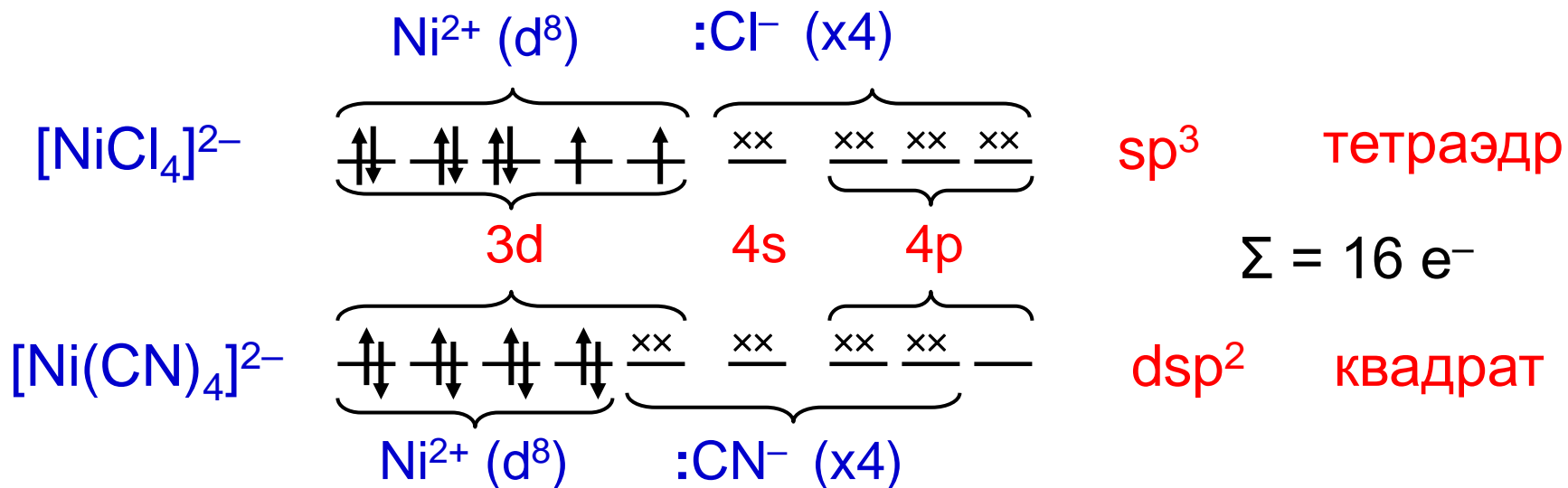
Внутриорбитальный = низкоспиновый = ковалентный



Внеорбитальный = высокоспиновый = ионный

Но: **внешние** d-орбитали лежат слишком высоко по энергии !

# Основы МВС для комплексов

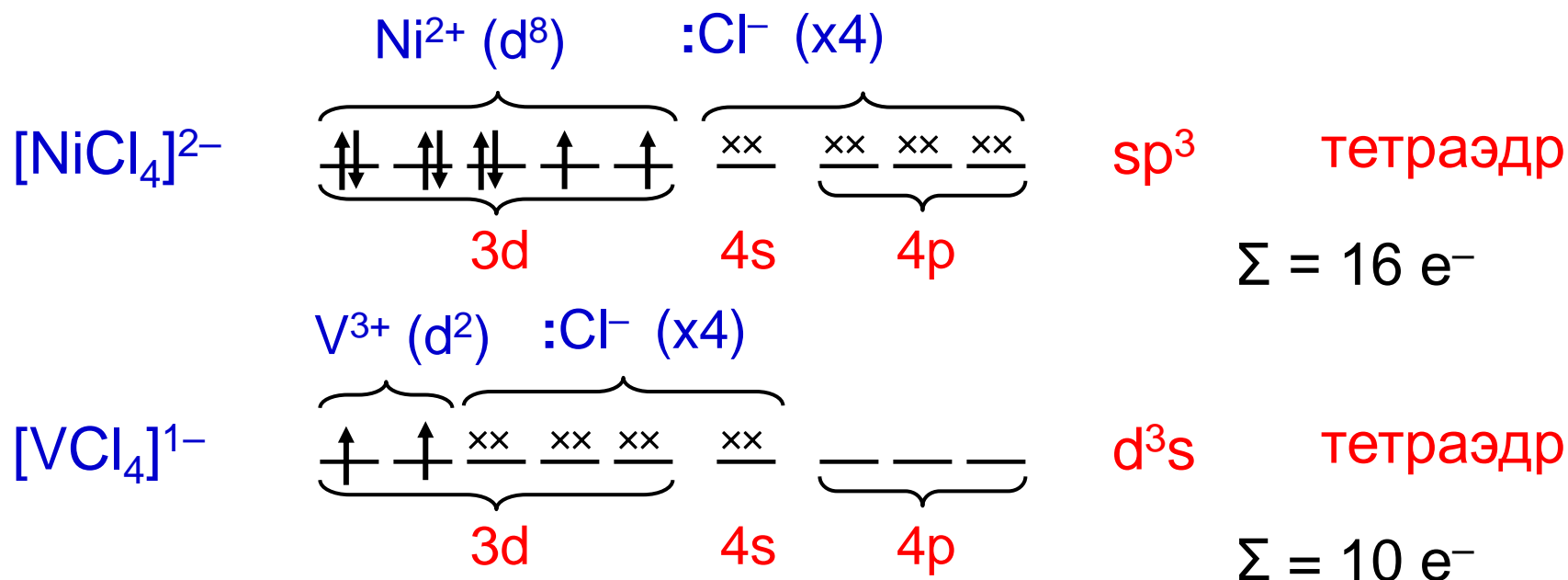


Комплексы внутриорбитальные, одинаковая электронность

Почему различна гибридизация?



# Основы МВС для комплексов



Разная гибридизация, разная электронность

Одинаковая геометрия

# Гибридизация в МВС

К.Ч.	Гибридизация	Геометрия	Примеры
2	$sp$ или $ds$	Гантель	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^{1+}$
3	$sp^2$ или $d^2s$	Треугольник	$[\text{HgCl}_3]^{1-}$
4	$sp^3$ или $d^3s$	Тетраэдр	$[\text{VCl}_4]^{1-}$ , $[\text{FeCl}_4]^{1-}$
4	$dsp^2$	Квадрат	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$
5	$sp^3d$ или $dsp^3$	Тригональная бипирамида	$[\text{CuCl}_5]^{3-}$
5	$d^2sp^2$ или $d^4s$	Квадратная пирамида	$[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$
6	$sp^3d^2$ или $d^2sp^3$	Октаэдр	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

# Ограничения МВС

МВС – очень наглядный метод, объясняет геометрическое строение известных комплексов

Но:

1. Не имеет предсказательной силы
2. Описывает магнитные свойства комплексов только в простейших случаях
3. Не объясняет окраску комплексов
4. Не объясняет причину различной устойчивости комплексов
5. Не имеет энергетических параметров

# Общие положения ТКП

ТКП – теория кристаллического поля (Бете, 1929)

1. Рассматриваются соединения, состоящие из катиона переходного металла и лигандов, связанных электростатическим взаимодействием
2. Лиганды рассматриваются как точечные заряды, являющиеся источником электростатического поля
3. Взаимодействие центрального атома с лигандами рассматривается с учетом всех особенностей *d*-орбиталей центрального атома и распределения электронов на них

# Общие положения ТКП

ТКП – теория кристаллического поля (Бете, 1929)

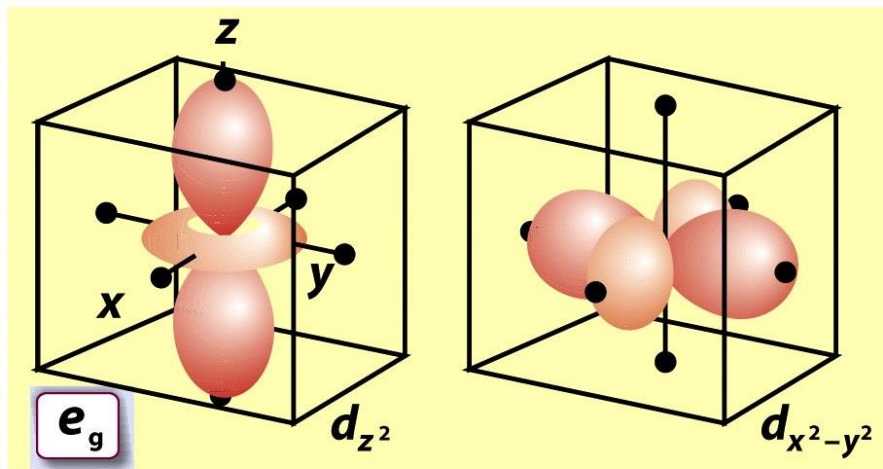
1. Рассматриваются комплексы, состоящие из катиона переходного металла и лигандов, связанных с ним. Взаимодействием
2. Лиганды рассматриваются как точечные заряды, создающие статическое поле остатического электрического поля.
3. Взаимодействие центрального атома с лигандами рассматривается с учетом всех особенностей атома и распределения электронов.



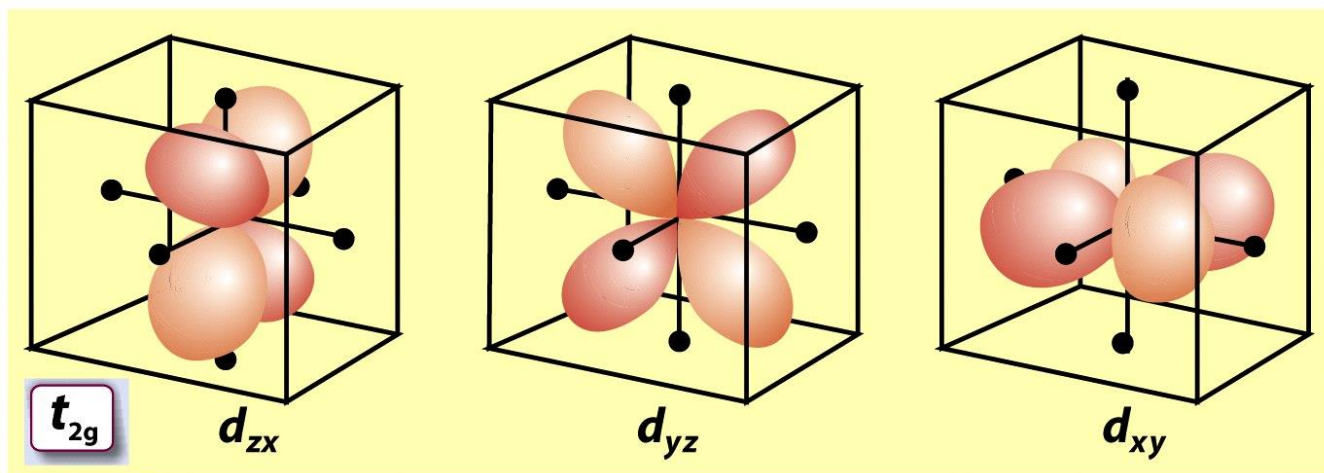
Ханс Альбрехт Бете

1906-2005

# Октаэдрическое поле



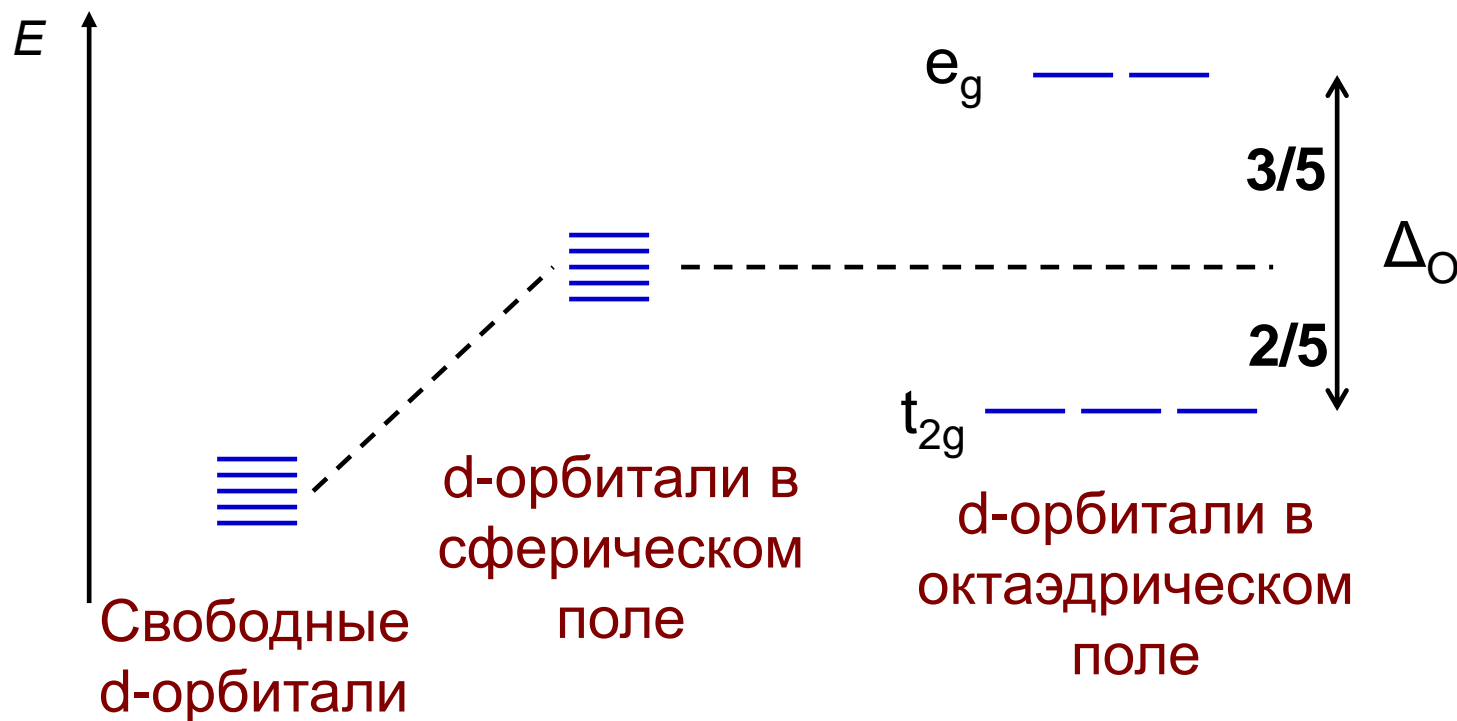
Орбитали  
направлены к  
лигандам



Орбитали не  
направлены  
к лигандам

# Октаэдрическое поле

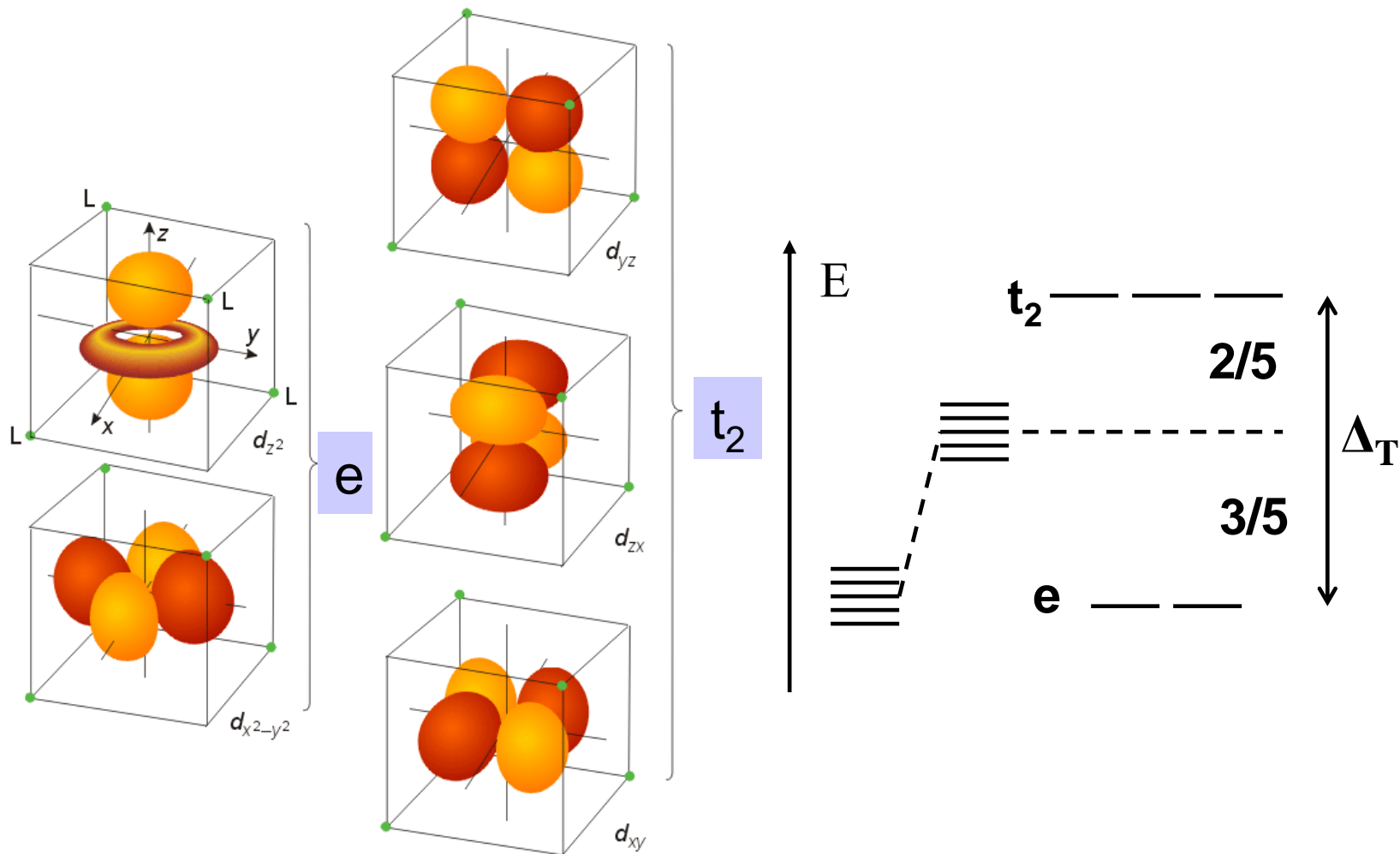
В свободном состоянии и в сферическом поле все d-орбитали вырождены, в октаэдрическом поле они расщеплены на два набора вырожденных орбиталей –  $t_{2g}$  и  $e_g$



Суммарная энергия орбиталей при расщеплении не меняется

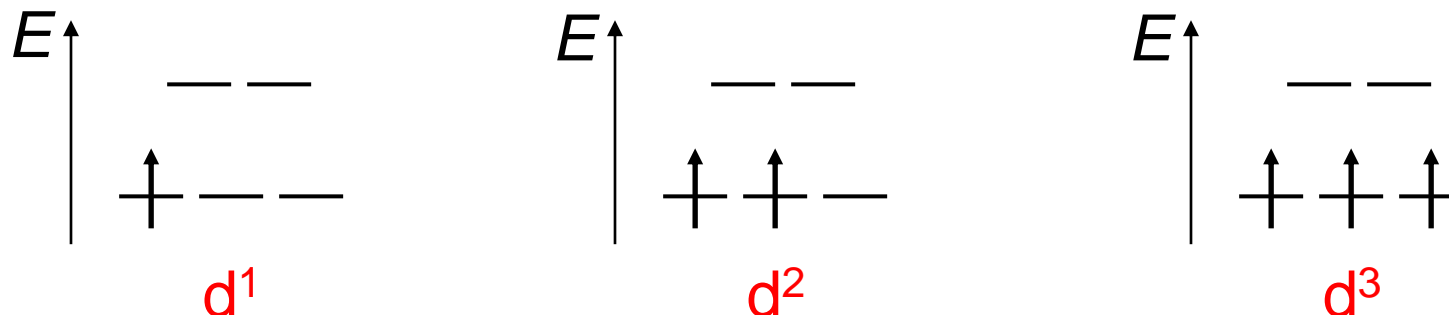
$$E(e_g) - E(t_{2g}) = \Delta_o \quad \longleftarrow \quad \text{энергия расщепления}$$

# Тетраэдрическое поле

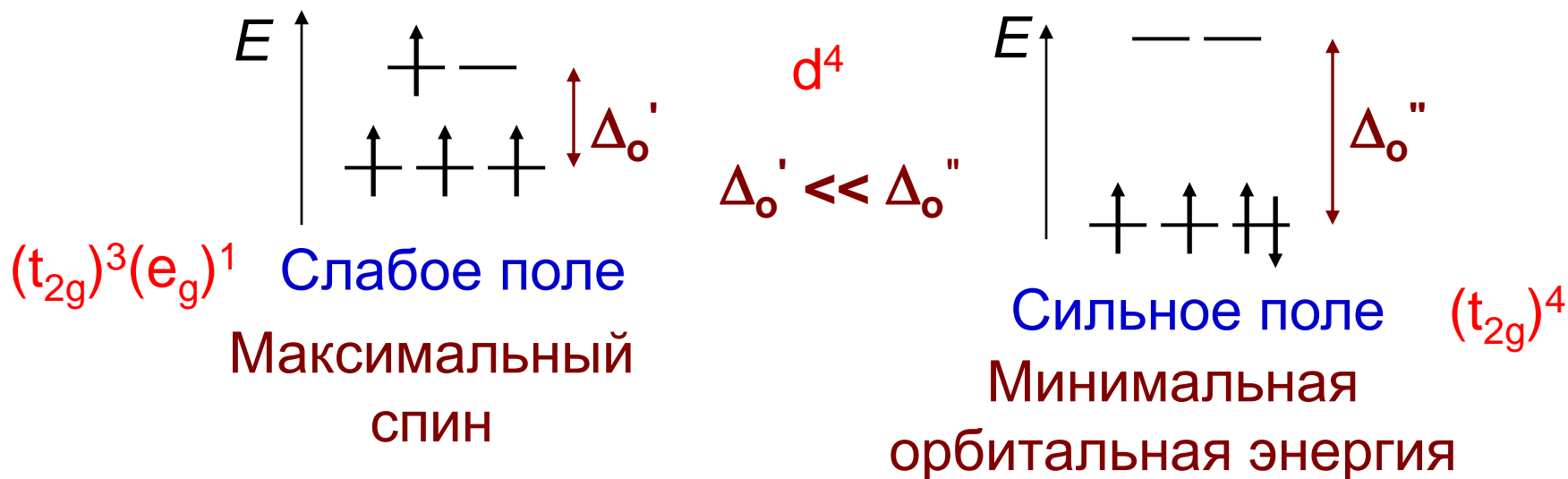




# Сильное и слабое поле



1. Стремление к максимальному спину
2. Стремление к минимуму орбитальной энергии



# ЭСКП

## ЭСКП

энергия стабилизации кристаллическим полем

В октаэдре:  $\text{ЭСКП} = [2/5 n(t_{2g}) - 3/5 n(e_g)]\Delta_o - P$

Энергия: Дж/моль, эВ, К,  $\text{см}^{-1}$ , ...

$\Delta_o$  – энергия расщепления октаэдрическим полем

$P$  – энергия спаривания электронов

# ЭСКП

$\Delta_o > P$       сильное поле

$\Delta_o < P$       слабое поле

Для конфигурации  $d^4$  в октаэдрическом поле:

$$(t_{2g})^3(e_g)^1 \quad \text{ЭСКП} = (2/5 \cdot 3 - 3/5 \cdot 1)\Delta_o = 3/5\Delta_o$$

$$(t_{2g})^4 \quad \text{ЭСКП} = (2/5 \cdot 4 - 0)\Delta_o - P = 8/5\Delta_o - P$$

---

В тетраэдре:  $\text{ЭСКП} = [3/5 n(e) - 2/5 n(t_2)]\Delta_T - P$

# Величины ЭСКП в октаэдре

$$d^1 t_{2g}^1 \quad 2/5\Delta_o$$

$$d^2 t_{2g}^2 \quad 4/5\Delta_o$$

$$d^3 t_{2g}^3 \quad 6/5\Delta_o$$

$$d^4 t_{2g}^4 \quad 8/5\Delta_o - P$$

$$t_{2g}^3 e_g^1 \quad 3/5\Delta_o$$

$$d^5 t_{2g}^5 \quad 10/5\Delta_o - 2P$$

$$t_{2g}^3 e_g^2 \quad 0$$

$$d^6 t_{2g}^6 \quad 12/5\Delta_o - 2P$$

$$t_{2g}^4 e_g^2 \quad 2/5\Delta_o$$

$$d^7 t_{2g}^6 e_g^1 \quad 9/5\Delta_o - P$$

$$t_{2g}^5 e_g^2 \quad 4/5\Delta_o$$

$$d^8 t_{2g}^6 e_g^2 \quad 6/5\Delta_o$$

$$d^9 t_{2g}^6 e_g^3 \quad 3/5\Delta_o$$

$$d^{10} t_{2g}^6 e_g^4 \quad 0$$

# Спектрохимический ряд лигандов

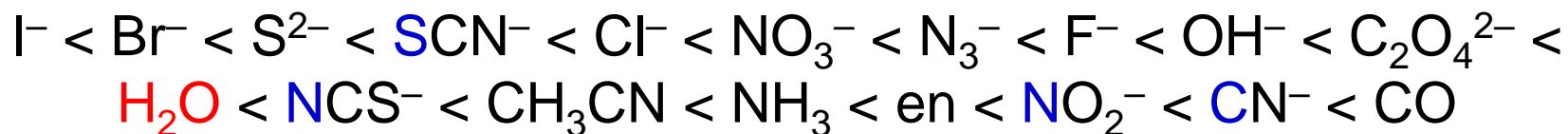
$\Delta_o$  зависит от:

природы и заряда центрального атома, природы и числа лигандов: спектрохимический ряд!

$$\Delta_T = 4/9\Delta_o$$

$P$  зависит от:

природы и заряда центрального атома



Левее  $H_2O$  – лиганды слабого поля

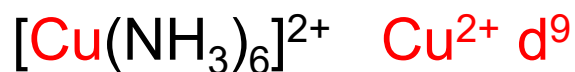
Правее  $H_2O$  – лиганды сильного поля

для 3d металлов



# Энергия предпочтения

[Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>][NiCl<sub>4</sub>] или [Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>][CuCl<sub>4</sub>] ?

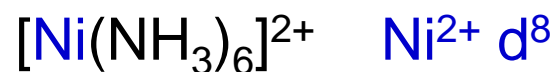


$$\text{ЭСКП} = 3/5 \Delta_{\text{O}}$$



$$\text{ЭСКП} = 4/5 \Delta_{\text{T}}$$

$$\begin{aligned} \Delta E(\text{Cu}^{2+}) &= 3/5 \Delta_{\text{O}} - 2/5 \Delta_{\text{T}} = \\ &= (3/5 - 2/5 \cdot 4/9) \Delta_{\text{O}} = \mathbf{19/45 \Delta_{\text{O}}} \end{aligned}$$



$$\text{ЭСКП} = 6/5 \Delta_{\text{O}}$$

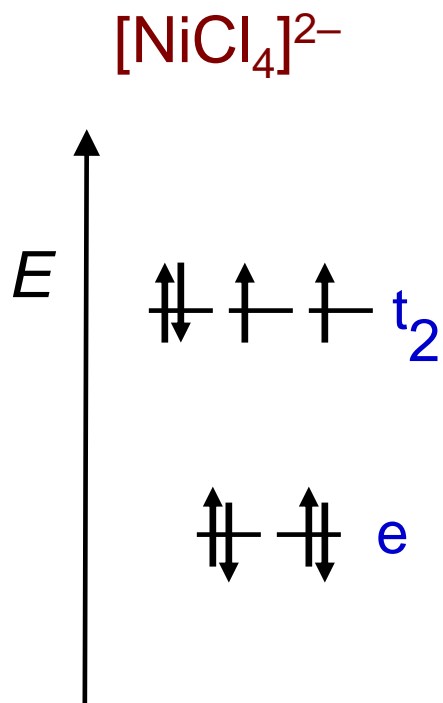


$$\text{ЭСКП} = 2/5 \Delta_{\text{T}}$$

$$\begin{aligned} \Delta E(\text{Ni}^{2+}) &= 6/5 \Delta_{\text{O}} - 4/5 \Delta_{\text{T}} = \\ &= (6/5 - 4/5 \cdot 4/9) \Delta_{\text{O}} = \mathbf{38/45 \Delta_{\text{O}}} \end{aligned}$$

# Тетраэдр и квадрат

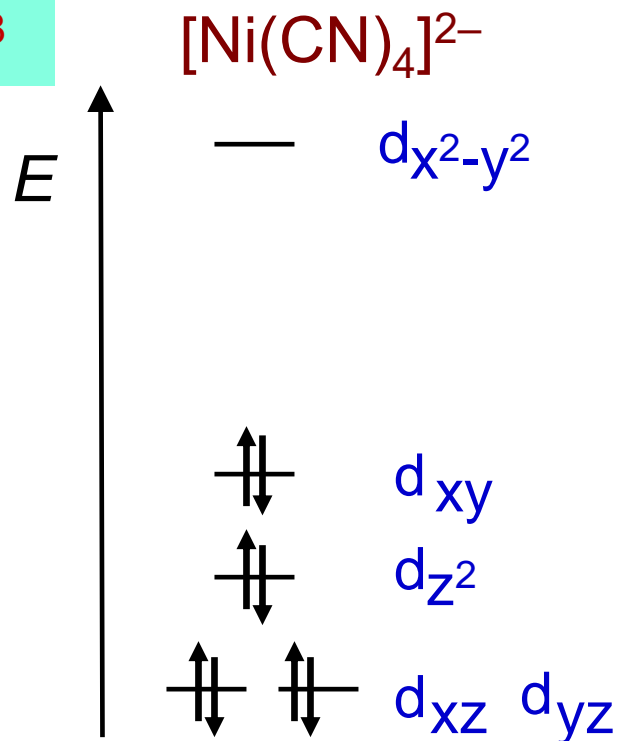
Две основные конфигурации для к.ч.=4: тетраэдр и квадрат



тетраэдр

Только с лигандами  
слабого поля,  
ВЫСОКОСПИНОВЫЙ

$\text{Ni}^{2+}: d^8$

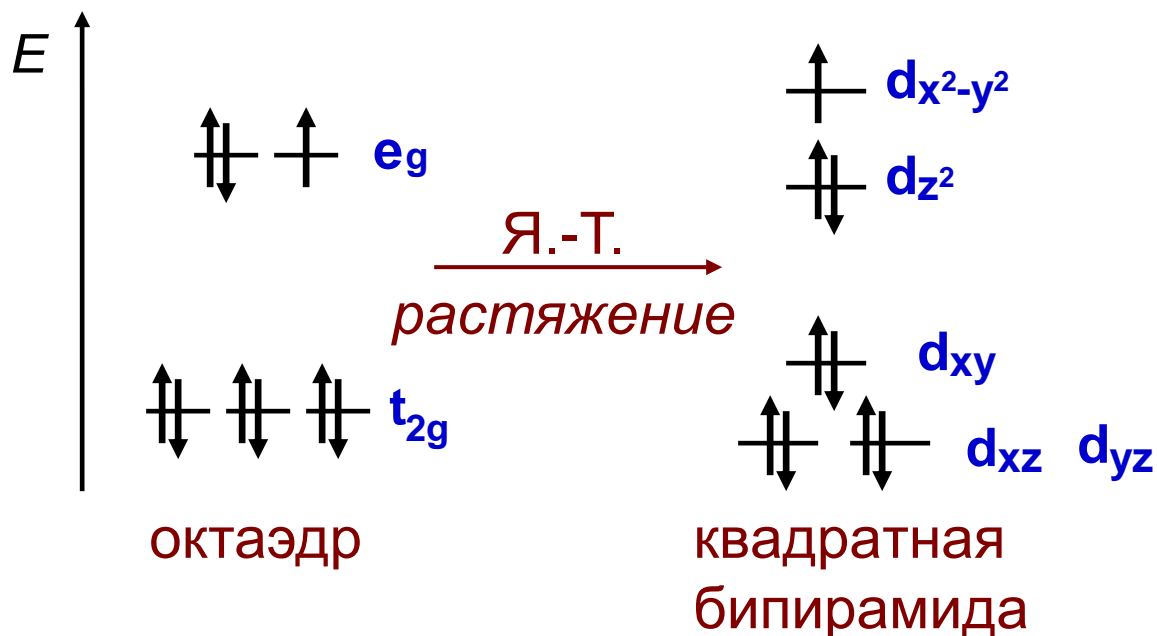


квадрат

Обычно с лигандами  
сильного поля,  
НИЗКОСПИНОВЫЙ

# Эффект Яна-Теллера

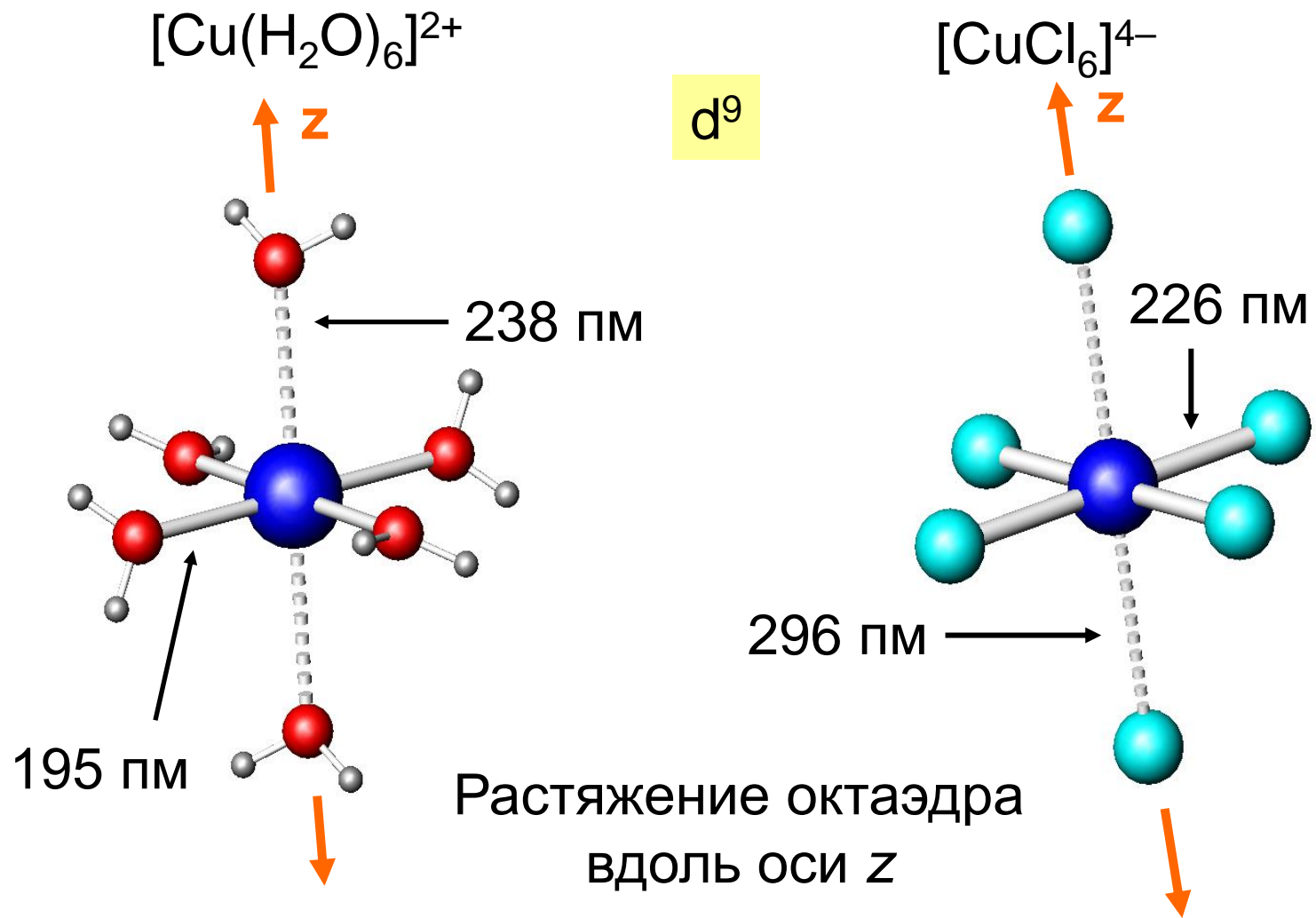
Любая нелинейная молекулярная система в вырожденном электронном состоянии будет искажаться с понижением симметрии, приводящим к снятию вырождения и понижению энергии системы



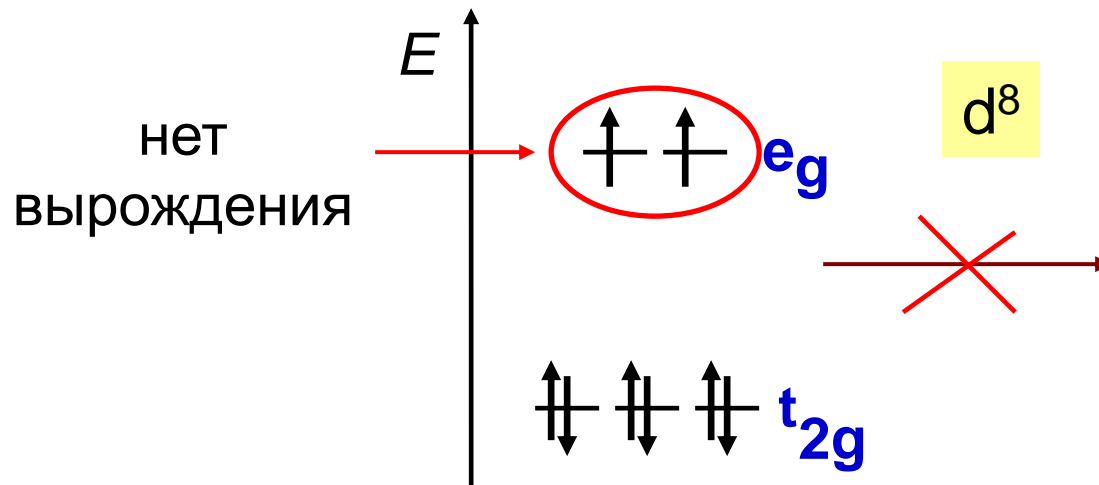
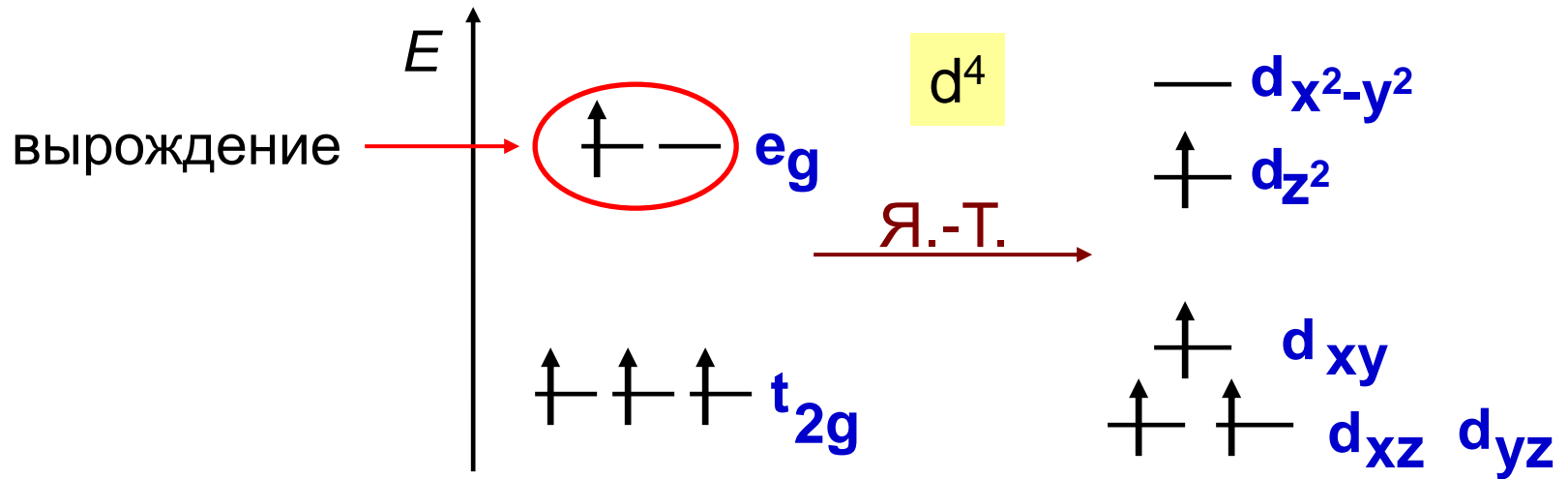
$\text{Cu}^{2+}$  ( $d^9$ )  
в октаэдре



# Эффект Яна-Теллера

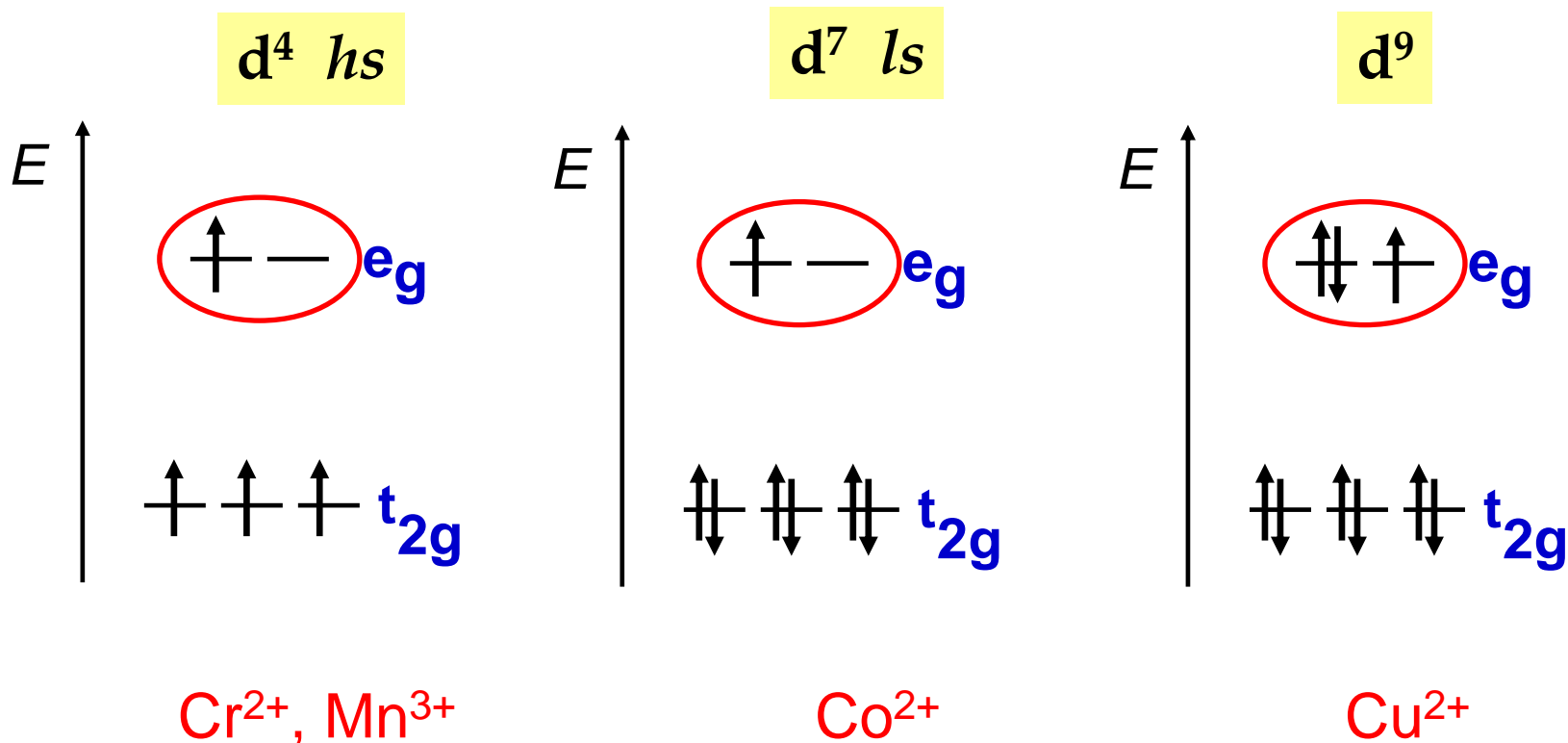


# Эффект Яна-Теллера



# Эффект Яна-Теллера

Эффект Я.-Т. выражен сильно, если вырождение снимается на  $e_g$  уровне октаэдрического комплекса



# Магнитные свойства

$$\mu_{\text{эфф}} = 2 [S(S+1)]^{1/2} = [n(n+2)]^{1/2} \quad (\text{магнетон Бора})$$

$S$  – суммарный спин

$n$  – число неспаренных электронов

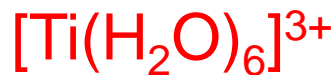
$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$	$\text{Ti}^{3+}$	$d^1$	$\mu_{\text{эфф}} = 1.73 \text{ mB}$	$\mu_{\text{эксп}} = 1.70 \text{ mB}$
--	------------------	-------	--------------------------------------	---------------------------------------

$\text{K}_3[\text{MnF}_6]$	$\text{Mn}^{3+}$	$d^4$	$\mu_{\text{эфф}} = 4.90 \text{ mB}$	$\mu_{\text{эксп}} = 4.95 \text{ mB}$
----------------------------	------------------	-------	--------------------------------------	---------------------------------------

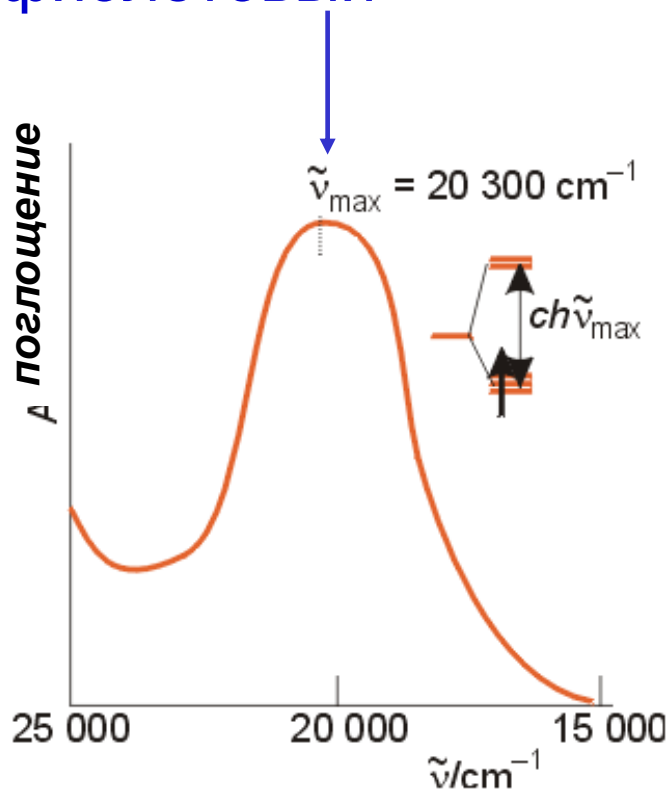
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$\text{Fe}^{2+}$	$d^6$	$\mu_{\text{эфф}} = 0 \text{ mB}$	$\mu_{\text{эксп}} = 0 \text{ mB}$
--------------------------------------	------------------	-------	-----------------------------------	------------------------------------

$[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$	$\text{Ru}^{3+}$	$d^5$	$\mu_{\text{эксп}} = 1.98 \text{ mB} \Rightarrow S = \frac{1}{2} (t_{2g}^5 e_g^0)$	
--	------------------	-------	--	--

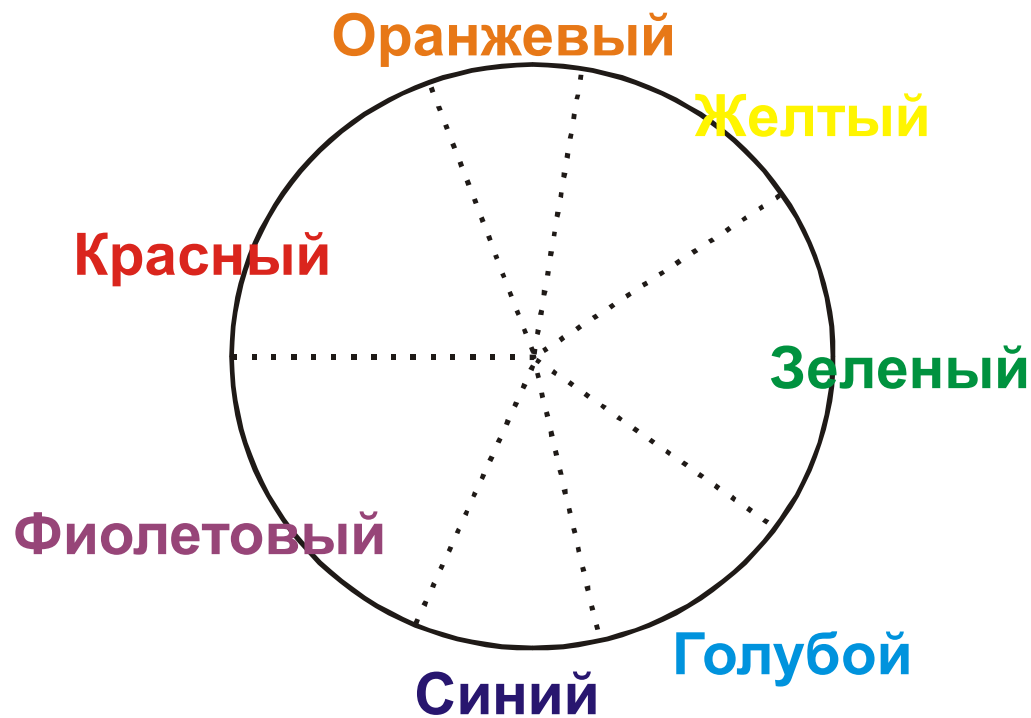
# Окраска комплексов



желтый; дополнительный –  
фиолетовый

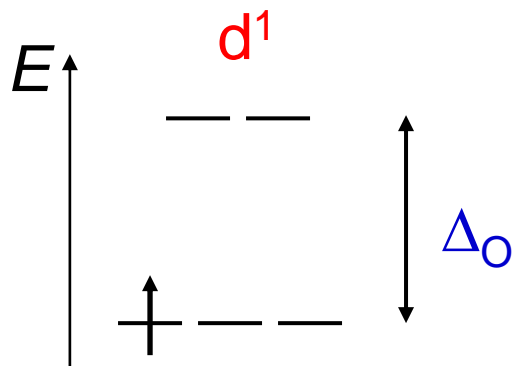


“Колесо Ньютона”



$$E = ch\tilde{\nu}_{\text{max}}N_A \text{ (кДж/моль)}$$

# Окраска комплексов



$\approx 243$  кДж/моль  
для  $Ti^{3+}$  в  
 $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$

Зависит от  
природы  
лиганда !

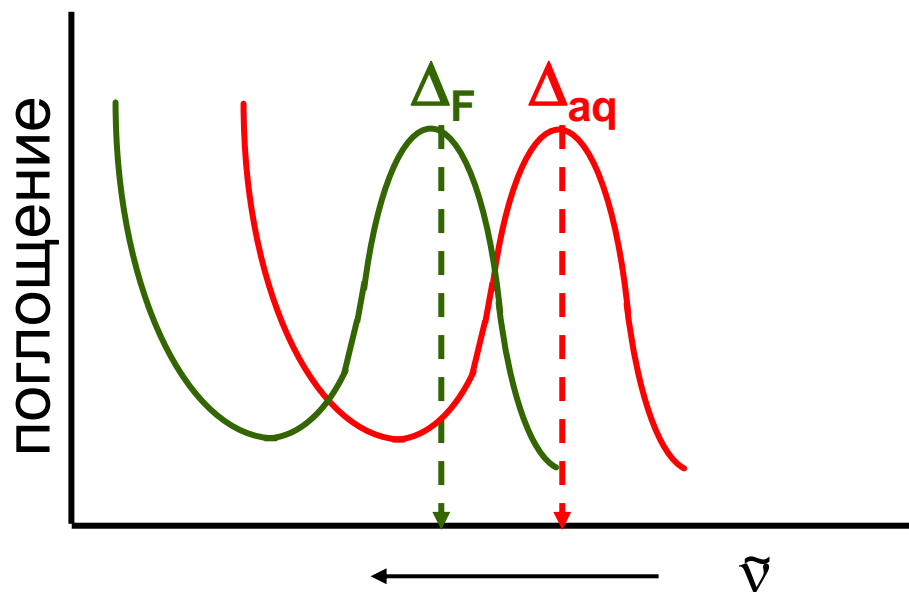
$$\Delta_O = E = h \cdot c \cdot \tilde{\nu} \cdot N_A = 11.96 \tilde{\nu} \text{ Дж/моль}$$

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

$c$  – скорость света =  $2.998 \cdot 10^{10}$  см/с

$N_A$  – число Авогадро =  $6.022 \cdot 10^{23}$  моль $^{-1}$

$\tilde{\nu}$  - волновое число в см $^{-1}$



# Особенности ТКП

Метод ТКП прост и объясняет и предсказывает:

- 1) Геометрическое строение комплексов
- 2) Электронное строение комплексов
- 3) Магнитные свойства комплексов
- 4) Окраску комплексов

ТКП не рассматривает особенности строения лигандов  $\Rightarrow$

Не объясняет и не предсказывает:

- 1) Положение лигандов в спектрохимическом ряду
- 2) Образование  $\pi$ -связи M–L
- 3) Образование простых и кратных связей M–M

# ММО для комплексов

## Метод МО:

- 1) Универсален (описывает все свойства комплексов)
- 2) Сложен (требует знание квантовой механики и теории групп)
- 3) Учитывает ковалентное взаимодействие

## 1-е приближение ММО для комплексов:

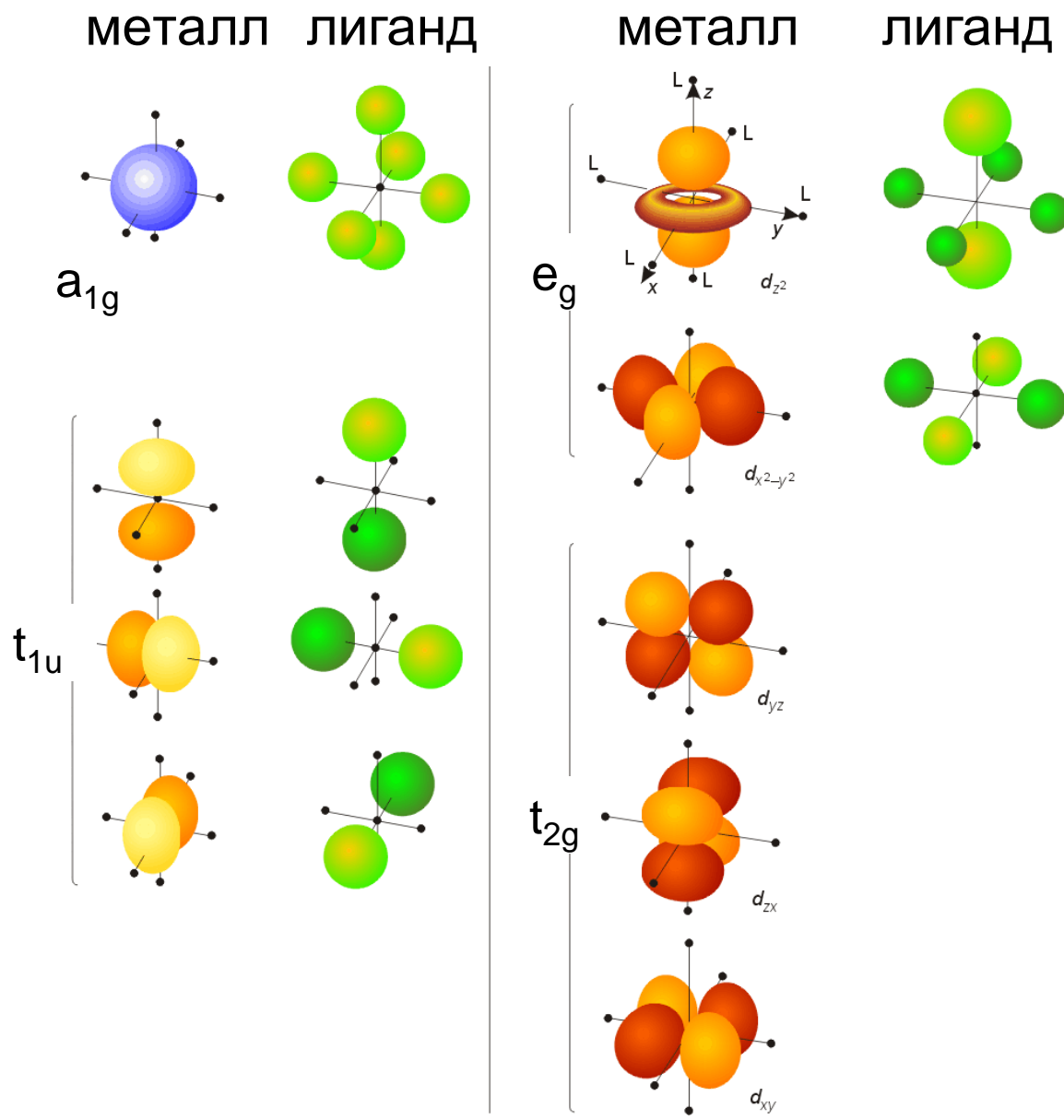
- 1) Принимается во внимание только  $\sigma$ -связь М–L
- 2) Все связи считаются донорно-акцепторными
- 3) Учитываются только валентные орбитали



# Орбитальное взаимодействие

В октаэдрическом комплексе с 6 одинаковыми лигандами

Приближение  
ТОЛЬКО  $\sigma$ -СВЯЗИ



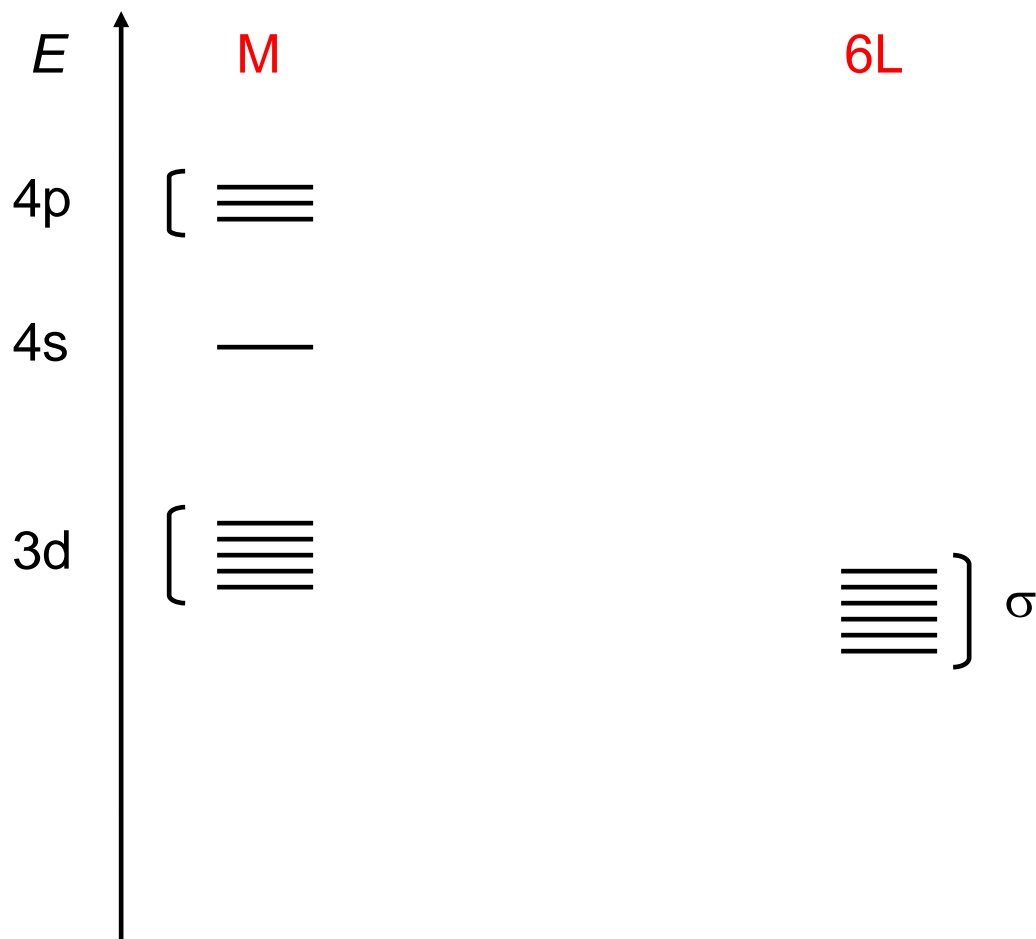
# Построение схемы МО в октаэдре

## Общие принципы:

1. Центральный атом предоставляет 9 орбиталей –  $5(n-1)d$ ,  $1ns$ ,  $3np$  (по возрастанию энергии); для 3-d металлов:  $5(3d)+1(4s)+3(4p)$
2. Шесть лигандов предоставляют по одной орбитали  $\sigma$ -симметрии каждый
3. Орбитали лигандов рассматриваются не независимо, а в совокупности (подход групповых орбиталей)
4. Число молекулярных орбиталей равно сумме атомных орбиталей (правило МО-ЛКАО)
5. Взаимодействие орбиталей может быть конструктивным (связывающее), деструктивным (разрыхляющее) и безразличным (несвязывающее).

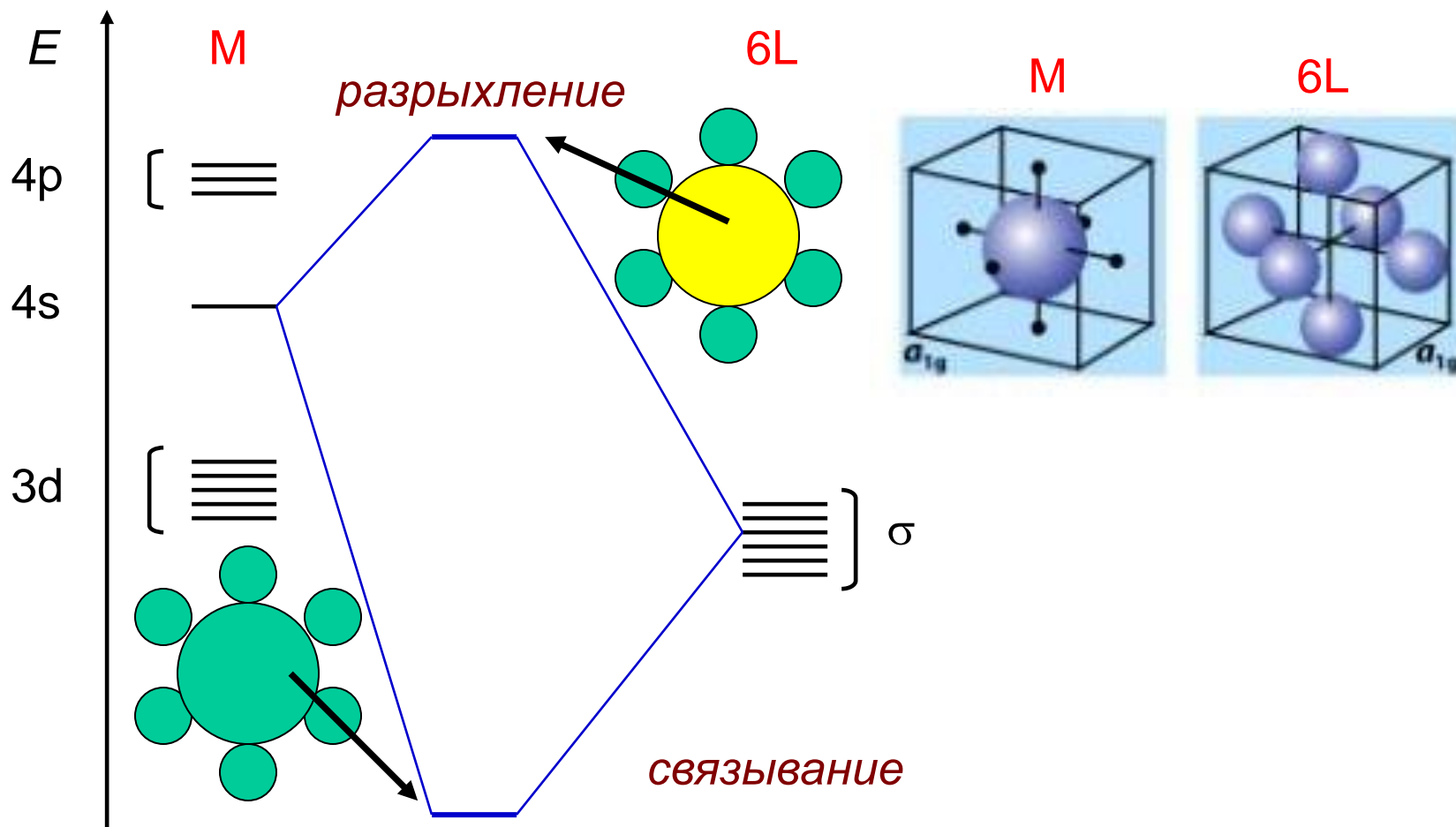
# Построение схемы МО в октаэдре

Шаг 1: относительное расположение орбиталей



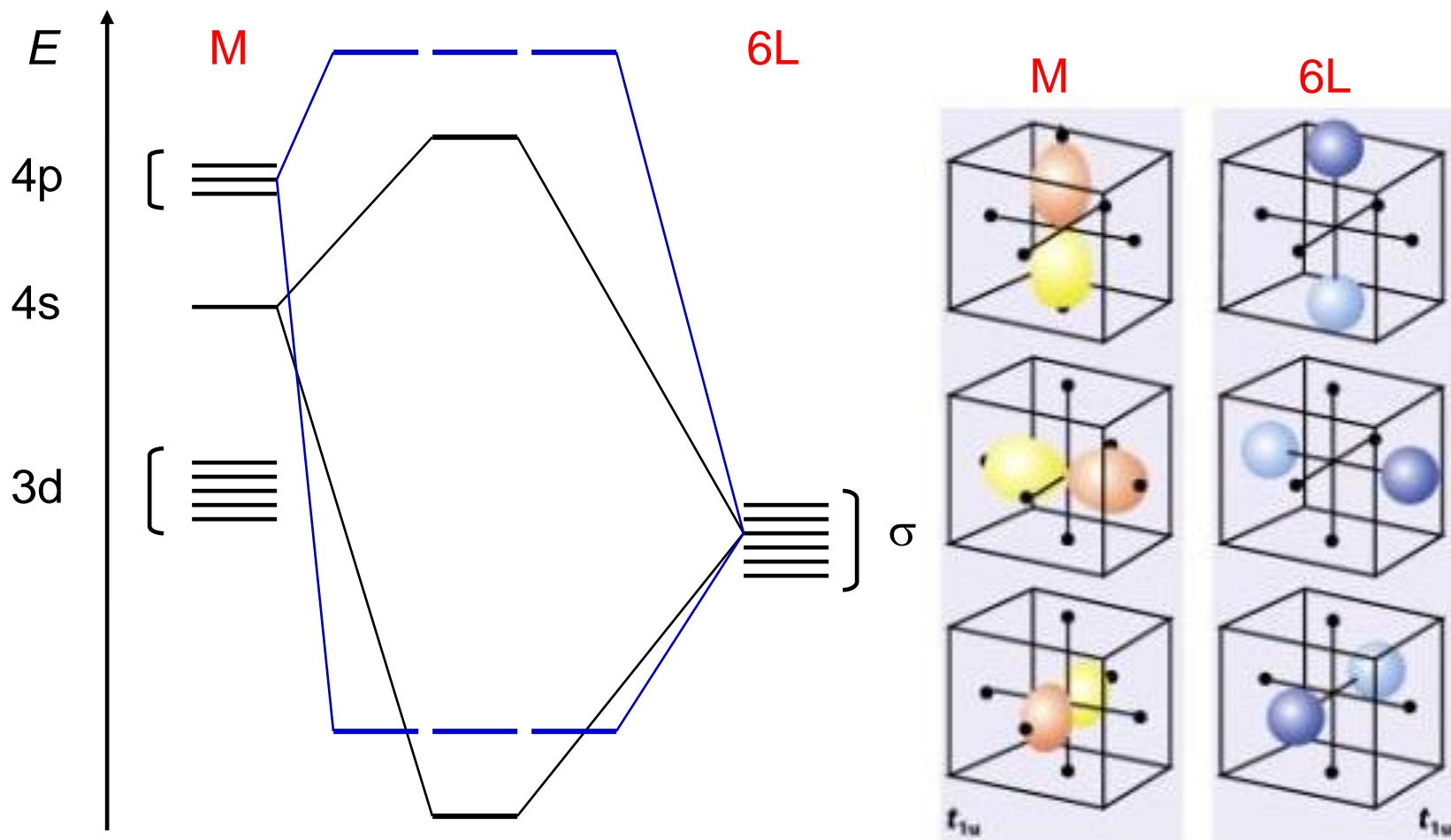
# Построение схемы МО в октаэдре

Шаг 2: взаимодействие s-орбитали ц.а.



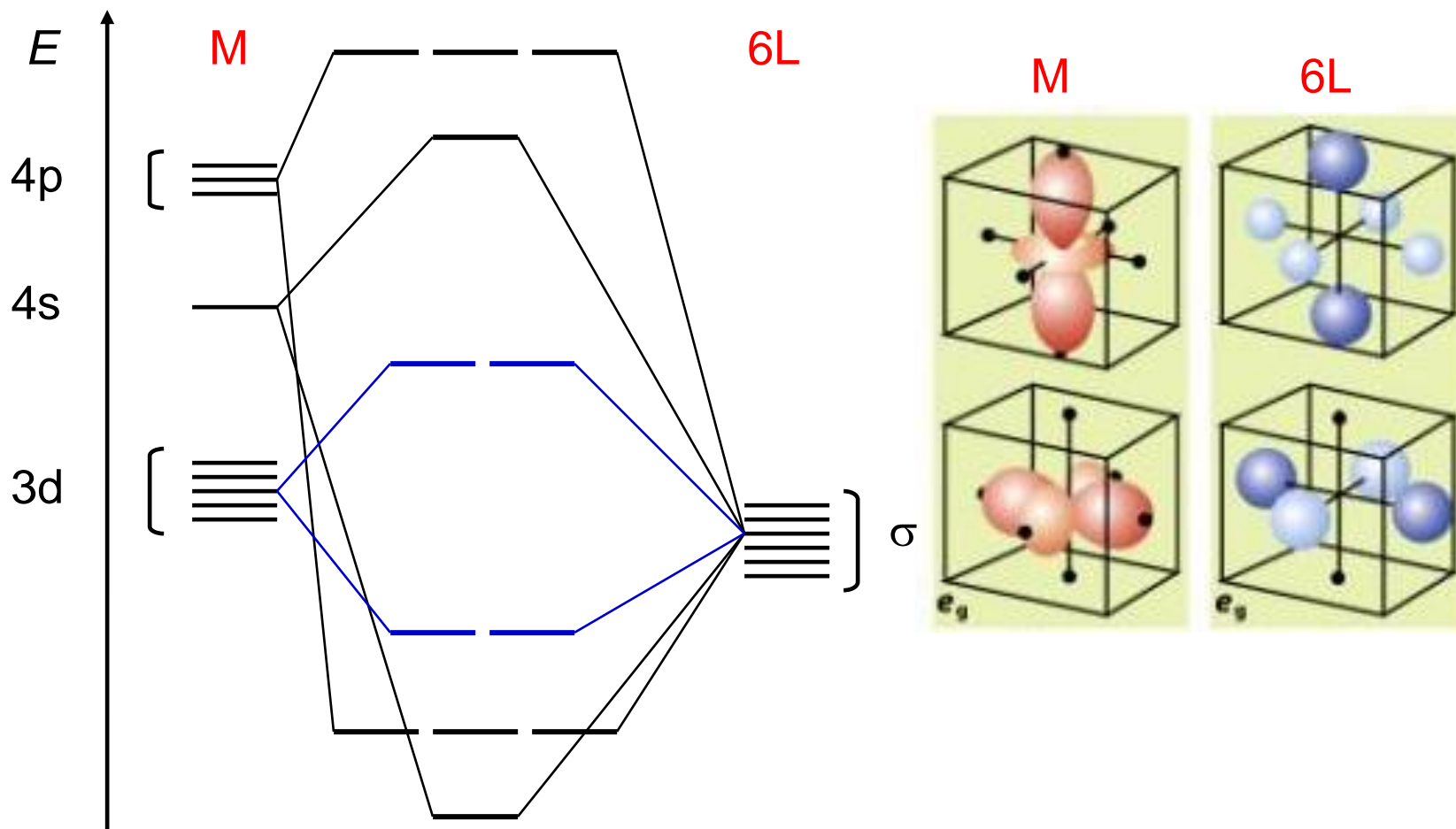
# Построение схемы МО в октаэдре

Шаг 3: взаимодействие р-орбиталей ц.а.



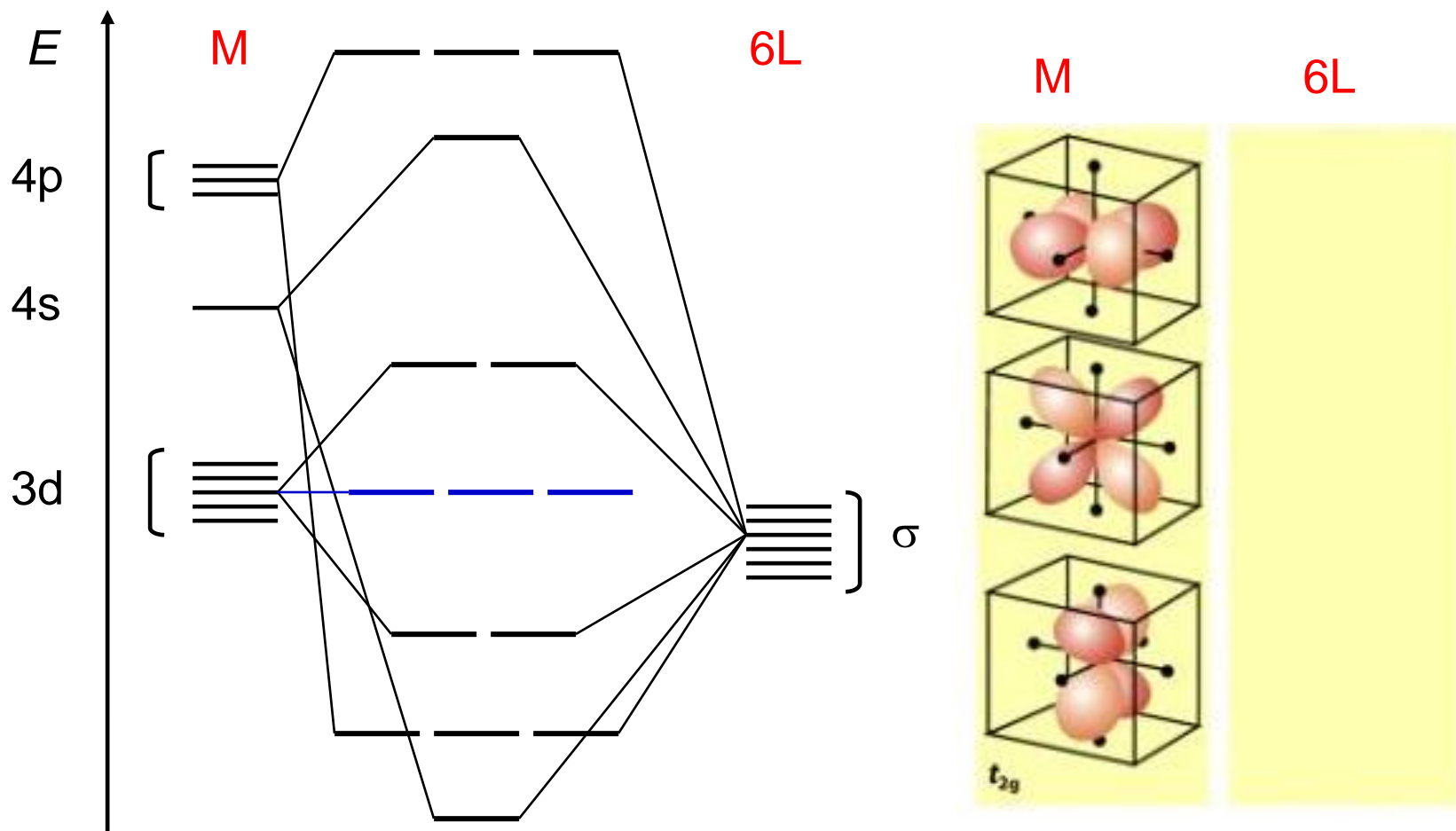
# Построение схемы МО в октаэдре

Шаг 4: взаимодействие  $d_{z^2}$  и  $d_{x^2-y^2}$  орбиталей ц.а.



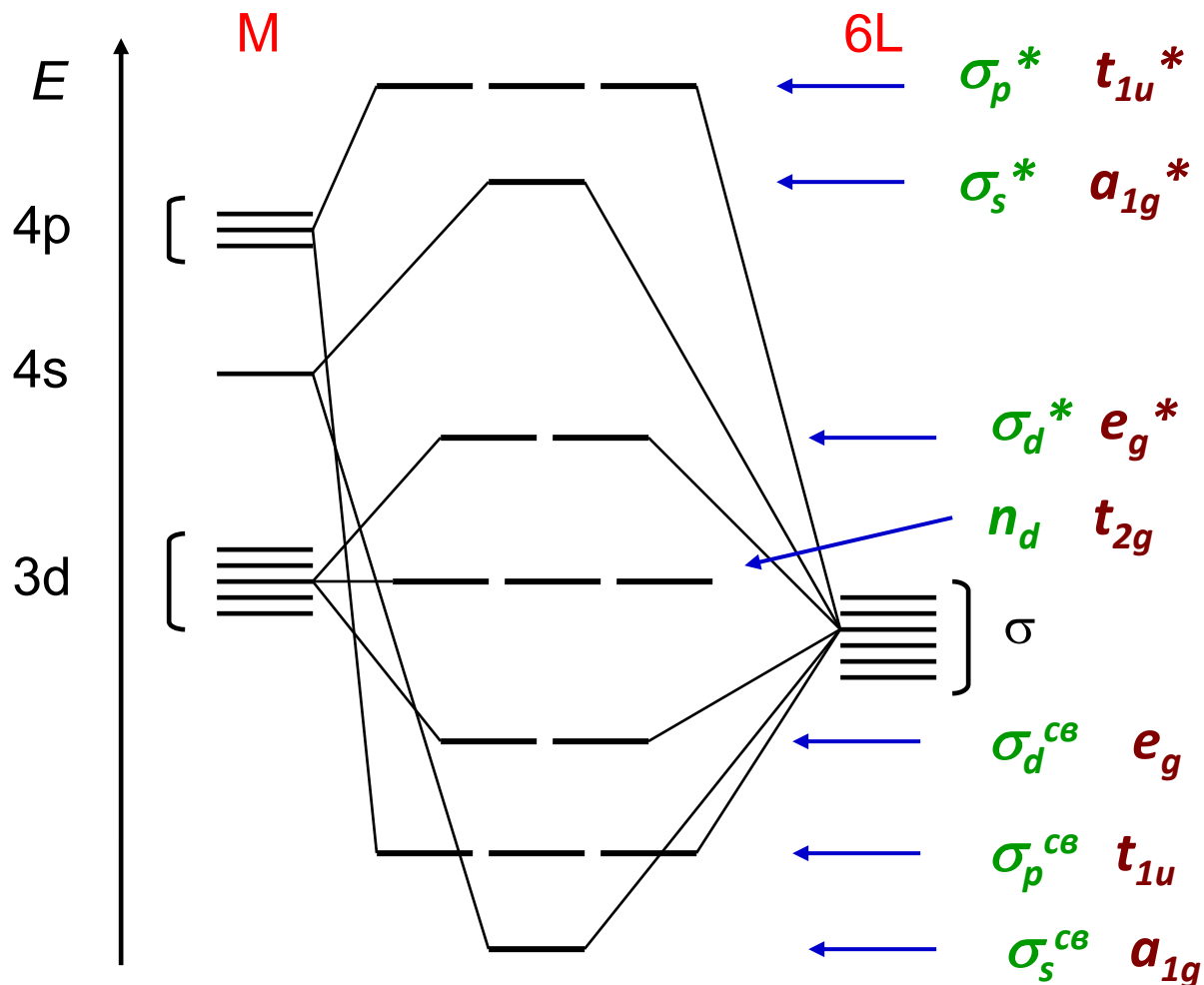
# Построение схемы МО в октаэдре

Шаг 5: взаимодействие  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  орбиталей ц.а.



# Построение схемы МО в октаэдре

## Шаг 6: обозначение МО

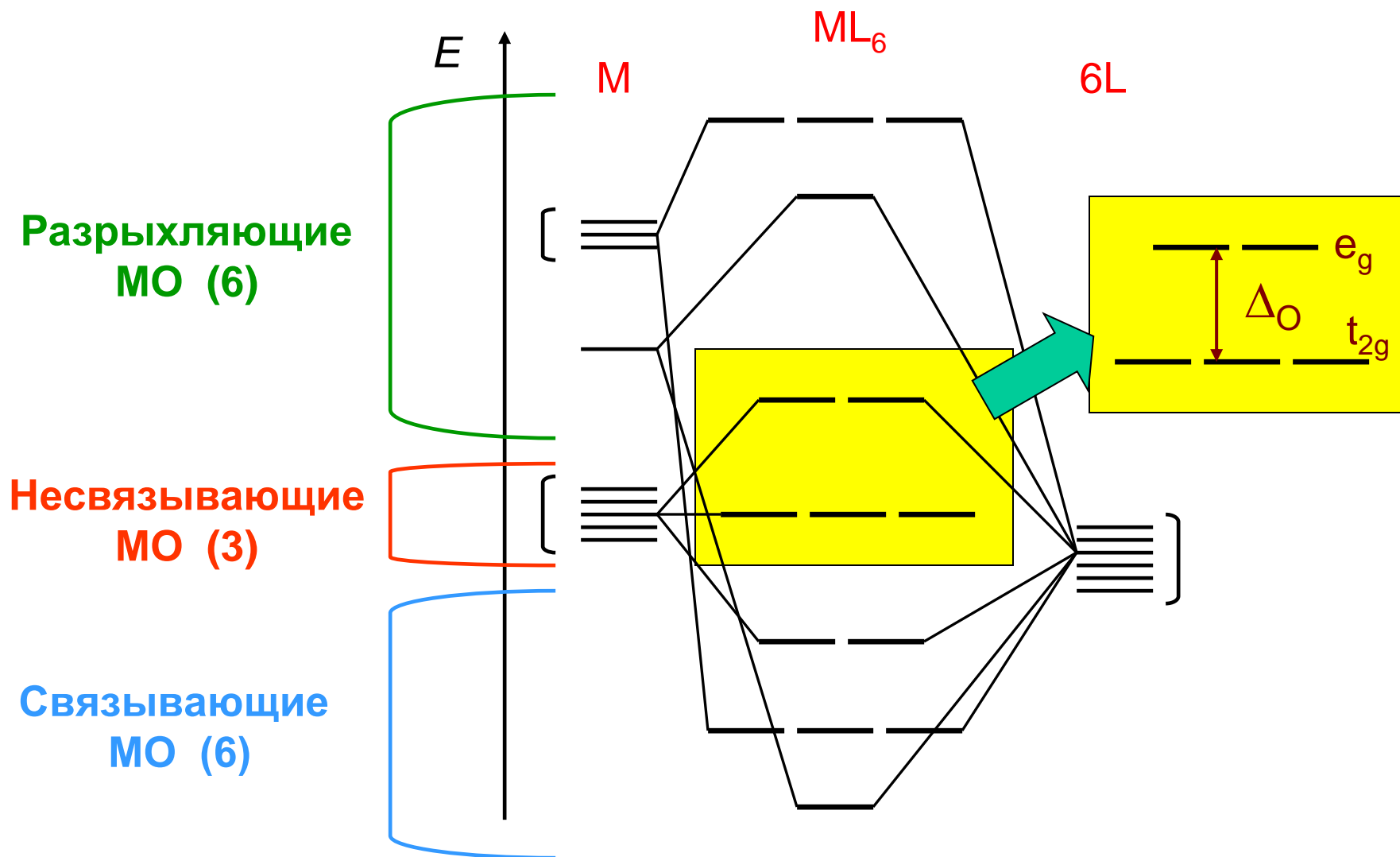


Тип взаимодействия

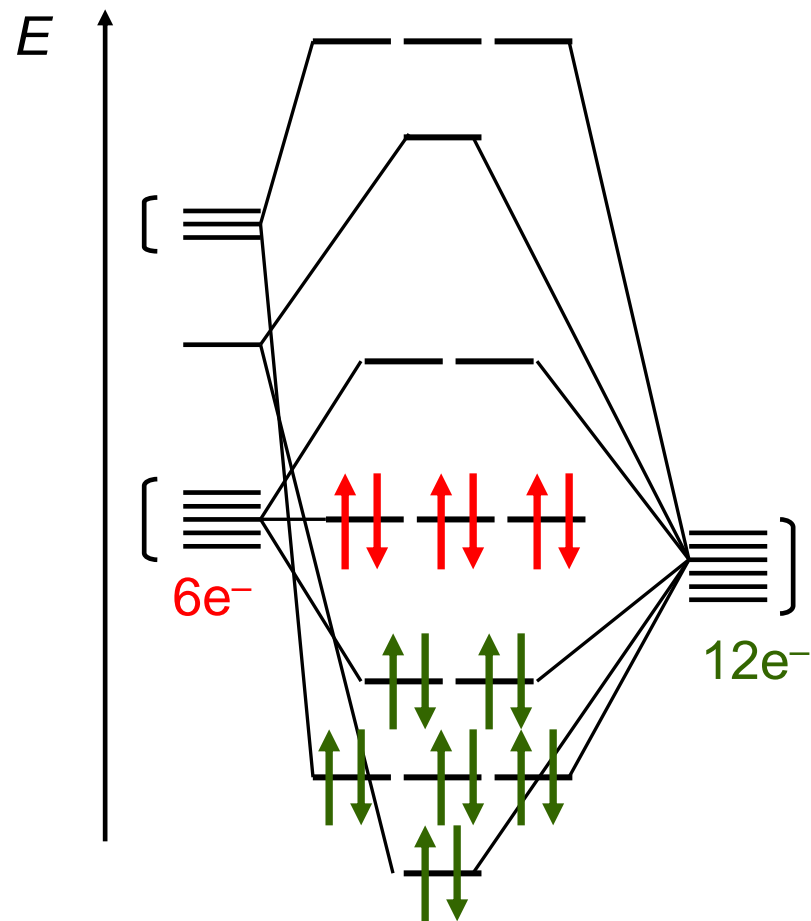
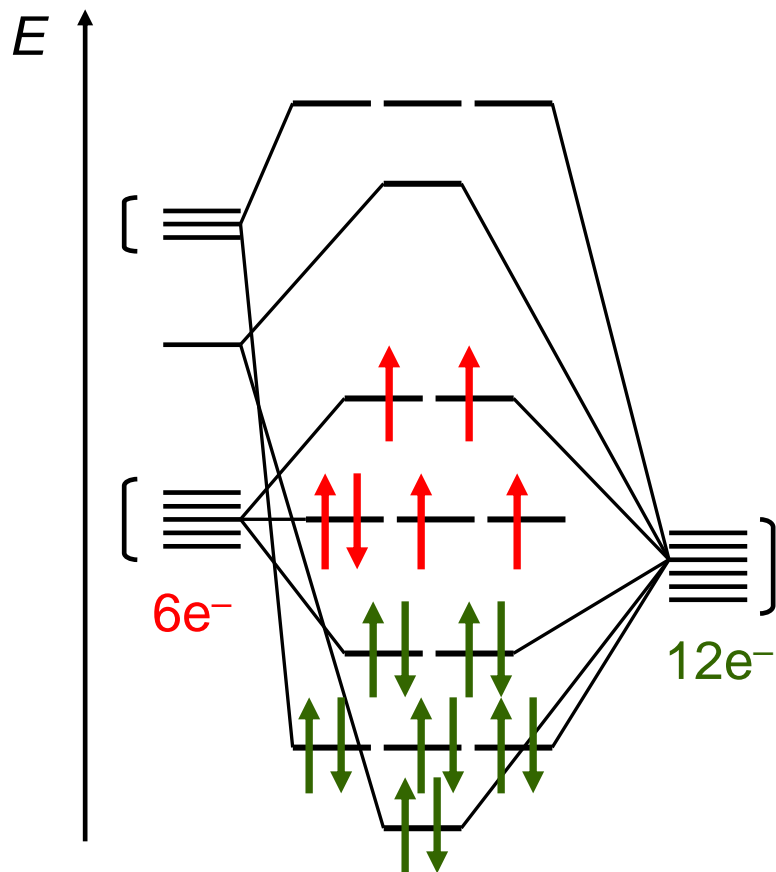
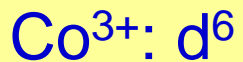
Симметрия орбиталей



# Анализ схемы МО



# Электронны в схеме МО



Высокоспиновый,  $(t_{2g})^4(e_g)^2$

Низкоспиновый,  $(t_{2g})^6$

# Влияние природы лигандов

1. В зависимости от природы лигандов меняется энергия их  $\sigma$ -орбиталей
2. Различается степень перекрывания орбиталей
3. Принимается во внимание  $\pi$ -взаимодействие

Увеличение электроотрицательности лиганда  
– уменьшение орбитальной энергии

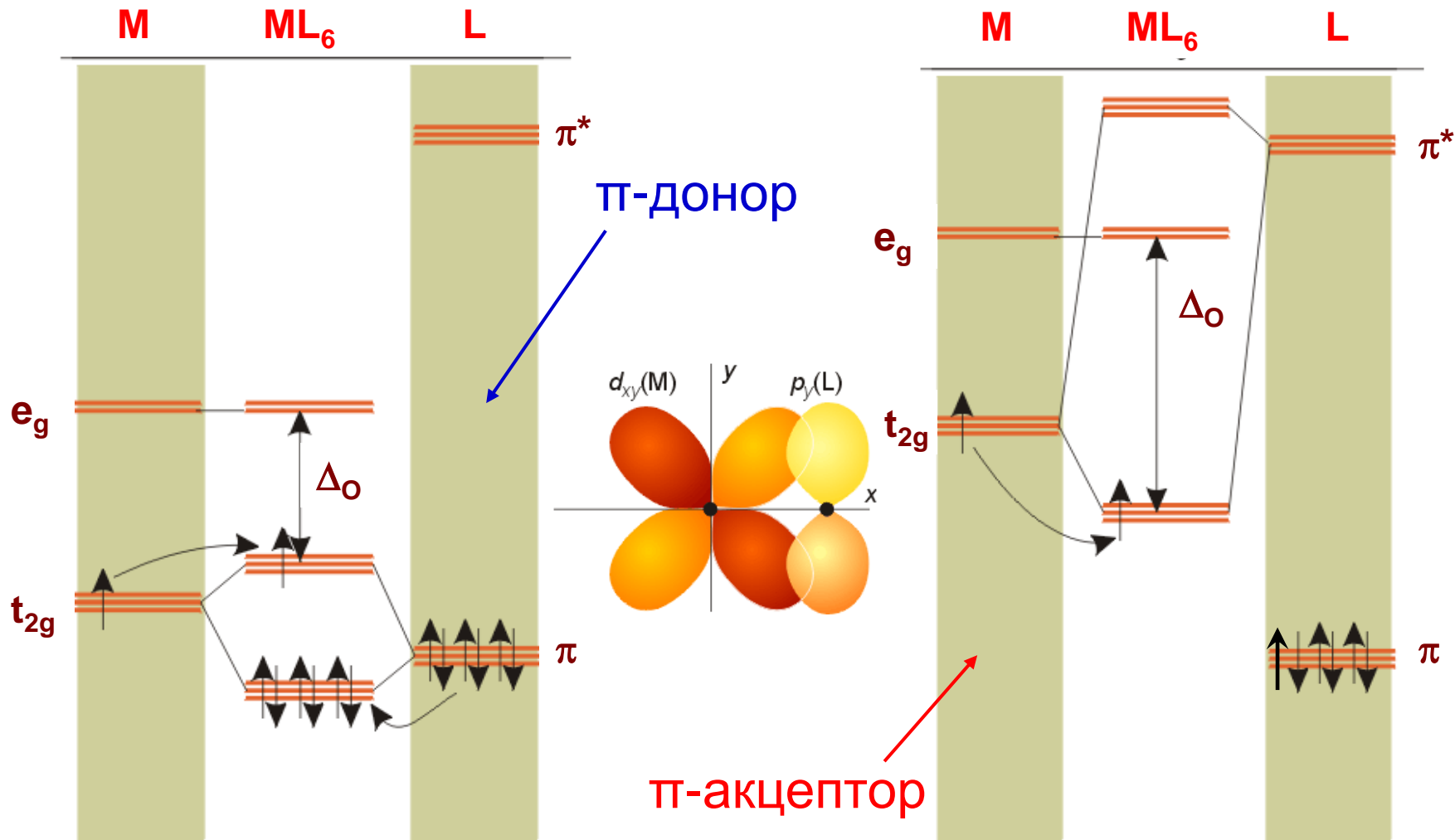


Увеличение ковалентного взаимодействия –  
увеличение перекрывания орбиталей



2e приближение МО: учет  $\pi$ -перекрывания M—L

# Влияние π-лигандов



# МО в октаэдре с учетом π-связи

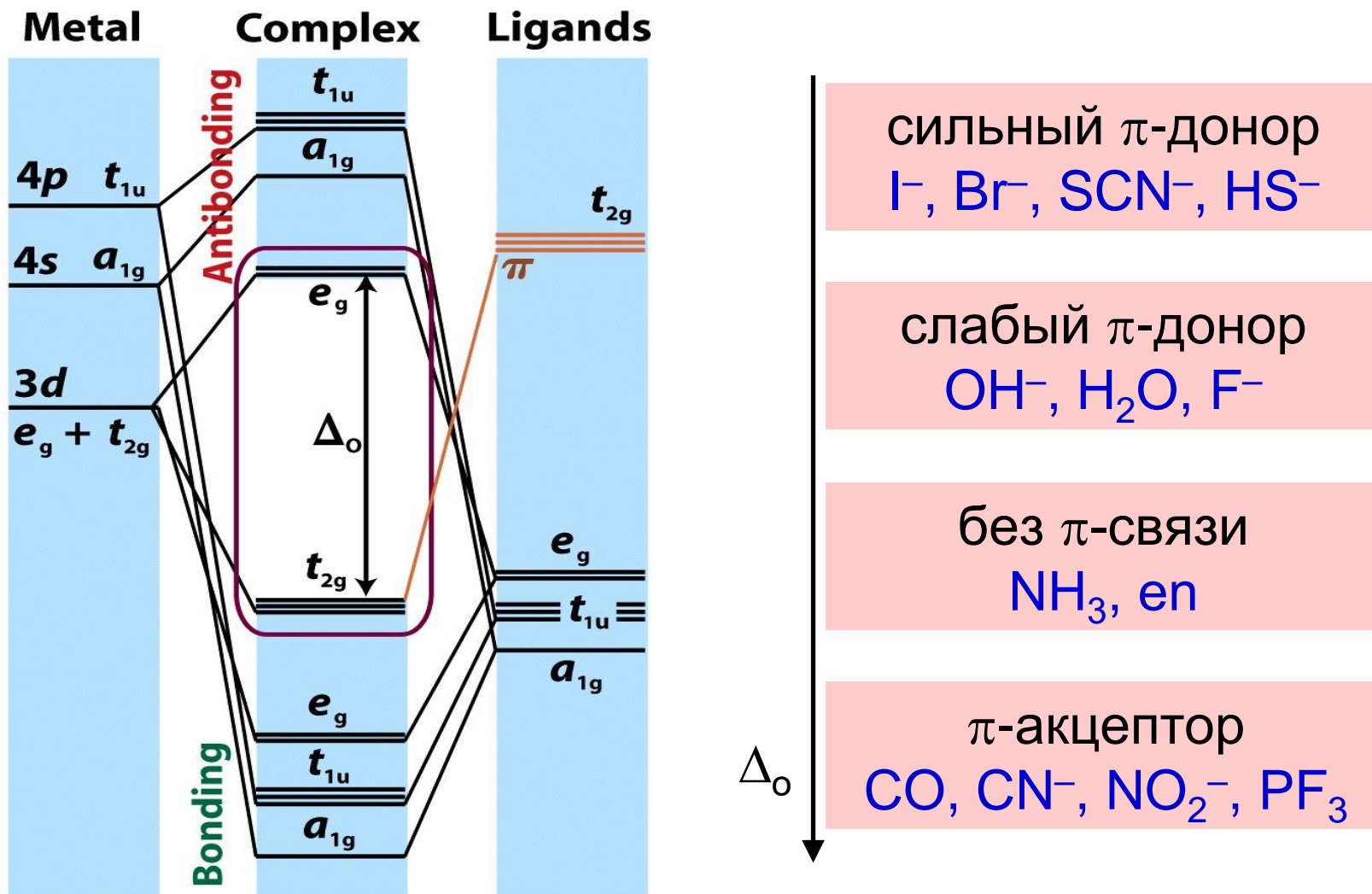


Figure 21-1

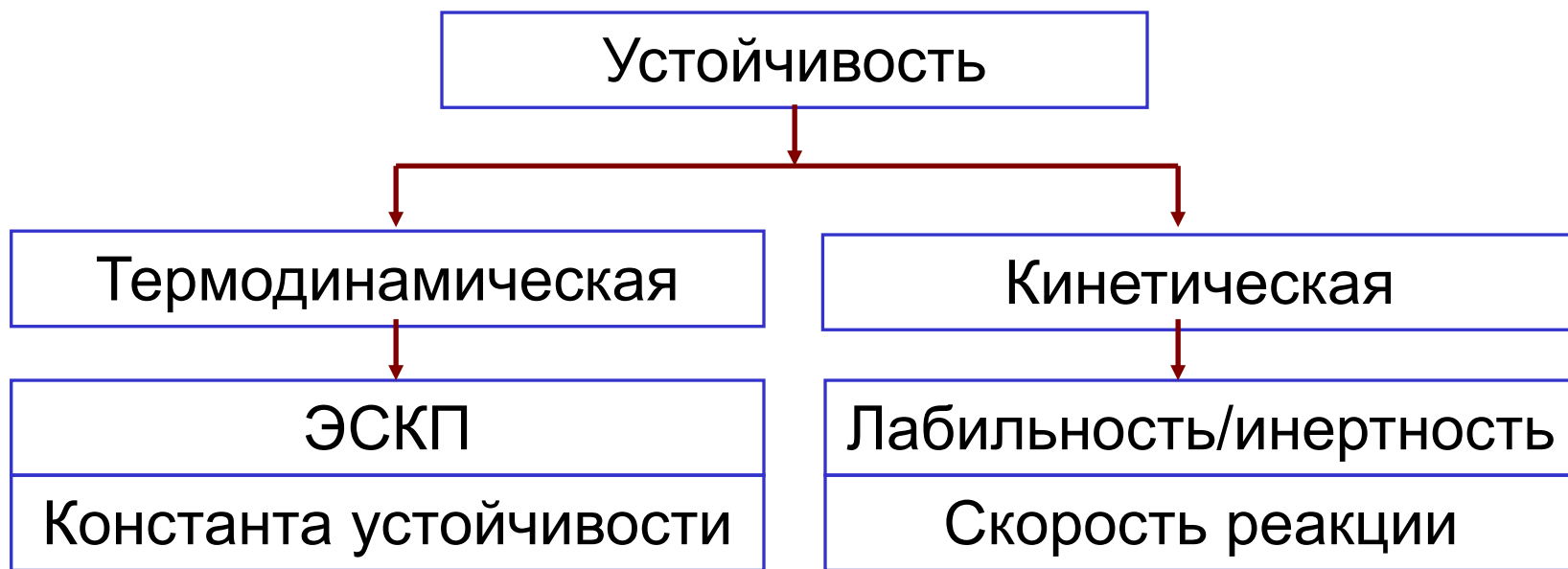
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition

© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

# Образование и устойчивость

- Какие комплексы легко образуются?
- Почему комплексы одинакового состава и структуры имеют различную стабильность?
- Какие комплексы термодинамически устойчивы?
- Какие факторы определяют термодинамическую устойчивость комплексов?
- Чем отличается термодинамическая устойчивость от кинетической?
- Как выражают термодинамическую и кинетическую устойчивость?

# Устойчивость комплексов



1. Чем больше ЭСКП, тем выше термодинамическая устойчивость комплекса
2. Наиболее термодинамически прочные комплексы образуются с лигандами с  $\pi$ -вкладом в связь М—L

# Теория Пирсона

## Жесткие и Мягкие Кислоты и Основания (ЖМКО)

По Льюису: катионы – кислоты, лиганды – основания

### Для катионов класса «а»



### Для катионов класса «b»



Катионы класса «а»  
называются жесткими  
Преимущественно  
ионное взаимодействие

Катионы класса «b»  
называются мягкими  
Преимущественно  
ковалентное  
взаимодействие

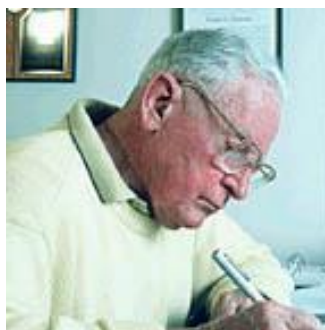


# Теория Пирсона

## Жесткие катионы

1.  $s^0$ ,  $s^2p^6$  катионы
2. f-катионы
3. высокозарядные d-катионы
4. малые  $s^2$  катионы

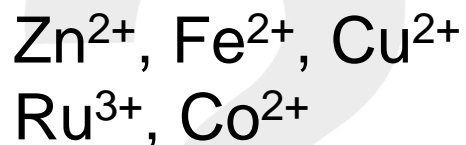
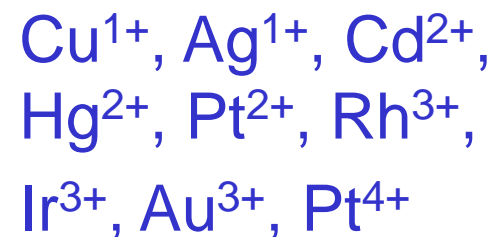
## Примеры (d):



## Мягкие катионы

1. низкозарядные d-катионы
2. большие  $s^2$  катионы

## Примеры (d):

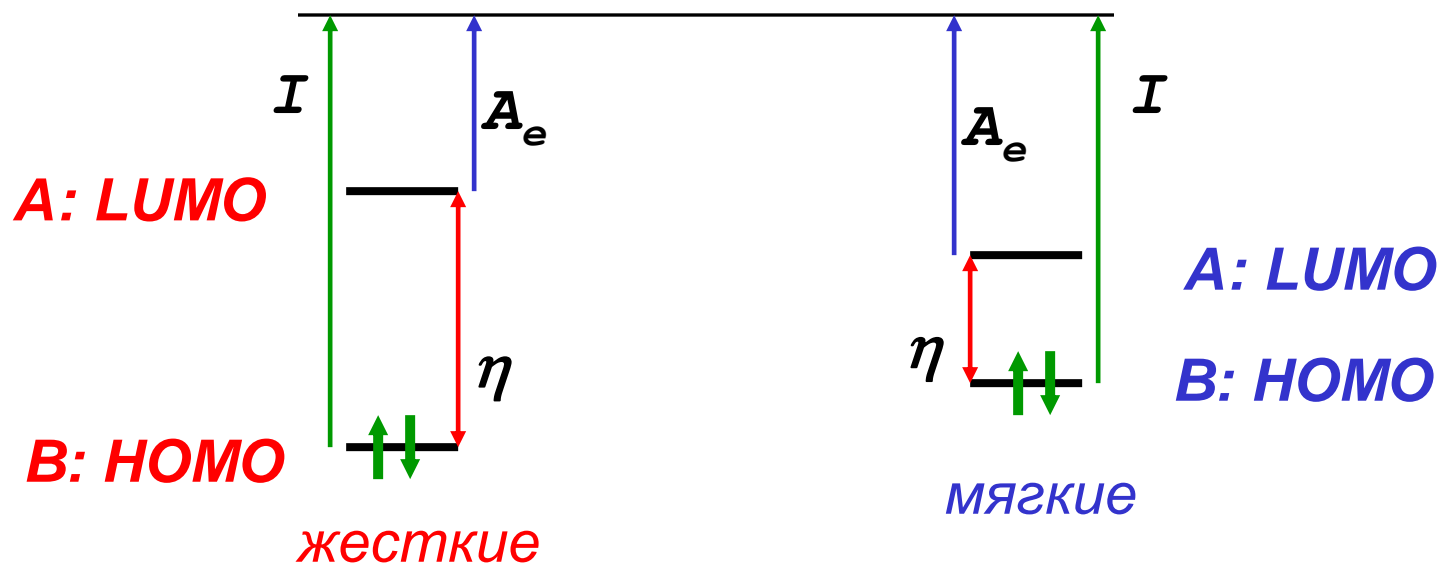


# Теория Пирсона

1	2			13	14	15	16	17	18
H								(H)	He
Li	Be			B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg			Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca			Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	<i>d</i> -block		In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba			Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra								

Жесткость анионов увеличивается с уменьшением радиуса и увеличением электроотрицательности

# Теория Пирсона

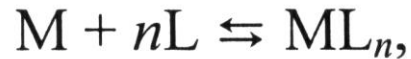


$I$  – потенциал ионизации

$A_e$  – сродство к электрону

$\eta$  – относительная жесткость

# Константа устойчивости



$$\beta_n = \frac{a_{ML_n}}{a_M a_L^n},$$



$K_i$  – константа устойчивости по  $i$ -ой ступени

$\beta$  - общая константа устойчивости комплекса

$$K_1 = \frac{a_{ML}}{a_M a_L}; \quad K_2 = \frac{a_{ML_2}}{a_{ML} a_L}; \quad \dots \quad K_n = \frac{a_{ML_n}}{a_{ML_{n-1}} a_L}; \quad \beta_n = K_1 K_2 \dots K_n$$

# Константа устойчивости



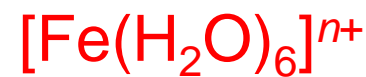
Связь с ЭСКП следует из:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -RT \ln (\beta_n),$$

# Red/Ox реакции КС

Электродный потенциал Red/Ox реакции зависит от природы и числа лигандов в комплексе

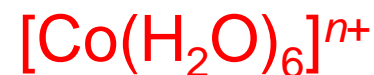
$$E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77 \text{ В}$$



$$E^0([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}) = 0.36 \text{ В}$$

$$E^0([\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}/[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}) = 0.02 \text{ В}$$

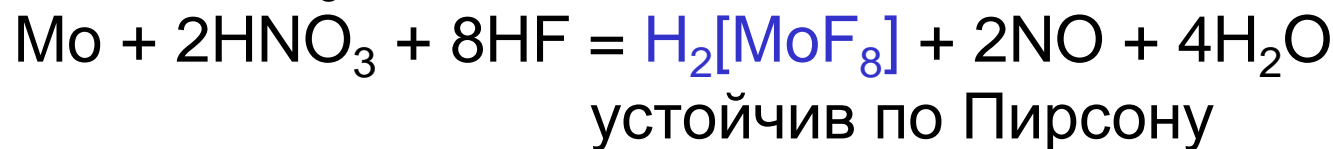
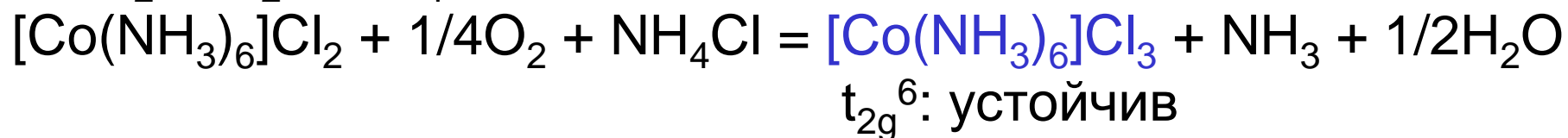
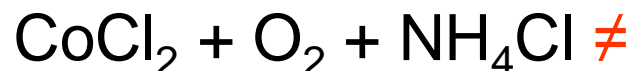
$$E^0(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) = 1.80 \text{ В}$$



$$E^0([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}/[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}) = 0.11 \text{ В}$$

# Red/Ox реакции КС

Протекание red/ox реакций может обеспечиваться комплексообразованием



# Кинетическая устойчивость

Лабильность и инертность –

параметры кинетической стабильности

Если время жизни комплекса в 0.1 М растворе при 298 К больше 1 мин, то он **инертный**, если меньше 1 мин, то он **лабильный**



термодинамически устойчив, **инертен**



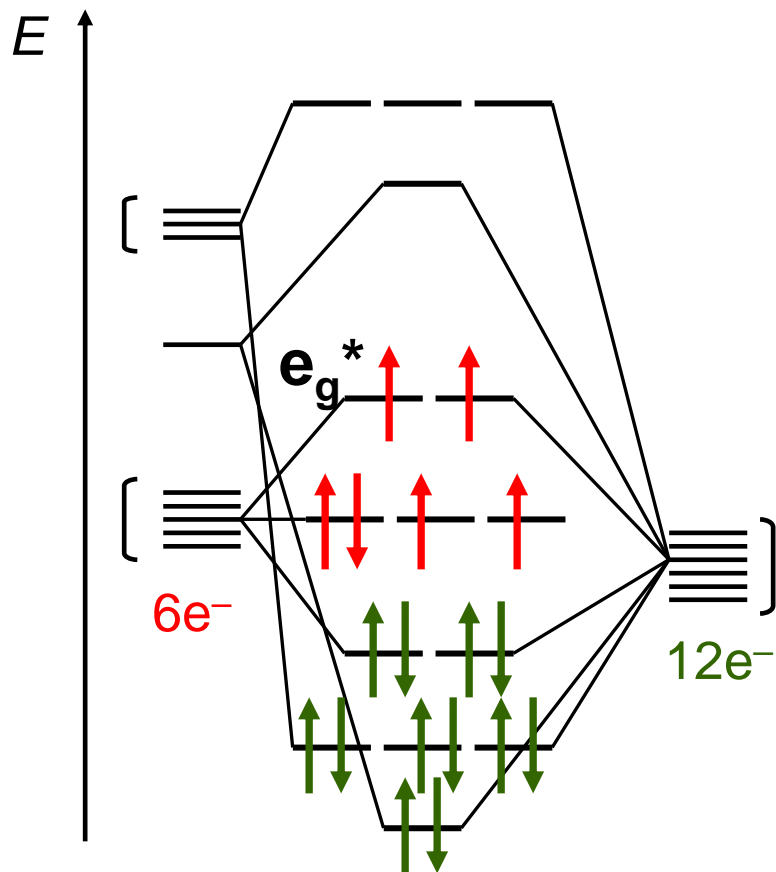
термодинамически устойчив, **лабилен**



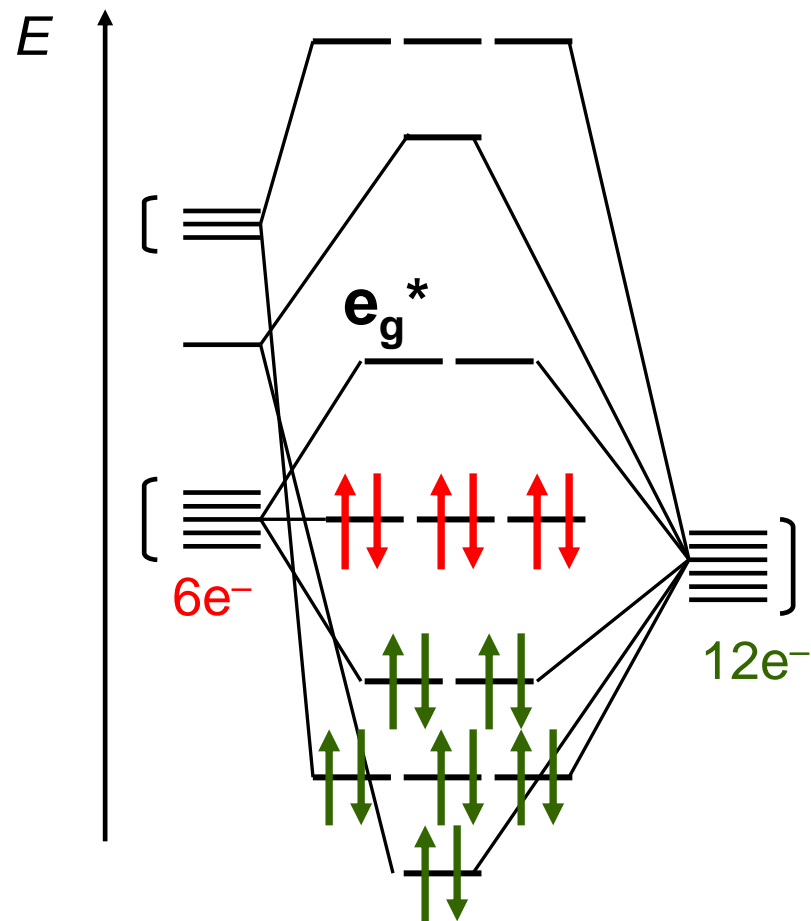
# Кинетическая устойчивость

1. Комплексы с электронами на разрыхляющих орбиталях **лабильны**
2. Среди октаэдрических комплексов 3d металлов **инертны** только  $t_{2g}^6$  и  $t_{2g}^3$  комплексы
3. Комплексы 4d и 5d металлов, не имеющие электронов на разрыхляющих орбиталях, всегда **инертны**
4. Все тетраэдрические комплексы **лабильны**, квадратные – **инертны**
5. Чем меньше ЭСКП, тем меньше время жизни **лабильных** комплексов

# Кинетическая устойчивость



лабильный

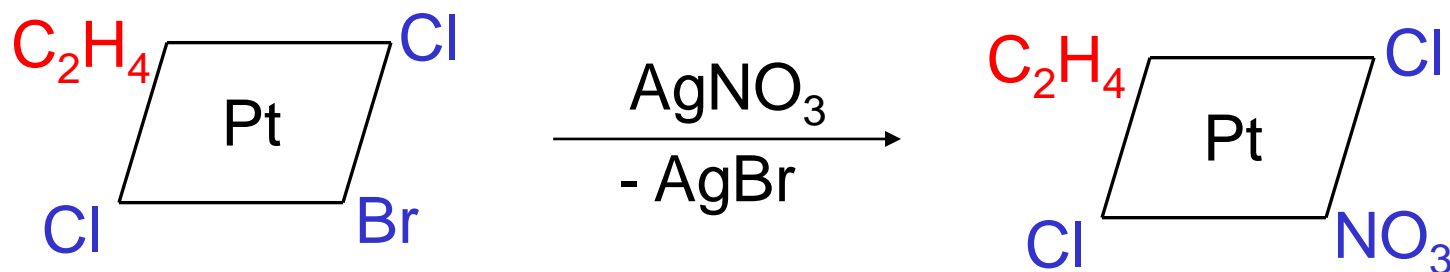


инертный

# Транс-эффект

Транс-эффект: влияние лиганда на скорость замещения лиганда, находящегося в *транс*-положении

Ряд лабилизирующего влияния лигандов



Замещение только в *транс*-положении к  $\text{C}_2\text{H}_4$  !

# Транс-эффект

Пример использования транс-эффекта

